



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée au Département de Métallurgie
pour l'obtention du grade de MAGISTER

Spécialité : Métallurgie

Par :

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Malik IGGUI

Ingénieur d'état en métallurgie (USTHB)

Sujet de la thèse :

**CARACTERISATION DE MATERIAUX A BASE DE ZINC
EN PERSPECTIVE DE LEUR UTILISATION DANS LA
PROTECTION CATHODIQUE DES BACS DE STOCKAGE
PETROLIERS**

Soutenue publiquement, devant la commission d'examen composée de :

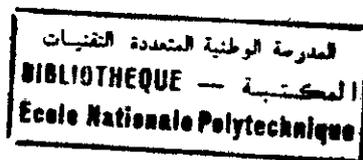
R. KERBACHI
E. SALHI
M. BOUABDALLAH
B. DEMRI
M.A. DJEHLAL
M. BOUNOUGHAZ

Professeur (ENP)
Maître de conférences (ENP)
Maître de conférences (ENP)
Maître de conférences (ENP)
Chargé de cours (ENP)
Chef de Dép. Corrosion (CRD)

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invité

SEPTEMBRE 2001

SOMMAIRE



Avant propos	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	vii
Liste des symboles et abréviations	viii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1. Protection cathodique	4
1.2. Processus aux électrodes	6
1.2.1. Structure de l'interface électrode / électrolyte	6
1.2.2. Capacité de double couche et courant de charge	7
1.3. Cinétique électrochimique	9
1.3.1. Processus en phase homogène	11
1.3.1.1. Réactions chimiques couplées aux réactions électrochimiques	11
1.3.1.2. Transport de masse	11
a) Diffusion	12
b) Migration	13
c) Convection	13
1.3.2. Processus hétérogènes	14
1.3.2.1. Adsorption	14
1.3.2.2. Transfert de charge	15
a) Cas d'une électrode simple	15
b) Cas d'une électrode mixte	18
CHAPITRE 2. CONDITIONS EXPERIMENTALES	21
2.1. Les échantillons	21
2.1.1. Préparation des échantillons pour l'examen micrographique	21
2.1.2. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques	21
2.2. Montage électrochimique	22
2.2.1. Cellule électrochimique	24
2.2.2. Les électrodes	25
2.2.3. La solution électrolytique	27
2.3. Méthodes électrochimiques	27
2.3.1. Méthode de polarisation potentiodynamique	27
2.3.2. Méthode de polarisation potentiodynamique cyclique	32
2.3.3. Méthode de polarisation potentiostatique	33
2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	33
2.4. Méthodes de caractérisation des produits de réaction	38
2.4.1. Microscopie électronique à balayage	38
2.4.2. Diffraction des rayons X	41

CHAPITRE 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	44
3.1. Analyses chimique et métallographique des échantillons de zinc A et B	44
3.1.1. Analyse chimique	44
3.1.1.1. Echantillon A	45
3.1.1.2. Echantillon B	46
3.1.2. Observation micrographique	47
3.1.2.1. Echantillon A	47
3.1.2.2. Echantillon B	50
3.2. Essai de polarisation potentiodynamique	53
3.2.1. Etude des facteurs de reproductibilité	53
3.2.1.1. Mesure du temps de stabilisation du potentiel d'abandon	54
3.2.1.2. Balayage du potentiel	55
3.2.2. Description des courbes de polarisation	56
a) La méthode de Tafel	57
b) La méthode de Stern et Geary	59
3.2.3. Analyse et discussion des résultats	60
3.3. Essai de polarisation potentiodynamique cyclique	63
3.4. Essai de polarisation potentiostatique	71
3.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique	78
3.5.1. Essai effectué au potentiel de corrosion	78
3.5.1.1. Echantillon A	78
3.5.1.2. Echantillon B	83
3.5.2. Essai effectué au potentiel anodique	89
CONCLUSION	98
ANNEXE A Courbes de polarisation potentiocyclique	I
ANNEXE B Diagrammes d'impédance électrochimique	VIII
ANNEXE C Simulation des diagrammes d'impédance électrochimique	XVII
ANNEXE D Propriétés physiques et électrochimiques du zinc	XXII
BIBLIOGRAPHIE	XXIV

Avant propos



Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire Corrosion du Centre Recherche et Développement (C.R.D.) de la SONATRACH, sis à Boumerdès. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à son responsable, Monsieur Moussa BOUNOUGHAZ pour son accueil et le soutien tant matériel que moral qu'il m'a procuré.

Je remercie particulièrement Monsieur Essaid SALHI qui a dirigé cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour sa disponibilité et ses conseils avisés pour l'accomplissement de ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Rabah KERBACHI qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Mohamed Amine DJEGHLAL, Monsieur Mebrouk BOUABDALLAH et Monsieur Boualem DEMRI pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail et leur participation à la commission d'examen de la présente thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mademoiselle Khadidja BENZINE et Monsieur Hassan NAOUI, Pour leur fructueuse collaboration et leur esprit critique qui m'ont été d'un grand apport que ce soit sur le plan scientifique que technique, sans oublier les autres membres du personnel du laboratoire de corrosion, en particulier Monsieur Abdelkader. LAINAOUI dont j'ai apprécié les conseils.

Ce travail a été mené à terme avec le concours de Mademoiselle Nadia ALLAM qui a mis à ma disposition le microscope électronique à balayage et de Monsieur Mustapha BELKADI qui m'a aidé dans l'analyse aux rayons X. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail, notamment le personnel du Service de Documentation et Reprographie.

Je tiens également à souligner l'appui moral et les conseils de tous mes collègues étudiants et plus particulièrement Mohamed BENLECHEHEB, Farid BELFAR, Akli MECHAI, Abdelhakim BAHMANE et Kamel BENAMARA que je remercie très chaleureusement.

Enfin je tiens à remercier ma famille et tous mes amis pour leur compréhension et leur patience durant toute la durée d'élaboration de ce travail.

Liste des figures

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1. <i>Protection cathodique par courant imposé</i>	4
Figure I.2. <i>Protection cathodique par anodes sacrificielles</i>	4
Figure I.3. <i>Structure de la double couche à l'interface métal - solution liquide</i>	7
Figure I.4. <i>Echelon de potentiel appliqué à un circuit RC</i>	8
Figure I.5. <i>Excitation d'un circuit RC série par un échelon de potentiel.</i> <i>(a) Potentiel appliqué. (b) Courant résultant</i>	8
Figure I.6. <i>Excitation d'un circuit RC série par une rampe linéaire de potentiel.</i> <i>(a) Potentiel appliqué. (b) Courant résultant</i>	9
Figure I.7. <i>Différentes étapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.</i> <i>(a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique</i>	10
Figure I.8. <i>Résistances représentant les différentes étapes d'une réaction à l'interface électrode / électrolyte</i>	10
Figure I.9. <i>Courbe courant surtension pour le cas d'une électrode simple</i>	17
Figure I.10. <i>Diagramme d'Evans représentant la corrosion d'un métal dans une solution</i>	19
Figure I.11. <i>Courbe courant surtension pour le cas d'une électrode mixte</i>	20

CHAPITRE 2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Figure II.1. <i>Schéma de l'électrode de travail.</i> <i>(a) Coupe transversale de l'échantillon. (b) Illustration de l'électrode dans le porte – échantillon</i>	22
Figure II.2. <i>Schéma du montage électrochimique utilisé</i>	23
Figure II.3. <i>Illustration schématique de la cellule électrochimique utilisée</i>	24
Figure II.4. <i>Positionnement de l'électrode de référence par rapport à la surface de l'échantillon</i>	25
Figure II.5. <i>Chute ohmique indiquée dans le circuit électrique équivalent à la cellule électrochimique</i>	26
Figure II.6. <i>Représentation schématique d'une courbe de polarisation potentiodynamique.</i> <i>(a) Potentiel appliqué. (b) Courbe intensité – potentiel correspondante .</i>	28
Figure II.7. <i>Représentation de Tafel correspondante à la courbe intensité – potentiel</i>	30
Figure II.8. <i>Représentation schématique de la courbe de résistance de polarisation .</i>	31

Figure II.9. <i>Représentation schématique d'une courbe de polarisation potentiodynamique cyclique.</i>	
(a) Potentiel appliqué. (b) Courbe intensité – potentiel correspondante .	32
Figure II.10. <i>Représentation schématique d'une courbe depolarisation potentiostatique.</i>	
(a) Potentiel appliqué. (b) Courbe intensité-potentiel correspondante .	33
Figure II.11. <i>Circuit équivalent et diagrammes d'impédance d'une cellule électrochimique.</i>	
(a) Circuit équivalent. (b) Diagramme de Nyquist. (c) Diagramme de Bode	37
Figure II.12. <i>Circuit équivalent schématique d'une cellule électrochimique</i>	37
Figure II.13. <i>Schéma de principe du microscope électronique à balayage</i>	39
Figure II.14. <i>Représentation schématique des profondeurs de pénétration des électrons du faisceau incident pour différents modes de formation d'images</i>	40
Figure II.15. <i>Illustration schématique du trajet des électrons secondaires vers le détecteur</i>	40
Figure II.16. <i>Loi de Bragg. Réflexion par deux plans consécutifs</i>	41
Figure II.17. <i>Schéma de principe du diffractomètre à poudre</i>	42

CHAPITRE 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1. <i>Micrographies de l'échantillon A.</i>	
(a) Grossissement $\times 50$. (b) Grossissement $\times 100$	48
Figure III.2. <i>Diagramme d'équilibre binaire Zn-Al</i>	49
Figure III.3. <i>Micrographies de l'échantillon B.</i>	
(a) Grossissement $\times 50$. (b) Grossissement $\times 100$	51
Figure III.4. <i>Macrographie de l'échantillon B au grossissement $\times 5$ avec une coupe longitudinale du grain</i>	52
Figure III.5. <i>Evolution des potentiels de dissolutions des échantillons A et B en fonction du temps d'immersion dans la solution électrolytique</i>	54
Figure III.6. <i>Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons A et B ...</i>	56
Figure III.7. <i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon A à 5 mV/s</i>	64
Figure III.8. <i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon A à 100 mV/s</i>	64
Figure III.9. <i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon B à 5 mV/s</i>	65
Figure III.10. <i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon B à 100 mV/s</i>	65
Figure III.11. <i>Courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel</i>	67
Figure III.12. <i>Courant limite en fonction du nombre de cycles dans le cas de l'échantillon A</i>	70

Figure III.13.	<i>Courant limite en fonction du nombre de cycles dans le cas de l'échantillon B</i>	70
Figure III.14.	<i>Courbes de polarisation potentiostatique des échantillons A et B</i>	72
Figure III.15.	<i>Micrographies MEB de l'échantillon A.</i> <i>(a) Grossissement $\times 500$. (b) Grossissement $\times 2000$</i>	74
Figure III.16.	<i>Micrographies MEB de l'échantillon B.</i> <i>(a) Grossissement $\times 200$. (b) Grossissement $\times 2000$</i>	75
Figure III.17.	<i>Diffractogramme X de l'échantillon A après polarisation potentiostatique à $-1V$ pendant 16 heures</i>	76
Figure III.18.	<i>Diffractogramme X de l'échantillon B après polarisation potentiostatique à $-1V$ pendant 16 heures</i>	77
Figure III.19.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon A</i>	79
Figure III.20.	<i>Circuit électrique équivalent de la cellule électrochimique, dans le cas de l'échantillon A, au potentiel de corrosion</i>	80
Figure III.21.	<i>Superposition des courbes d'impédance expérimentale et simulée, au potentiel de corrosion, dans le cas de l'échantillon A</i>	81
Figure III.22.	<i>Caractéristiques de la boucle capacitive HF, de l'échantillon A, au potentiel de corrosion</i>	82
Figure III.23.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon B.</i>	84
Figure III.23.a.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon B (jusqu'à 4 Heures, Diagramme de Nyquist)</i>	85
Figure III.24.	<i>Circuit électrique équivalent de la cellule électrochimique, dans le cas de l'échantillon B, au potentiel de corrosion</i>	86
Figure III.25.	<i>Superposition des courbes d'impédance expérimentale et simulée, au potentiel de corrosion, dans le cas de l'échantillon B</i>	87
Figure III.26.	<i>Caractéristiques de la boucle capacitive HF, de l'échantillon B, au potentiel de corrosion</i>	88
Figure III.27.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel anodique, de l'échantillon A</i>	90
Figure III.28.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel anodique, de l'échantillon B</i>	91
Figure III.29.	<i>Circuit électrique équivalent de la cellule électrochimique, des échantillons A et B, au potentiel anodique</i>	92
Figure III.30.	<i>Superposition des courbes d'impédance expérimentale et simulée, au potentiel anodique, dans le cas de l'échantillon A</i>	93
Figure III.31.	<i>Superposition des courbes d'impédance expérimentale et simulée, au potentiel anodique, dans le cas de l'échantillon B</i>	94
Figure III.32.	<i>Caractéristiques de la boucle capacitive HF, de l'échantillon A, au potentiel anodique</i>	96
Figure III.33.	<i>Caractéristiques de la boucle capacitive HF, de l'échantillon B, au potentiel anodique</i>	96

ANNEXE A

Figure A.1.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon A à 5 mV/s</i>	II
Figure A.2.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon A à 10 mV/s</i>	II
Figure A.3.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon A à 20 mV/s</i>	III
Figure A.4.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon A à 30 mV/s</i>	III
Figure A.5.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon A à 50 mV/s</i>	IV
Figure A.6.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon A à 100 mV/s</i>	IV
Figure A.7.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon B à 5 mV/s</i>	V
Figure A.8.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon B à 10 mV/s</i>	V
Figure A.9.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon B à 20 mV/s</i>	VI
Figure A.10.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon B à 30 mV/s</i>	VI
Figure A.11.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon B à 50 mV/s</i>	VII
Figure A.12.	<i>Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'échantillon B à 100 mV/s</i>	VII

ANNEXE B

Figure B.1.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon A.</i>	
	(a) Après 1 heure (b) Après 2 heures (c) Après 4 heures	IX
	(d) Après 8 heures (e) Après 16 heures	X
Figure B.2.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon B</i>	
	(a) Après 1 heure (b) Après 2 heures (c) Après 4 heures	XI
	(d) Après 8 heures (e) Après 16 heures	XII
Figure B.3.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel anodique, de l'échantillon A</i>	
	(a) Après ½ heure (b) Après 1 heure (c) Après 2 heures	XIII
	(d) Après 4 heures (e) Après 8 heures (f) Après 16 heures	XIV
Figure B.4.	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel anodique, de l'échantillon B</i>	
	(a) Après ½ heure (b) Après 1 heure (c) Après 2 heures	XV
	(d) Après 4 heures (e) Après 8 heures (f) Après 16 heures	XVI

ANNEXE C

Figure C.1.	<i>Circuit modèle "6"</i>	XVIII
Figure C.2.	<i>Circuit modèle "E"</i>	XVIII
Figure C.3.	<i>Éléments distribués du type "4" appelés éléments de "ZARC - COLE"</i> .	XIX
Figure C.4.	<i>Éléments distribués du type "17" appelés éléments idéals</i>	XIX

Liste des tableaux

Tableau III.1.	<i>Composition chimique des échantillons A et B (% en masse)</i>	44
Tableau III.2.	<i>Composition chimique de l'eau de purge récupérée du fond d'un bac</i>	53
Tableau III.3.	<i>Paramètres relevés du test concernant la mesure du temps nécessaire à la stabilisation du potentiel d'abandon.....</i>	55
Tableau III.4.	<i>Paramètres fixés pour le tracé des courbes de polarisation</i>	55
Tableau III.5.	<i>Les paramètres cinétiques des réactions électrochimiques des échantillons A et B, calculés sur la base de l'approximation de Tafel.....</i>	58
Tableau III.6.	<i>Les paramètres cinétiques des réactions électrochimiques des échantillons A et B, calculés sur la base de l'approximation de Stern et Geary.....</i>	59
Tableau III.7.	<i>Les paramètres utilisés pour la conduite de l'essai de polarisation potentiodynamique cyclique.....</i>	63
Tableau III.8.	<i>Les valeur du courant limite des courbes de polarisation pour chacune des vitesses de balayage du potentiel sélectionnées.....</i>	67
Tableau III.9.	<i>Les fonctions approximatives décrivant les courbes $i_{lim} = f(\text{Nombre de cycles})$ pour chacune des vitesses de balayage du potentiel choisies</i>	71
Tableau III.10.	<i>Les caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte de l'échantillon A, relevés à circuit ouvert</i>	81
Tableau III.11.	<i>Les caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte de l'échantillon B, relevés à circuit ouvert</i>	87
Tableau III.12.	<i>Les caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte de l'échantillon A, relevés au potentiel anodique</i>	93
Tableau III.13.	<i>Les caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte de l'échantillon B, relevés à potentiel anodique</i>	94

Liste des symboles et abréviations

Symboles

Symbole	Signification	Dimension usuelle
A	Aire de la section droite d'une électrode	cm^2
A	Nombre complexe	sans
a	Constante de Tafel	V
a_a	Constante de Tafel anodique	V
a_c	Constante de Tafel cathodique	V
a_j	Activité de l'espèce j dans la phase liquide en contact de la surface	sans
b	Constante de Tafel	V
b_a	Constante de Tafel anodique	V
b_c	Constante de Tafel cathodique	V
C	Capacité d'un condensateur	F
C	Constante de conversion (dans l'expression de la vitesse de corrosion)	—
C_d	Capacité de la double couche électrique	F
C_{dc}	Capacité de la double couche électrique	F
C_{GC}	Capacité de la couche diffuse	F
C_H	Capacité de la couche compacte	F
c_i	Concentration de l'espèce i qui arrive à la surface	$mol \cdot cm^{-3}$
c_j	Concentration de l'ion j	$mol \cdot cm^{-3}$
c_j^s	Concentration en surface d'une espèce j	$mol \cdot cm^{-2}$
c_{Ox}^*	Concentration de espèce Ox au sein de la solution	$mol \cdot cm^{-3}$
$c_{Ox}(0, t)$	Concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode au temps t	$mol \cdot cm^{-3}$
$c_{Ox}(x=0)$	Concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode	$mol \cdot cm^{-3}$
c_{Red}^*	Concentration de espèce Red au sein de la solution	$mol \cdot cm^{-3}$
$c_{Red}(0, t)$	Concentration de l'espèce Red à la surface de l'électrode au temps t	$mol \cdot cm^{-3}$
$c_{Red}^s(x=0)$	Concentration de saturation de l'espèce Red à la surface de l'électrode	$mol \cdot cm^{-3}$
d	Densité d'un métal	$g \cdot ml^{-1}$
d_{hkl}	Distance interréticulaire	Å
D_j	Coefficient de diffusion	$cm^2 \cdot s^{-1}$
D_{Ox}	Coefficient de diffusion de l'espèce Ox	$cm^2 \cdot s^{-1}$
D_{Red}	Coefficient de diffusion de l'espèce Red	$cm^2 \cdot s^{-1}$

E	Potentiel appliqué	V
E_C	Différence de potentiel aux bornes d'un condensateur	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V
$E_{éq}$	Potentiel d'équilibre	V
E_i	Potentiel initial	V
E_p	Tension de protection	V
$éq$	Equivalent – gramme d'un métal	g
E_R	Différence de potentiel aux bornes d'une résistance	V
$E_{0,a}$	Potentiel d'équilibre de la réaction anodique	V
E_λ	Potentiel d'inversion	V
f	Fréquence	Hz
F	Le Faraday (Charge d'une mole d'électrons)	C
i	Densité de courant	$A \cdot cm^{-2}$
I	Courant	A
i_a	Densité de courant relative à la réaction anodique	$A \cdot cm^{-2}$
i_c	Densité de courant relative à la réaction cathodique	$A \cdot cm^{-2}$
I_c	Courant de charge	A
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	$A \cdot cm^{-2}$
I_{corr}	Courant de corrosion	A
$I_{D,l}$	Courant limite de diffusion	A
I_f	Courant faradique	A
i_{lim}	Densité de courant limite	$A \cdot cm^{-2}$
I_{lim}	Courant limite	A
I_M	Courant total de migration	A
$Im(A)$	Partie imaginaire du nombre complexe A	sans
i_0	Densité de courant d'échange	$A \cdot cm^{-2}$
j	Nombre imaginaire	sans
J_j	Flux de l'espèce j	$mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$
k_1	Constante de vitesse de transfert de charge	$cm \cdot s^{-1}$
k_1^0	Constante standard intrinsèque de vitesse de transfert de charge	$cm \cdot s^{-1}$
k_2	Constante de vitesse de transfert de charge	$cm \cdot s^{-1}$
k_2^0	Constante standard intrinsèque de vitesse de transfert de charge	$cm \cdot s^{-1}$
L	Inductance	H
L_{GC}	Longueur de la couche diffuse tridimensionnelle	cm
n	Nombre d'électrons mis en jeu dans une réaction électrochimique	sans
n	Ordre de réflexion	sans
q	Charge d'un condensateur	C
R	Résistance	Ω
$Re(A)$	Partie réelle du nombre complexe A	sans

R_p	Résistance de polarisation	Ω
R_r	Résistance due à une réaction chimique	Ω
R_s	Résistance de la solution électrolytique	Ω
R_{ic}	Résistance de transfert de charge	Ω
R_{im}	Résistance de transfert de masse	Ω
R_u	Résistance non compensée de la solution électrolytique	Ω
t	Temps	s
u_{e_j}	Mobilité électrique de l'ion j	$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
v	Vitesse d'une variation linéaire d'un potentiel	$V \cdot s^{-1}$
v	Vitesse de déplacement d'un élément de volume de la solution	$cm \cdot s^{-1}$
v	Vitesse de réaction électrochimique globale	$mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$
v_a	Vitesse de la réaction anodique	$mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$
V_c	Tension appliquée à la grille du collecteur	V
v_c	Vitesse de la réaction cathodique	$mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$
v_{corr}	Vitesse de corrosion	$mm \cdot an^{-1}$
v_D	Vitesse de diffusion des réactifs vers la surface	$mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$
V_d	Tension appliquée au détecteur scintillateur	V
V_0	Tension d'accélération du canon à électrons	V
X_C	Réactance capacitive	Ω
X_L	Réactance inductive	Ω
x_1	Distance du plan interne de Helmholtz à la surface de l'électrode	cm
x_2	Distance du plan externe de Helmholtz à la surface de l'électrode	cm
Z	Impédance	Ω
$Z(\omega)$	Impédance variant en fonction de la pulsation	Ω
Z'	Partie réelle de l'impédance	Ω
Z''	Partie imaginaire de l'impédance	Ω
Z_F	Impédance faradique	Ω
α	Coefficient de transfert de charge	<i>sans</i>
β_a	Coefficient de Tafel anodique	V
β_c	Coefficient de Tafel cathodique	V
β_j	Concentration superficielle maximale de l'espèce j	$mol \cdot cm^{-2}$
δ	Épaisseur de la couche stagnante	cm
ζ	Polarisation	V
η	Surtension	V
η_r	Surtension due à une réaction chimique	V
η_{ic}	Surtension de transfert de charge	V
η_{im}	Surtension de transfert de masse	V
θ	Déphasage	<i>degré</i>

θ	L'angle de Bragg	degré
θ	Taux de recouvrement	sans
θ_j	Taux de recouvrement de la surface par l'espèce j	sans
λ	Temps d'inversion du potentiel	s
λ	Longueur d'onde du rayon X	Å
τ	Constante de temps	s
φ	Décalage de la boucle capacitive	sans
ϕ	Potentiel électrique	V
ϕ	Déphasage	degré
ϕ_1	Potentiel du plan interne de Helmholtz par rapport au sein de la solution	mV
ϕ_2	Potentiel du plan externe de Helmholtz par rapport au sein de la solution	mV
ω	Pulsation	rd · s ⁻¹
$\omega_{\text{-max}}$	Valeur de la pulsation au sommet de la boucle capacitive	rd · s ⁻¹

Abréviations

Abréviation	Signification
A.S.T.M.	American Society for Testing Materials
BF	Basses fréquences
C.D.M.	Centre de Développement des Matériaux (du Haut Commissariat à la Recherche)
C.O.	Circuit Ouvert
C.R.D.	Centre Recherche et Développement (de SONATRACH)
E.C.S.	Electrode au Calomel Saturé
EG & G	Edgerton Germeshausen & Grier
E.N.H.	Electrode Normale à Hydrogène
f.e.m.	Force électro-motrice
F.E.P.A.	Fédération Européenne des Fabricants de Produits Abrasifs
GC	Gouy – Chapman
HF	Hautes fréquences
LECO	Laboratory Equipment Corporation
M	Métal
M.E.B.	Microscope Electronique à Balayage
METANOF	l'Entreprise de Métallurgie et des Métaux Non Ferreux
Ox	Oxydant (ou espèce réduite)
PARC	Princeton Applied Research Corporation
PEH	Plan Externe de Helmholtz
PIH	Plan Interne de Helmholtz
P.P.	Après pré – traitement par polarisation
Red	Réducteur (ou espèce oxydée)

INTRODUCTION

La corrosion la plus fréquemment rencontrée dans le secteur industriel est celle qui affecte les ouvrages en acier au carbone, de ce fait, plusieurs études ont été réalisées à ce sujet permettant l'acquisition d'un capital d'expérience dans la lutte contre la corrosion.

La corrosion des fonds des bacs de stockage d'huile (pétrole) est un cas tout à fait classique. Les bacs qui sont faits en acier de construction (acier au carbone) reçoivent directement des puits, du pétrole associé à une certaine quantité d'eau. Ce qui conduit à la décantation des deux liquides non miscibles. L'eau riche en ions chlorures déposée au fond du bac est particulièrement agressive conduisant à une corrosion de nature essentiellement électrochimique.

Le système de protection envisagé dans cette situation est l'application d'un revêtement en époxy, couplée à la protection cathodique par des anodes réactives (sacrificielles) à base de zinc. Ce choix repose sur des critères technico – économiques ; en fait, eu égard à l'importance de l'aire de la surface à protéger, l'application d'un revêtement protecteur est nécessaire afin de réduire la consommation en matière d'anodes sacrificielles. Ceci se traduit par une limitation de la protection cathodique pour parer uniquement aux défauts du revêtement [1].

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 [2]. Les ions hydratés pénètrent par les pores du revêtement et provoquent ainsi son cloquage (phénomène électro – osmotique) [3].

La mise au point des alliages pour l'élaboration des anodes sacrificielles nécessite d'abord la connaissance des différentes impuretés qu'elles contiennent, leur nature ainsi que leurs effets sur le bon fonctionnement de la protection cathodique. Par ailleurs, l'apport des différents éléments d'alliages peut avoir un effet capital dans l'amélioration des performances de l'anode. D'une façon générale, les qualités de l'anode recherchées sont :

- Un potentiel moyennement anodique.
- Une résistance à la passivation, dans les conditions de son emploi, étant donné qu'elle doit être utilisée en situation anodique pendant toute la durée de service. Donc une passivation causée par l'adhésion des produits de corrosion à la surface de l'anode qui entraînera une diminution considérable de son caractère protecteur.
- La masse spécifique et la valence électrochimique sont deux autres critères à considérer. En effet il est souhaitable que la première soit faible et la seconde élevée. Ces deux propriétés conditionnent l'énergie massique, la vitesse de consommation massique des anodes et leur durée de vie. La perte d'énergie massique correspondant à un rendement électrochimique inférieur à 100% est causée, d'un côté par l'autocorrosion de l'anode par formation de piles locales, et de l'autre, la perte de particules de métal isolées de la masse de l'anode par fragmentation.

- Le rendement pratique élevé est un autre critère recherché, il sous entend une corrosion uniforme et constante durant toute la durée de fonctionnement de l'anode [2].

Toutes ces propriétés dépendent de la nature des éléments présents dans le matériau et de sa structure cristalline. Dans le cas du zinc qui est le premier métal utilisé comme anode sacrificielle, le rôle néfaste des impuretés telles que le fer, le plomb et le cadmium a été suspecté dès les années quarante ; dès lors, la teneur en fer tolérable a été limitée à 0,0014 %. Par la suite, toutes les recherches conduites dans cette perspective ont eu pour but l'élévation maximale de la tolérance de la teneur en fer [2].

Afin de limiter les effets des impuretés, des éléments d'alliages ont été ajoutés au métal de base dans le souci d'éviter la passivation et la corrosion propre, puis d'améliorer la structure cristalline en affinant le grain dans le but d'homogénéiser la corrosion. Ainsi, à la fin des années cinquante et durant les années soixante, différentes études [2] ont montré l'effet positif d'une addition d'aluminium (autour de 0,5 %) puis du cadmium sur la tolérance de la teneur en fer dans le zinc. Cependant l'addition du cadmium à des teneurs ne dépassant pas 0,02 % [2] doit être faite en présence d'aluminium. La présence à la fois de l'aluminium et du cadmium dans le zinc produit un effet synergique puissant. Cet effet consiste à éviter la formation d'un film adhérent et à rendre la dissolution plus uniforme.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche qui a pour objectif final la substitution des anodes réactives en zinc importées, ayant obtenu la satisfaction des exploitants ; par d'autres anodes fabriquées localement à partir d'un zinc électrolytique.

Ce travail traitera la première partie du projet et sera donc consacré à l'étude du comportement anodique de deux matériaux de zinc, dans une eau de purge récupérée d'un bac de stockage d'huile situé à In – Amenas. Ces matériaux sont l'un importé de Chine utilisé déjà comme anode sacrificielle et l'autre est issu d'un lingot de zinc de première fusion élaboré à l'Entreprise Nationale des Métaux Non Ferreux (METANOF) de Ghazaouet. Une comparaison des caractéristiques physiques, métallographiques, chimiques et électrochimiques de ces échantillons nous permettra d'évaluer les performances du zinc produit localement et d'envisager les solutions éventuelles permettant de mettre au point des anodes capables de répondre aux exigences demandées.

Après cette introduction relatant la position du problème, le présent mémoire est divisé en trois chapitres. Dans le premier nous avons donné quelques notions sur la protection cathodique suivie de généralités sur les interfaces électrode / électrolyte et sur la cinétique électrochimique.

Le second chapitre traite les conditions expérimentales dans lesquelles se sont déroulés les différents travaux. Nous y avons aussi exposé les différentes techniques électrochimiques utilisées dans ce travail, ainsi que les méthodes de caractérisation des produits de réactions.

Dans le troisième chapitre, après avoir identifié les deux matériaux par l'analyse de leur composition chimique puis par l'examen micrographique, nous avons présenté et discuté les résultats des différentes mesures électrochimiques appuyés par l'analyse des produits de corrosion obtenus en situation anodique.

En premier lieu, nous avons commencé par déterminer les facteurs de reproductibilité et dans cette perspective nous avons mesuré le temps de stabilisation du potentiel d'abandon, c'est à dire sans polarisation extérieure, qui a servi comme donnée d'entrée dans la totalité des essais électrochimiques effectués.

En second lieu nous avons réalisé l'essai de polarisation potentiodynamique sur un large domaine de potentiels allant du domaine cathodique au domaine anodique. Ceci nous a donné une idée sur la nature des réactions électrochimiques qui se produisent à l'interface métal / milieu environnant ainsi que certains paramètres électrochimiques telles que la vitesse de corrosion et le potentiel de dissolution. Ces données nous ont permis de faire une comparaison entre les deux matériaux étudiés.

Afin de compléter l'essai précédent, nous avons effectué des essais de polarisation potentiodynamique cyclique qui nous ont permis de déceler la formation et, éventuellement, l'accumulation des couches de corrosion si elle ont lieu.

Après la détermination des conditions générales de la corrosion des deux matériaux dans la solution électrolytique prélevée de l'eau de purge à travers les deux essais précédents, nous nous sommes intéressés en troisième lieu à l'étude de leur dissolution anodique car ces métaux sont appelés à fonctionner en situation anodique durant toute leur durée de vie. Ainsi, les techniques utilisées pour cette étude sont la polarisation potentiostatique à potentiel anodique et la spectroscopie d'impédance électrochimique effectuée au même potentiel et au potentiel de corrosion.

Les essais de polarisation potentiostatique nous ont permis de suivre l'évolution de la dissolution anodique dans le temps. A la fin de ces essais nous avons caractérisé les produits de réaction par l'observation de la surface corrodée des échantillons à l'aide du MEB et l'analyse des produits de corrosion détachés de la surface par la technique de diffraction des rayons X.

Afin d'étudier les mécanismes de la dissolution anodique, nous avons effectué des mesures d'impédance électrochimique dans les mêmes conditions que l'essai précédent. Cette technique nous a permis d'identifier les processus élémentaires qui se déroulent à l'interface électrode / électrolyte durant la dissolution du métal.

Enfin, sur la base des résultats obtenus nous avons donné une conclusion générale en faisant apparaître les effets des impuretés ainsi que ceux des éléments d'alliages sur le comportement des deux matériaux étudiés.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**1.1. Protection cathodique [1, 2]**

La protection cathodique consiste à établir un état d'immunité par polarisation cathodique du métal à protéger. Ceci se réalise par l'abaissement du potentiel de ce métal suffisamment bas jusqu'à ce qu'on atteigne son domaine d'immunité ; ainsi on arrive à réduire considérablement sa vitesse de corrosion en empêchant le passage des ions du métal vers la solution. Dans la pratique, deux systèmes sont utilisés :

- La protection cathodique par courant imposé ; dans ce système on utilise un générateur extérieur de *f.e.m.* réglable et une anode auxiliaire (Figure I.1).
- La protection cathodique par anodes sacrificielles. Dans ce cas la *f.e.m.* nécessaire à la protection provient de la différence entre la tension moyenne du métal à protéger dans le milieu corrosif, et la tension propre et plus négative d'une anode sacrificielle (Figure I.2).

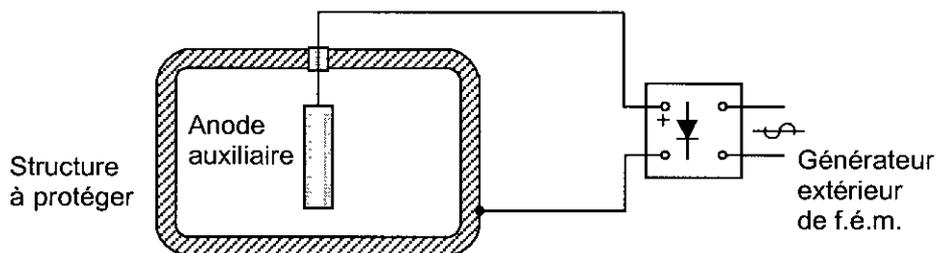


Figure I.1. Protection cathodique par courant imposé.

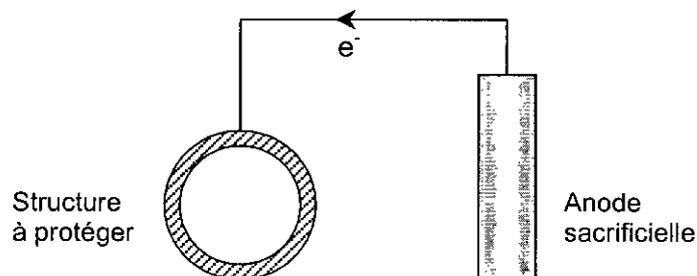


Figure I.2. Protection cathodique par anodes sacrificielles.

Pour les systèmes à courant imposé, les anodes auxiliaires utilisées sont réparties en trois familles : la famille des consommables tels que l'acier et la fonte, la famille des semi-inertes tels que le graphite imprégné, les ferro-siliciums ($Fe-Si$ et $Fe-Si-Cr$), les alliages de plomb ($Pb-2 Ag$ et $Pb-2 Sb-1 Ag$) ainsi que la magnétite et enfin la famille des inertes à savoir les biélectrodes (Pb/Pt) les métaux platinés (Ti/Pt , Nb/Pt et Ta/Pt) ainsi que les "Dimensionnally Stable Anodes" en Ti .

Pour les systèmes galvaniques, les anodes sacrificielles employées sont constituées d'alliages à base de l'un des trois métaux suivants : le zinc, le magnésium et l'aluminium.

Les alliages à base de zinc doivent avoir la plus basse teneur possible en fer. Les alliages les plus appropriés sont du type $Zn-0,1 \div 0,5 Al-0,1 Cd$.

Les alliages à base de magnésium sont du type $Mg-6 Al-3 Zn$ dont il existe trois grades : a, b et c. parallèlement il existe un autre type plus anodique que le précédent qui est l'alliage $Mg-0,5 \div 1,3 Mn$.

Les alliages à base d'aluminium se présentent en plusieurs familles : $Al-Zn$, $Al-Sn$, $Al-Zn-Hg$, $Al-Zn-Sn$, $Al-Zn-In$ et d'autres alliages tels que $Al-14 Zn-5,1 Ca-0,56 Mn$ et $Al-15 Mg-10 Zn$.

La protection cathodique comporte deux étapes :

- Polarisation de la structure de manière à l'amener de la tension de corrosion initiale à la tension de protection E_p .
- Maintien de cette tension de protection durant toute la durée du service.

La conception du système de protection se fait après une étude préalable sur :

- La nature de la corrosion de la structure en fonction des différentes zones d'exposition.
- La connaissance de l'architecture de la structure.
- La connaissance de la nature du matériau à protéger.

Ce système de protection doit associer d'autres types de protections contre la corrosion autres que la protection cathodique tels que les protections passives (revêtement et / ou peintures).

Les conditions minimales de protection cathodique reposent sur un critère thermodynamique. En effet pour avoir une protection cathodique complète d'un métal il faut porter son potentiel à la valeur du potentiel d'équilibre de la réaction anodique $E_{0,a}$; cette valeur est donc le seuil théorique de la protection cathodique.

La détermination de $E_{0,a}$ se fait d'une façon expérimentale à travers des essais réalisables en laboratoire entre autres l'exploitation de la courbe de polarisation $i = f(E)$.

Les critères pratiques de la protection cathodique sont obtenus à partir de valeurs empiriques. Ils sont soit liés à la densité de courant à appliquer, soit au potentiel à obtenir.

1.2. Processus aux électrodes

1.2.1. Structure de l'interface électrode / électrolyte [4, 5, 6, 7, 8]

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution électrolytique, il s'établit une séparation de charges à l'interface métal / électrolyte ; cette zone contenant la séparation de charges est appelée double couche électrique. La composition de la double couche dépend du potentiel et de la nature chimique des ions présents.

Le terme " double couche électrique " est dû au premier model, proposé par Helmholtz et Perrin qui assimilaient la zone interfaciale à un condensateur plan dont les plans sont d'un côté la surface de l'électrode et de l'autre les ions hydratés. Ce terme a été maintenu malgré le développement de plusieurs autres modèles (Gouy – Chapman, Stern) qui décrivent l'interface électrisée comme une structure plus compliquée que la double couche de charges de signes opposés.

En fait la distribution des charges du côté de l'électrolyte n'est pas localisée dans un seul plan mais elle est répartie sur plusieurs " couches " :

- Celle qui est adjacente à la surface de l'électrode contient les molécules du solvant ainsi que certains ions et molécules dits "spécifiquement adsorbés" dont le lieu des centres électriques est appelé plan interne de Helmholtz (PIH).
- Par ailleurs les ions solvatés ne peuvent s'approcher du métal qu'à une distance égale au rayon ionique ajoutée à l'épaisseur de la couche de solvant primaire, ces ions sont dits non spécifiquement adsorbés. Le lieu des centres des ions solvatés les plus proches de l'électrode est appelé plan externe de Helmholtz (PEH).

Cette première couche qui s'étend donc de la surface de l'électrode jusqu'au PEH est appelée couche compacte (ou couche interne ou couche de Helmholtz).

La zone qui s'étend du PEH au sein de la solution constitue la couche diffuse, elle contient les ions non spécifiquement adsorbés et son épaisseur dépend de la concentration ionique totale de la solution.

En effet, lorsque la concentration des ions dans l'électrolyte est faible elle influence la capacité de la double couche. Ce comportement est dû à l'agitation thermique des ions qui, au lieu d'occuper une position fixe dans le plan de Helmholtz, sont répartis selon une distribution de Boltzmann dans une couche tridimensionnelle de longueur L_{GC} (GC : Gouy – Chapman).

L'expression de la capacité de la double couche est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

Cette relation montre que la capacité de la double couche C_d est équivalente à deux condensateurs montés en série, la première étant indépendante du potentiel et correspond donc

à la couche compacte limitée par le PEH, elle est notée C_H , la seconde varie avec le potentiel en forme de V et correspond à la couche diffuse, elle est notée C_{GC} .

La capacité C_d sera donc gouvernée par la plus petite des deux composantes. Pour des électrolytes dilués, la composante C_{GC} sera la plus dominante. Par contre pour des électrolytes plus concentrés, le terme C_{GC} devient si grand qu'il ne contribue plus à C_d . On observe alors une capacité constante C_H , ce dernier cas est aussi applicable pour des polarisations élevées en milieux dilués.

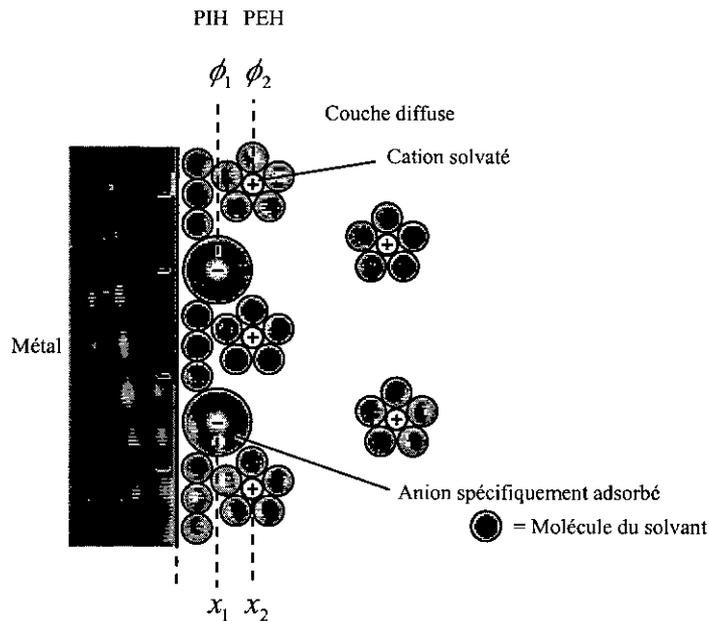


Figure I.3. Structure de la double couche à l'interface métal - solution liquide.

1.2.2. Capacité de double couche et courant de charge [5]

Lors d'un processus non faradique l'interface électrode / électrolyte se comporte comme un condensateur.

La capacité C est une constante de proportionnalité entre la charge q et le potentiel appliqué E , ceci signifie que pour un potentiel E appliqué aux bornes du condensateur les charges s'accumulent sur ses armatures jusqu'à atteindre le rapport : charge / potentiel donné par la capacité C . Au cours de la charge du condensateur, un courant circule dans le circuit, ce courant est appelé courant de charge.

Une électrode idéalement polarisée, où le processus faradique n'a pas lieu d'être, est équivalente à un condensateur C_d en série avec une résistance R_s représentant la résistance de la solution électrolytique (figure I.2).

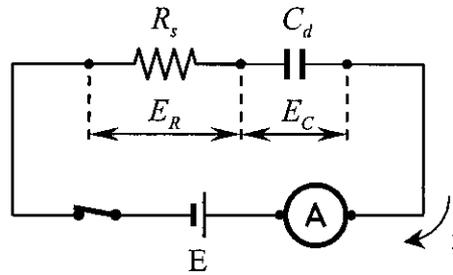


Figure I.4. Echelon de potentiel appliqué à un circuit RC.

Si un échelon de potentiel est appliqué, l'évolution du courant de charge dans le circuit sera donné par l'expression suivante :

$$i = \frac{E}{R_s} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

avec : $\tau = R_s \cdot C_d$: la constante de temps

Donc en réponse à un échelon de potentiel, un courant décroissant selon une courbe exponentielle circule dans le circuit $R_s C_d$ série.

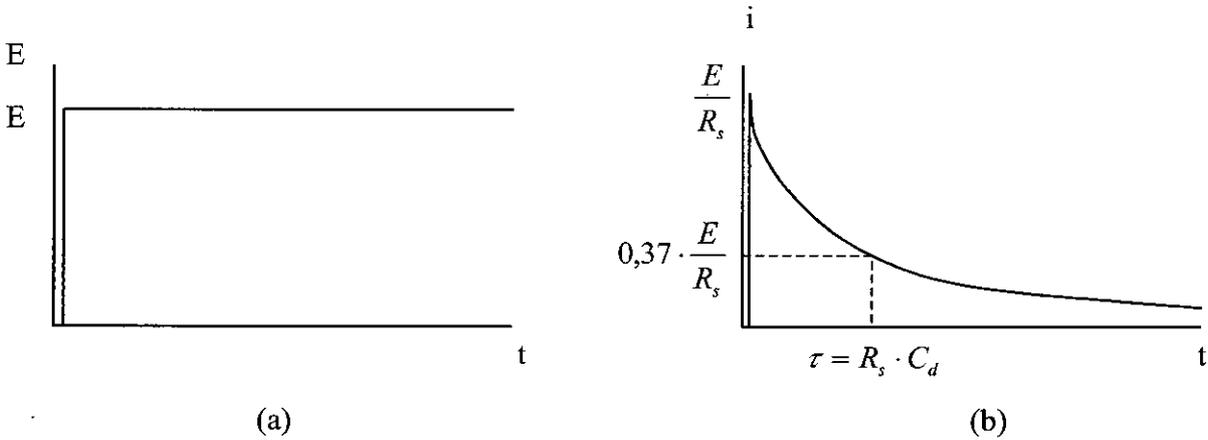


Figure I.5. Excitation d'un circuit RC série par un échelon de potentiel.
(a) Potentiel appliqué. (b) Courant résultant.

Si le même circuit est soumis à une rampe de potentiel, c'est à dire, le potentiel imposé varie d'une façon linéaire dans le temps avec une vitesse v (en Volt par seconde, V/s), dans ce cas nous aurons :

$$i = v \cdot C_d + \left[\left(\frac{E_i}{R_s} - v \cdot C_d \right) \cdot \exp\left(\frac{-t}{R_s \cdot C_d}\right) \right]$$

où : E_i est le potentiel initial.

Cette expression nous montre clairement que le courant qui traverse le circuit présente dans ce cas, deux composantes, l'une stationnaire et l'autre transitoire, diminuant d'une manière exponentielle dans le temps.

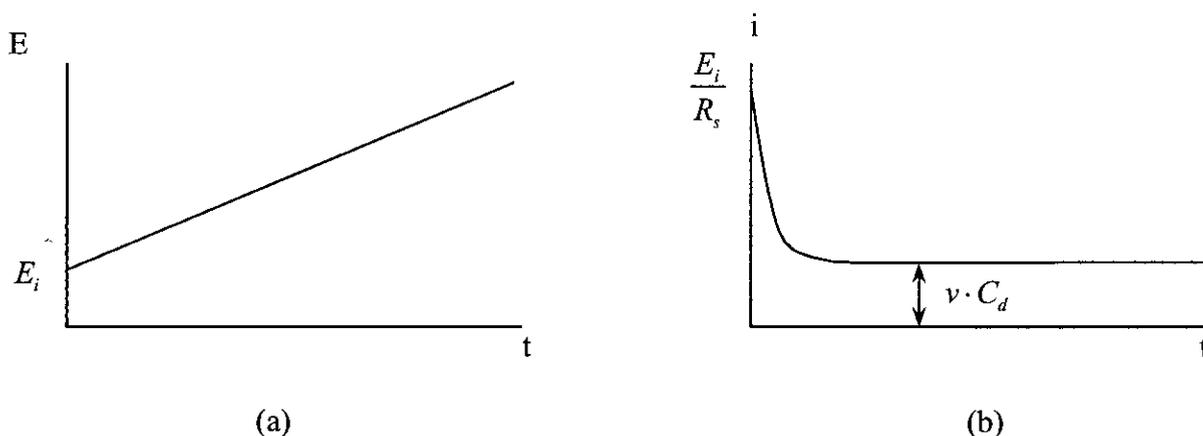
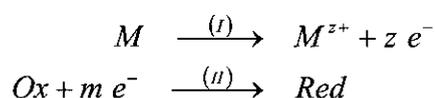


Figure I.6. Excitation d'un circuit RC série par une rampe linéaire de potentiel.
(a) Potentiel appliqué. (b) Courant résultant.

1.3. Cinétique électrochimique

La cinétique électrochimique régit les vitesses des réactions électrochimiques et leurs mécanismes tels qu'ils soient : électrocristallisation, dissolution anodique, corrosion, etc...

Considérons le cas d'une réaction de corrosion d'un métal M par un oxydant Ox se trouvant dans une solution électrolytique en contact avec celui-ci. La réaction citée comporte, bien évidemment, une réaction partielle anodique (I) et une réaction partielle cathodique (II).



L'entité qui nous permet de mesurer la vitesse de corrosion est le courant qui traverse l'interface électrode / électrolyte ; celui-ci résulte d'un transfert de charge électrique à l'interface qui n'est, en fait, qu'une étape d'un mécanisme faisant intervenir plusieurs types de processus (voir figure I.5.) dont les plus importants sont :

- Le transport de masse par diffusion, migration ou convection, en phase homogène (solution électrolytique) qui ramène l'oxydant vers la surface d'électrode et les produits (ions hydratés ou complexés) de la surface d'électrode vers la solution. Les phénomènes de transport de masse influencent donc la concentration des produits et des réactifs à l'interface ; par ailleurs, il faut souligner que ce phénomène est souvent associé à des réactions chimiques au sein de la solution électrolytique.
- Le transfert de charge qui est un processus hétérogène (se produit à l'interface électrode électrolyte), il se fait en plusieurs étapes élémentaires qui sont en fait des réactions :
 - De type chimique (sans transfert de charge électrique) ;

- De type électrochimique (avec transfert de charge électrique), souvent monoélectronique ;
- D'autres types tels que l'adsorption ou la désorption sur l'électrode, d'espèces intermédiaires de réaction qui recouvrent une fraction de la surface de celle-ci.

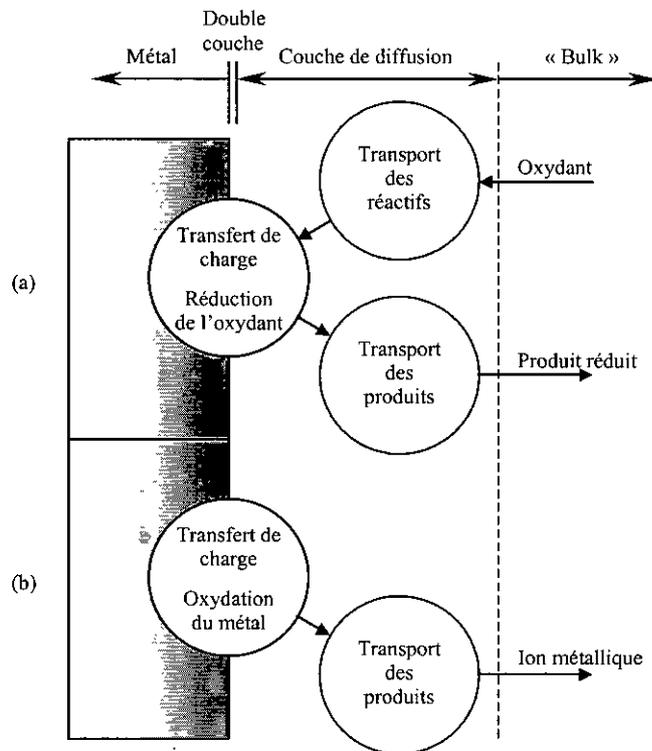


Figure I.7. Différentes étapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.
 (a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique

La cinétique de la réaction globale dépend des vitesses de toutes les étapes élémentaires. Si i est la densité de courant qui traverse l'interface à l'issue de la réaction, sous l'effet de la surtension η , celle-ci pourrait être considérée comme étant la somme des différentes surtensions relatives aux différentes étapes de la réaction ; en l'occurrence la surtension de transfert de masse η_m , la surtension de transfert de charge η_{tc} et la surtension η_r due à une réaction impliquée dans le processus. De ce point de vue, la réaction globale peut être assimilée à une résistance qui résulte d'un ensemble de résistances placées en série, R_m , R_{tc} et R_r représentant les différentes étapes correspondantes aux surtensions citées. Ainsi l'étape la plus lente correspond à la résistance la plus élevée qui contrôle le passage du courant, figure I.6.

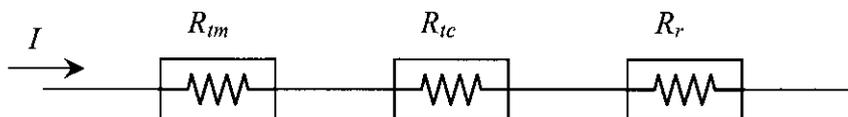


Figure I.8. Résistances représentant les différentes étapes d'une réaction à l'interface électrode / électrolyte.

1.3.1. Processus en phase homogène

1.3.1.1. Réactions chimiques couplées aux réactions électrochimiques [5]

Les différentes étapes hétérogènes du transfert d'électrons à l'interface électrode / électrolyte sont souvent précédées et / ou suivies, selon les différents schémas réactionnels, par des réactions chimiques homogènes en solution, qui mettent en jeu les réactifs et les produits de réaction.

La réaction chimique, en phase homogène, qui précède les étapes hétérogènes du transfert de charge à la surface d'électrode est appelée "réaction antécédente", celle-ci génère l'espèce électroactive Ox .

La réaction chimique en phase homogène qui suit les étapes hétérogènes du transfert de charge à la surface d'électrode est appelée "réaction consécutive", selon laquelle le produit de réaction à l'électrode Red réagit avec un élément du solvant B pour donner une espèce non électroactive C .

Il arrive que le produit de la réaction consécutive ne soit une espèce non électroactive mais plutôt l'espèce électroactive Ox qui sera, dans ce cas, régénérée par cette réaction. Ce cas particulier de la réaction consécutive est appelé "réaction catalytique".

1.3.1.2. Transport de masse [4, 5, 7, 8, 9, 10]

Le transport de masse en solution est provoqué, soit par l'existence d'un gradient de potentiel électrochimique qui induit la diffusion et la migration des espèces, soit par agitation ou autre mouvements en solution provoquant ainsi un déplacement par convection. L'équation ci-dessous décrit le transfert de masse dans la solution avec les contributions au flux de matière de la diffusion due à un gradient de concentration, la migration due à un gradient de potentiel électrique et de la convection due au mouvement du fluide :

$$J_j = -D_j \cdot \nabla c_j - u_{e_j} \cdot c_j \cdot \nabla \phi + c_j \cdot v$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_j(x) : \text{flux de l'espèce } j \text{ à la distance } x \text{ de la surface } (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \\ D_j : \text{coefficient de diffusion } (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \\ c_j : \text{concentration de l'ion } j \text{ } (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}) \\ \Delta c_j : \text{gradient de concentration en ion } j \\ u_{e_j} : \text{mobilité électrique de l'ion } j \text{ } (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}), \text{ c'est un facteur caractérisant la vitesse} \\ \text{intrinsèque de migration de l'ion } j \\ \Delta \phi : \text{gradient de potentiel électrique } (\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}) \\ v : \text{vitesse de déplacement d'un élément de volume de la solution } (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) \end{array} \right.$$

∇ : est le gradient , c'est un opérateur vectoriel.

$$\text{dans l'espace : } \nabla = i \cdot \frac{\partial}{\partial x} + j \cdot \frac{\partial}{\partial y} + k \cdot \frac{\partial}{\partial z}$$

a) Diffusion

Les différentes réactions se déroulant à l'interface électrode / électrolyte donnent lieu à une variation de concentration au voisinage de celle-ci ; le gradient de potentiel chimique généré provoque un déplacement des espèces, produites ou consommées à l'interface ; ainsi, les réactifs diffusent du sein de la solution vers la surface de l'électrode et les produits prennent le chemin inverse. Dans ce mode de transport toutes les espèces chimiques sont concernées, qu'elles soient chargées ou non.

Dans le cas où les vitesses des réactions anodique et cathodique sont très rapides par rapport au transfert de masse (que l'on suppose se fait uniquement par diffusion), la vitesse globale de réaction électrochimique ν est contrôlée par la vitesse ν_D avec laquelle les réactifs diffusent vers la surface, elle est donc équivalente au flux de matière qui arrive à la surface de l'électrode :

A l'état stationnaire, on admet l'existence d'une couche stagnante, d'épaisseur δ , au voisinage de la surface de l'électrode en dehors de laquelle la concentration est supposée uniforme. Lorsque la vitesse de transfert de masse par diffusion atteint son maximum à une certaine valeur du potentiel, ce qui entraîne la réduction instantanée de Ox à la surface de l'électrode, dans ce cas, la concentration de Ox à l'interface devient négligeable par rapport au sein de la solution et le courant atteint une valeur constante, ce courant est appelé courant limite de diffusion $I_{D,l}$.

$$I_{D,l} = \pm \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D_{Ox}}{\delta} \cdot c_{Ox}^*$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} n : \text{Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique} \\ F : \text{Le Faraday ou charge d'une mole d'électrons (C)} \\ A : \text{L'aire de la section droite de l'électrode (cm}^2\text{)} \\ D_{Ox} : \text{Coefficient de diffusion de l'espèce Ox (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \\ c_{Ox}^* : \text{Concentration de l'espèce Ox au sein de la solution (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} \end{array} \right.$$

De même, si la concentration du produit de réaction Red atteint la saturation à l'interface $c_{Red}^s(x=0)$, l'expression du courant limite de diffusion $I_{D,l}$ sera, dans ce cas là :

$$I_{D,l} = \pm \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D_{Red}}{\delta} \cdot (c_{Red}^s(x=0) - c_{Red}^*)$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{Red} : \text{Coefficient de diffusion de l'espèce Red (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \\ c_{Red}^* : \text{Concentration de l'espèce Red au sein de la solution (mol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} \end{array} \right.$$

A l'état non stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion varie avec le temps $\delta = f(t)$. Si, par exemple, on applique un échelon de potentiel, alors $\delta(t)$ croît avec le temps selon la loi : $\delta(t) = 2 \cdot \sqrt{D_{Ox} \cdot t}$

d'où :

$$I_{D,t} = n \cdot F \cdot A \cdot \frac{D_{Ox}^{1/2}}{2 \cdot t^{1/2}} \cdot (c_{Ox}^* - c_{Ox}(x=0))$$

où : $c_{Ox}(x=0)$: est la concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode

b) Migration

Le transport de masse par migration intervient lorsqu'il y a présence d'un champ électrique dans la solution électrolytique, les espèces ioniques présentes dans l'électrolyte migrent, sous l'effet du gradient de potentiel électrique, vers la cathode si elles sont chargées positivement (cations) ou vers l'anode si elles sont chargées négativement (anions).

Au sein de la solution et en dehors de la couche de diffusion, les gradients de concentration sont faibles donc, si la convection (par l'agitation de la solution, par exemple) n'intervient pas, la migration devient le mode de transport le plus dominant.

La migration peut se faire soit dans le même sens que la diffusion favorisant ainsi la réaction électrochimique, soit dans le sens contraire à celui de la diffusion éloignant ainsi les espèces réactives de l'électrode, ce mouvement contrarie leur déplacement par diffusion vers l'électrode où a lieu la réaction électrochimique. Le courant total de migration résultant de la contribution de toutes les espèces chargées se trouvant dans la solution, (y compris celles qui ne réagissent pas à la surface de l'électrode appelées électrolytes indifférents) est la somme de toutes les composantes de courant liées à chaque espèce.

$$I_M = \sum_k I_{M_k} = F \cdot A \cdot \frac{\Delta E}{l} \cdot \sum_k |z_k| \cdot u_{e_k} \cdot c_k$$

où :

$$\begin{cases} I_M : \text{Courant total de migration} \\ E : \text{Variation du potentiel} \\ l : \text{Distance sur laquelle la variation } E \text{ est vérifiée} \end{cases}$$

c) Convection

Dans le mode de transport de masse par convection, on distingue la convection naturelle provoquée par la variation de concentration induisant des différences locales de densité ou bien par dégagement de gaz, éventuellement, à la surface de l'électrode comme produit de la réaction. Par contre la convection forcée due à l'agitation de la solution, est réalisée soit à l'aide du mouvement rotatif de l'anode elle-même ou au moyen d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur électromagnétique. Si un barbotage d'un gaz inerte est utilisé, il aura un effet de turbulence sur la solution.

Le mouvement des fluides par convection peut présenter des écoulements laminaires ou turbulents.

Dans le régime hydrodynamique réalisé à l'aide de l'électrode tournante, l'écoulement de la solution provoqué par l'action rotative de l'électrode apporte rapidement les réactifs à sa surface, ce mouvement permet d'homogénéiser la solution jusqu'à une courte distance de l'électrode réduisant ainsi la couche de diffusion d'épaisseur δ , cette épaisseur décroît avec l'accroissement de la vitesse de rotation de l'électrode.

1.3.2. Processus hétérogènes

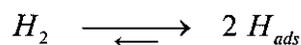
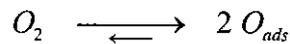
1.3.2.1. Adsorption [4, 11, 12, 13]

L'adsorption est une absorption superficielle (sur la surface), d'une espèce chimique, par un solide.

Suivant la nature des forces de liaison impliquées, on distingue deux types principaux d'adsorption : l'adsorption physique appelée aussi physisorption et l'adsorption chimique ou la chimisorption.

La physisorption nécessite des liaisons de faible force, du type Van der Waals, qui ne demandent aucune énergie d'activation ; alors que la chimisorption implique des liaisons de plus grande force résultant d'une mise en commun ou d'un transfert d'électrons entre les espèces adsorbées et les atomes du réseau cristallin du solide.

La chimisorption qui nécessite souvent une énergie d'activation arrive à dissocier les molécules d'un gaz diatomique tel que l'hydrogène ou l'oxygène le transformant en atomes adsorbés :



Lord de l'adsorption d'une espèce j , sa concentration en surface s'exprime par :

$$c_j^s = \beta_j \cdot \theta_j$$

où :

$$\begin{cases} \beta_j : \text{la concentration superficielle maximale de l'espèce } j \\ \theta_j : \text{le taux de recouvrement de la surface par l'espèce } j \end{cases}$$

Par analogie avec l'adsorption en phase gazeuse, la valeur de θ_j est obtenue en choisissant une loi d'isotherme d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption exprime, pour une température constante donnée, une relation entre la quantité adsorbée d'une espèce j traduite par son taux d'occupation θ_j de la surface et son activité a_j dans la phase liquide au contact de la surface :

$$\theta_j = f(a_j)$$

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, donnant lieu à plusieurs lois d'isothermes :

- L'isotherme de Langmuir étant la plus connue, elle suppose qu'il existe à la surface, un nombre fixe de sites dont chacun ne peut adsorber qu'une seule particule ; de plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est supposée constante.
- L'isotherme de Temkin tient compte de la décroissance de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement, ce qui est expérimentalement constaté pour la plupart des systèmes gaz – métal.
- L'isotherme de Bet permet de décrire l'adsorption physique des gaz en plusieurs couches superposées.

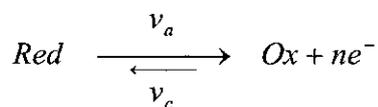
Il existe d'autres modèles décrivant d'autres formes d'isothermes, entre autres l'isotherme de Freundlich et celle de Fowler, cependant l'isotherme de Langmuir demeure celle qui permet de modéliser les phénomènes de corrosion et d'inhibition impliquant souvent l'adsorption d'espèces dissoutes ; par conséquent, elle est la loi la plus communément adoptée eu égard à son domaine d'application.

1.3.2.2. Transfert de charge [4, 5, 9, 14, 15]

a) Cas d'une électrode simple

Une électrode simple est constituée, par exemple, par un métal en présence d'une solution de l'un de ses sels. Si le métal dans la phase solide constitue l'agent réducteur *Red*, la forme ionique de ce métal présente dans son sel, dans la phase liquide, à l'état dissocié représente l'agent oxydant *Ox*.

Si un courant électrique, imposé ou non, circule entre les deux phases de l'électrode (métal et solution) la réaction d'électrode qui fait intervenir un transfert de charge à l'interface électrode / électrolyte c'est à dire un échange d'électrons entre les ions adsorbés et l'électrode, dans ce cas le système simple oxydo – réducteur s'écrit :



Les deux réactions de vitesses v_a et v_c se produisent simultanément. Les densités de courant i_a et i_c relatives respectivement à la réaction anodique et à la réaction cathodique sont déterminées à partir de la loi de Faraday ; en effet, d'après cette dernière, la densité de courant d'électrode i est proportionnelle à la vitesse de réaction v :

$$i = n \cdot F \cdot v$$

En tenant compte de la convention qui stipule que la densité de courant anodique i_a est positive alors que la densité de courant cathodique i_c est négative, par conséquent, les expressions des densités de courant i_a et i_c sont les suivants :

Pour la densité de courant anodique :

$$i_a = n \cdot F \cdot v_a = n \cdot F \cdot k_1 \cdot c_{Red}(0,t) = n \cdot F \cdot k_1^0 \cdot c_{Red}(0,t) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad (I.1)$$

Pour la densité de courant cathodique :

$$i_c = -n \cdot F \cdot v_c = -n \cdot F \cdot k_2 \cdot c_{Ox}(0,t) = -n \cdot F \cdot k_2^0 \cdot c_{Ox}(0,t) \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad (I.2)$$

où :

$$\begin{cases} k_1, k_2 : \text{constantes de vitesse de transfert de charge} \\ k_1^0, k_2^0 : \text{constantes standards intrinsèques de vitesse de transfert de charge} \\ \alpha : \text{Coefficient de transfert de charge} \end{cases}$$

Comme le courant globale est la somme des courants partiels anodique et cathodique :

$$i = i_a + i_c$$

$$i = n \cdot F \cdot \left(k_1^0 \cdot C_{Red}(0,t) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) - k_2^0 \cdot C_{Ox}(0,t) \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \right) \quad (I.3)$$

Au potentiel d'équilibre $E_{\acute{e}q}$ le courant globale est nul, donc il n'existe pas, pour ce potentiel, de gradient de concentration à la surface de l'électrode, par conséquent la concentration des espèces réactives à la surface et au sein de la solution sont égales.

Par ailleurs, le fait que le courant globale soit nul à l'équilibre ne sous entend pas que les réactions partielles le soient également, les densités de courant anodique et cathodique sont donc non nulles et égales en valeurs absolues, elles peuvent être exprimées en termes de densité de courant d'échange i_0 .

$$(i_a)_E = E_{\acute{e}q} = (-i_c)_E = E_{\acute{e}q} = i_0$$

donc i_0 vérifie à la fois les équations (I.1) et (I.2), pour $E = E_{\acute{e}q}$, de ces équations, on tire les valeurs des constantes de vitesse intrinsèques :

$$k_1^0 = \frac{i_0}{n \cdot F \cdot c_{Red}^* \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot E_{\acute{e}q}}{R \cdot T}\right)} \quad (I.4)$$

$$k_2^0 = \frac{i_0}{n \cdot F \cdot c_{Ox}^* \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E_{\acute{e}q}}{R \cdot T}\right)} \quad (I.5)$$

Le courant d'échange, étant proportionnel aux constantes de vitesse intrinsèques, remplace souvent ces dernières dans les équations de cinétique. En remplaçant k_1^0 et k_2^0 par

leurs expressions (I.4) et (I.5) dans (I.3) nous obtenons, après simplification, l'équation courant – surtension appelée "équation de Butler – Volmer" :

$$i = i_0 \cdot \left[\frac{c_{Red}(0,t)}{c_{Red}^*} \cdot \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \frac{c_{Ox}(0,t)}{c_{Ox}^*} \cdot \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_c}\right) \right]$$

avec :

$$\begin{cases} \eta = E - E_{eq} & , \text{ la surtension} \\ \beta_a = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} & , \text{ coefficient de Tafel anodique} \\ \beta_c = \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n \cdot F} & , \text{ coefficient de Tafel cathodique} \end{cases}$$

Or, au voisinage du potentiel d'équilibre, où les réactions d'électrode sont contrôlées par le transfert de charge, les vitesses des réactions à l'interface électrode / électrolyte sont très faibles, ce qui va de soit pour l'intensité du courant qui traverse cette interface ; par conséquent, le flux des réactifs qui arrivent à la surface de l'électrode et des produits qui en partent demeure aussi faible, donc on considère dans ce cas qu'à tous moments les concentrations des espèces impliquées dans la réaction d'électrode sont les mêmes à la surface de l'électrode qu'au sein de la solution, donc :

$$c_{Ox}(0,t) = c_{Ox}^* \quad , \quad c_{Red}(0,t) = c_{Red}^*$$

Nous obtenons ainsi l'équation simplifiée de Butler - Volmer qui s'applique au cas où la vitesse de réaction est entièrement limitée par le transfert de charge.

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_c}\right) \right]$$

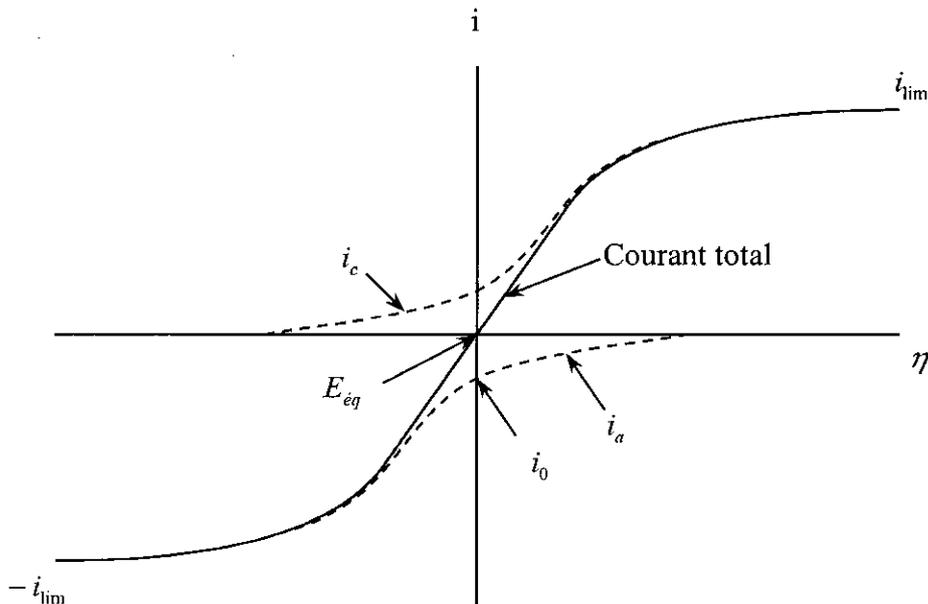
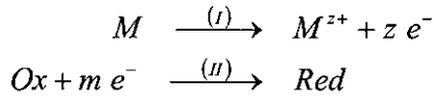


Figure I.9. Courbe courant surtension pour le cas d'une électrode simple.

b) Cas d'une électrode mixte

Dans le cas d'une électrode mixte c'est à dire où deux réactions d'électrode (ou plus) ont lieu simultanément à l'interface, par exemple la réaction de corrosion mettant en jeu une réaction anodique de dissolution du métal et une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution sur le métal représentées respectivement par les réactions (I) et (II) :



où : M , est le métal et Ox , l'oxydant en solution.

Dans ce cas, la densité de courant i qui traverse l'interface électrode / électrolyte est la somme des densités de courants partielles i_I et i_{II} correspondant respectivement aux réactions (I) et (II).

$$i = i_I + i_{II} = i_{a,I} + i_{c,I} + i_{a,II} + i_{c,II} \quad (I.6)$$

où :

$$\begin{cases} i_{a,I} : \text{courant partiel anodique relatif à la réaction (I)} \\ i_{c,I} : \text{courant partiel cathodique relatif à la réaction (I)} \\ i_{a,II} : \text{courant partiel anodique relatif à la réaction (II)} \\ i_{c,II} : \text{courant partiel cathodique relatif à la réaction (II)} \end{cases}$$

En remplaçant chaque composante de ces densités de courants partiels nous obtenons :

$$i = i_{0,I} \cdot \left[\exp\left(\frac{\eta_I}{\beta_{a,I}}\right) - \exp\left(\frac{-\eta_I}{\beta_{c,I}}\right) \right] + i_{0,II} \cdot \left[\exp\left(\frac{\eta_{II}}{\beta_{a,II}}\right) - \exp\left(\frac{-\eta_{II}}{\beta_{c,II}}\right) \right]$$

où :

$$\begin{cases} \beta_{a,I} = \frac{R \cdot T}{\alpha_I \cdot n \cdot F} : \text{est le coefficient de Tafel anodique de la réaction (I)} \\ \beta_{c,I} = \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha_I) \cdot n \cdot F} : \text{est le coefficient de Tafel cathodique de la réaction (I)} \\ \beta_{a,II} = \frac{R \cdot T}{\alpha_{II} \cdot n \cdot F} : \text{est le coefficient de Tafel anodique de la réaction (II)} \\ \beta_{c,II} = \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha_{II}) \cdot n \cdot F} : \text{est le coefficient de Tafel cathodique de la réaction (II)} \end{cases}$$

Le potentiel à courant globale nul $E_{i=0}$ dans le cas d'une électrode mixte est appelé courant de corrosion E_{corr} , et se situe entre les potentiels réversibles (potentiels d'équilibre) des réactions (I) et (II).

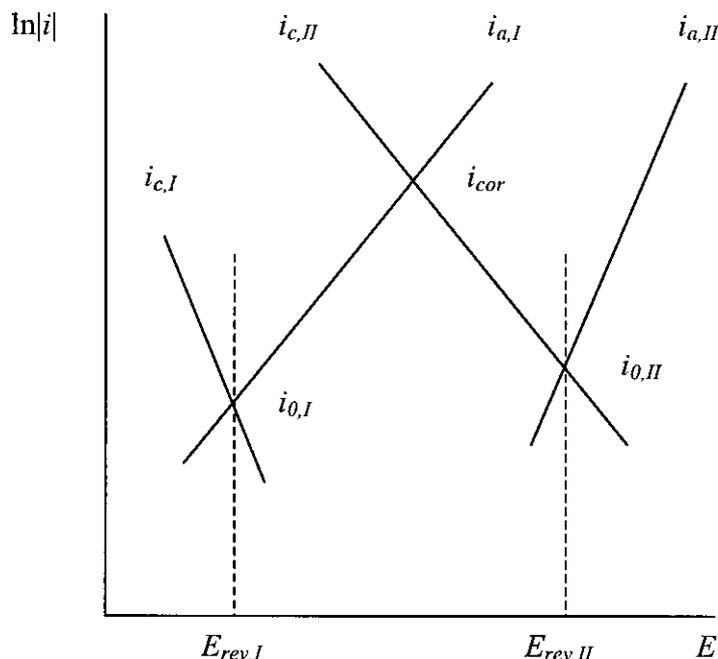


Figure I.10. Diagramme d'Evans représentant la corrosion d'un métal en solution.

Près du potentiel de corrosion les contributions des courants partiels $i_{c,I}$ et $i_{a,II}$ sont négligeables, les réactions dominantes étant l'oxydation du métal M et la réduction de l'espèce en solution Ox . Dans ce cas, l'équation (I.6) se réduit à :

$$i = i_{a,I} + i_{c,II} = i_{0,I} \cdot \exp\left(\frac{\eta_I}{\beta_{a,I}}\right) - i_{0,II} \cdot \exp\left(\frac{-\eta_{II}}{\beta_{c,II}}\right)$$

avec :

$$\begin{cases} \eta_I = E - E_{0,I} & , \text{ surtension d'activation relative à la réaction (I)} \\ \eta_{II} = E - E_{0,II} & , \text{ surtension d'activation relative à la réaction (II)} \end{cases}$$

Au potentiel de corrosion $E = E_{corr}$, le courant global qui traverse l'interface électrode électrolyte est nul, donc les densités de courant partiels anodique et cathodique sont égales en valeurs absolues et dans le cas d'électrode mixte sont exprimées en terme de densité de courant de corrosion i_{corr} .

$$i = 0 \Rightarrow (i_{a,I})_{E = E_{corr}} = (-i_{c,II})_{E = E_{corr}} = i_{corr}$$

Donc, en posant $E - E_{corr} = \zeta$, la polarisation nous obtenons l'équation de Butler – Volmer simplifiée pour une électrode mixte :

$$i = i_{corr} \cdot \left[\exp\left(\frac{\zeta}{\beta_{a,l}}\right) - \exp\left(\frac{-\zeta}{\beta_{c,l}}\right) \right] \quad (I.7)$$

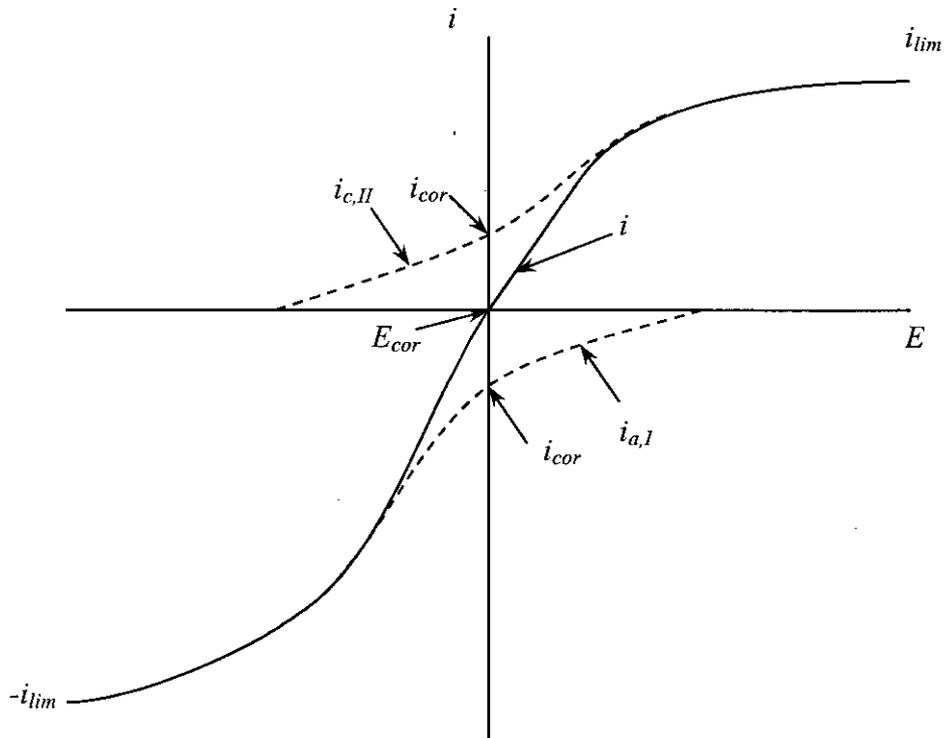


Figure I.11. Courbe courant surtension pour le cas d'une électrode mixte.

CHAPITRE 2

CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1. Les échantillons

Les matériaux étudiés sont l'échantillon **A** qui a été prélevé d'une anode sacrificielle en zinc commercial importée de chine et l'échantillon **B** qui provient d'un lingot de zinc de première fusion élaboré à METANOF de Ghazaouet après l'électrolyse.

2.1.1. Préparation des échantillons pour l'examen micrographique

Les deux échantillons à étudier ont été découpés, sur une tronçonneuse de laboratoire de type *Leco - M12*, suivant deux plans perpendiculaires afin de déceler d'éventuelles orientations préférentielles des grains, puis enrobés dans une résine (*araldite*) pour faciliter leur manipulation lors du polissage manuel.

Après l'enrobage, les échantillons ont subi un polissage mécanique comprenant trois stades :

- *Un polissage grossier* à l'aide des disques de papiers abrasifs en carbure de silicium (*SiC*). Ce polissage se fait selon une granulométrie décroissante des grains de *SiC* qui varie de $142\mu m$ correspondant au grade *120P* à $12,5\mu m$ correspondant au grade *1200P* selon la norme européenne F.E.P.A.
- *Un polissage fin* avec des abrasifs libres qui sont des pâtes en composés de diamant ayant une granulométrie de $6\mu m$ puis de $1\mu m$, en suspension sur un tissu de polissage imbibé d'un diluant.
- *Un polissage de finition très fin* avec une poudre d'alumine (Al_2O_3), ayant une granulométrie de $0,05\mu m$, en suspension sur un tissu en soie imbibé d'eau distillée.

Après le polissage, les deux échantillons de zinc ont subi une attaque chimique à l'aide d'un électrolyte de composition : $200\text{ g } CrO_3$, $15\text{ g } Na_2SO_4$ et $1000\text{ ml } H_2O$ suivi d'un rinçage dans un second électrolyte de composition : $200\text{ g } CrO_3$ et $1000\text{ ml } H_2O$.

2.1.2. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques

Les échantillons destinés aux différents essais électrochimiques ont été découpés sous forme de disques de section droite circulaire (de diamètre 1 cm) afin d'éviter l'effet de pointe aux angles. Des fils conducteurs en cuivre ont été, par la suite, soudés à l'une des deux bases circulaires de chaque disque et isolés latéralement par une gaine en caoutchouc. Des moules cylindriques en plastique de 25 mm de diamètre intérieur ayant un fond amovible ont été,

utilisés pour l'enrobage à froid des électrodes dans une résine d'*araldite*. Cet enrobage a été réalisé de façon à laisser la section droite libre du disque à découvert pour servir comme surface de travail ; cette surface devant être en contact direct avec l'électrolyte, figure II.1.

Avant chaque essai, la surface de travail a été polie mécaniquement, sous circulation d'eau, au papier abrasif en carbure de silicium de grades 180 à 1200, dégraissée à l'acétone pour l'élimination des huiles minérales et organiques, lavée à grande eau et enfin à l'eau distillée.

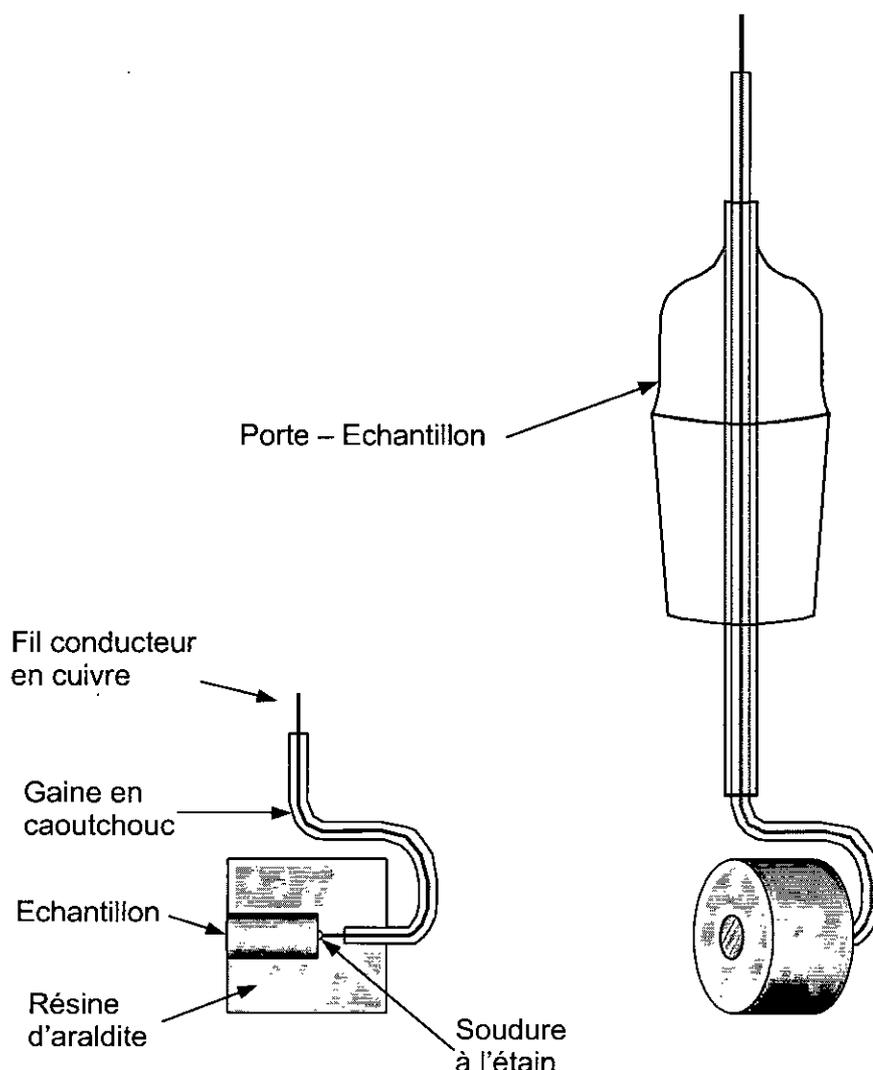


Figure II.1. Schéma de l'électrode de travail. (a) Coupe transversale de l'échantillon. (b) Illustration de l'électrode dans le porte-échantillon.

2.2. Montage électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé dans l'ensemble des essais électrochimiques est illustré dans la figure II.2, il comprend :

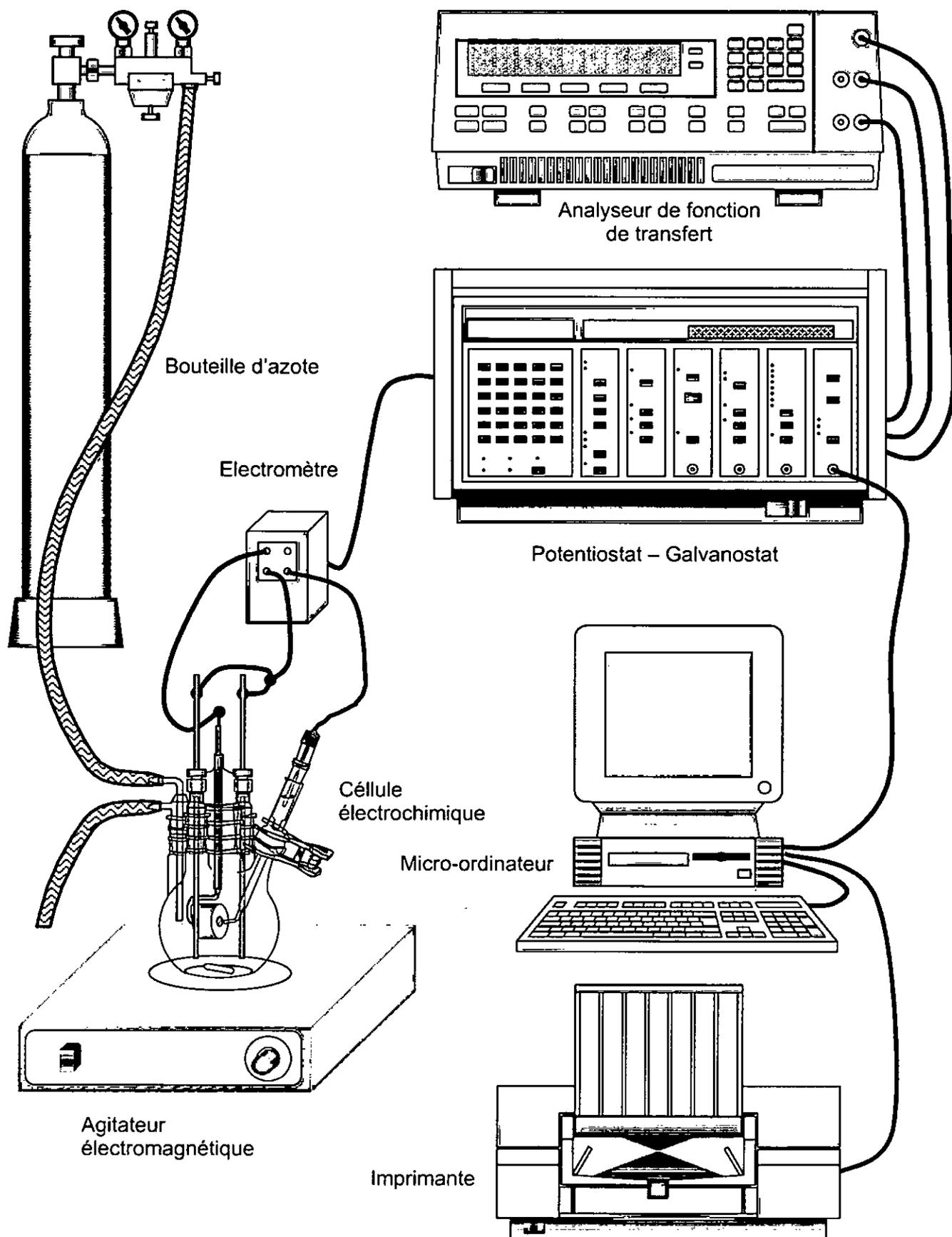


Figure II.2. Schéma du montage électrochimique utilisé.

- Un potentiostat / galvanostat de type *EG & G PARC* (Edgerton Germeshausen & Grier Princeton Applied Research Corporation), Modèle 273A ;
- Un électromètre modèle 273A ;
- Un analyseur de fonction de transfert *SOLARTRON*, modèle *S.I.1255* de *SHLUMBERGER* (pour les mesures d'impédance électrochimique) ;
- Une cellule électrochimique en verre posée sur un agitateur électromagnétique ;
- Une bouteille d'azote ;
- 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, *ZPLOT* et *ZVIEW* de *SOLARTRON* pour la spectroscopie d'impédance électrochimique) et une imprimante couleurs.

2.2.1. 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 le barbotage d'un gaz (figure II.3.).

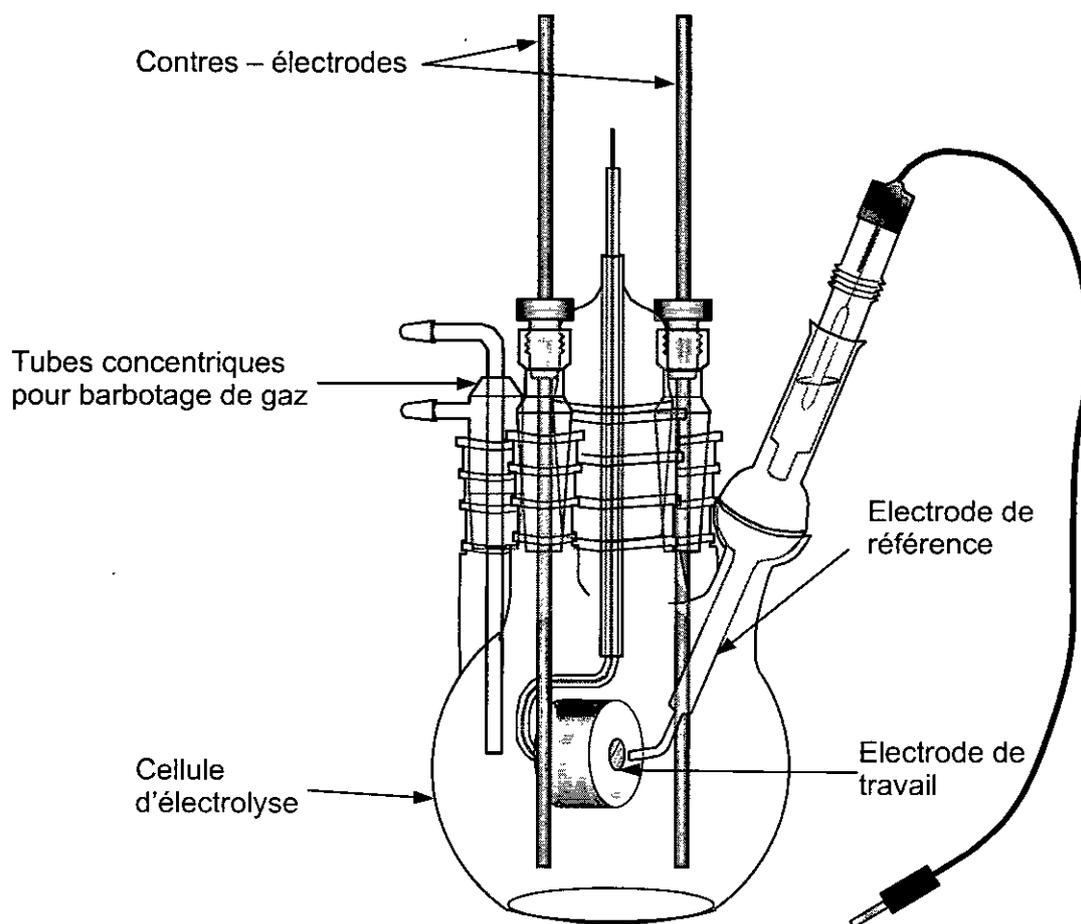


Figure II.3. Illustration schématique de la cellule électrochimique utilisée.

2.2.2. Les électrodes

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

- L'électrode de travail, représentée par la section droite libre de l'échantillon enrobé dans la résine (figure II.1.).
- 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, sa constitution et sa composition sont constantes, donc son potentiel est fixe, il est de $0,2412V$ à $25^\circ C$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.).

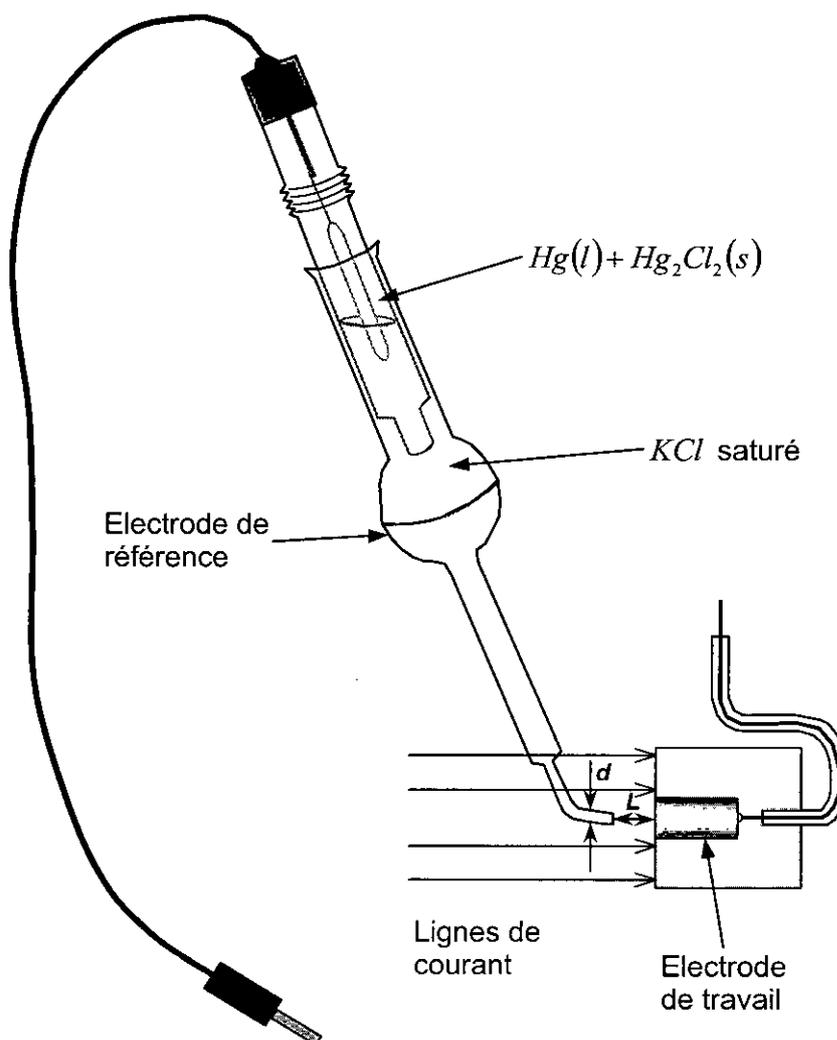


Figure II.4. Positionnement de l'électrode de référence par rapport à la surface de l'échantillon.

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 (03) fois le diamètre du capillaire (figure II.4) 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 (figure II.5).

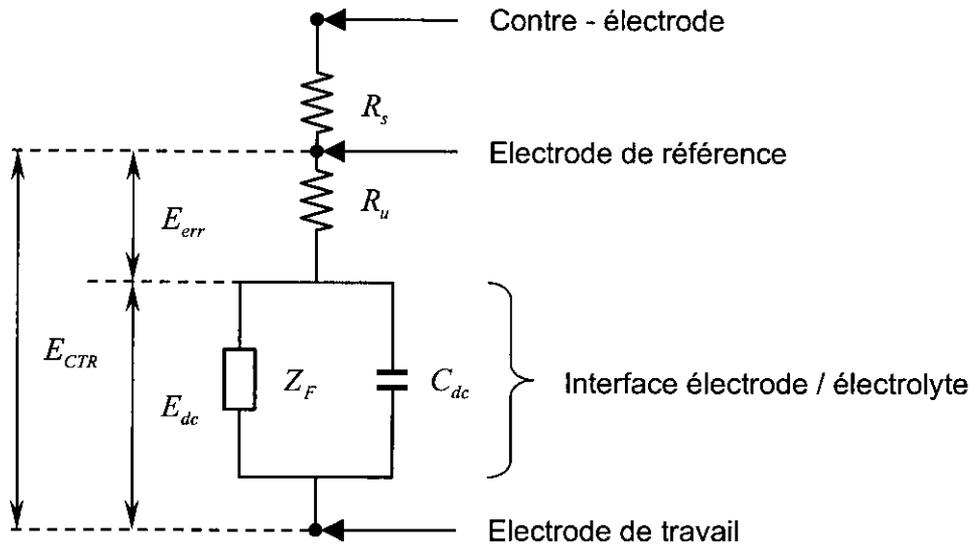


Figure II.5. Chute ohmique indiquée dans le circuit électrique équivalent à la cellule électrochimique.

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

C'est une 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 273A) 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 grande (par exemple dans l'eau pure ou dans les solvants organiques).

Les méthodes utilisées pour remédier 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.

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 $R_u \cdot i$ 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_u et la corrige en conséquence.

2.2.3. La solution électrolytique

La solution électrolytique utilisée dans les différents essais électrochimiques est l'eau de purge prélevée du bac de stockage d'huile MRK6 du champ pétrolier MEREKSEN de la région de STAHL à 120 km au Nord – Est d'IN AMENAS.

2.3. Méthodes électrochimiques

2.3.1. Méthode de polarisation potentiodynamique [4, 5, 14, 16, 17]

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 électrolytique.

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 :

$$E(t) = E_i + v \cdot t$$

où :

$$\begin{cases} E_i : \text{potentiel initial (V)} \\ v : \text{vitesse de balayage du potentiel (V} \cdot \text{s}^{-1}) \end{cases}$$

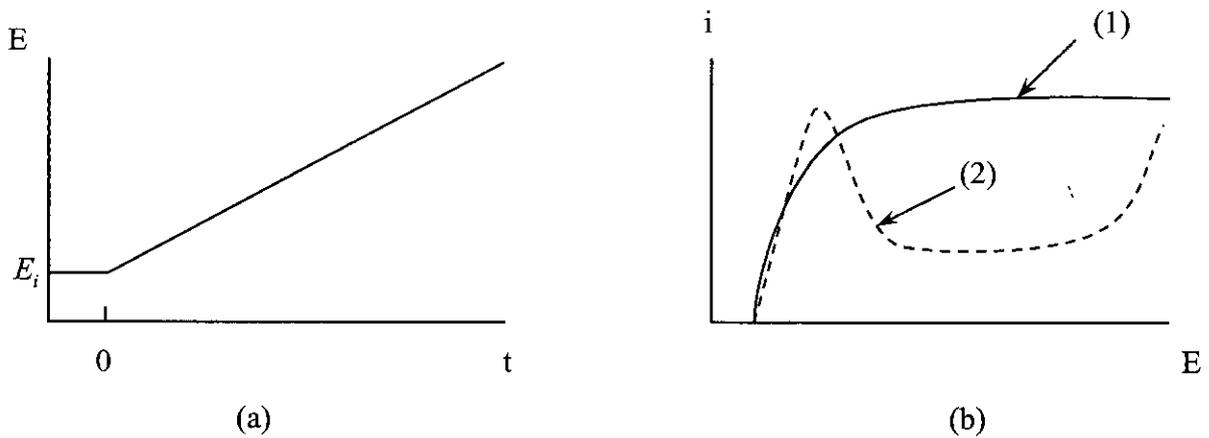


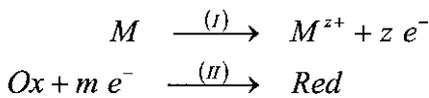
Figure II.6. Représentation schématique d'une courbe de polarisation potentiodynamique. (a) potentiel appliqué. (b) Courbe intensité – potentiel correspondante.

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 de façon à 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).

Afin d'exploiter cette courbe du point de vue quantitatif, nous devons utiliser deux méthodes, en l'occurrence : la méthode de Tafel et celle de la résistance de polarisation.

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

$$i = i_{corr} \cdot \left[\exp\left(\frac{\zeta}{\beta_{a,I}}\right) - \exp\left(\frac{-\zeta}{\beta_{c,II}}\right) \right] \quad (II.1)$$

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 côté 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 $\exp\left(\frac{-\zeta}{\beta_{c,II}}\right)$ correspondant aux réactions cathodiques est négligeable, dans l'équation (II.1), devant le second correspondant aux réactions anodiques. Dans le cas présent l'équation (II.1) devient :

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

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

$$\ln i_a = \ln i_{corr} + \frac{\zeta}{\beta_{a,I}}$$

en réarrangeant cette expression nous obtenons :

$$\zeta = -\beta_{a,I} \cdot 2,303 \cdot \log i_{corr} + \beta_{a,I} \cdot 2,303 \cdot \log i_a \quad (II.3)$$

Si on pose :

$$\begin{cases} a_a = -2,303 \cdot \beta_{a,I} \cdot \log i_{corr} \\ b_a = 2,303 \cdot \beta_{a,I} \end{cases}$$

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

$$\zeta = a_a + b_a \cdot \log i_a$$

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

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

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

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

avec :

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

où a_c et b_c sont les constantes de Tafel cathodiques.

La représentation 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.

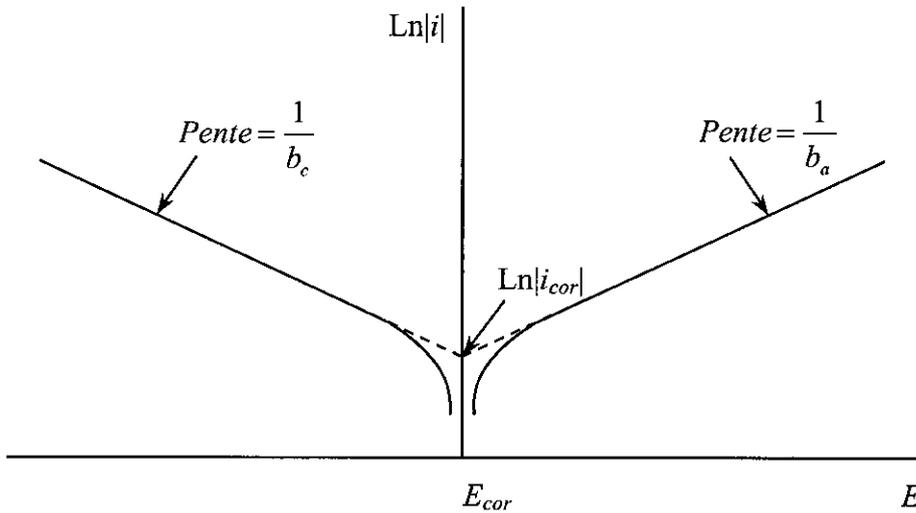


Figure II.7. Représentation de Tafel correspondante à la courbe intensité – potentiel.

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} 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 :

$$i = i_{corr} \cdot \left[\exp\left(\frac{\zeta}{\beta_{a,I}}\right) - \exp\left(\frac{-\zeta}{\beta_{c,II}}\right) \right]$$

au voisinage immédiat de E_{corr} :

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

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.

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

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

$$i(\zeta)\zeta \approx 0 = i_{corr} \cdot \left(1 + \frac{\zeta}{\beta_{a,I}} - \left(1 - \frac{\zeta}{\beta_{c,II}} \right) \right)$$

après réarrangement nous obtenons :

$$\zeta = \frac{i(\zeta)\zeta \approx 0}{i_{corr}} \cdot \left(\frac{\beta_{a,I} \cdot \beta_{c,II}}{\beta_{a,I} + \beta_{c,II}} \right)$$

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

$$R_p = \left. \frac{dE}{dI} \right]_{E \approx E_{corr}} = \left. \frac{d\zeta}{di} \right]_{\zeta \approx 0} = \frac{1}{i_{corr}} \cdot \frac{\beta_{a,I} \cdot \beta_{c,II}}{\beta_{a,I} + \beta_{c,II}}$$

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 ($< 10 \text{ mV}$) :

$$i_{corr} = \frac{\beta_{a,I} \cdot \beta_{c,II}}{\beta_{a,I} + \beta_{c,II}} \cdot \frac{1}{R_p}$$

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.).

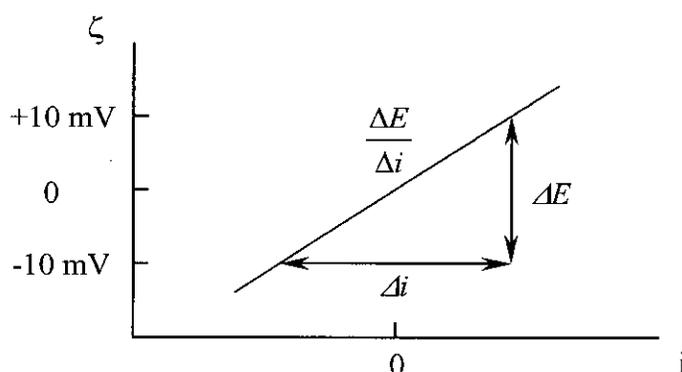


Figure II.8. Représentation schématique de la courbe de résistance de polarisation.

Pour des polarisations, dans des domaines très étendus de tension (plusieurs centaines de millivolts), les courbes anodique et cathodique s'écartent alors de leur linéarité, aux fortes surtensions en s'incurvant progressivement (courbe 1 de la figure II.6) cela sous entends que le système devient sous contrôle du transfert de masse. En effet les vitesses des réactions

augmentent avec l'accroissement de la surtension, les réactifs réagissent aussitôt qu'ils arrivent à la surface de l'électrode ; leur vitesse de réaction dépend alors de la vitesse avec laquelle ils sont transportés du sein de la solution vers l'interface électrode / électrolyte.

Une autre forme de courbes pourrait être observée à la limite du domaine de Tafel, dans le cas où la surface se couvre d'un film passif. L'évolution du courant marque un pic puis diminue avec l'accroissement du potentiel et fini par se stabiliser dans un palier de passivation (courbe 2 de la figure II.6) ; dans ce cas la vitesse de réaction est contrôlée par les propriétés du film passif.

2.3.2. Méthode de polarisation potentiodynamique cyclique [4, 5]

Le principe de la polarisation potentiodynamique cyclique est analogue à celui de la polarisation potentiodynamique simple, seulement le balayage du potentiel se fait alors dans les deux sens et la courbe retour est obtenue en inversant le sens du balayage à un instant $t = \lambda$ pour un potentiel d'inversion E_λ . (figure II.9.). La variation du potentiel appliqué en fonction du temps est :

$$E = E_i - v \cdot t \quad \text{pour } 0 < t < \lambda$$

$$\text{et } E = E_i - 2 \cdot v \cdot \lambda + v \cdot t \quad \text{pour } t > \lambda$$

v étant la vitesse de balayage du potentiel.

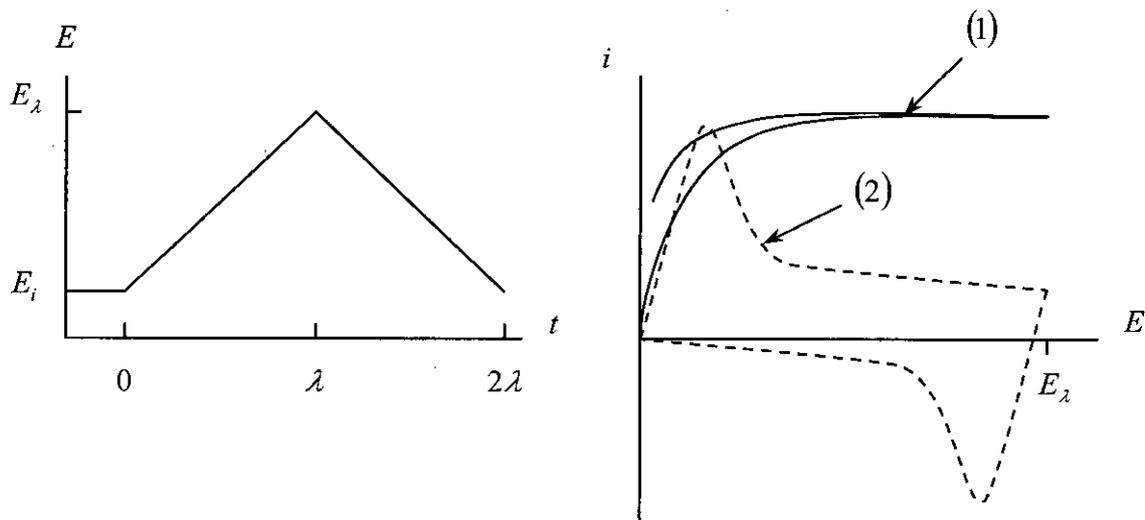


Figure II.9. Représentation schématique d'une courbe de polarisation potentiodynamique cyclique. (a) potentiel appliqué. (b) Courbe intensité - potentiel correspondante.

En appliquant des balayages de potentiel aller - retour répétitifs, on réalise ainsi la polarisation potentiodynamique cyclique à balayages multiples, celle-ci permet d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires.

2.3.3. Méthode de polarisation potentiostatique [4, 5, 18]

La méthode de polarisation potentiostatique consiste à appliquer, à l'électrode de travail, un échelon de potentiel et enregistrer les variations du courant en fonction du temps. La différence de potentiel est maintenue constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à l'aide d'un potentiostat qui contrôle, par un système de régulation, la tension entre l'électrode de travail et la contre - électrode.

L'allure des courbes de polarisation qui décrivent la variation transitoire du courant en fonction du temps peuvent prendre différentes formes, selon que le potentiel imposé se trouve dans le domaine cathodique, anodique, ou s'il correspond à un processus électrochimique contrôlé par le transfert de charge ou par le transfert de masse. Les phénomènes de surface tels que l'adsorption ou la germination et la croissance d'un film à la surface de l'électrode, agissent aussi sur la forme des courbes de polarisation (figure II.10).

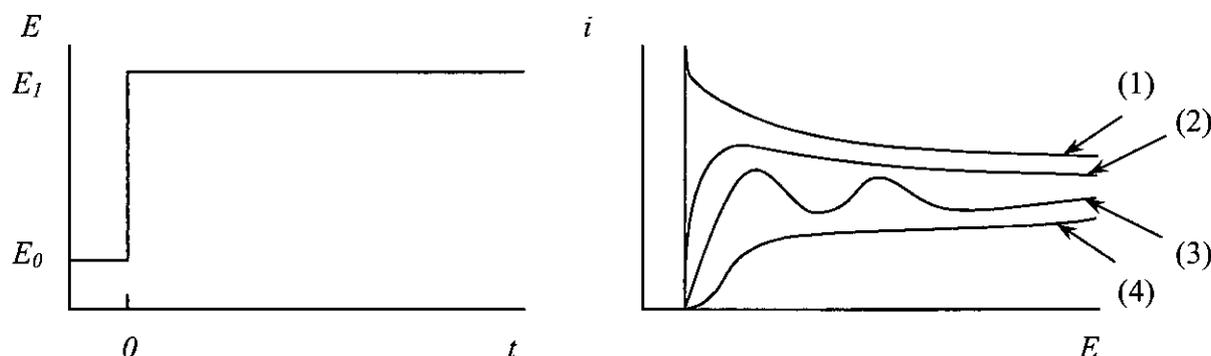


Figure II.10. Représentation schématique d'une courbe de polarisation potentiostatique. (a) potentiel appliqué. (b) Courbe intensité - potentiel correspondante.

2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique [19, 20, 21]

Les différentes méthodes d'étude des réactions électrochimiques ont pour but principal la détermination ou l'estimation, du point de vue quantitatif, des grandeurs caractéristiques de ces réactions telles que le courant de corrosion, la vitesse de corrosion ; mais aussi l'analyse de mécanismes réactionnels mis en jeu.

Cependant, ces derniers sont souvent complexes impliquant la mise en jeu de divers processus et généralement chacun des processus se déroule, en plusieurs étapes élémentaires. Dans ce cas, la plupart des méthodes électrochimiques, notamment celles basées sur les techniques en régime stationnaire, ne peuvent atteindre que les grandeurs relatives aux étapes les plus lentes et ne traduisent donc qu'un bilan global de réaction.

Afin de pouvoir identifier puis analyser séparément les contributions de tous les phénomènes impliqués dans la réaction globale, nous devons recourir aux techniques de mesure en régime transitoire. Ces techniques sont basées sur le concept de relaxation, c'est à dire le retour progressif à l'équilibre après cessation de la perturbation créée par une source externe au système. Comme les divers processus impliqués évoluent à des vitesses différentes,

il nous est possible, en analysant la réponse du système, de dissocier les phénomènes mis en jeu.

Le choix du signal perturbateur se fait selon la complexité du mécanisme électrochimique à étudier, ainsi pour pouvoir démêler les couplages entre les processus du mécanisme réactionnel une analyse fréquentielle sur une large gamme de fréquences est la plus efficace ; et dans la diversité des techniques employées, la spectroscopie d'impédance électrochimique est la plus utilisée en corrosion.

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à imposer à une électrode une modulation sinusoïdale de faible amplitude ΔE , en faisant varier la fréquence, et de mesurer la réponse à ce signal. Cette modulation harmonique peut être soit superposée à une polarisation potentiostatique soit appliquée à l'électrode en circuit ouvert sans polarisation extérieure.

Les mesures d'impédance électrochimiques peuvent être réalisées en tout point de la courbe courant – tension selon le type de réaction qu'on désire étudier ; c'est à dire dans les branches cathodique et anodique ou bien au potentiel de corrosion. La variable contrôlée (signal d'entrée) est la perturbation sinusoïdale :

$$\Delta E = |\Delta E| \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

où :

$$\begin{cases} |\Delta E| : \text{est l'amplitude du signal (V)} \\ \omega = 2\pi f : \text{désigne la pulsation (rd} \cdot \text{s}^{-1}), f \text{ étant la fréquence du système (s}^{-1}) \\ t : \text{le temps (s)} \end{cases}$$

La variable mesurée est le courant sinusoïdal ΔI , en fonction de la fréquence, superposé au courant stationnaire.

$$\Delta I = |\Delta I| \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi)$$

où :

$$\begin{cases} |\Delta I| : \text{est l'amplitude du courant alternatif sinusoïdal (A)} \\ \phi : \text{le déphasage par rapport au signal d'entrée} \end{cases}$$

Un analyseur de fonction de transfert nous donne la valeur de l'impédance du système pour chaque fréquence.

L'amplitude du signal d'entrée doit être assez faible (de l'ordre de quelques mV) afin que l'interface électrochimique puisse avoir un comportement linéaire, ce qui est nécessaire pour pouvoir interpréter facilement les résultats des mesures.

Dans le cas où le système est linéaire le rapport entre les deux entités précédentes représente l'impédance du système :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Dans ce cas l'interface électrode / solution peut être assimilée à un circuit électrique linéaire ; par conséquent, dans l'analyse des résultats nous pourrons faire appel aux analogies existantes entre la cellule électrochimique et les circuits électriques linéaires comportant des résistances, des capacités et des inductances. Il est donc utile de rappeler les expressions des impédances dues à chacune de ces éléments lorsqu'ils sont soumis séparément à une tension sinusoïdale de forme :

$$\Delta E = |\Delta E| \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

- Pour une résistance pure, la loi d'Ohm demeure applicable et le courant qui la traverse ne subit aucun déphasage :

$$\Delta I = |\Delta I| \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

dans ce cas l'impédance a pour expression : $Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = R$

- Pour une capacité, la charge $q = C \cdot \Delta E$:

$$\Delta I = \frac{dq}{dt} = C \cdot \frac{d(\Delta E)}{dt} = C \cdot \omega \cdot |\Delta E| \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

$$\Delta I = C \cdot \omega \cdot |\Delta E| \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right)$$

dans ce cas le courant est déphasé de $-\frac{\pi}{2}$ et l'impédance a pour expression :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{C \cdot \omega} \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{1}{C \cdot \omega}$$

$$Z = \frac{1}{C \cdot \omega} = X_c : \text{réactance capacitive}$$

- Pour une inductance L, qui induit une f.e.m. d'auto-induction : $\Delta E' = -L \cdot \frac{d(\Delta I)}{dt}$

Or cette f.e.m. est opposée à ΔE dans le circuit, donc : $\Delta E = -\Delta E' = L \cdot \frac{d(\Delta I)}{dt}$

$$\Delta I = \frac{1}{L} \int \Delta E \cdot dt = \frac{1}{\omega \cdot L} \cdot |\Delta E| \cdot [-\cos(\omega \cdot t)]$$

$$\Delta I = \frac{1}{\omega \cdot L} \cdot |\Delta E| \cdot \sin\left(\omega \cdot t - \frac{\pi}{2}\right)$$

dans ce cas le courant est déphasé de $\frac{\pi}{2}$ et l'impédance a pour expression :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = L \cdot \omega \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right)} = L \cdot \omega$$

$$Z = L \cdot \omega = X_l : \text{réactance inductive}$$

Pour les circuits plus complexes comportant des éléments en série et / ou en parallèles, l'expression de l'impédance globale, en fonction des impédances relatives à chacun des éléments du circuit, s'exprime selon le cas par :

- Cas où les éléments du circuit sont en série : $Z = \sum_k Z_k$
- Cas où les éléments du circuit sont en parallèle : $\frac{1}{Z} = \sum_k \frac{1}{Z_k}$

Afin de pouvoir traiter les cas pareils, il serait plus commode de représenter les grandeurs sinusoïdales par des vecteurs et plus précisément à l'aide d'une notation dite symbolique permettant l'application des calculs algébriques sur ces vecteurs. A travers cette notation, nous introduisons un nombre imaginaire j tel que : $j^2 = -1$

j est appelé, dans ce contexte, facteur rotateur car, si on multiplie par ce nombre imaginaire un vecteur de coordonnées a, b on le fait tourner de $\frac{\pi}{2}$:

Soit, par exemple le vecteur \vec{V} de coordonnées a, b qui s'écrit dans la notation symbolique : $\vec{V} = a + j \cdot b$. En le multipliant par j nous aurons :

$$j \cdot \vec{V} = j \cdot a + j^2 \cdot b = -b + j \cdot a$$

$$\text{donc : } j \cdot \vec{V}(a, b) = \vec{V}'(b, -a)$$

Cette notation est donc parfaitement applicable aux grandeurs sinusoïdales dont celles représentant les composants élémentaires des circuits sont déphasées de $\pm \frac{\pi}{2}$ les unes par rapport aux autres. L'expression de ces grandeurs sera alors :

- En coordonnées cartésiennes : $A = \text{Re}(A) + j \cdot \text{Im}(A)$
où : $\text{Re}(A)$ et $\text{Im}(A)$ sont les parties réelle et imaginaire du nombre complexe A .

- En coordonnées polaires : $A = |A| \cdot (\cos \phi + j \cdot \sin \phi)$
où : $|A|$ et ϕ sont le module et l'argument du nombre complexe A . Dans le plan complexe ils représentent respectivement la longueur du vecteur et l'angle qu'il fait avec l'axe des réels.

Dans ce cas, les impédances R, X_C et X_L vont s'écrire comme suit :

$$R = R + j \cdot 0$$

$$X_C = 0 - j \cdot \left(\frac{1}{C \cdot \omega} \right)$$

$$X_L = 0 + j \cdot (L \cdot \omega)$$

En pratique, les mesures d'impédance donnent lieu à deux types de diagrammes essentiellement : les diagrammes de Nyquist et de Bode. Le premier donne le tracé de

l'impédance au moyen de ses composantes cartésiennes dans le plan complexe où la partie imaginaire négative est portée au dessus de l'axe des réels. Dans le second ce sont les composantes polaires qui sont utilisées ; ces dernières sont rapportées en fonction de la fréquence du signal.

Si par exemple, nous considérerons le circuit équivalent d'une cellule électrochimique qui se présente sous la forme illustrée sur la figure II.11.a, alors il est facile de retrouver, par des calculs simples, l'allure des diagrammes de Bode et de Nyquist relatifs à ce circuit qui sont donnés sur les figures II.11.b et II.11.c.

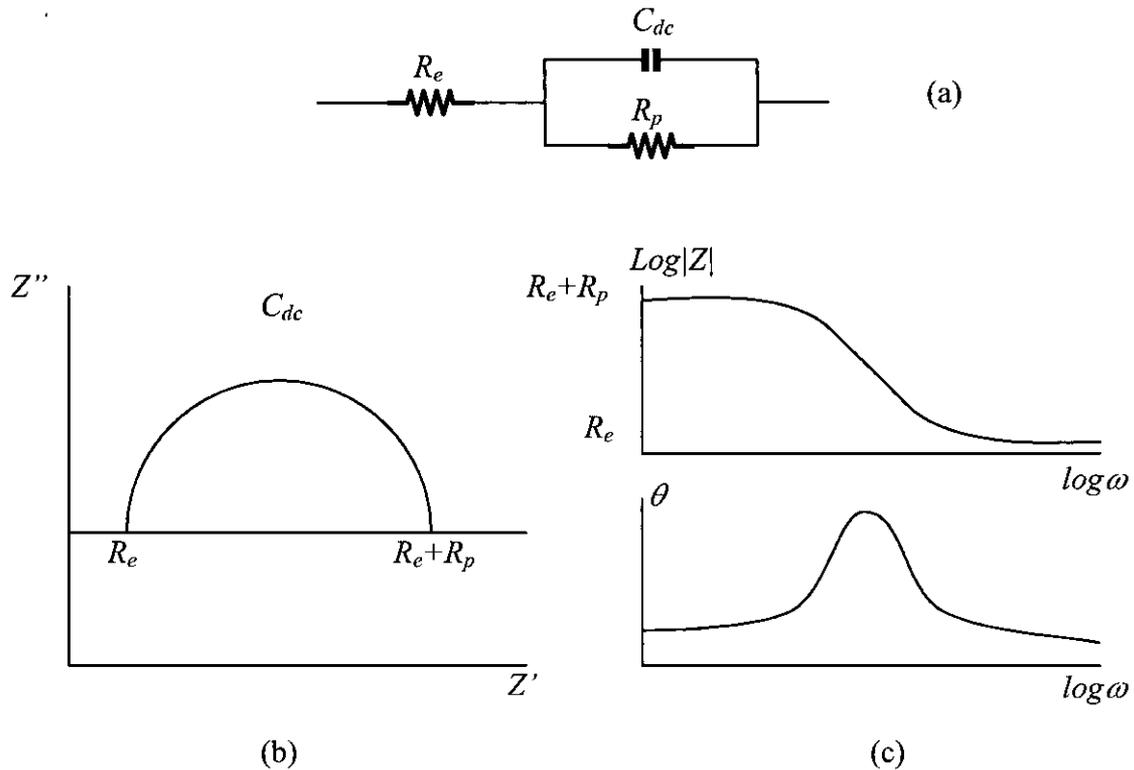


Figure II.11. Circuit équivalent et diagrammes d'impédance d'une cellule électrochimique. (a) Circuit équivalent. (b) Diagramme de Nyquist. (c) Diagramme de Bode.

D'une façon générale, les cellules électrochimiques se présentent, en régime transitoire et dans le cas des petites perturbations, tel le circuit équivalent illustré dans la figure II.12. où il y a séparation, à l'interface électrode / électrolyte entre le courant de charge I_c et le courant faradique I_f .

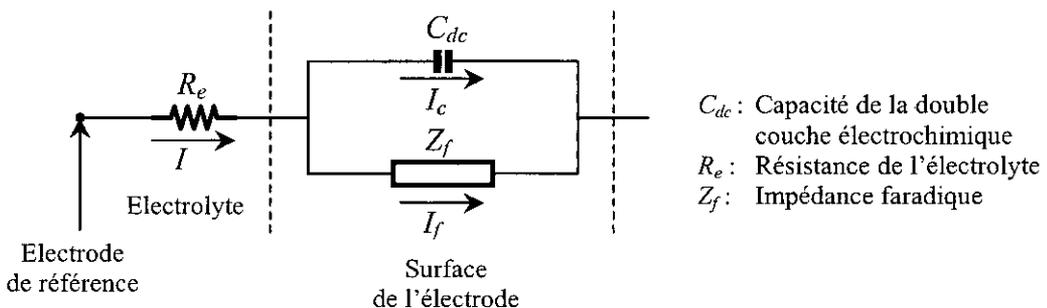


Figure II.12. Circuit équivalent schématique d'une cellule électrochimique.

I_f est fonction du potentiel, de la concentration en espèces réactives à l'interface électrode / électrolyte et du taux de recouvrement de la surface par les intermédiaires adsorbés :

$$I_f = f(E, \theta_i, c_j)$$

Donc l'expression théorique de l'impédance faradique Z_f s'écrit :

$$\frac{1}{Z_f} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\theta_i, c_j} + \sum_i \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right)_{E, c_j} \cdot \frac{\Delta \theta_i}{\Delta E} + \sum_j \left(\frac{\partial I}{\partial c_j} \right)_{E, \theta_i} \cdot \frac{\Delta c_j}{\Delta E}$$

2.4. Méthodes de caractérisation des produits de réactions

2.4.1. Microscopie électronique à balayage [1, 22, 23, 24, 25]

Le principe général du microscope électronique à balayage (M.E.B.) consiste à focaliser, à l'aide d'une sonde électronique, un faisceau très fin d'électrons (appelés électrons primaires) sur une aire réduite de la surface de l'échantillon, ainsi l'aire totale qu'on désire explorer est balayée point par point par le faisceau électronique.

L'interaction électrons – matière donne lieu à divers rayonnements spécifiques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, électrons Auger et rayons X) qui transportent des informations sur l'objet dont ils sont issus. Chacun de ces rayonnements peut être capté et transformé en signal électrique par le détecteur approprié. Le signal électrique d'un détecteur sélectionné, après amplification, sert à moduler le faisceau d'un tube à écran dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet, l'image est obtenue après balayage complet de l'écran. Ce mode de formation de l'image (pixel par pixel) est très favorable à l'enregistrement, la numérisation et le traitement de l'information.

Le schéma de principe de l'appareil est illustré sur la figure II.13.

Les électrons émis par la sonde sont produits et accélérés par un canon électronique, généralement à filament de tungstène (mais sont utilisés aussi le canon à émission thermoionique à l'hexaborure de lanthane, LaB_6 et le canon à émission de champ) porté à une tension de quelques dizaines de kilovolts par différence de potentiel avec celle de l'anode à la masse. Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est lié au type de canon utilisé, avec un filament de tungstène il peut être du type secondaire classique à 10^{-5} torr.

Le faisceau électronique ainsi produit est condensé par un système de condensateurs électromagnétique, formés généralement par deux lentilles, puis il est projeté par l'intermédiaire d'une lentille objectif sur l'échantillon. Le faisceau est déplacé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système de déflexion – balayage formé par deux paires de bobines électromagnétiques.

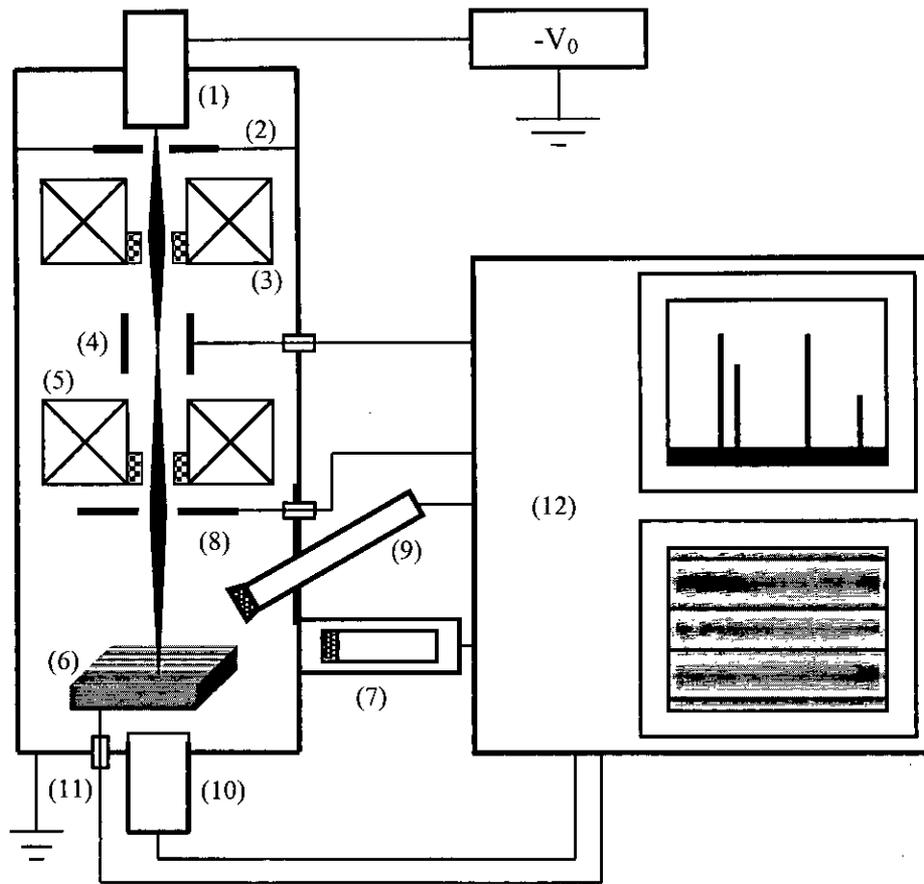


Figure II.13. Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

(1) Canon à électrons à la tension $(-V_0)$. (2) Anode à la masse. (3) Condenseur. (4) Système de déflection – balayage. (5) Objectif. (6) Préparation sur porte – objet goniométrique. (7) Détecteur d'électrons à scintillateur. (8) Détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur. (9) Spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie Si(Li). (10) Détecteur d'électrons transmis. (11) Mesure du courant absorbé. (12) Electronique de commande, d'exploitation et de visualisation des images et spectres.

L'échantillon doit être massif, avec des dimensions de l'ordre du centimètre. En outre il doit avoir une bonne conductibilité superficielle pour permettre l'écoulement des charges, faute de quoi il devra être recouvert d'un dépôt conducteur en or, en graphite ou autres

Pour les microscopes à balayage courants, la formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base.

Les électrons secondaires sont chassés, par ceux du faisceau incident, des couches superficielles de quelques dizaines d'Angströms d'épaisseur (figure II.14.). Ce sont des électrons faiblement énergétiques ($E_s < 200 \text{ eV}$) et qui subissent, par la suite, des pertes d'énergie aléatoires lors de leur trajet vers la surface, celle-ci étant contaminée. Ils sont donc déviés par le champ produit par le collecteur porté à une tension $V_c = +200 \text{ V}$ et attirés par ce dernier, puis ils sont accélérés par un champ élevé résultant de la tension $V_a = 10 \text{ kV}$ imposé au détecteur scintillateur (figure II.15.) pour y produire un signal électrique.

Les électrons secondaires nous donnent peu d'informations sur le numéro atomique et donc sur la composition chimique de l'aire explorée, par ailleurs ils nous donnent une parfaite vision topographique du fait que ces électrons proviennent des régions peu profondes et leur diffusion ne se fait donc pas sur une distance importante. La résolution dans ce cas là est équivalente à la largeur de la sonde.

La formation du contraste dans l'image dépend de l'intensité d'émission de ces électrons donc de la topographie de la surface explorée (contrastes d'inclinaison, d'ombrage, d'arête ou de pointe).

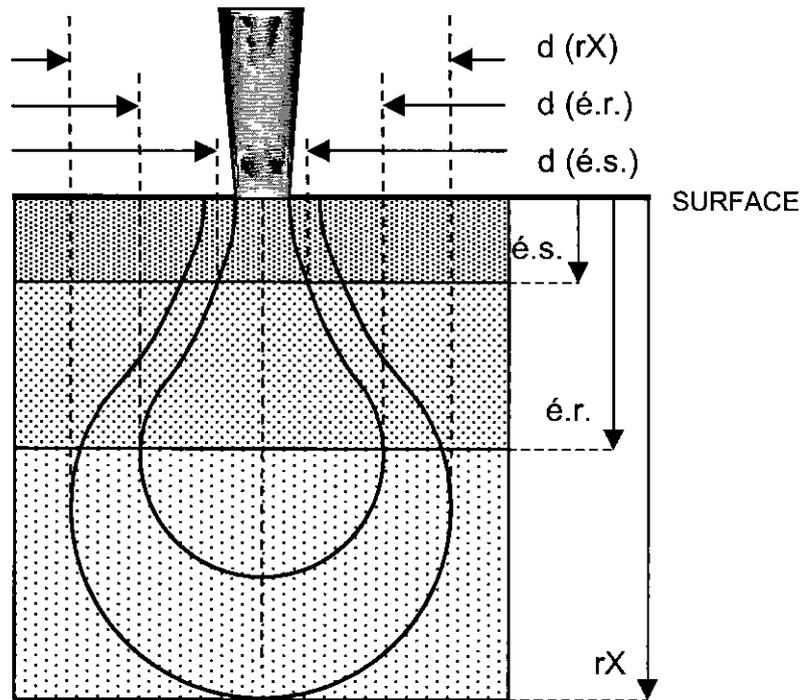


Figure II.14. Représentation schématique des profondeurs de pénétration des électrons du faisceau incident pour différents modes de formation d'images.

Dans le mode image de base par émission d'électrons secondaires, la résolution est de l'ordre de 30 à 100 Å, le grandissement varie de 10 à 100000 ou plus et la profondeur de champ est importante, d'autant plus qu'elle donne, avec un contraste d'image particulier, une vision en relief.

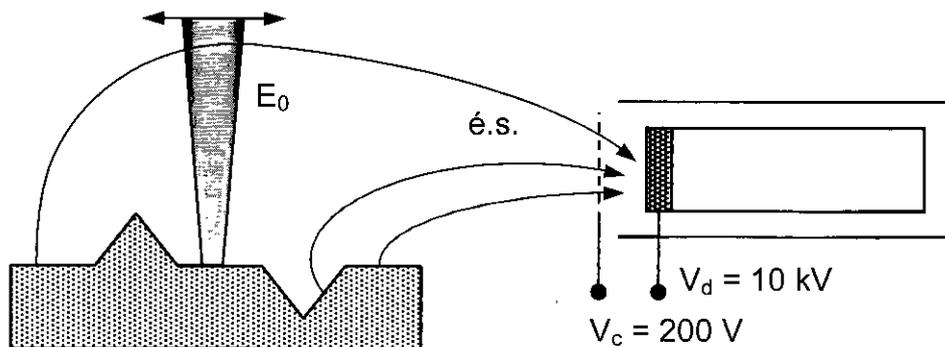


Figure II.15. Illustration schématique du trajet des électrons secondaires vers le détecteur.

2.4.2. Diffraction des rayons X [1, 23, 11, 26]

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde allant de 0,1 à 10 Å ; ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde de même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les cristaux métalliques ; c'est à dire, au voisinage de 1 Å.

Lorsque le rayonnement X rencontre un cristal, il subit en partie un phénomène d'absorption par le matériau ; l'autre partie est réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde mais dans une direction différente de celle du rayon incident ; ce dernier a donc subi une diffraction par le cristal.

Interprétée, la diffraction des rayons X permet de déduire la nature du corps étudié ainsi que sa structure cristalline.

Les paramètres expérimentaux sont déterminés par la relation de Bragg qui traduit la condition de réflexion du rayon incident par les plans réticulaires (hkl), figure II.16.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

où :

- n : l'ordre de réflexion, c'est un nombre entier
- λ : la longueur d'onde du rayon incident (et du rayon réfléchi)
- d_{hkl} : distance interréticulaire (distance entre plans réticulaires adjacents de même famille)
- θ : l'angle de Bragg, angle formé par le plan (hkl) et le rayon incident (ou le rayon réfléchi)

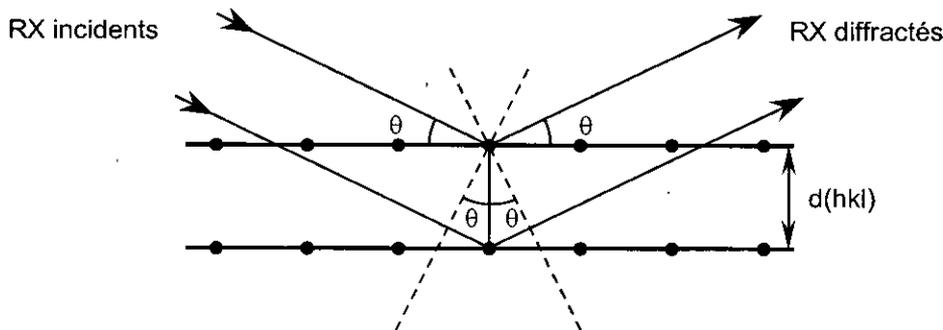


Figure II.16. Loi de Bragg. Réflexion par deux plans consécutifs.

θ et λ sont les deux paramètres expérimentalement variables dont un seul peut être arbitrairement fixé afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), le choix du paramètre variable détermine la méthode de diffraction des rayons X utilisée :

- θ fixe, λ variable (spectre continu utilisé) : méthode de Laue
- λ fixe (raie K_α utilisée), θ variable : méthode du cristal tournant et méthode des poudres

Si les deux premières méthodes sont employées dans l'étude des solides monocristallins, la dernière est utilisée dans le cas des solides polycristallins (cas d'un dépôt anodique, par exemple).

La méthode des poudres (ou méthode de Debye – Scherrer) est la méthode principale utilisée dans les laboratoires de métallographie. L'échantillon examiné peut être massif polycristallin formé de petits grains équiaxes ou bien il peut être réduit en une fine poudre constituée de particules orientées au hasard. Le rayonnement X est monochromatique (λ fixé), il est produit par une anticathode excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique ; un filtre (ou monochromateur) sélectionne la raie K_α .

Cette méthode présente des variantes ; par exemple, dans le montage de Debye – Scherrer on utilise la détection photographique où les photons X impressionnent une plaque photographique ou bien un film, on obtient ainsi des raies symétriques par rapport au point d'impact du faisceau direct. Par contre, le diffractomètre à poudre est utilisé dans les méthodes par focalisation où le film est remplacé par un détecteur de rayonnement X qui tourne sur un cercle goniométrique à une vitesse (2ω) double de celle de l'échantillon (ω) qui, placé au centre du cercle tourne sur lui même (figure II.17.). Ainsi, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve alors en position 2θ . Le signal du détecteur ainsi obtenu est amplifié puis intégré et sert à commander un enregistreur à vitesse de défilement réglable qui nous donne en conséquent le diagramme $I(2\theta)$.

La position, dans le diagramme, des pics dus aux réflexions (hkl) nous donne l'angle 2θ correspondant. L'aire de ces pics, mesurée au dessus du fond continu, est proportionnelle à l'intensité $I(hkl)$.

La détermination de la structure cristalline se fait par le calcul des distances interréticulaires d_1, d_2, \dots, d_n à partir de la mesure des angles de Bragg $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$. On obtient ainsi la liste des d_m qui est spécifique du réseau et celle des I_m qui est spécifique de la structure.

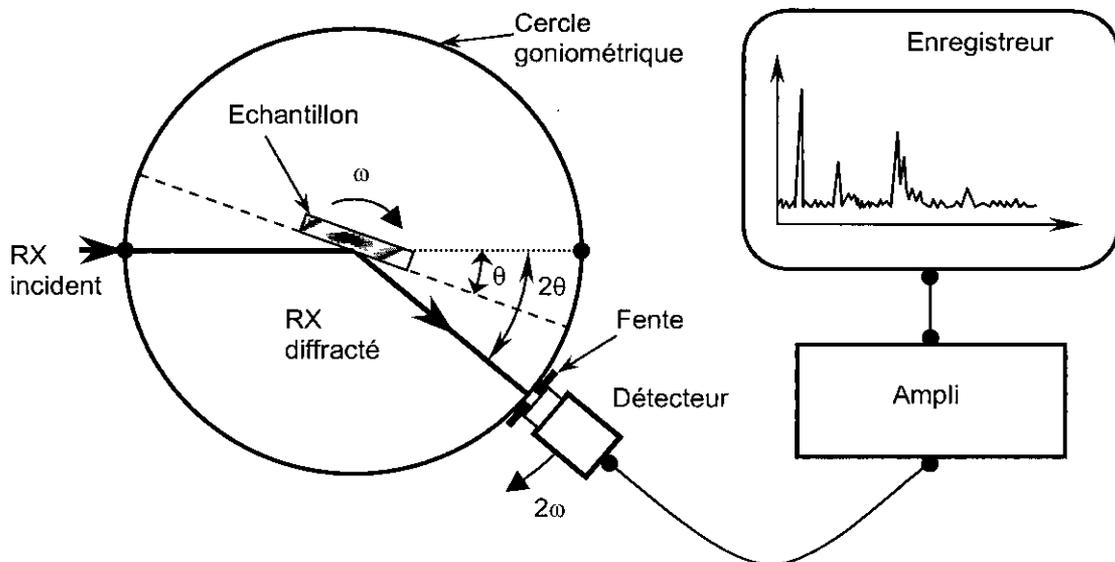


Figure II.17. Schéma de principe du diffractomètre à poudre.

L'identification d'une espèce inconnue se fait par comparaison des trois couples de valeurs (d_m, I_m) correspondant aux trois raies les plus intenses avec celles des substances connues (minérales ou organiques) répertoriées dans des fiches par l'A.S.T.M. (American Society for Testing Materials).

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS**3.1. Analyses chimique et métallographique des échantillons de zinc A et B**

Afin d'identifier les deux échantillons de zinc nous avons utilisé deux méthodes : l'analyse chimique par fluorescence aux rayons X et l'étude métallographique par l'examen micrographique.

3.1.1. Analyse chimique

L'analyse par la spectrométrie de fluorescence aux rayons X de la composition chimique des échantillons **A** et **B** a été réalisée au C.D.M. (Centre de Développement des Matériaux) affilié au Haut Commissariat à la Recherche.

Les matériaux **A** et **B** représentent les échantillons prélevés respectivement d'une anode sacrificielle en zinc fabriquée en Chine et d'un lingot de zinc de première fusion élaboré à l'entreprise de métallurgie et de transformation des métaux non ferreux de Ghazaouet.

Les résultats de l'analyse chimique, présentés dans le tableau III.1., nous indiquent la présence d'éléments étrangers en teneurs relativement élevées ; ceux-ci pouvant être des éléments d'alliages tels que l'*Al* ou bien des impuretés (*Mg*, *Fe*, *Cu*, *Cd*, *Sn*, *Sb* et *Pb*).

Tableau III.1. *Composition chimique des échantillons A et B (% en masse)*

Elément chimique	Echantillon A	Echantillon B
<i>Mg</i>	–	0,015
<i>Al</i>	0,58	–
<i>Fe</i>	0,073	0,017
<i>Cu</i>	–	0,01
<i>Cd</i>	–	0,034
<i>Sn</i>	–	0,25
<i>Sb</i>	–	0,1
<i>Pb</i>	0,016	0,074
<i>Zn</i>	Le reste	Le reste

3.1.1.1. Echantillon A

Au vu de sa composition chimique (Tableau III.1.), il apparaît que le matériau A fait partie des alliages de zinc destinés à servir comme anodes réactives. Ces matériaux possèdent les propriétés chimique et structurales requises pour pouvoir jouer leur rôle protecteur dans les meilleures conditions possibles.

En effet, l'échantillon A est un alliage de zinc à 0,58 % d'aluminium proche des alliages de norme *US MIL A 18001 K* selon la spécification de la marine américaine et qui sont utilisés comme anodes sacrificielles pour la protection cathodique des ouvrages maritimes. Cependant, les teneurs de notre échantillon en fer et en plomb sont largement au dessus des valeurs tolérées qui sont respectivement de 0,005 % et 0,006 % [2].

L'aluminium est ajouté volontairement au zinc afin de contrer les effets néfastes du fer qui est responsable de plusieurs phénomènes défavorables au bon fonctionnement de l'anode sacrificielle. En absence d'aluminium, le fer forme avec le zinc un composé intermétallique ε qui est à l'origine de trois inconvénients majeurs :

- *La perte de rendement électrochimique* causée par l'autocorrosion (ou corrosion propre) élevée de l'anode [2] ; ceci est dû au fait que le fer présente une faible surtension à l'hydrogène ce qui entraîne la présence de cathodes locales. Le composé intermétallique ε favorise la formation de piles locales qui provoquent la corrosion propre de l'anode. Celle-ci consomme une partie de la masse devant servir d'anode à la structure métallique à protéger (cathode).
- *La perte de rendement pratique* due à une dissolution non uniforme de l'anode qui résulte de la structure grossière provoquée par la présence de la phase ε dans le zinc. Etant donné que les composés fer – zinc se forment en premier, ils sont alors drainés à l'extérieur des grains lors de la croissance dendritique des germes pour finir leur course aux joints de grains. La teneur de l'anode en fer provoque le grossissement du grain [28].
- *La perte de débit de l'anode* due à l'apparition d'un film de passivité. En présence de la phase ε , le débit se trouve limité après une courte durée de service par la formation d'un produit de corrosion à la surface de l'anode réactive qui entraîne une diminution considérable de son rôle protecteur. Celui-ci se présente sous forme d'un dépôt noir adhérent en quantité proportionnelle à la teneur en fer [2].

L'addition de l'aluminium a une influence directe sur la présence de la phase ε dans le métal. Cette influence se manifeste par son pouvoir réducteur sur le fer. En effet, au moment de l'élaboration de l'anode, le fer présent dans le métal en fusion, se combine à l'aluminium pour former un composé intermétallique $FeAl_3$ de masse volumique inférieure à celle du zinc et qui, par conséquent, remonte en surface où il se mélange avec les scories (laitier) ; il sera ensuite évacué lors des opérations de décrassage [27]. Ainsi une partie du fer se trouvant dans le zinc sera éliminée au moment de l'élaboration, le reste va demeurer dans le métal sous forme d'un composé intermétallique $FeAl_3$ (phase θ). Ainsi les effets néfastes de la phase ε sur le comportement ne risquent pas de se manifester d'une façon très apparente. Cependant une chute du rendement non négligeable est à craindre du fait que le fer présent dans cet alliage est en teneur largement supérieure à la limite tolérable, limite fixée à 0,005 % [2].

Il est cependant utile de préciser un détail important : bien que l'addition de l'aluminium augmente la tolérance du fer comparativement au zinc non allié, seulement elle ne permet pas d'élever d'une façon considérable la limite inférieure de la teneur en fer, qui est de 0,0014 %. En fait, il optimise la tolérance au fer dans une fourchette de 0,004 % à 0,005 % pour une addition optimale d'aluminium de 0,3 % à 0,6 % respectivement [2].

En présence de l'aluminium nous pouvons mettre en évidence les effets favorables sur le fonctionnement de l'anode en zinc [2] :

- Elévation du rendement électrochimique en évitant l'autocorrosion, dont la phase ε est responsable, par la formation de piles locales. Nous rappelons que ces dernières résultent du fait que le composé intermétallique $FeAl_3$ présente une faible surtension à l'hydrogène et se comporte, par conséquent, comme cathode locale.
- Elévation du rendement pratique en ayant une corrosion homogène. Cette caractéristique est obtenue grâce à l'action de l'aluminium sur la structure cristalline qui se traduit par l'affinement du grain.
- Continuité du bon fonctionnement de l'anode durant toute la période de service en évitant la passivation de celle-ci par la formation d'un dépôt adhérent dont la phase ε est responsable.

L'autre élément d'impureté présent dans l'échantillon A est le plomb. Ce dernier se dépose dans les joints de grains par ségrégation, à cause de sa solubilité limitée dans le zinc. Celui-ci constitue pour les alliages zinc – aluminium une impureté extrêmement nocive même à des teneurs très faibles, car elle est responsable d'un phénomène de corrosion intergranulaire qui se traduit souvent par la perte de fines particules de métal, isolés de la masse par fragmentation. Ceci a des répercussions sur l'énergie massique de l'anode qui diminue, entraînant ainsi une perte de rendement électrochimique [2, 27, 28].

A cause de cette influence défavorable du plomb, sa teneur maximale tolérée dans une anode réactive en alliage de zinc a été fixée à 0,006 %, ce qui représente une barrière largement dépassée dans le cas de l'échantillon A. De ce fait, les effets nocifs du plomb vont s'ajouter à ceux du fer pour diminuer le rendement de l'anode réactive.

3.1.1.2. Echantillon B

L'échantillon B par contre, provient d'un lingot de zinc affiné par électrolyse ; Cependant les résultats de l'analyse de sa composition chimique ont révélé la présence de plusieurs éléments d'impureté en l'occurrence : le fer, le plomb, l'étain, le cadmium, le magnésium, le cuivre et l'antimoine.

De tous les éléments d'impuretés présents dans cet alliage, le fer est celui qui présente les effets les plus nocifs sur le bon fonctionnement de l'anode. En effet, nous constatons sur le tableau III.1. l'absence de l'aluminium dans la composition chimique de l'échantillon B. Dans ce cas le fer forme forcément le composé intermétallique ε dont nous avons décrit les effets précédemment.

Le deuxième élément d'impureté, par ordre de nocivité, est le plomb qui est présent dans l'échantillon **B** en teneur dépassant le seuil tolérable de 0,006 %. Cet élément se localise, comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent, dans les joints de grains où il est responsable de la corrosion intergranulaire. Cette forme de corrosion entraîne, comme pour l'échantillon **A**, l'isolement des grains de la masse métallique de l'anode puis de leur chute sans qu'ils contribuent à la protection de la structure à protéger. Cet état de fait conduit à la diminution du rendement électrochimique [2, 27, 28].

En absence d'aluminium, le cadmium est considéré également comme étant une impureté dans le zinc, puisqu'il est présent en teneurs dépassant la limite de 0,003 % en masse du métal. Cette impureté se présente dans ce cas sous forme d'une solution solide aux joints de grains et par conséquent, elle provoque la corrosion intergranulaire [2, 28].

L'étain est présent dans l'échantillon **B** à une teneur de 0,25 % ; ce qui est largement au dessus de la limite au delà de laquelle un eutectique zinc – étain apparaît aux joints de grains induisant la corrosion intergranulaire [28].

Le cuivre qui se présente sous forme d'une solution solide (étant en teneur inférieure à 1 %) présente une faible surtension à l'hydrogène, ce qui induit la présence de microcathodes locales, donc une perte de rendement électrochimique [2, 28].

Le reste des éléments (le magnésium et l'antimoine) représentent les impuretés mineures ; celles-ci sont moins nocives pour l'anode en zinc dans la mesure où la teneur totale en ces éléments demeure très faible [31].

3.1.2. Observation micrographique

3.1.2.1. Echantillon A

L'examen micrographique de l'échantillon **A** (figures III.1.a et III.1.b) a permis de mettre en évidence deux phases apparentes dont la première est majoritaire, constituant la matrice « zinc β » de type hexagonal. Elle présente une structure granulaire équiaxiale dont la taille de grain est de l'ordre de 100 à 200 μm en moyenne. La forme des grains est polygonale avec des joints de grains triples (à la limite de trois grains) présentant des angles de 120° ; leur répartition est uniforme à travers toute la surface observée de l'échantillon. La seconde phase se présente sous forme d'îlots ou d'agglomérats, d'un diamètre moyen de l'ordre de 15 μm , répartis sur toute la surface.

Mis à part ces deux phases, on note également la présence de tâches noires ayant l'aspect de micro-porosités, mais en nombre réduit.

Pour l'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon, nous ferons appel à la composition chimique de celui-ci et les références bibliographiques.

Partant du fait que l'échantillon **A** est un alliage de zinc à 0,58 % d'aluminium, contenant deux éléments d'impuretés mineures, en l'occurrence le fer et le plomb, il suffit d'indiquer les différentes étapes de solidification de cet alliage en se référant au diagramme d'équilibre binaire zinc – aluminium (figure III.2.) [30].

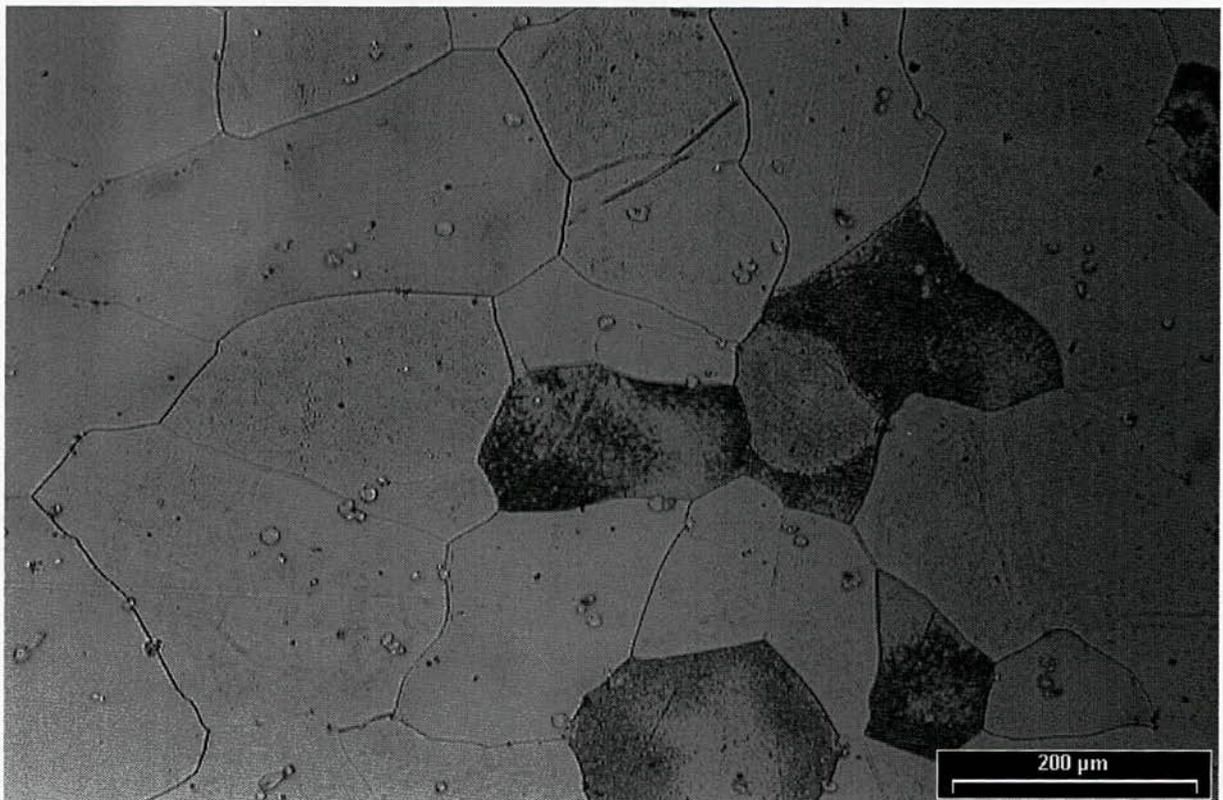
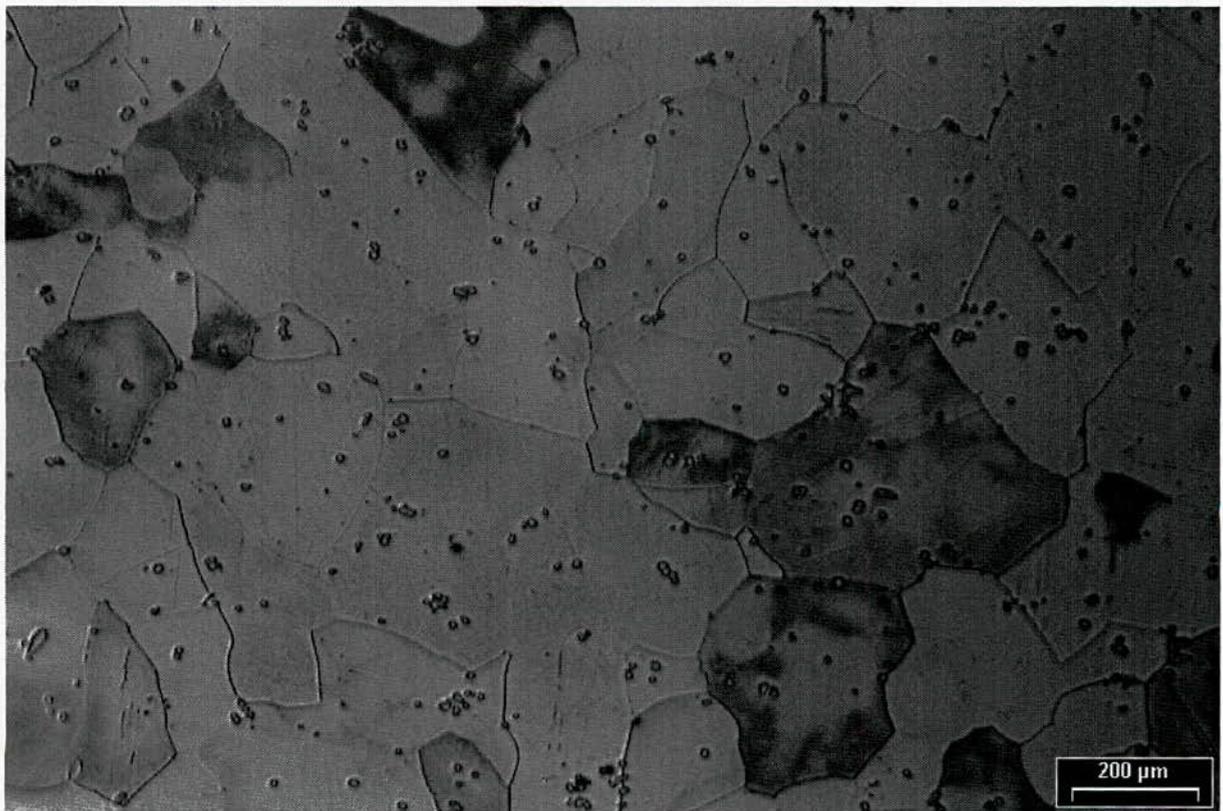


Figure III.1. *Micrographies de l'échantillon A.*
(a) *Grossissement ×50.* (b) *Grossissement ×100.*

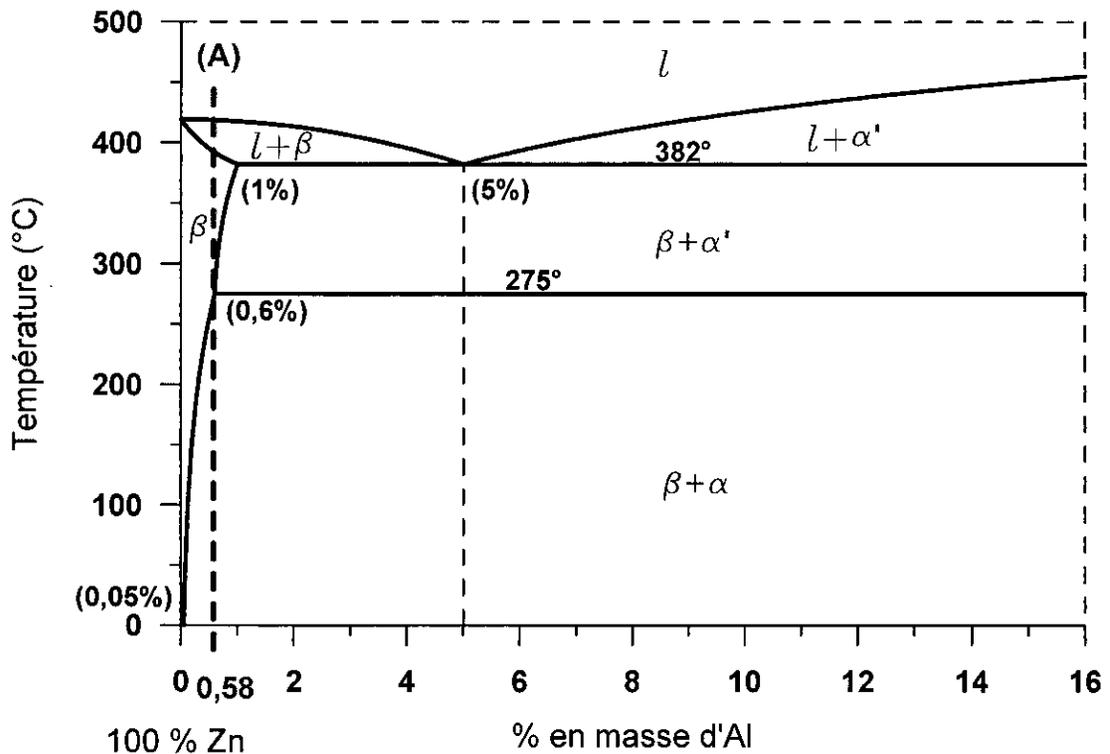


Figure III.2. Diagramme d'équilibre binaire Zn-Al

A l'état liquide une partie de l'aluminium se combine avec le fer pour donner un composé intermétallique $FeAl_3$, appelé phase θ qui cristallise dans le système monoclinique [27, 28, 29]. Cette phase est stable même aux températures très élevées qui se situe donc bien au dessus de la température de fusion du zinc (419 °C) [30]. Cette phase demeure ainsi jusqu'à la solidification totale de l'alliage ; elle apparaîtra alors sous forme d'agglomérats, ayant l'aspect d'îlots, à travers toute la masse du solide [28].

En poursuivant le refroidissement, au dessous du liquidus, il se forme les premiers germes de la phase β , cette dernière est une solution solide d'aluminium dans le zinc qui cristallise dans le système hexagonal.

Dans le domaine de solidification, de l'alliage de zinc A, délimité par le liquidus et le solidus il y a coexistence de la phase solide β et la phase liquide. Dans ce domaine biphasé, l'apparition de nouveaux germes et la croissance des anciens se poursuivent. La fraction massique du solide croît au détriment de celle du liquide jusqu'à la solidification totale du métal. Donc au dessous du solidus, il coexiste deux phases : la phase θ qui est un composé intermétallique $FeAl_3$ apparu en premier et la phase β qui est une solution solide d'aluminium dans le zinc dont la teneur en aluminium est bien inférieure à 0,58 % en masse. La majeure partie de cet aluminium se trouve en effet combinée au fer dans la phase θ .

Dans la solution solide, le refroidissement de l'alliage de zinc A se poursuit sans changement de phases car il s'opère dans le domaine de stabilité de la phase β . Ce domaine qui se prolonge, pour notre alliage, au dessous du palier eutectique à 382 °C puis du palier eutectoïde à 275 °C (voir figure III.2.) ne permet pas à la phase β de subir les transformations eutectique et eutectoïde.

La phase β va demeurer stable durant le refroidissement du métal jusqu'à ce que la courbe de solubilité de l'aluminium dans le zinc se trouvant en dessous du palier eutectoïde soit atteinte. Au dessous de cette courbe, la réduction des paramètres de la maille hexagonale qui diminuent avec l'abaissement de la température entraîne une diminution de la solubilité de l'aluminium dans le zinc qui ne sera plus que de 0,05 % à la température ambiante [27]. Cette diminution de la solubilité provoque l'évacuation par diffusion de la quantité en excès, d'aluminium vers les joints de grains. L'excès d'aluminium aux joints de grains donne naissance à une phase α dont l'apparition et le développement se font par les processus de germination et croissance.

La phase α qui cristallise dans le système cubique à faces centrées est une solution solide de zinc dans l'aluminium. Cette phase se trouve en quantités extrêmement faibles aux joints de grains car l'excès d'aluminium dans la phase β dont elle est issue est négligeable. Ceci est expliqué par le fait qu'une grande partie de l'aluminium contenu dans l'alliage A se retrouve dans le composé intermétallique $FeAl_3$. Par conséquent la phase α n'apparaît pas sur les micrographies de l'échantillon A, illustrées sur la figure III.1., mais elle existe aux joints de grains.

Concernant la seconde impureté, en l'occurrence le plomb, il est drainé lors de la croissance des germes de la phase β et se dépose ainsi par ségrégation aux joints de grains sous forme de petites particules. Lors du polissage ces particules sont facilement arrachées laissant des trous à la place [28] ce qui explique la présence de taches noires dans la microstructure de l'échantillon A.

3.1.2.2. Echantillon B

Les micrographies a et b de la figure III.3. montrent la surface polie de l'échantillon, après l'attaque chimique, dans le plan transversal des grains. Par ailleurs l'examen macrographique de l'échantillon B faite dans le plan longitudinal a révélé une structure basaltique, c'est à dire que les grains ont une forme allongée dans une direction privilégiée caractéristique d'un brut de coulée comme le montre bien la figure III. 4. qui a été prise à très faible grossissement (x 5).

Le premier détail à constater est la grosseur des grains ; en effet avec une taille de grain moyenne supérieure à 500 μm dans le plan transversal, la structure est donc grossière. Cette structure granulaire est majoritaire, c'est à dire qu'elle occupe toute la surface explorée de l'échantillon mais celle-ci est parsemée d'îlots représentant une seconde phase ayant l'aspect d'un composé intermétallique.

Nous avons noté par ailleurs la présence des tâches noires ayant l'aspect de micro-porosités analogue à ceux de l'échantillon A, avec cependant un nombre plus élevé.

En s'appuyant sur la composition chimique, l'identification des phases en présence dans l'échantillon B passe par l'historique de la solidification de celui-ci. En effet l'échantillon B provient d'un lingot de première fusion élaboré à partir d'un zinc électrolytique présentant une certaine quantité d'impuretés. Il ne s'agit donc pas d'un alliage de zinc comme c'est le cas pour l'échantillon A.

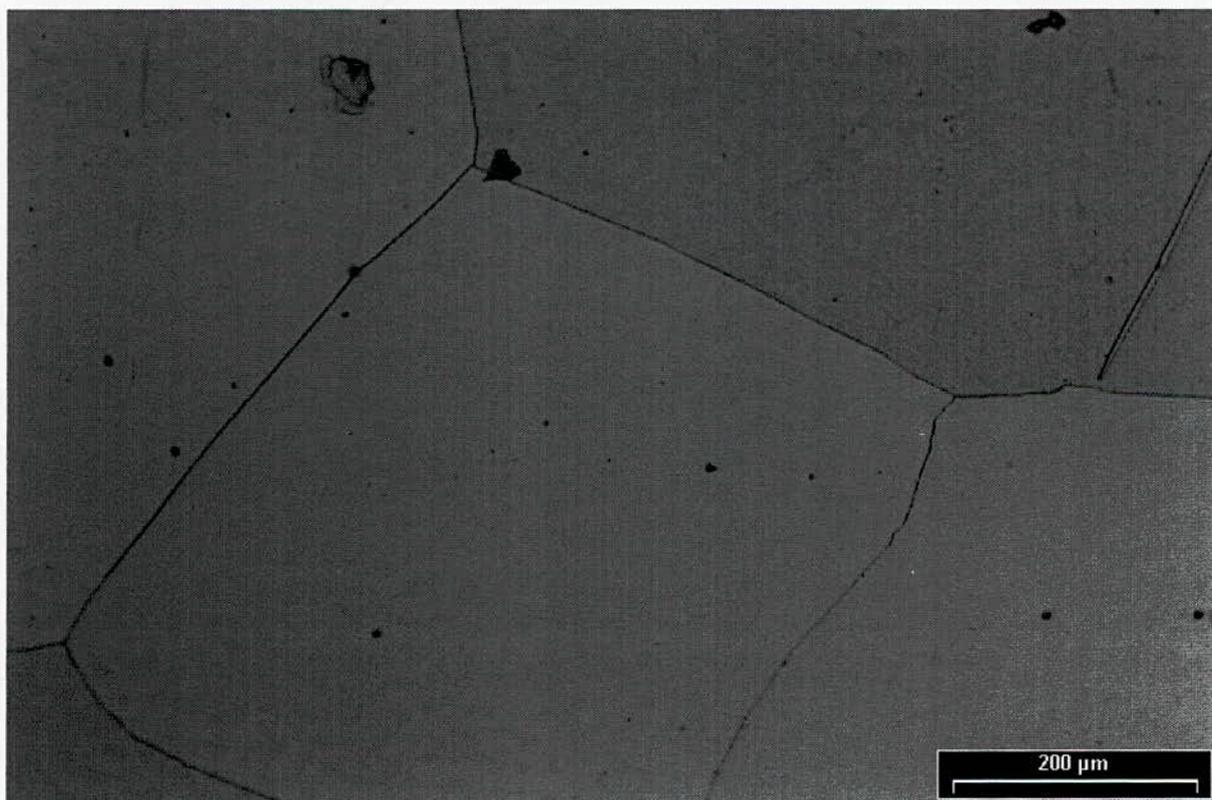
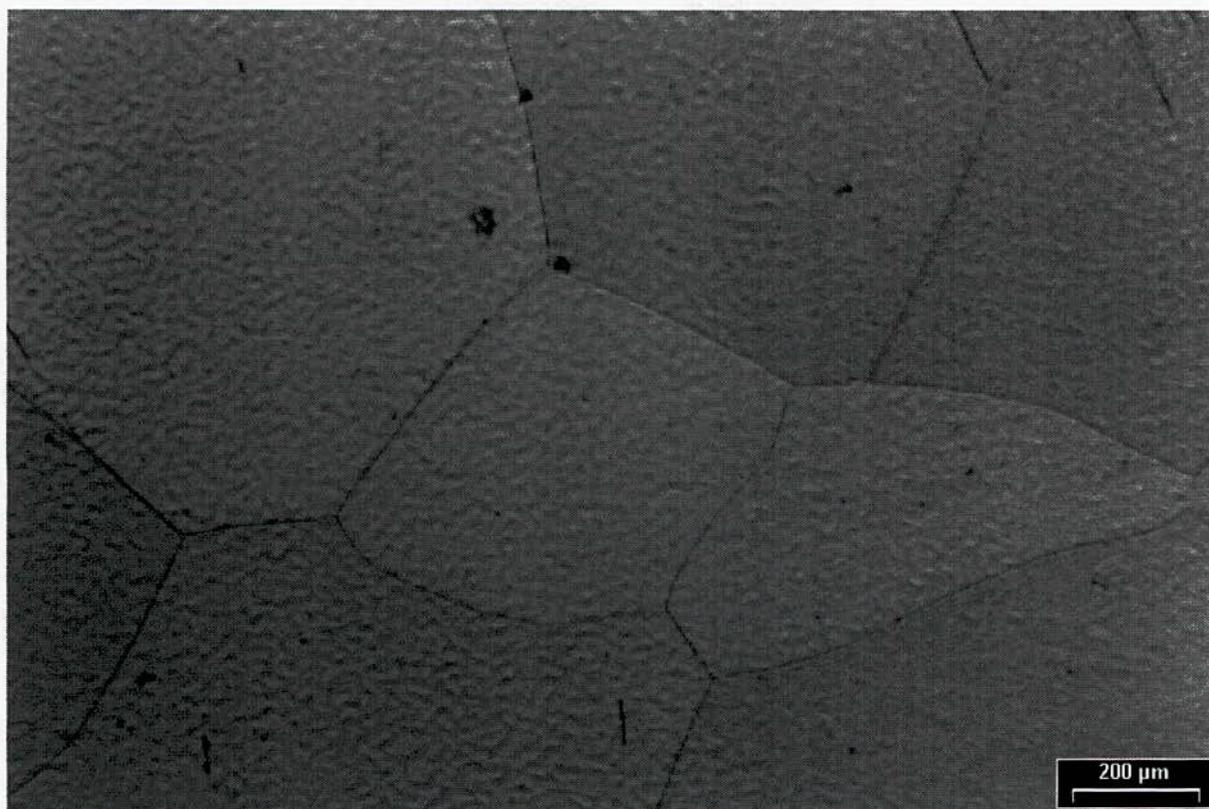


Figure III.3. *Micrographies de l'échantillon B.*
(a) *Grossissement ×50.* (b) *Grossissement ×100.*

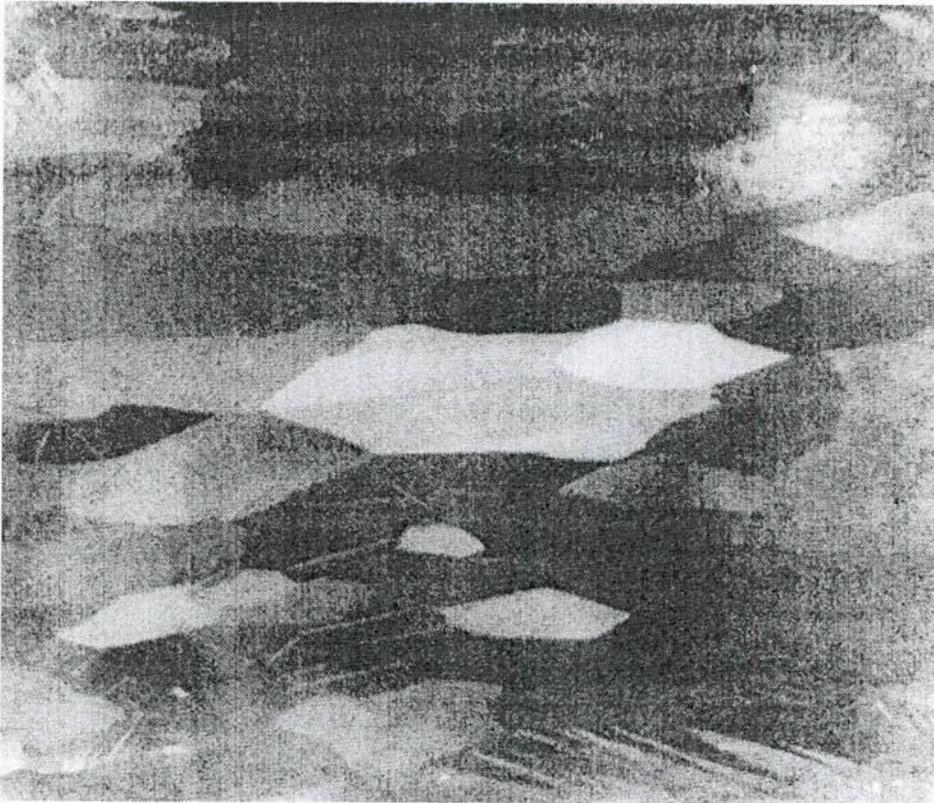


Figure III.4. Macrographie de l'échantillon B au grossissement $\times 5$ avec une coupe longitudinale du grain.

Les éléments d'impuretés présents dans ce matériau sont le fer, le plomb, l'étain, le cadmium, le magnésium, le cuivre et l'antimoine. La solubilité de ces éléments dans le zinc, à la température ambiante, est extrêmement limitée ce qui nous amène à conclure que la matrice qui forme la structure granulaire est constituée du zinc pur presque dépourvu d'éléments étrangers. Ces derniers sont concentrés dans les joints de grains sous forme de solutions solides de ces métaux ou de composée intermétalliques.

Le fer, quand il est présent dans le zinc à des teneurs excédant 0,001 %, précipite sous forme d'un composé intermétallique fer - zinc reconnu comme étant la phase ϵ contenant approximativement 6 % de fer [28]. Cette phase se présente sous forme d'îlots de diamètres compris entre 0,5 et 30 μm [2]. Ceci correspond à ce qui a été observé sur les micrographies de l'échantillon **B**.

Le plomb précipite aux joints de grains sous forme de petites particules, et comme pour le cas de l'échantillon **A**, ces particules sont arrachées par l'action du polissage, à cause de leur ductilité, laissant apparaître des trous ayant l'aspect de tâches noires dans la microstructure [28].

L'étain forme un eutectique qui se localise dans les joints de grains [28] ; cependant il n'apparaît pas dans les micrographies de l'échantillon **B** car il est présent en faibles quantités ce qui est le cas des autres impuretés dans ce matériau.

3.2. Essai de polarisation potentiodynamique

3.2.1. Etude des facteurs de reproductibilité

Afin d'assurer une bonne reproductibilité des tests, il convient de fixer les différents paramètres gouvernant l'essai concerné.

En premier lieu, il convient d'assurer un environnement reproductible pour tous les essais ; pour cela il faut fixer les paramètres de la solution électrolytique et puis travailler dans la mesure du possible dans les mêmes conditions de pression et de température.

Concernant la solution électrolytique, une analyse de sa composition chimique, donnée dans le tableau III.2., a révélé, d'un côté sa richesse en ions chlorures qui sont d'une grande mobilité, ce qui rend la solution très conductrice ; et de l'autre, son caractère acide avec un pH voisin de trois ($pH \approx 3$).

Tableau III.2. Composition chimique de l'eau de purge récupérée du fond d'un bac.

Type	Espèce ionique	Concentration (mg/l)
ANION	Cl^-	73481
	SO_4^{--}	2,5
	NO_3^-	11,9
	NO_2^-	165
CATION	Ca^{++}	11540
	Mg^{++}	3356
	Fe^{++}	196
	Na^+	25760
	K^+	1050

Avant chaque essai électrochimique, nous procédons à une suite d'opérations énumérées ci dessous :

- Le volume de la solution électrolytique est fixé à 700 ml et son pH réajusté à une valeur de trois (03) par l'addition de l'acide chlorhydrique (HCl).
- La solution électrolytique est désaérée par un barbotage d'azote pendant 30 minutes avant le début de l'essai. Cette solution est maintenue dans cet état pendant l'expérience.
- L'agitation de la solution est réalisée par un agitateur électromagnétique.

Il faut préciser cependant que les essais électrochimiques sont réalisés à la pression atmosphérique et à la température ambiante (20 – 25 °C).

D'autres paramètres doivent être définis qui servent de données dans le logiciel qui pilotera les différents essais électrochimiques. Ces paramètres sont :

- Le temps de stabilisation du potentiel de dissolution, du métal sans polarisation imposée (potentiel de corrosion statique ou potentiel d'abandon)
- La fixation du domaine de potentiels à explorer et la vitesse de balayage du potentiel.

3.2.1.1. Mesure du temps de stabilisation du potentiel d'abandon

Pour déterminer le temps d'immersion de l'échantillon qui servira de paramètre d'entrée avant l'imposition du potentiel pour chaque essai de polarisation potentiodynamique, nous avons effectué des tests préliminaires. Ceux-ci consistent à immerger l'électrode de travail (échantillon) dans la solution électrolytique pendant un temps déterminé de une heure et demi et de recueillir la courbe $E_{corr} = f(t)$, illustrée sur la figure III.5., où E_{corr} est le potentiel de corrosion ou potentiel de dissolution par rapport à une électrode au calomel saturé (en V/E.C.S.) et t le temps d'immersion (en sec.).

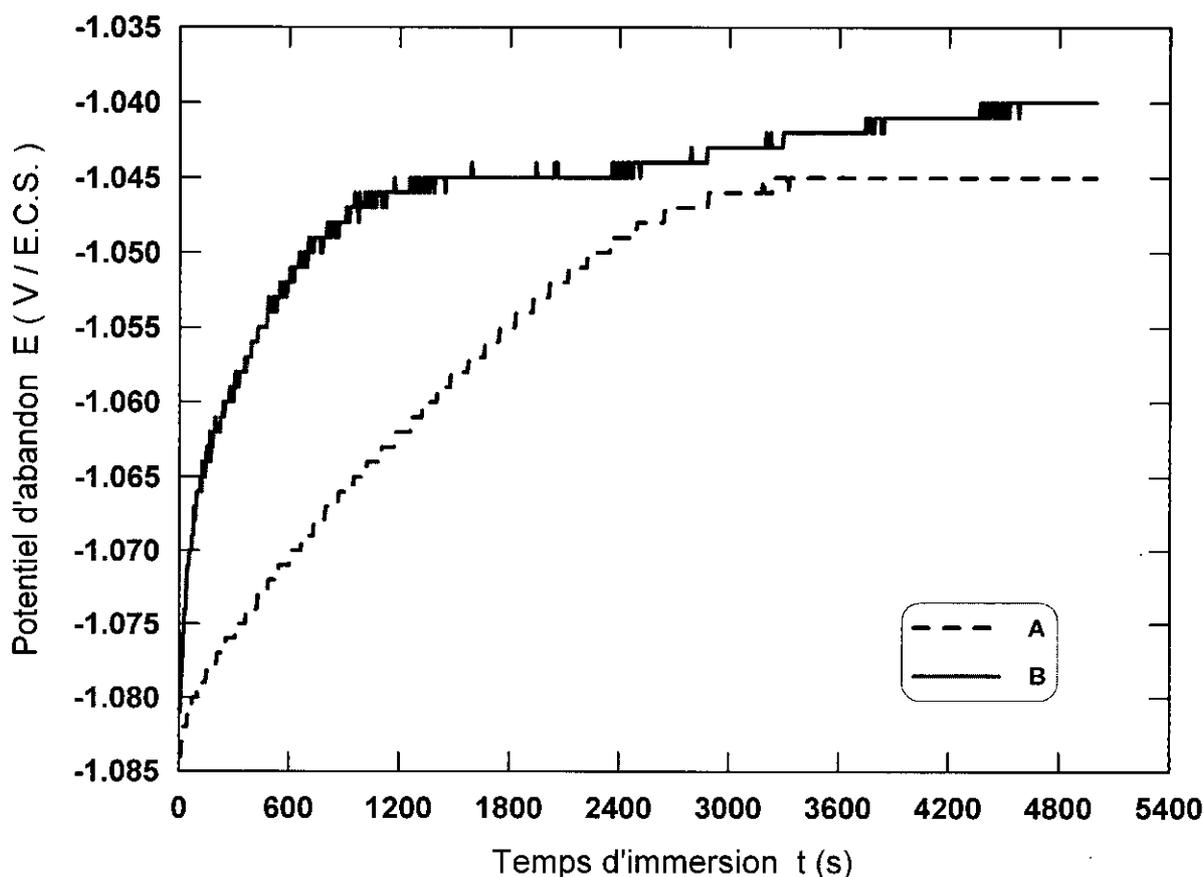


Figure III.5. Evolution des potentiels de dissolution des échantillons A et B en fonction du temps d'immersion dans la solution électrolytique.

Les résultats du test obtenus, pour les deux échantillons (A et B), sont reportés sur le tableau III.3. Ces résultats serviront de données d'entrée pour le logiciel qui va piloter l'essai de polarisation potentiodynamique.

Tableau III.3. Paramètres relevés du test concernant la mesure du temps nécessaire à la stabilisation du potentiel d'abandon.

Echantillon	Temps d'immersion (s)	Temps de stabilisation (s)	Potentiel de corrosion ($V/E.C.S.$)		Evolution
			Au début de la stabilisation	A la fin de l'essai	
A	5000	2900	-1,046	-1,045	Anodique
B	5000	1200	-1,046	-1,040	Anodique

3.2.1.2. Balayage du potentiel

Le domaine balayé du potentiel s'étend de $-0,25$ à $+1,5 V/E_{corr}$ (correspondant approximativement à l'intervalle $-1,3$ à $+0,45 V/E.C.S.$ pour les deux échantillons, tel qu'on le constate sur la figure III.6.), E_{corr} étant mesuré après le temps de stabilisation du potentiel et constitue la limite entre les domaines cathodique et anodique.

Eu égard à son étendue, la branche anodique est la plus explorée car les échantillons étudiés sont amenés à fonctionner en situation anodique durant toute la durée de leur service. Par conséquent nous devons nous assurer du comportement anodique de nos matériaux afin de pouvoir déceler les éventuels domaines de passivation néfaste pour le bon fonctionnement de l'anode sacrificielle. Ceci nous permet également de tirer les différents paramètres électrochimiques nécessaires tels que les domaines et les vitesses de balayage du potentiel.

La vitesse de balayage est fixée pour tous les essais à $0,2 mV/s$. Cette vitesse est choisie pour se rapprocher du régime permanent non stationnaire.

Les domaines et les vitesses de balayage du potentiel fixés pour l'essai de polarisation potentiodynamique, sont rapportés sur le tableau III.4. Les valeurs du potentiel initial et du potentiel final sont repérés par rapport au potentiel de corrosion statique (E_{corr} statique) qui est préalablement déterminé par le potentiostat avant le début de la polarisation.

En effet, avant la soumission de l'échantillon à la polarisation potentiodynamique, l'échantillon est immergé dans la solution électrolytique pendant une durée équivalente au temps de stabilisation du potentiel préalablement déterminé. A la fin du temps écoulé, le potentiostat va enregistrer la valeur du potentiel d'électrode en circuit ouvert et calcule par rapport à cette valeur celles du potentiel initial et du potentiel final constituant les limites du domaine de balayage désiré.

Tableau III.4. Paramètres fixés pour le tracé des courbes de polarisation.

Echantillon	Potentiel initial (V/E_{corr})	Potentiel final (V/E_{corr})	Vitesse de balayage (mV/s)
A	-0,25	1,5	0,2
B	-0,25	1,5	0,2

3.2.2. Description des courbes de polarisation

La figure III.6. montre le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique des deux échantillons A et B.

Bien que nous ayons exploré un large domaine de potentiels, nous ne traiterons dans ce travail que celui concernant la dissolution anodique des échantillons étudiés.

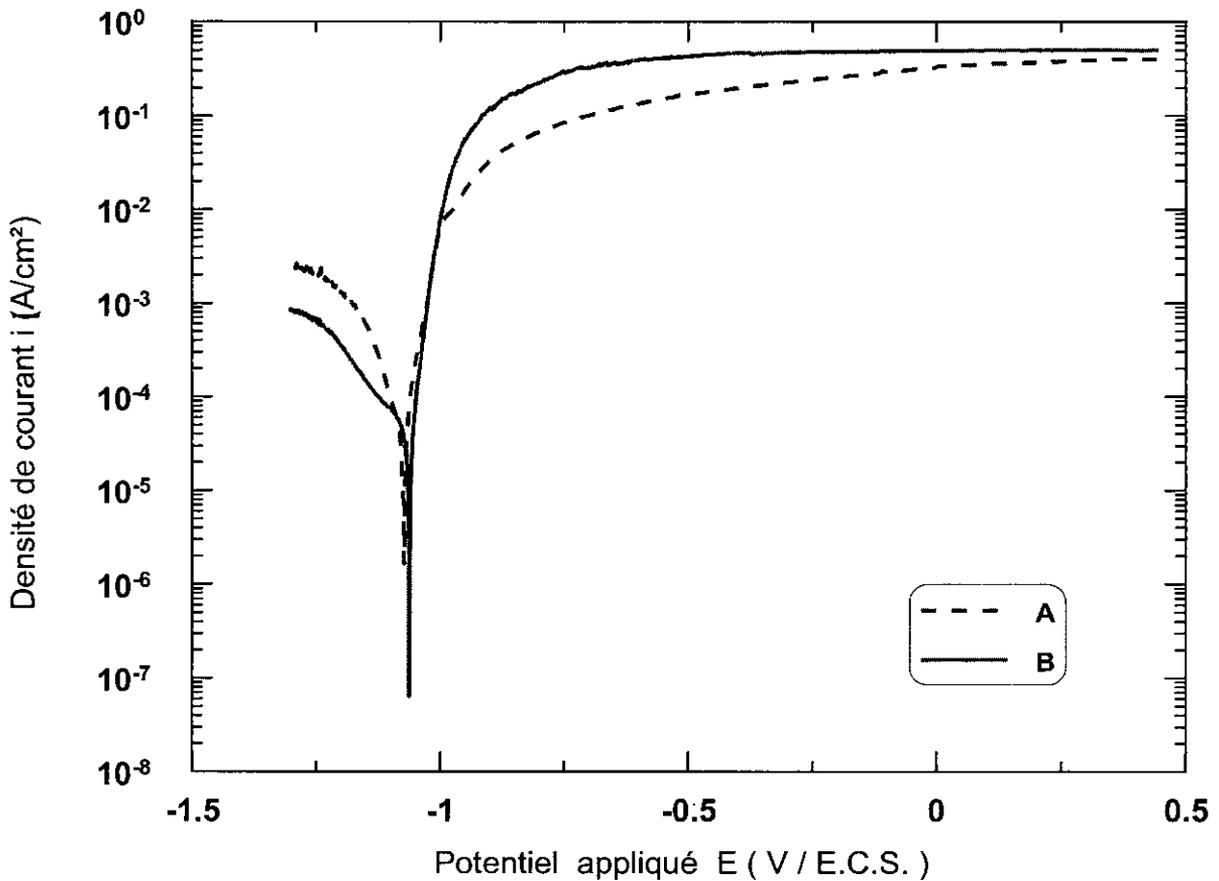


Figure III.6. Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons A et B.

Un premier examen de la forme des courbes en représentation semi – logarithmique nous indique la présence de trois domaines distincts dans la "branche anodique" sur chacune des deux courbes.

Le premier domaine se situe entre le potentiel de corrosion E_{corr} et $-1,01 V/E.C.S.$ approximativement pour les deux échantillons. Il coïncide avec la portion linéaire de la courbe de polarisation où les réactions d'électrode sont entièrement contrôlées par le processus de transfert de charge à l'interface. Si ce domaine est approximativement le même pour les deux échantillons de zinc, c'est dû au fait que la réaction limitante dans cet intervalle de potentiels est la même pour les échantillons **A** et **B**.

Le second domaine concerne la zone où intervient le processus de transfert de masse dans la cinétique des réactions d'électrode. Celui-ci commence à l'endroit où la courbe

s'incurve progressivement et se poursuit jusqu'à la stabilisation de la densité de courant qui tend vers une valeur fixe. Ce domaine s'étend de $-1,01$ à $-0,13$ V/E.C.S. pour l'échantillon **A** et de $-1,01$ à $-0,76$ V/E.C.S. pour l'échantillon **B**. Donc on note une différence dans les variations des deux courbes.

En effet, dans le cas de l'échantillon **B** nous constatons que la densité de courant atteint le courant limite de diffusion dans un intervalle de potentiel plus étroit que celui parcouru dans le cas de l'échantillon **A**. De plus cette partie de la courbe est caractérisée par une résistance au passage du courant plus marquée dans le cas de l'échantillon **A** comparativement à l'échantillon **B**, ceci est dû probablement au fait que ce dernier présente des impuretés qui favorisent localement le transfert de charge et permet par la même occasion d'atteindre plus rapidement le courant limite de diffusion.

Le reste constitue le troisième domaine où les réactions d'électrode sont entièrement contrôlées par le processus de transfert de masse. Dans ce cas on note une stabilité de la dissolution indépendamment du potentiel.

On note cependant l'absence de passivation pour les deux échantillons étudiés et nous rappelons que la passivation est caractérisée par la présence d'un pic de courant sur la courbe de polarisation potentiodynamique.

L'exploitation quantitative des deux courbes expérimentales se fait, en premier lieu, par le relevé des différents paramètres cinétiques des réactions électrochimiques qui découlent de la polarisation potentiodynamique des électrodes (échantillons). Ceci se fait par des méthodes de calculs simples et classiques ; seulement il faut s'assurer des conditions de validité de ces méthodes.

La principale caractéristique est la valeur du courant de corrosion I_{corr} dont la mesure repose dans le cas présent sur l'application de la loi de Tafel ou celle de Stern et Geary.

a) La méthode de Tafel :

La méthode de Tafel repose sur l'existence d'une portion linéaire de la courbe $E = f(\log i)$ aussi bien sur la branche anodique que sur la branche cathodique ; ces portions linéaires sont appelées droites de Tafel anodique et cathodique et ont pour équation :

$$\eta = a + b \cdot \log|i| \quad (3.1)$$

où :

$$\begin{cases} \eta = E - E_{eq} & , \text{ la surtention} \\ i : \text{densité de courant qui traverse l'interface} \end{cases}$$

$$\left. \begin{cases} a = \pm 2,303 \cdot \beta \cdot \log|i_0| \\ b = 2,303 \cdot \beta \end{cases} \right\} : \text{constantes de Tafel}$$

β : coefficient de Tafel

L'expression (3.1) provient d'un calcul approximatif dont nous avons fait le développement au paragraphe (§ 2.3.1.) du deuxième chapitre. Afin que cette expression soit valable, il faut que les conditions suivantes soient réunies après dissolution du métal [2] :

- L'aire de sa surface, où a lieu la réaction étudiée, ne doit pas être trop modifiée.
- La composition de la solution, au contact de l'électrode, doit demeurer sensiblement constante. Donc il ne devrait pas y avoir d'appauvrissement local en espèces réactives ni la variation du pH .
- La portion droite de la courbe de polarisation doit décrire un mécanisme de corrosion à une seule étape réactionnelle, de plus la partie limitante doit être contrôlée par le transfert de charge et non pas la diffusion ou l'adsorption.

Dans le cas où la dernière condition n'est pas vérifiée, le courant qui traverse l'interface va évoluer en fonction du potentiel appliqué mais aussi de la concentration c_i en espèces réactives i , qui arrivent à la surface de l'électrode ainsi que du taux de recouvrement θ de la surface par chacune de ces espèces :

$$I = f(E, c_i, \theta)$$

Dans ce cas, la portion de la courbe qui se situe dans ce domaine n'aura plus la forme linéaire décrite par l'équation de Tafel.

Les paramètres cinétiques des réactions électrochimiques calculés à partir de l'approximation de Tafel sont résumés sur le tableau III.5.

Tableau III.5. Les paramètres cinétiques des réactions électrochimiques des échantillons A et B, calculés sur la base de l'approximation de Tafel.

Paramètres électrochimiques	Unités	Echantillon A	Echantillon B
E_{corr} dynamique	V/E.C.S.	-1,073	-1,062
I_{lim}	A/cm ²	0,4025	0,5000
I_{corr}	μA/cm ²	45,19	41,48
b_a	V/décade	$33,02 \times 10^{-3}$	$26,29 \times 10^{-3}$
b_c	V/décade	$67,46 \times 10^{-3}$	$160,2 \times 10^{-3}$
v_{corr}	mm/an	0,6762	0,6207
E_{corr} statique	V/E.C.S.	-1,043	-1,053

La vitesse de corrosion v_{corr} est calculée à partir de l'expression suivante :

$$v_{corr} = C \cdot \left(\frac{éq}{d}\right) \cdot \left(\frac{I_{corr}}{A}\right)$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} C : \text{constante de conversion, } \begin{cases} C = 1,287 \times 10^5 & \text{quand } v_{corr} \text{ est exprimée en } [m \text{ in}/an] \\ C = 3,268 \times 10^3 & \text{quand } v_{corr} \text{ est exprimée en } [mm/an] \end{cases} \\ éq : \text{l'équivalent gramme du métal } [g] \\ d : \text{la densité du métal } [g/ml] \\ I_{corr} : \text{le courant de corrosion } [A] \\ A : \text{l'aire de la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte } [cm^2] \end{array} \right.$$

b) Méthode de résistance de polarisation (Stern & Geary) :

Cette méthode se base sur l'approximation de Stern et Geary par l'exploitation de la portion de la courbe de polarisation située au voisinage immédiat du potentiel de corrosion. Comme nous l'avons vu au paragraphe (§ 2.3.2.) du chapitre 2, elle nous donne la relation entre le courant de corrosion I_{corr} et la résistance de polarisation R_p . Cette méthode nécessite par ailleurs l'utilisation des constantes de Tafel qui sont à présent connues.

$$I_{corr} = \frac{1}{2,3 \cdot R_p} \cdot \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c}$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} b_a, b_c : \text{constantes de Tafel} \\ R_p : \text{la résistance de polarisation qui est définie comme suit :} \end{array} \right.$$

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI}\right)_{E = E_{corr}} = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

De cette approximation, de la même façon que pour la méthode de Tafel, nous pouvons tirer les paramètres cinétiques que nous avons reporté sur le tableau III.6., en supposant bien évidemment que les conditions de validité décrites pour la méthode de Tafel sont vérifiées étant donné que les constantes de Tafel sont utilisées dans cette méthode.

Tableau III.6. Les paramètres cinétiques des réactions électrochimiques des échantillons A et B, calculés sur la base de l'approximation de Stern et Geary

Paramètres électrochimiques	Unités	Echantillon A	Echantillon B
E_{corr} dynamique	V/E.C.S.	-1,076	-1,066
I_{corr}	$\mu A/cm^2$	64,79	60,67
v_{corr}	mm/an	0,9696	0,9079
R_p	Ω	188,1	204,4

3.2.3. Analyse et discussion des résultats

Lors de l'établissement des résultats quantitatifs résumés dans les tableaux III.5 et III.6., nous avons supposé que dans les domaines explorés (domaine de Tafel et le voisinage immédiat du potentiel de corrosion), il n'y a pas de réaction multi-étapes, pas de réactions sous contrôle diffusionnel et pas d'intermédiaires adsorbés.

Ces résultats sont à prendre avec réserves car, pour la méthode de résistance de polarisation, l'essai devait être effectué à une dizaine de millivolts seulement de part et d'autre du potentiel de corrosion ; ce qui n'est pas le cas car nous avons exploité, à cet effet, la courbe de polarisation potentiodynamique dont le champ de balayage est beaucoup plus large. Avant d'atteindre le potentiel de corrosion nous avons parcouru un domaine de potentiel qui s'étend sur 250 mV qui perturbe légèrement l'interface. D'ailleurs nous remarquons un léger écart des valeurs des paramètres cinétiques calculés sur la base des mesures de la résistance de polarisation (tableau III.6.) par rapport à ceux déduits de la méthode de Tafel (tableau III.5.). Par conséquent les résultats obtenus par l'approximation de Stern et Geary, dans le cas présent, ne doivent être pris qu'à titre indicatif.

En ce qui concerne la méthode de Tafel, nous estimons que les deux premières conditions de validité de cette méthode, à savoir la stabilité de l'aire de la surface de l'électrode ainsi que de la composition de la solution au contact de celle-ci sont vérifiées. Cependant, il demeure la troisième condition concernant la nature des mécanismes se déroulant à l'interface électrode – électrolyte sur laquelle il est difficile de se prononcer à ce stade d'étude et qui fera l'objet d'analyse dans la suite de ce paragraphe.

D'une manière générale, les réactions principales qui ont lieu à l'interface sont, dans le cas des échantillons A et B [4] :

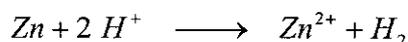
- La réaction anodique représentée par la dissolution du zinc, où le métal, bivalent, fournit lui-même l'espèce réactionnelle selon la réaction (I) :



- La réaction cathodique est la réduction des protons dans un milieu acide ($pH = 3$) dépourvu d'oxygène étant donné que la solution est désaérée. Le réactif d'attaque est réduit selon la réaction (II) :



La réaction globale est la somme des deux réactions (I) et (II) qui ont lieu simultanément :



Logiquement, les branches anodique de pente $\frac{1}{b_a} = \alpha \cdot n \cdot f$ et cathodique de pente $\frac{1}{b_c} = -(1-\alpha) \cdot n \cdot f$ de la courbe $E = f(\log i)$ correspondent respectivement aux réactions (I) et (II) ; de cette façon, on détermine la valeur du courant de corrosion par extrapolation des deux branches qui se coupent au point $\log i_{corr}$ [5].

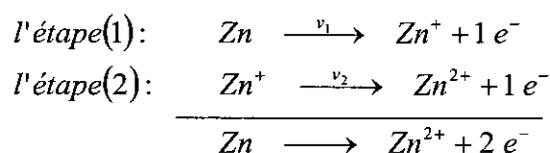
Nous remarquons que le coefficient de transfert α intervient soit sous la forme $f \cdot \alpha \cdot n$ ou bien $f \cdot (1-\alpha) \cdot n$, $\left(\text{avec } f = \frac{F}{2,3 \cdot R \cdot T}, \text{ constante} \right)$. Dans ce cas la détermination de α nécessite la connaissance de la valeur de n .

Dans le cas où les réactions d'électrode ne mettent en jeu qu'une seule étape, la valeur de n est, dans ce cas, connue et par voie de conséquence celle de α .

Dans le cas où les réactions d'électrode se font en plusieurs étapes, la détermination de la valeur de n correspondant à l'étape la plus lente qui limite le processus global n'est pas toujours évidente.

Or dans la réalité, il est bien connu que pour la quasi totalité des systèmes électrochimiques, les réactions d'électrode se déroulent selon des mécanismes en plusieurs étapes élémentaires. Ces différentes étapes consistent en une succession de réactions électrochimiques impliquant le transfert d'un seul électron à la fois et de réactions chimiques. Souvent ces réactions donnent naissance des espèces intermédiaires de réactions qui s'adsorbent sur l'électrode et recouvrent une fraction de la surface de celle-ci [5, 11].

Dans le cas présent, la réaction anodique (I) qui implique le transfert de deux électrons se déroule probablement en deux étapes monoélectroniques de vitesses v_1 et v_2 dont la plus lente détermine la vitesse globale de réaction.



Ainsi, le coefficient de Tafel anodique obtenu de la courbe expérimentale correspond à l'étape limitante, l'autre étant considérée à l'état du quasi équilibre.

De même pour la réaction cathodique correspondant à la réduction du proton ; en effet, les atomes d'hydrogène sont séparés à l'état oxydé (proton) et combinés à l'état réduit (hydrogène gazeux). La liaison des deux atomes se fait dans le cas présent en deux étapes :

- La première étape met en jeu une réaction de transfert de charge où le proton H^+ est réduit en un atome d'hydrogène adsorbé H_{ads} selon la réaction de Volmer.
- La seconde étape est, soit une réaction chimique entre deux atomes d'hydrogène adsorbés (réaction de Tafel) donnant naissance à une molécule d'hydrogène, soit une réaction

3.3. Essais de polarisation potentiodynamique cyclique

Les essais de polarisation potentiodynamique cyclique consistent en l'application d'une rampe de potentiel analogue à celle appliquée dans la polarisation potentiodynamique simple suivie d'un balayage du potentiel en sens inverse qui le ramène au point de départ. Les courbes de polarisation sont obtenues en enregistrant l'évolution du courant en réponse à cette forme de signal.

Ces essais ont été effectués en cent cycles, chaque cycle comportant un balayage "aller" suivi d'un balayage "retour". Ce nombre élevé de cycles servent à étudier le comportement des échantillons de zinc A et B vis à vis du vieillissement [33] qui se traduit par la formation et l'accumulation des couches de corrosion, si elles ont lieu, à la surface des échantillons en fonction du nombre de cycles.

Pour une meilleur exploitation de cette technique, plusieurs vitesses de balayage ont été sélectionnées, celles-ci étant supérieures à celle qui a été fixée pour l'essai de polarisation potentiodynamique simple. Les vitesses choisies sont : 5, 10, 20, 30, 50 et 100 mV/s .

Avant l'amorce de chaque essai, la solution électrolytique est désaérée par un barbotage d'azote durant une demi-heure puis nous y avons immergé l'électrode de travail pendant une durée, préalablement déterminée, nécessaire à la stabilisation du potentiel de dissolution de l'échantillon étudié.

Les différents paramètres utilisés pour la conduite de la totalité des essais pour les échantillons A et B sont donnés sur le tableau III.7.

Tableau III.7. Paramètres d'entrées utilisés pour la conduite de l'essai de polarisation potentiodynamique cyclique.

Paramètres d'entrée	unités	Echantillon A	Echantillon B
Temps de stabilisation du potentiel	(s)	2900	1200
Vitesses de balayage du potentiel	(mV/s)	5, 10, 20, 30, 50 et 100	5, 10, 20, 30, 50 et 100
Potentiel initial	($V/E.C.S.$)	-1,3	-1,3
Potentiel d'inversion	($V/E.C.S.$)	-0,3	0,3
Potentiel final	($V/E.C.S.$)	E_{corr}	E_{corr}
Nombre de cycles	–	100	100

Les courbes de polarisation potentiodynamiques cycliques relatives à l'échantillon A sont données sur les figures III.7. et III.8. correspondant respectivement aux vitesses de balayage de 5 et 100 mV/s . Pour les mêmes vitesses respectivement les courbes de polarisation relatives à l'échantillon B sont données sur les figures III.9. et III.10. Des figures plus détaillées où sont relevées, sur le même graphe, les courbes correspondantes aux 1^{er}, 25^e, 50^e, 75^e et 100^e cycles pour chacune des vitesses de balayage choisies (5, 10, 20, 30, 50 et 100 mV/s) sont données dans l'annexe A.

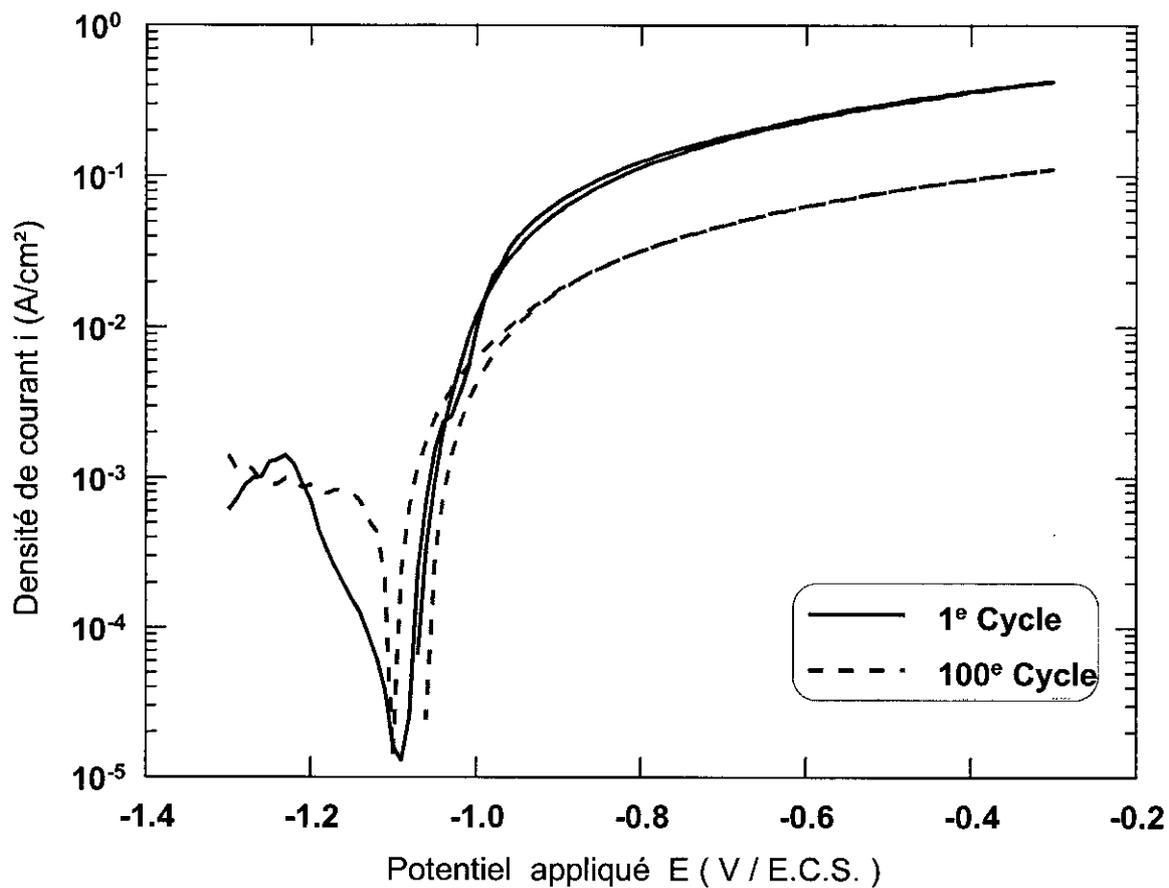


Figure III.7. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. A à 5 mV/s.

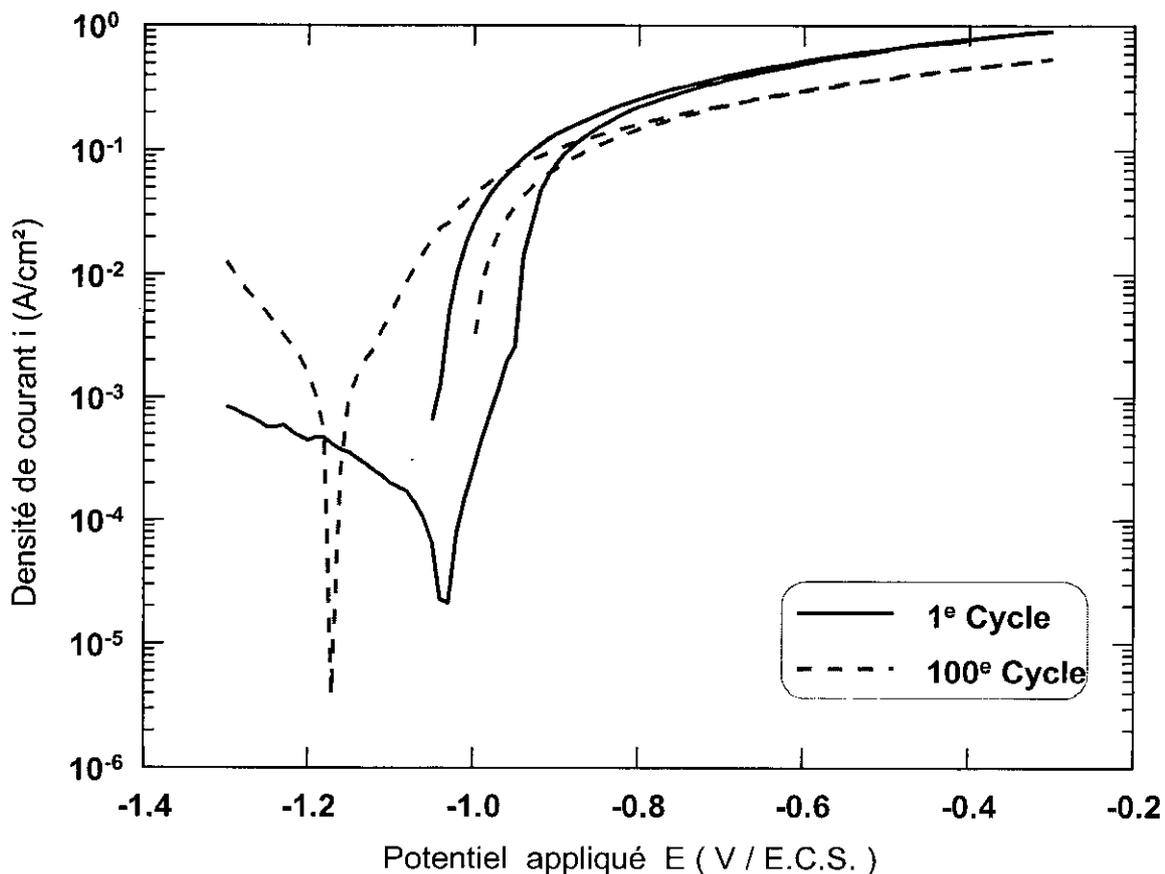


Figure III.8. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. A à 100 mV/s.

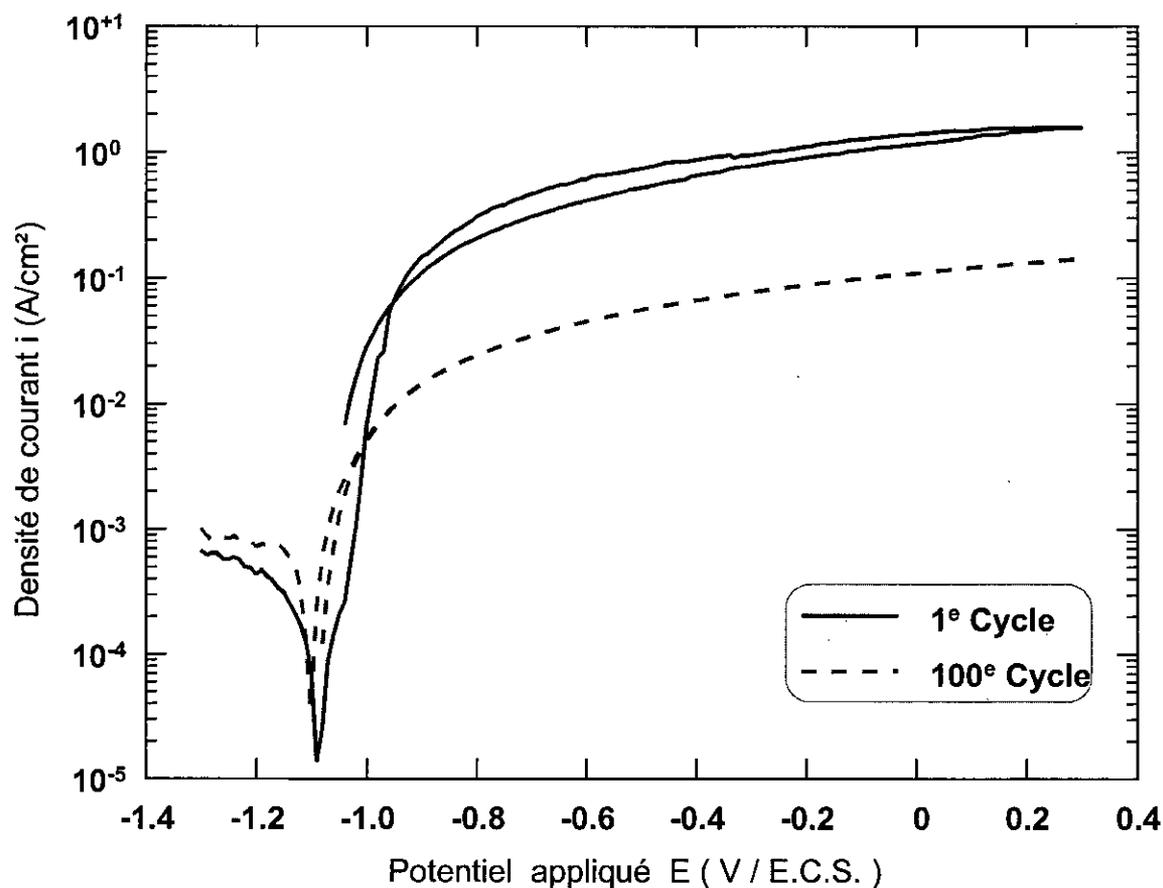


Figure III.9. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. B à 5 mV/s.

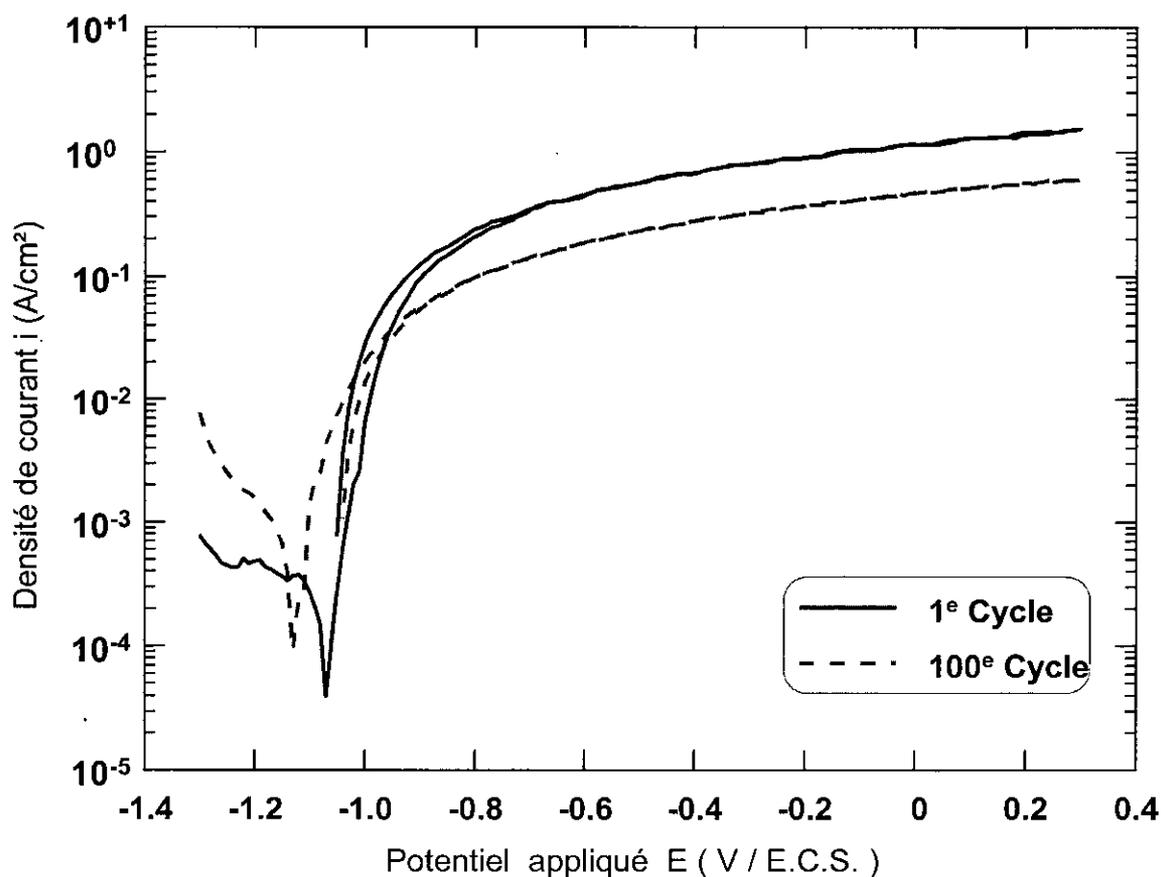


Figure III.10. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. B à 100 mV/s.

D'une façon générale, les courbes obtenues de ces essais présentent, dans l'ensemble la même allure que celles obtenues lors de la polarisation potentiodynamique simple (ou linéaire), avec une branche anodique où on peut distinguer trois régions principales :

- Une première région caractérisée par une croissance importante de la densité de courant avec l'augmentation du potentiel où les relations d'électrode sont entièrement contrôlées par le processus de transfert de charge à l'interface électrode / électrolyte.
- Une seconde région caractérisée par un ralentissement de la croissance de la densité de courant avec l'augmentation du potentiel où les réactions d'électrode se font sous un contrôle mixte : transfert de charge et transport de masse dans la solution électrolytique.
- Une troisième région où la densité de courant demeure presque constante jusqu'au potentiel d'inversion ; dans cette région les réactions d'électrode sont entièrement contrôlées par le processus de transport de masse dans la solution électrolytique.

Ce qu'il y a cependant de faire remarquer est le point d'inflexion, dans la zone active de la branche anodique, qu'on distingue sur la plupart des courbes lors du balayage "aller" du potentiel. Celui-ci divise cette portion de courbe en deux parties ayant des pentes de Tafel différentes. Cela est dû probablement à la vitesse élevée de balayage du potentiel qui donne lieu à une séparation des différentes étapes des réactions hétérogènes se produisant à l'interface électrode / électrolyte. Les étapes lentes sont escamotées donnant lieu à une certaine pente différente de celle de la courbe se faisant à une vitesse plus lente. Une fois que l'étape lente a lieu avec un certain retard elle donne alors lieu à une seconde pente sur cette partie de la courbe.

Ce phénomène n'est pas très visible sur la partie de la courbe correspondant au balayage "retour" du potentiel. Cet état de fait peut être expliqué par le fait que l'espèce responsable de la réaction de l'étape la plus lente se trouve majoritaire aux potentiels très anodiques et la réaction demeure dominante jusqu'au potentiel de corrosion.

Afin de mettre en évidence l'influence de la vitesse de balayage du potentiel sur la forme des courbes de polarisation, nous avons sélectionné pour chacune des vitesses choisies, la courbe correspondante au premier cycle. Pour chacune de ces courbes, nous avons relevé la valeur de la densité du courant limite i_{lim} correspondant au balayage "aller" du potentiel que nous avons rapporté sur le tableau III.8.

A partir de ces valeurs, nous avons tracé les graphiques $i_{lim} = f(v^{1/2})$ pour chacun des échantillons A et B (figure III.11.). Or dans la bibliographie [5], la relation entre la valeur du courant maximal pour un système réversible et la racine carrée de la vitesse de balayage, est donnée par :

$$i_{lim} = 0,4463 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c_{Ox}^* \cdot \left(\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \right)^{1/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

Sachant que dans notre cas la valeur du courant maximal correspond au courant limite i_{lim} .

A la température de 25 °C, la relation précédente devient :

$$i_{lim} = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c_{Ox}^* \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

Cette expression traduit une relation linéaire entre le courant limite et la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel dans le cas des systèmes réversibles. Les valeurs de n , A , c_{Ox}^* et D_{Ox} étant constantes.

Tableau III.8. Les valeur du courant limite des courbes de polarisation pour chacune des vitesses de balayage du potentiel sélectionnées.

Ech.	Vitesse de balayage du potentiel (mV/s)	Densité de courant limite (mA/cm ²)				
		1 ^e cycle	25 ^e cycle	50 ^e cycle	75 ^e cycle	100 ^e cycle
A	5	0,432	0,214	0,150	0,127	0,113
	10	0,537	0,373	0,243	0,197	0,172
	20	0,781	0,430	0,322	0,266	0,230
	30	0,597	0,392	0,319	0,261	0,223
	50	0,701	0,465	0,371	0,320	0,285
	100	0,984	0,876	0,7101	0,609	0,576
B	5	1,606	0,330	0,215	0,176	0,154
	10	1,608	0,465	0,320	0,251	0,216
	20	1,603	0,666	0,462	0,365	0,310
	30	1,609	0,935	0,589	0,446	0,377
	50	1,633	0,911	0,691	0,582	0,501
	100	1,586	1,177	0,933	0,743	0,687

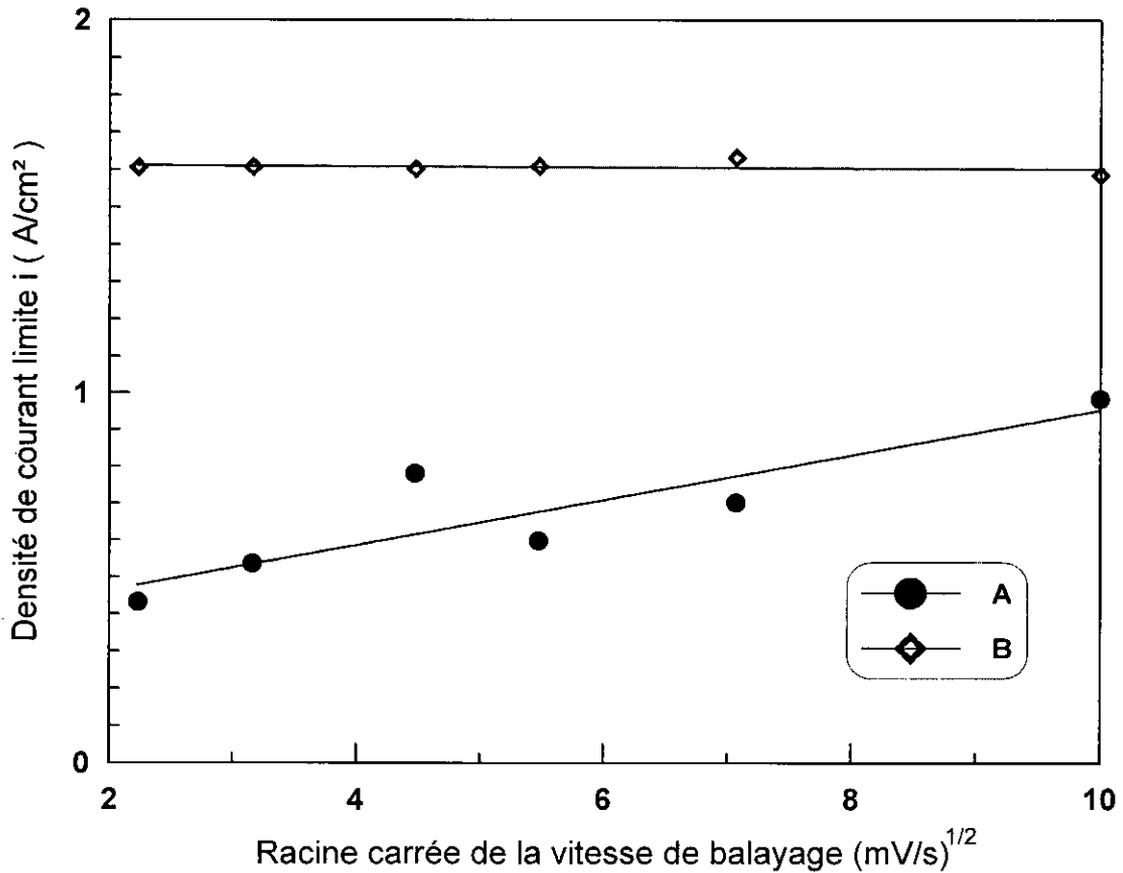


Figure III.11. Courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel.

Or en examinant les courbes représentant la relation $i_{\text{lim}} = f(v^{1/2})$, nous remarquons que cette relation a une forme linéaire dans le cas de l'échantillon A, c'est à dire que la valeur de la densité du courant limite i_{lim} augmente linéairement avec l'augmentation de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, alors que dans le cas de l'échantillon B, cette relation n'est pas établie puisque la valeur de la densité de courant demeure sensiblement constante avec l'accroissement de la racine carrée de vitesse de balayage du potentiel.

Par ailleurs nous constatons une hystérésis dans les courbes de polarisation correspondantes aux premiers cycles effectués, pour chacune des vitesses choisies de balayage du potentiel (figures III.7. à III.10.). Cette hystérésis est l'écart existant entre les deux parties de la courbe de polarisation correspondantes aux balayages "aller" et "retour" du potentiel.

Cet écart est bien visible dans le cas de l'échantillon B où la courbe correspondante au balayage "retour" est décalée en dessous de celle obtenue lors du balayage "aller" (figures III.9. et III.10.). Les deux parties se coupent approximativement au niveau de la zone où les réactions d'électrode se font sous contrôle mixte : transfert de charge et transport de masse, c'est à dire la partie incurvée de la courbe de polarisation.

La baisse de la densité de courant enregistrée au balayage retour du potentiel peut être attribuée à la non réversibilité des réactions:

- de corrosion intergranulaire qui est provoquée par la concentration, aux joints de grains, d'impuretés.
- d'autocorrosion du métal causée par la présence de la phase ϵ qui entraîne la formation de piles locales.

A travers ces deux formes de corrosion localisée, les éléments chimiques composant initialement les différentes phases isolées dans la masse de l'échantillon B se retrouvent, après dissolution du métal, dans les produits de réaction qui se localisent soit à la surface de l'électrode, soit au sein de la solution électrolytique. Donc au balayage "retour" du potentiel ces éléments ne peuvent plus réintégrer le réseau cristallin du zinc pour reformer la phase ϵ et, éventuellement, les phases intergranulaires d'origine.

Dans le cas de l'échantillon A (figures III.7. et III.8.), nous observons, aux fortes surtensions anodiques, une superposition des deux parties de la courbe obtenues aux balayage "aller" et "retour" du potentiel.

A partir du point où la courbe polarisation s'incurve progressivement sous l'effet du contrôle mixte des réactions d'électrode par le transfert de charge et transport de masse, on constate une séparation entre ses branches "aller" et "retour" de la courbe ; cette dernière se décale en dessus de la première, ce qui se traduit par une augmentation de la densité de courant au balayage retour du potentiel.

L'explication probable a été donnée par Heusler [34, 35] qui a étudié la dissolution anodique du fer en milieu acide. Le même auteur a attribué cette forme d'hystérésis à un blocage de la réaction de dissolution par l'hydrogène adsorbé qui recouvrait partiellement la

surface de l'électrode lors du balayage aller du potentiel. Cet hydrogène adsorbé se consomme aux fortes surtensions anodiques, par conséquent la réaction de dissolution couvrira la totalité de la surface d'électrode lors du balayage retour.

Nous remarquons ainsi dans le cas de l'échantillon A, que l'influence des éléments d'impuretés se trouvant aux joints de grains n'est pas aussi perceptible que dans le cas de l'échantillon B.

Par ailleurs, la forme des courbes de polarisation représentant les quatre-vingt dix-neuf (99) cycles restant est semblable pour les deux échantillons de zinc étudiés ; ceci est vérifié pour toutes les vitesses de balayages du potentiel appliquées. Par contre, on constate une différence dans les valeurs de courants limites (Tableau III.8.).

En fait, les branches "aller" de toutes ces courbes sont semblables à celle du premier cycle ; cependant la différence réside dans le fait qu'elles présentent un décalage du potentiel de corrosion dynamique vers des valeurs plus cathodiques.

Les branches "retour", par contre, diffèrent de celle du premier cycle, en se confondant d'abord avec les branches "aller", pour les fortes surtensions anodiques et en se décalant ensuite en dessus de celles-ci, à l'approche de la zone de Tafel ce qui provoque le déplacement du potentiel de corrosion dynamique vers les valeurs cathodiques.

L'évolution du courant limite i_{lim} en fonction du nombre de cycles va nous renseigner sur l'existence ou non d'une éventuelle couche de corrosion à la surface de l'électrode puis de son évolution à travers les cycles de balayage du potentiel.

Afin de tracer l'évolution de du courant limite en fonction du nombre de cycles nous avons utilisé les données du tableau III.8. De ces valeurs nous avons construit pour les deux échantillons A et B les graphes $i_{lim} = f(\text{Nbre de cycles})$ correspondant à chacune des vitesses de balayage de potentiel choisies. Ces graphes sont rapportés sur les figures III.12. et III.13.

Sur ces figures nous constatons effectivement une diminution de la densité du courant limite après chaque cycle supplémentaire de balayage du potentiel. Cette diminution est attribuée à l'accumulation des couches les unes sur les autres [33].

Ce phénomène est observé aussi bien dans l'échantillon A que dans l'échantillon B, seulement la diminution de la densité du courant limite est plus accentuée dans le cas de l'échantillon B ce qui nous indique que la nature des produits de corrosion qui se forment à la surface des deux échantillons n'est pas la même.

Les évolutions des couches de corrosion qui se forment à la surface des échantillons A et B à travers les différents cycles de balayage du potentiel sont décrites par les évolutions des courbes $i_{lim} = f(\text{Nbre de cycles})$. Ces dernières sont représentées par les fonctions rapportées sur le tableau III.9.

Donc les couches de corrosion suivent des modes de croissance bien définis ou bien se superposent les unes aux autres. Dans un cas ou dans l'autre l'évolution globale de cette couche dépend de la vitesse de balayage du potentiel appliquée.

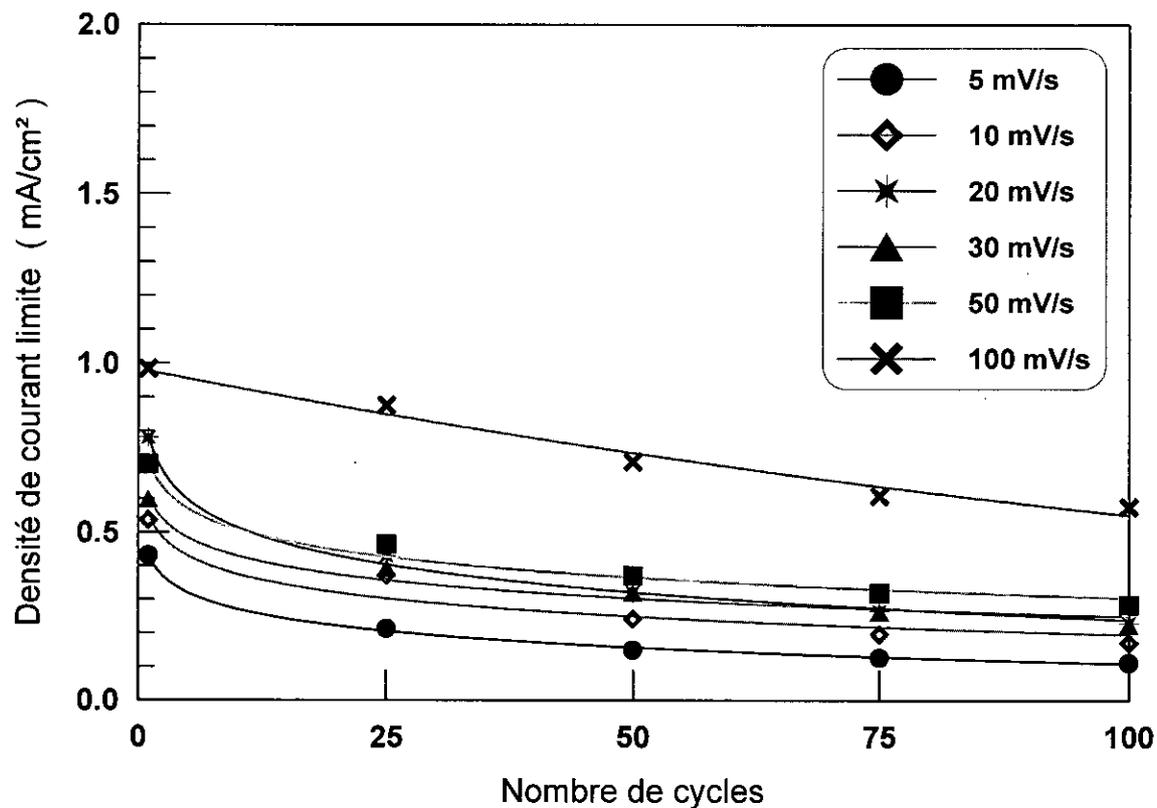


Figure III.12. Courant limite en fonction du nombre de cycles dans le cas de l'éch. A.

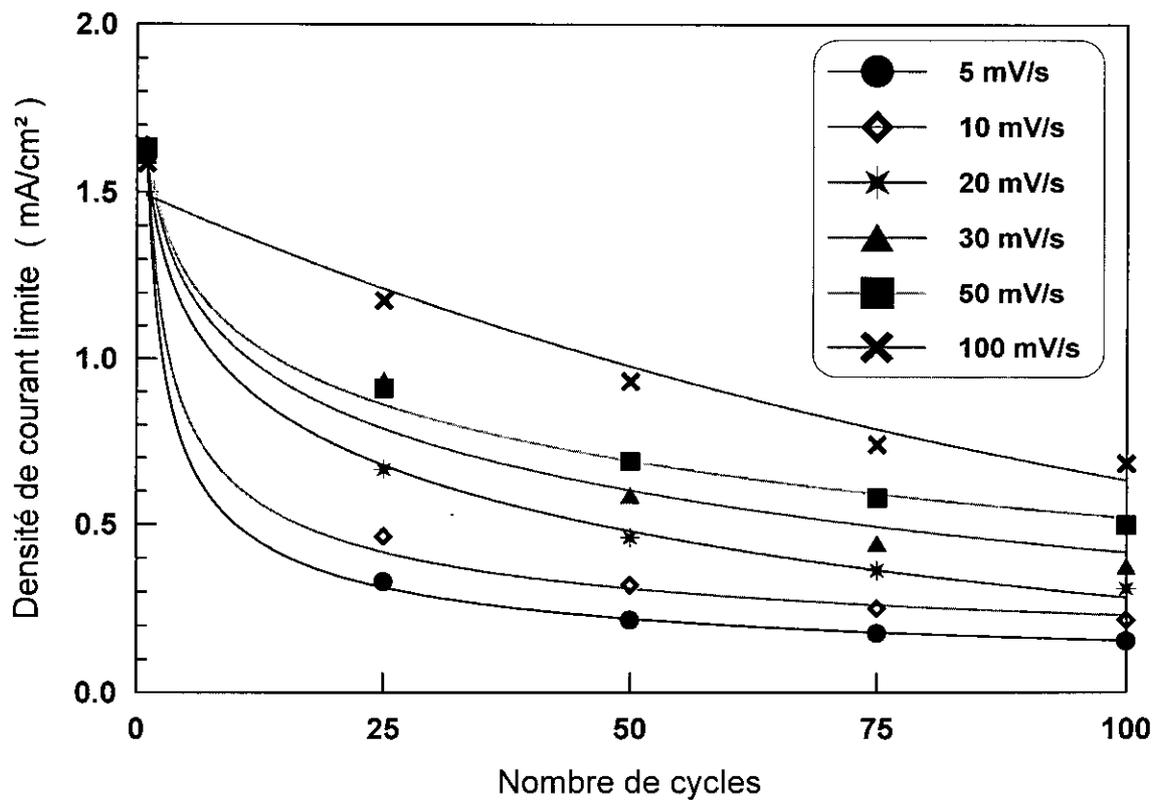


Figure III.13. Courant limite en fonction du nombre de cycles dans le cas de l'éch. B.

En effet, pour les grandes vitesses de balayage 100 mV/s l'évolution de la couche de corrosion se fait selon une loi exponentielle. Ainsi, comme on le voit sur les figures III.12. et III.13. la croissance de cette couche se fait d'une façon graduelle depuis le premier cycle jusqu'au centième.

Tableau III.9. Les fonctions d'approximation décrivant les courbes $i_{\text{lim}} = f(\text{Nombre de cycles})$ pour chacune des vitesses de balayage du potentiel choisies.

Ech.	Vitesse de balayage du potentiel (mV/s)	Fonction d'approximation		Paramètres de l'équation	
		Fonction	Equation de la fct.	a	b
A	5	Logarithme	$y = b \cdot \ln(x) + a$	0,432622	-0,0702692
	10	Logarithme	$y = b \cdot \ln(x) + a$	0,555364	-0,0781724
	20	Logarithme	$y = b \cdot \ln(x) + a$	0,788201	-0,119118
	30	Logarithme	$y = b \cdot \ln(x) + a$	0,609395	-0,07812
	50	Logarithme	$y = b \cdot \ln(x) + a$	0,712448	-0,0884841
	100	Exponentiel	$y = a \cdot \exp(b \cdot x)$	0,982523	-0,00578136
B	5	Puissance	$y = a \cdot x^b$	1,62475	-0,511108
	10	Puissance	$y = a \cdot x^b$	1,66333	-0,429116
	20	Logarithme	$y = b \cdot \ln(x) + a$	1,59569	-0,284881
	30	Logarithme	$y = b \cdot \ln(x) + a$	1,64741	-0,2667
	50	Logarithme	$y = b \cdot \ln(x) + a$	1,647	-0,243924
	100	Exponentiel	$y = a \cdot \exp(b \cdot x)$	1,50343	-0,00858847

Pour les vitesses de balayage plus faibles de 5 à 50 mV/s l'évolution de la couche de corrosion se fait selon soit une loi logarithmique soit une loi en puissance. Ces deux formes d'évolutions présentent la même caractéristique qui se traduit d'abord par une forte évolution jusqu'au 25^{e} cycle ; par la suite cette évolution se stabilise graduellement jusqu'au centième cycle.

3.4. Essai de polarisation potentiostatique

La polarisation potentiostatique est réalisée par l'imposition, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, d'un potentiel maintenu fixe pendant toute la durée de l'essai.

Le potentiel appliqué est un potentiel anodique choisi dans la zone active de la courbe de polarisation à -1 V/E.C.S. pour les échantillons A et B car l'objet de cet essai est l'étude de la dissolution anodique. La durée de l'essai est de seize heures (16 h).

L'enregistrement de l'évolution du courant en fonction du temps de maintien du potentiel a permis de tracer les courbes de polarisation potentiostatiques $i = f(t)$ du zinc A et du zinc B illustrées sur la figure III.14. Ces deux courbes présentent des évolutions différentes même si leurs tendances sont relativement similaires dans le temps.

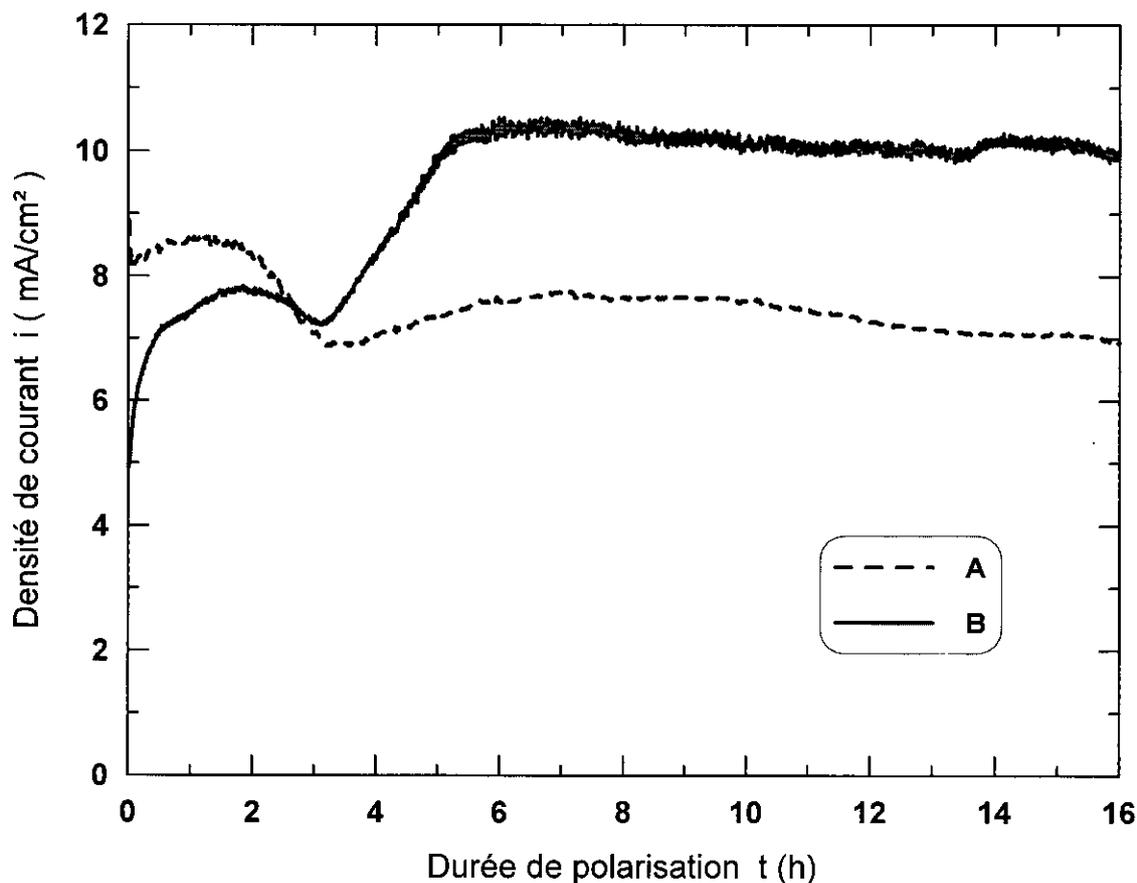


Figure III.14. Courbes de polarisation potentiostatique des échantillons A et B.

Les courbes de polarisation potentiostatique des échantillons A et B sont caractérisées par :

- Une différence de densité du courant initial des deux échantillons
- Une croissance beaucoup plus marquée pour l'échantillon B qui atteint une densité de courant de $8,6 \text{ mA/cm}^2$ après une durée de $1 \text{ h } 20 \text{ mn}$ alors que la densité de courant maximale qu'atteint l'échantillon A est de $7,8 \text{ mA/cm}^2$, décalée de 40 mn par rapport à l'échantillon B. Cette augmentation de courant est causée par la réduction de l'hydrogène à la surface de l'électrode [33]. Nous pourrions expliquer ces différentes évolutions de la croissance par le fait que la réduction de l'hydrogène s'effectue d'une façon plus uniforme sur la surface de l'échantillon A que sur celle de l'échantillon B qui contient plus d'impuretés. Ces impuretés favorisent l'apparition des réactions parasites par création de piles locales. La densité de courant résultant de l'imposition du potentiel anodique évolue donc avec un certain retard dans le cas de l'échantillon B par rapport au cas de l'échantillon A.

- La chute de leurs densités de courant concourant à une valeur de $7,4 \text{ mA/cm}^2$ après 3 h de polarisation. Cependant leur minima présente un léger décalage de quelques minutes seulement. Cette diminution est due à la formation d'une couche de corrosion adhérente à la surface 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 $10,3 \text{ mA/cm}^2$ après trois heures de maintien en polarisation à -1 V/E.C.S. . Si cette augmentation est de 3 mA/cm^2 sur un intervalle de trois heures pour l'échantillon B, elle n'est que de 1 mA/cm^2 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 neutre 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 importante 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 ε .

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 (figures III.15.). Cette couche est formée par un réseau de plaquettes d'oxyde de zinc (ZnO) de nature poreuse à l'échelle microscopique selon la littérature [32].

La formation de ZnO a été engendrée probablement par l'élévation du pH de la solution qui devenue basique ($pH = 8,3$) 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 a 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'ailleurs 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 [37].

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 adhérente à la surface de l'électrode [32]. Ainsi la couche de ZnO formée se détache 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 (figure III.18.).

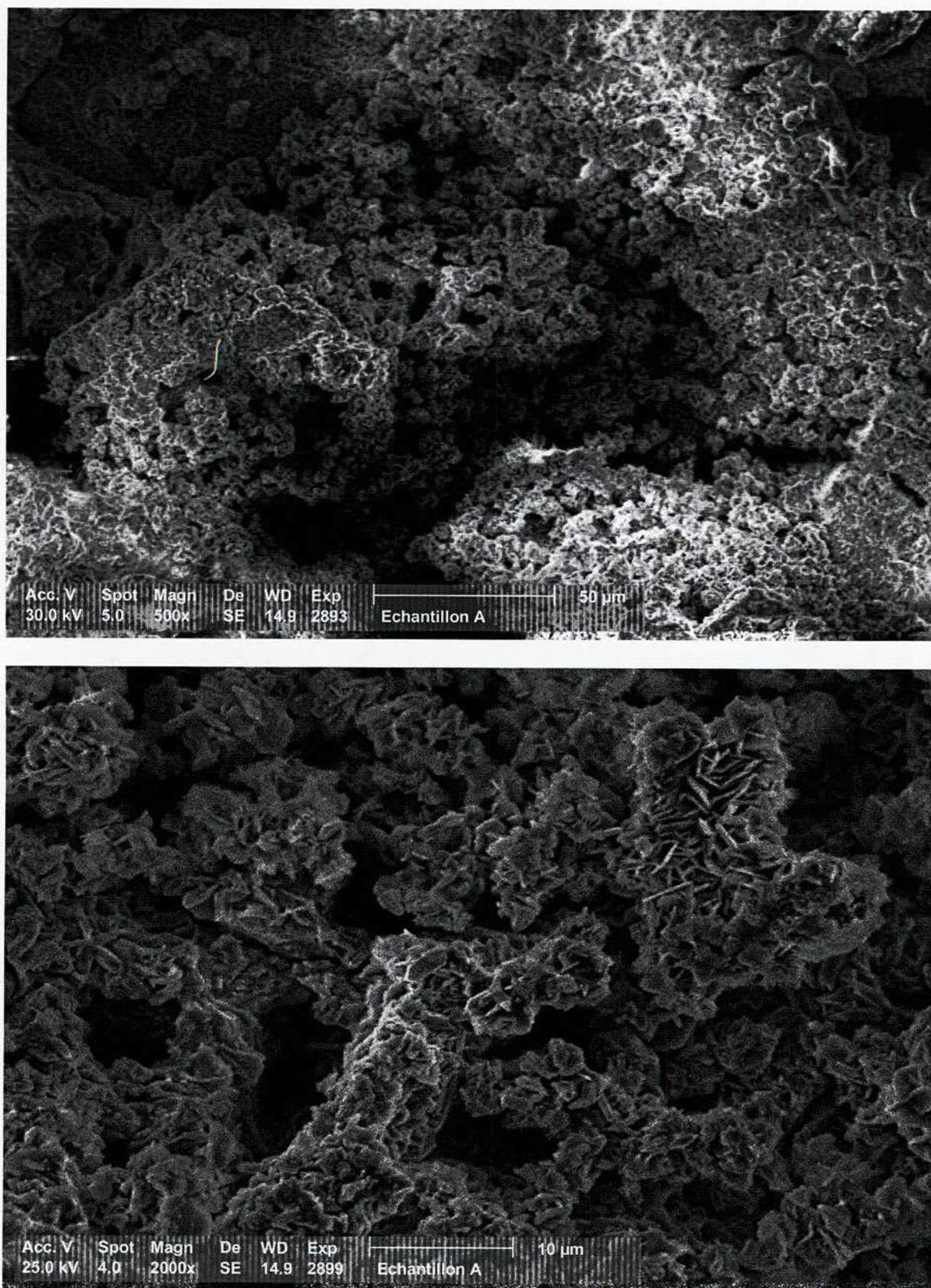


Figure III.15. Micrographies MEB de l'échantillon A.
(a) Grossissement $\times 500$. (b) Grossissement $\times 2000$

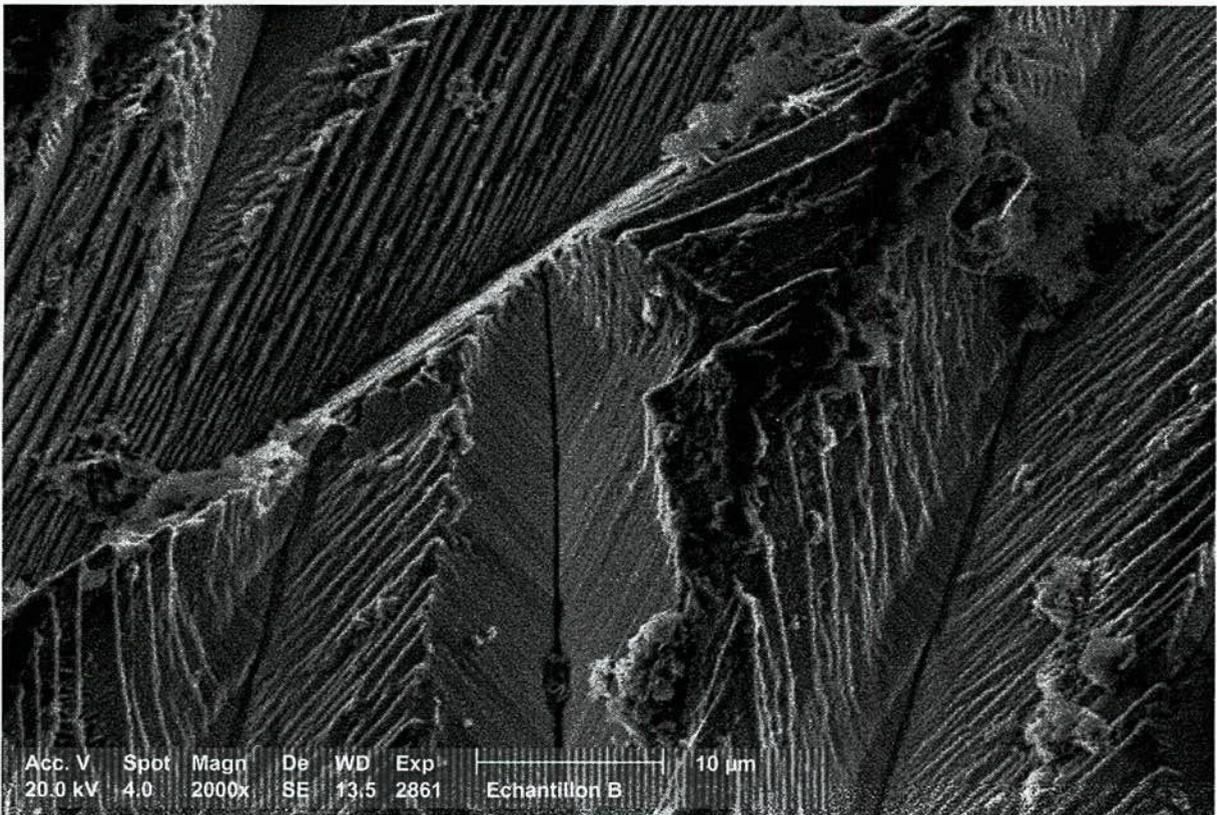
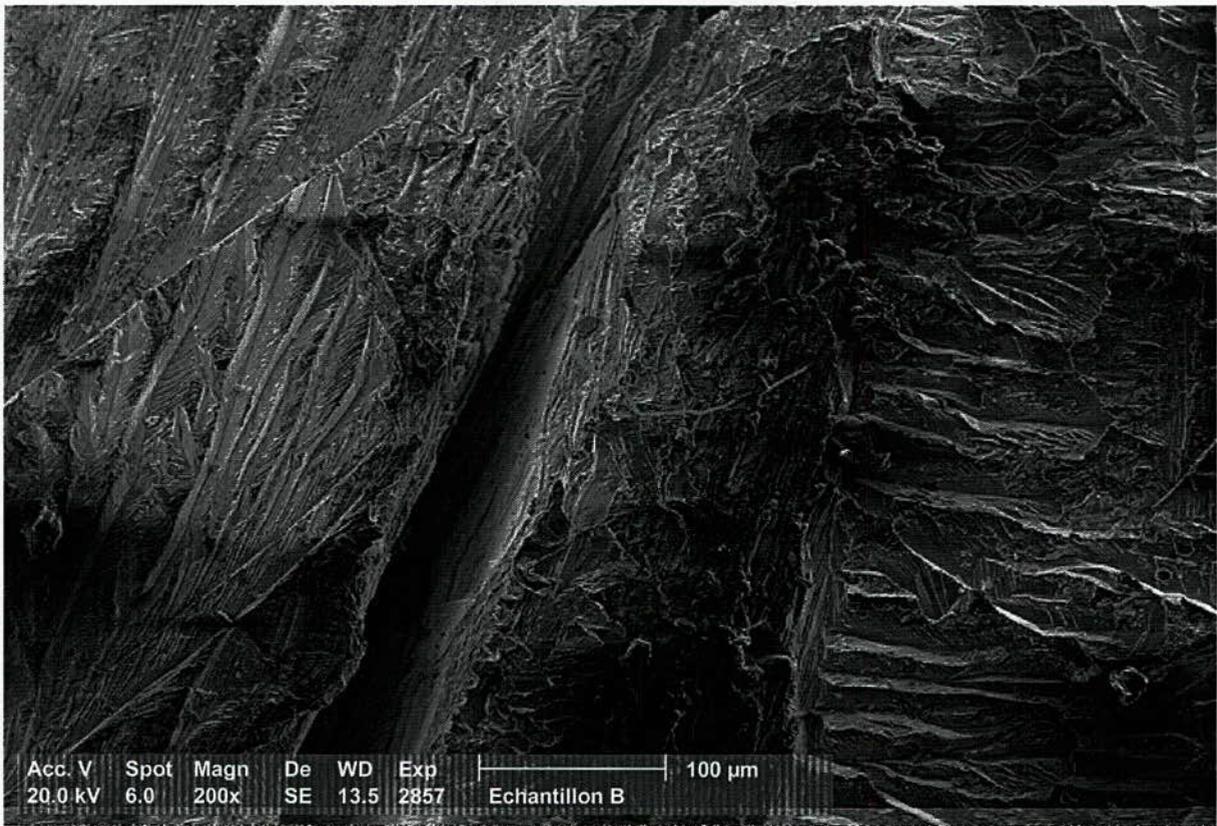


Figure III.16. Micrographies MEB de l'échantillon B.
(a) Grossissement $\times 200$. (b) Grossissement $\times 2000$

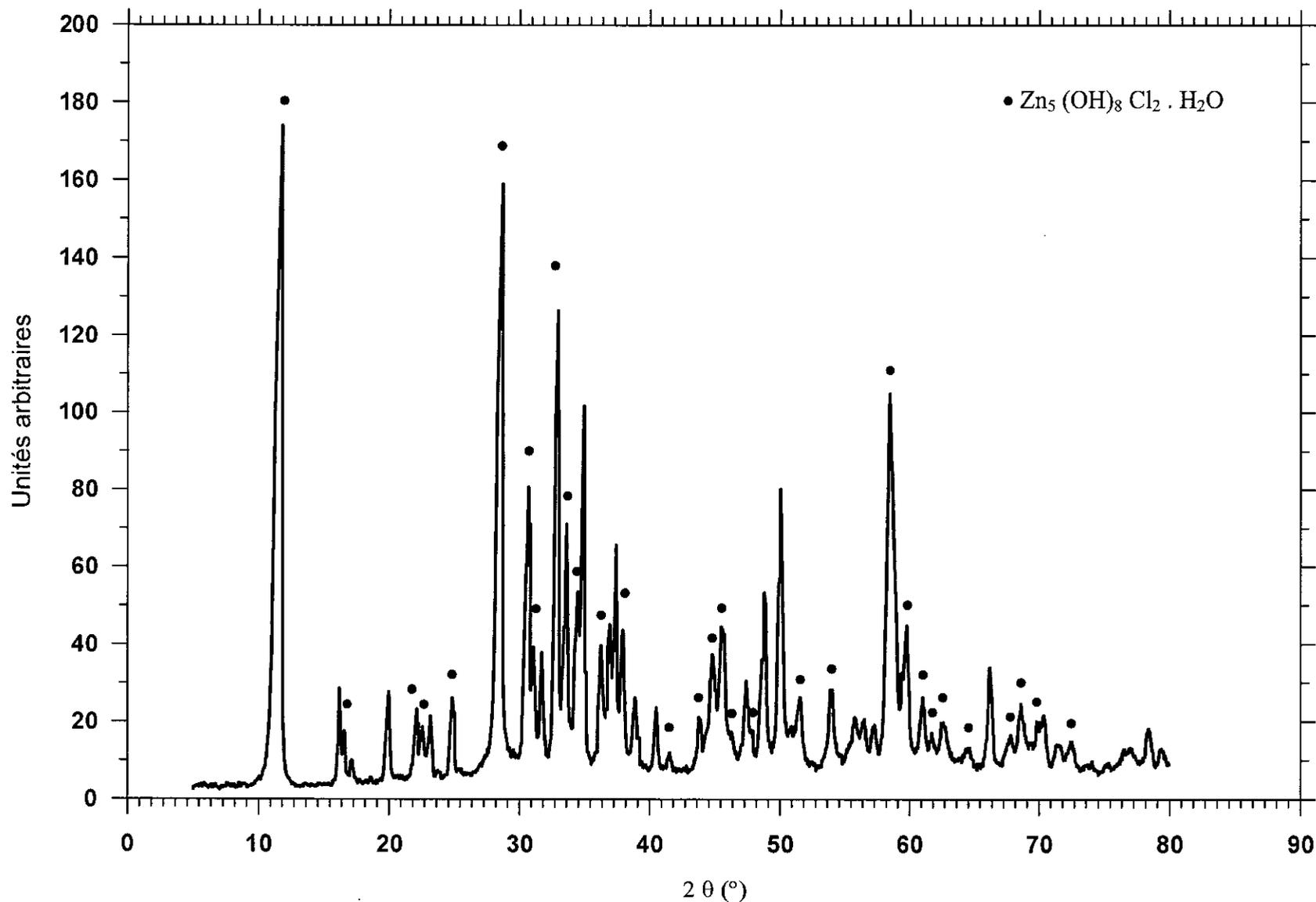


Figure III.17. *Diffractogramme X de l'échantillon A après polarisation potentiostatique à -1V pendant 16 heures*

Diffractionmètre PHILIPS PW 1710. Rayonnement Cu-K α , foyer normal, 40 kV 30 mA, fente de divergence automatique, monochromateur arrière en graphite, détecteur proportionnel à gaz.

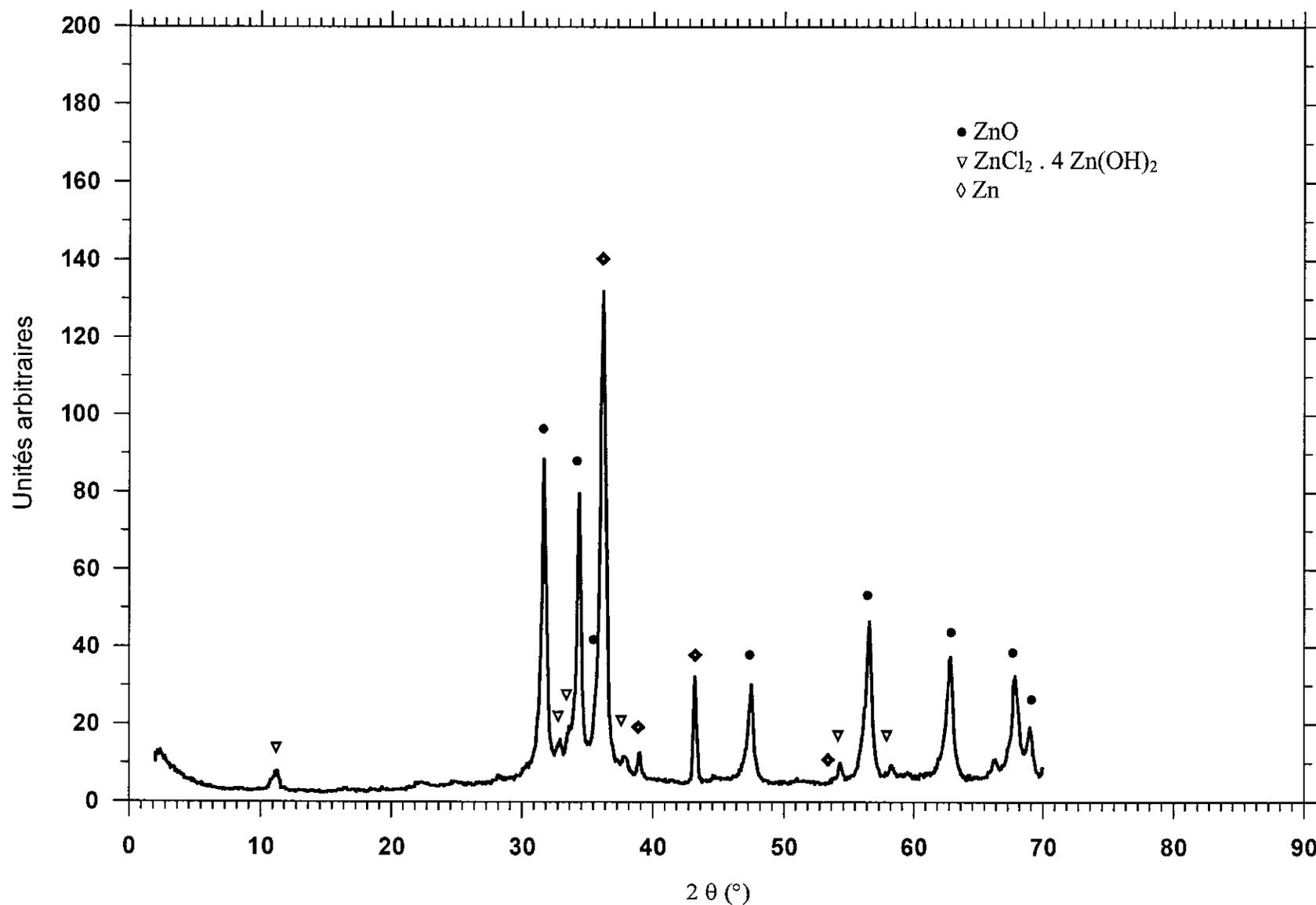


Figure III.18. *Diffractogramme X de l'échantillon B après polarisation potentiostatique à $-1V$ pendant 16 heures*

Diffractionmètre PHILIPS PW 1710. Rayonnement Cu-K α , foyer normal, 40 kV 30 mA, fente de divergence automatique, monochromateur arrière en graphite, détecteur proportionnel à gaz.

3.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées pour les échantillons A et B au potentiel de corrosion (sans polarisation extérieure), ainsi que dans la zone active à $-1 V/E.C.S.$, sur la branche anodique de la courbe de polarisation.

Pour ces essais effectués au potentiel de corrosion, les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées à circuit ouvert, et seul le signal sinusoïdal est appliqué. Ces mesures ont été relevées à différents temps d'immersion des échantillons dans la solution électrolytique. Les durées d'immersion respectives ont été de $1h$, $2h$, $4h$, $8h$ et $16h$.

Pour les essais réalisés à potentiel anodique, les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées en superposant à une polarisation potentiostatique permanente le signal sinusoïdal que nous avons appliqué après différents temps de polarisation et qui sont de $\frac{1}{2}h$, $1h$, $2h$, $4h$, $8h$ et $16h$. Il faut noter que cet essai a été précédé d'un temps de stabilisation du potentiel d'abandon fixé à une heure.

Le signal d'entrée, de forme sinusoïdale, a été appliqué à la cellule électrochimique en balayant une large gamme de fréquences allant de 10^{+5} à $10^{-2} Hz$ pour tous les essais effectués. L'amplitude du signal sinusoïdal a été fixée à $10 mV$, choisie comme un compromis entre deux effets :

- Satisfaire aux exigences de linéarité et ce en lui affectant la valeur la plus basse possible.
- Eviter les bruits parasites en appliquant une amplitude suffisamment élevée.

3.5.1. Essai effectué au potentiel de corrosion

Les diagrammes d'impédance, des échantillons A et B relevés au potentiel de corrosion après différents temps d'immersion sont représentés respectivement sur les figures III.19. et III.23.

3.5.1.1. Echantillon A

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour l'échantillon A (figure III.19.a) comportent deux boucles :

- La boucle capacitive à hautes fréquences est assimilable à un arc de cercle dont le centre est situé légèrement au dessous de l'axe des réels et dont la taille qui, après une augmentation légère durant les deux premières heures, diminue modérément d'une façon continue jusqu'à la fin de l'essai après seize (16) heures.
- La boucle inductive à basses fréquences est par contre à peine perceptible, mais elle apparaît à travers toutes les mesures prises à différents temps d'immersion de l'échantillon dans la solution électrolytique.

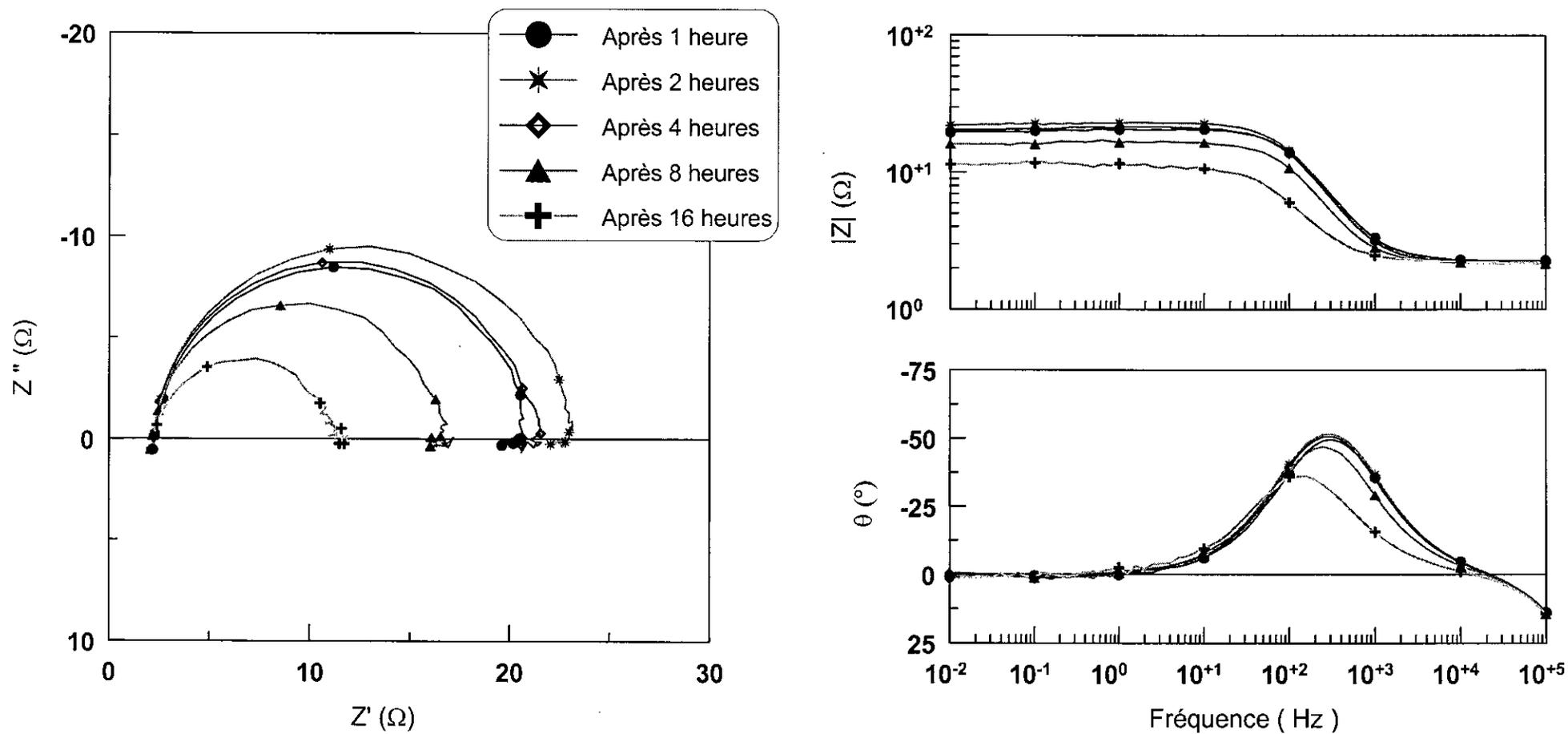


Figure III.19. Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon A

Ces deux boucles traduisent la nature du mécanisme réactionnel existant au potentiel de corrosion. Celui-ci s'effectue essentiellement avec transfert de charge à l'interface électrode / électrolyte mettant en jeu des intermédiaires adsorbés. Cependant, le processus électrochimique n'est pas contrôlé par la diffusion des espèces réactives au sein de la solution.

Le schéma du circuit électrique équivalent qui correspond à cet état de fait est un circuit classique composé d'une résistance R_s représentant la résistance de la solution en série avec trois branches en parallèles, la première contient une capacité représentant la capacité de la double couche électrique C_{dc} , la seconde comporte une résistance représentant la résistance de transfert de charge R_{tc} et la troisième contient deux éléments en série représentant la boucle inductive à basses fréquences, en l'occurrence une résistance R_2 en série avec une inductance L (figure III.20.).

La capacité de la double couche électrique C_{dc} est matérialisée sur le schéma électrique équivalent (figure III.20) par des éléments distribués dits "éléments de Zarc - Cole" (voir annexe C). ces éléments tiennent compte du facteur de décalage φ du centre de la boucle capacitive par rapport à l'axe des réels.

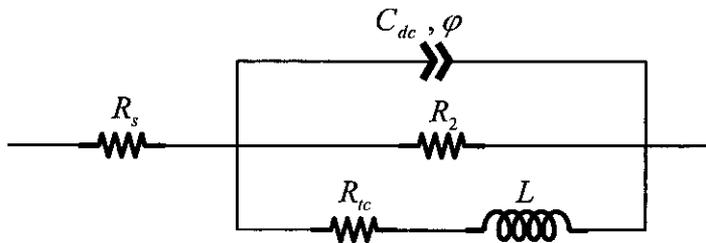


Figure III.20. Circuit électrique équivalent de la cellule électrochimique, dans le cas de l'échantillon A, au potentiel de corrosion.

La limite hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$) nous donne la résistance de la solution électrolytique R_s [5] du fait que la capacité de la double couche C_{dc} court-circuite les autres composants parallèles du circuit. La résistance de la solution R_s est donnée par l'intersection, sur le diagramme de Nyquist de la courbe d'impédance avec l'axe des réels à hautes fréquences.

La limite basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$) nous donne la résistance de polarisation R_p [5].

La valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} est donnée par le diamètre du demi-cercle assimilé à la boucle capacitive à hautes fréquences.

La valeur de la capacité de la double couche électrique C_{dc} est calculée à partir de l'expression :

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_{\text{-max}} \cdot R_{tc}}$$

où : $\omega_{\text{-max}}$ est la valeur de la pulsation au sommet de la boucle capacitive.

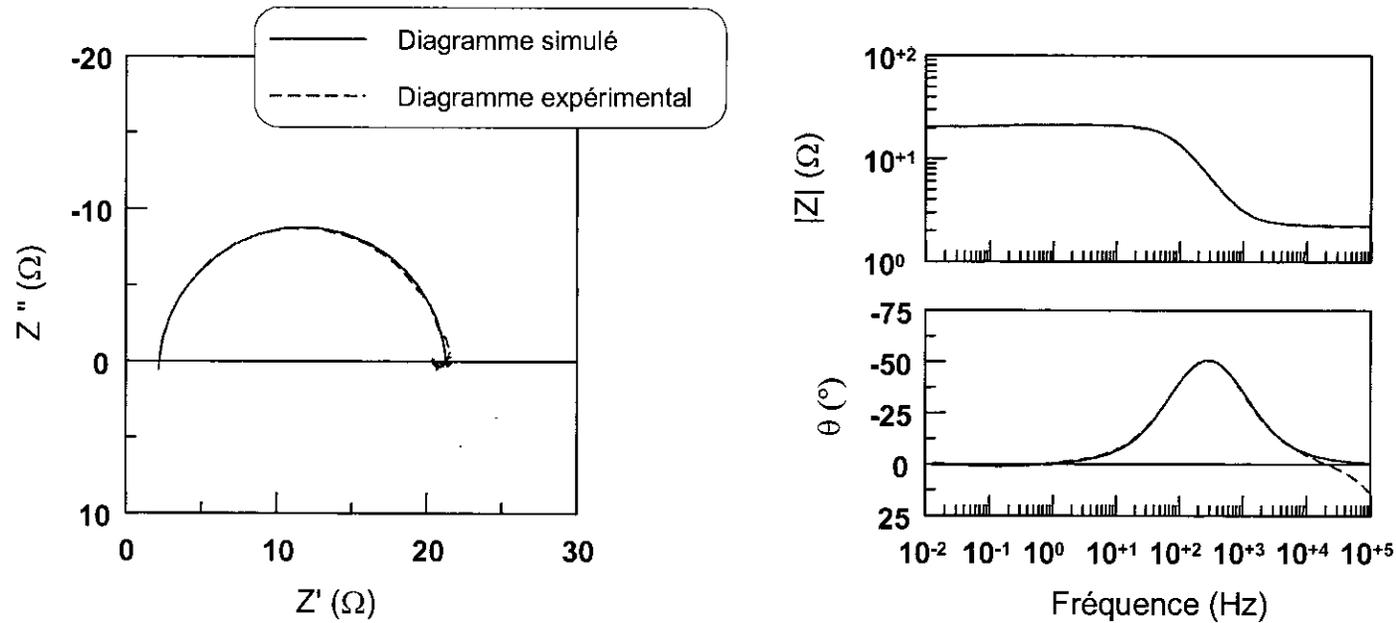


Figure III.21. Superposition des courbes d'impédance expérimentale et simulée, au potentiel de corrosion, dans le cas de l'échantillon A

Tableau III.10. Les caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte de l'échantillon A, relevés au potentiel de corrosion.

Temps (H)	Potentiel C.O. (V/E.C.S.)	ω_{-max} (rd/s)	Boucle capacitive HF				Boucle inductive BF	
			R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_{dc} (μF)	φ	R_2 (Ω)	L (H)
1	-1,045	628,32	2,3	18,36	124	0,95	425,2	327,2
2	-1,05	499,09	2,237	20,68	127	0,95	649,7	119,3
4	-1,051	499,09	2,227	19,06	130	0,95	404	422,3
8	-1,045	499,09	2,196	14,48	175	0,95	312	391,3
16	-1,043	314,91	2,211	9,228	636	0,88	$1,7243 \times 10^{-6}$	8207

- Le temps indiqué représente le temps d'immersion, de l'échantillon A, écoulé au commencement de la mesure.
- Le potentiel en circuit ouvert (C.O.) est le potentiel de dissolution relevé avant chaque mesure.

Les valeurs des différentes composantes du schéma équivalent sont ajustés jusqu'à la superposition des courbes simulée et expérimentale (figure III.21.) à l'aide d'une méthode de simulation intégrée dans le logiciel "ZVIEW" de traitement des données expérimentales de l'essai d'impédance électrochimique. Les principales caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte calculés à partir du modèle proposé pour l'échantillon A, sont données dans le tableau III.10.

On rappelle que lorsqu'une interface électrochimique donne lieu à une boucle capacitive assimilable à un demi-cercle, le circuit électrique équivalent est souvent un circuit RC parallèle. Dans ce cas l'expression de l'impédance de l'interface peut avoir deux formes différentes, selon que le centre du demi cercle présente un décalage ou non par rapport à l'axe des réels.

Dans le cas où le demi-cercle ne présente aucun décalage par rapport à l'axe des réels son expression sera :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j \cdot \omega \cdot R \cdot C}$$

Dans le cas où le demi-cercle présente un décalage φ par rapport à l'axe des réels son expression sera :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega)^\varphi \cdot R \cdot C}$$

Les caractéristiques de la première boucle capacitive (tableau III.10.) observée à hautes fréquences nous renseigne sur la nature de la double couche électrique. En rapportant ces caractéristiques sur un graphe (figure III.22) nous constatons les faits suivants :

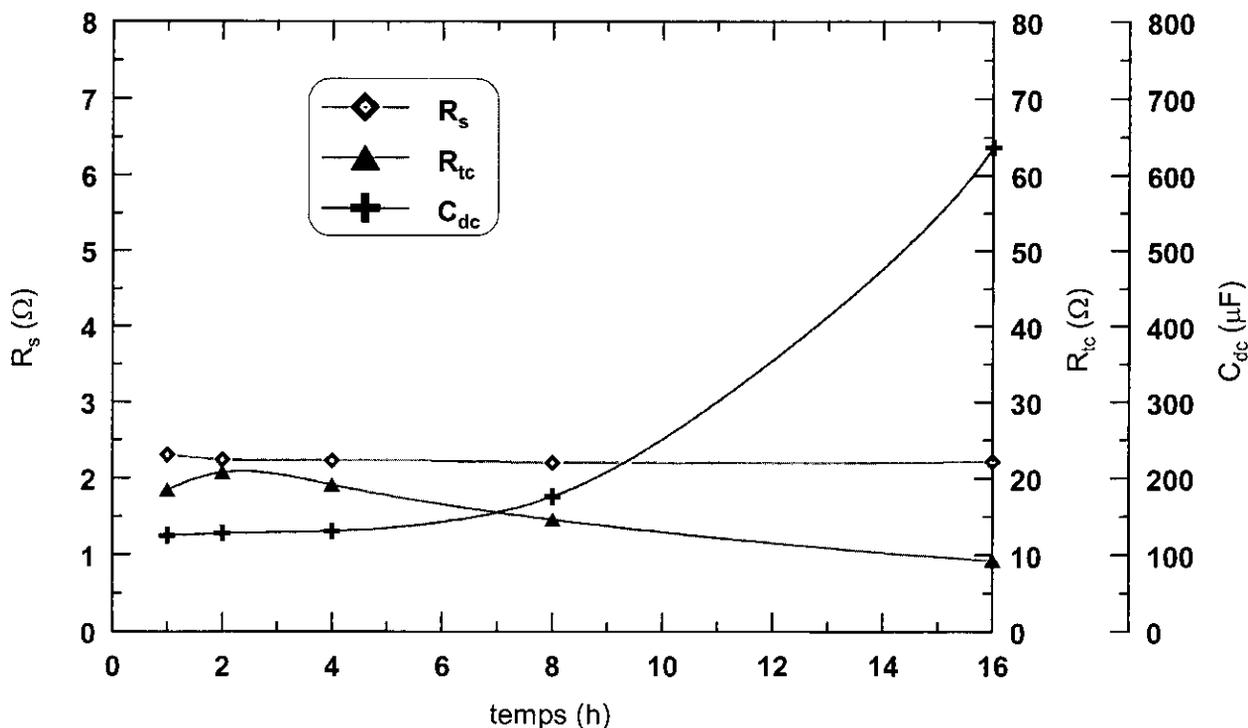


Figure III.22. Caractéristiques de la boucle capacitive HF, de l'échantillon A, au potentiel de corrosion.

- La résistance de la solution demeure pratiquement constante durant toute la durée d'immersion de l'échantillon, ce qui sous entend que cette solution est restée constante en terme de composition chimique. Ceci est tout à fait normal car la dissolution du zinc est très faible au potentiel de corrosion, en se référant aux résultats de l'essai de polarisation potentiodynamique.
- La résistance de transfert de charge enregistre par contre une légère augmentation jusqu'à deux heures d'immersion suivie d'une baisse continue jusqu'à la fin de l'essai. Ceci peut être expliqué en s'appuyant sur la courbe décrivant l'évolution de capacité de la double couche électrique qui croît tout au long de l'essai. En effet l'évolution de ces deux caractéristiques nous indiquent une accumulation de la charge à l'interface due probablement à la lenteur de la réaction de dissolution par rapport au transport de masse qui ramène les réactifs du sein de la solution à la surface de l'électrode.

Concernant la boucle inductive à basses fréquences, elle est due probablement à la mise en jeu d'un intermédiaire adsorbé dans le mécanisme réactionnel [36]. Si on se rapporte aux valeurs de la résistance R_2 due à cet intermédiaire, on constate qu'elle suit la même évolution que celle du transfert de charge. L'explication probable de ce phénomène est que l'intermédiaire adsorbé ne peut être que l'hydrogène atomique qui doit occuper dans ce cas, presque la totalité de la surface de l'électrode sachant bien que la dissolution du zinc est très faible au potentiel de corrosion.

3.5.1.2. Echantillon B

Les diagrammes de Nyquist relevés des diagrammes d'impédance électrochimique de l'échantillon B (figures III.23.a. et b.), nous montrent l'existence de deux boucles capacitives dont les temps de relaxation sont séparés.

- La première observée à hautes fréquences a la même allure que celle observée dans le cas de l'échantillon A mais elle est d'une taille beaucoup plus importante.
- La seconde boucle capacitive observée à très basses fréquences et qui apparaît après quatre (04) heures d'immersion est assimilable à un arc de cercle dont le centre est très décalé au dessous de l'axe des réels. Ce qui le rend à peine perceptible sur les diagrammes de Bode.

Etant donné que la taille des trois premières courbes du diagramme de Nyquist sont trop petites devant celle des deux dernières, nous avons alors préféré les représenter sur une figure à part (figures III.23.a.) afin qu'elles puissent être observées.

Deux faits importants sont à relever dans le cas de l'échantillon **B** comparativement à celui de l'échantillon **A** :

- La grande taille de la boucle capacitive à hautes fréquence qui représente la double couche électrique, alors qu'elle avait le même ordre de grandeur que celle de l'échantillon A au début de l'essai.
- La seconde boucle à basse fréquence qui était de nature inductive dans le cas de l'échantillon A est devenue capacitive dans le cas de l'échantillon **B**.

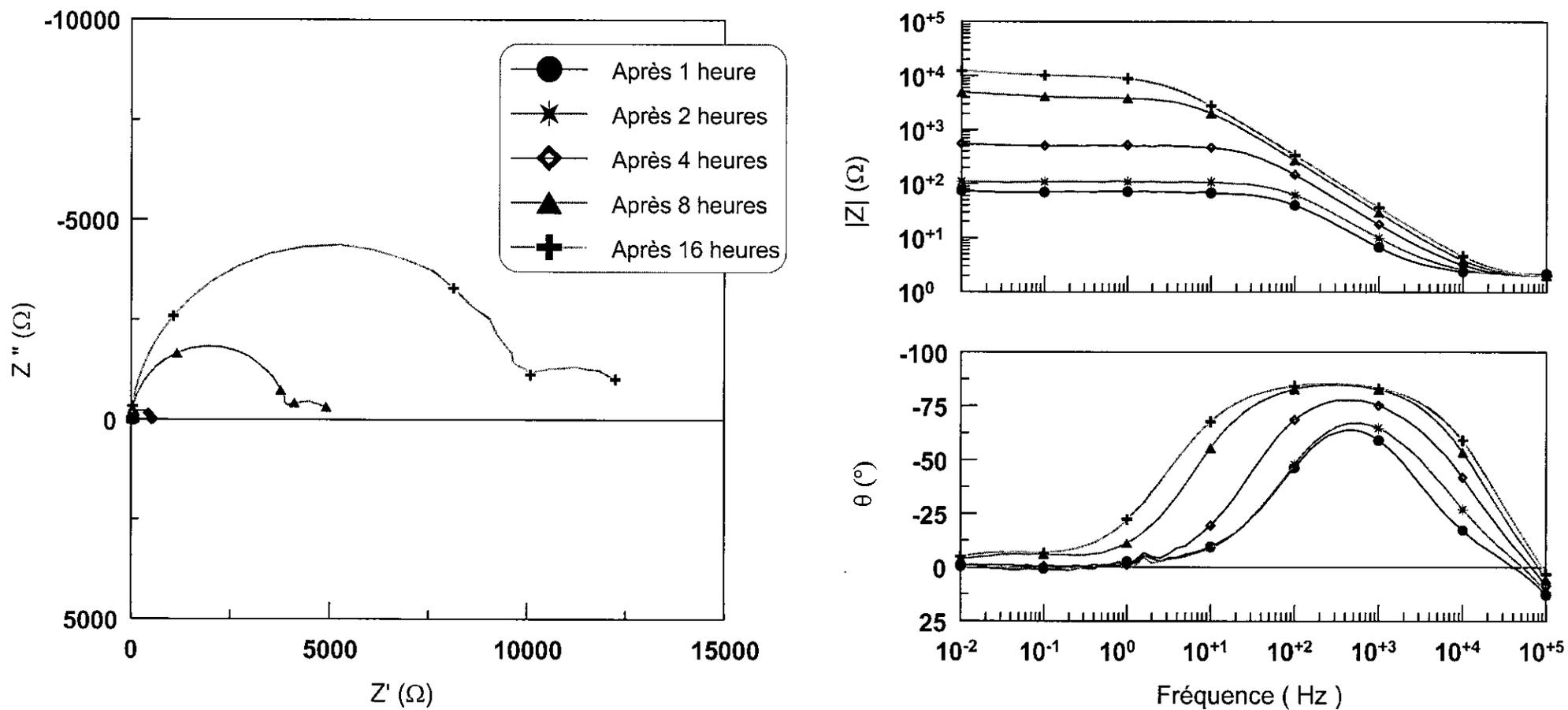


Figure III.23. Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon B.

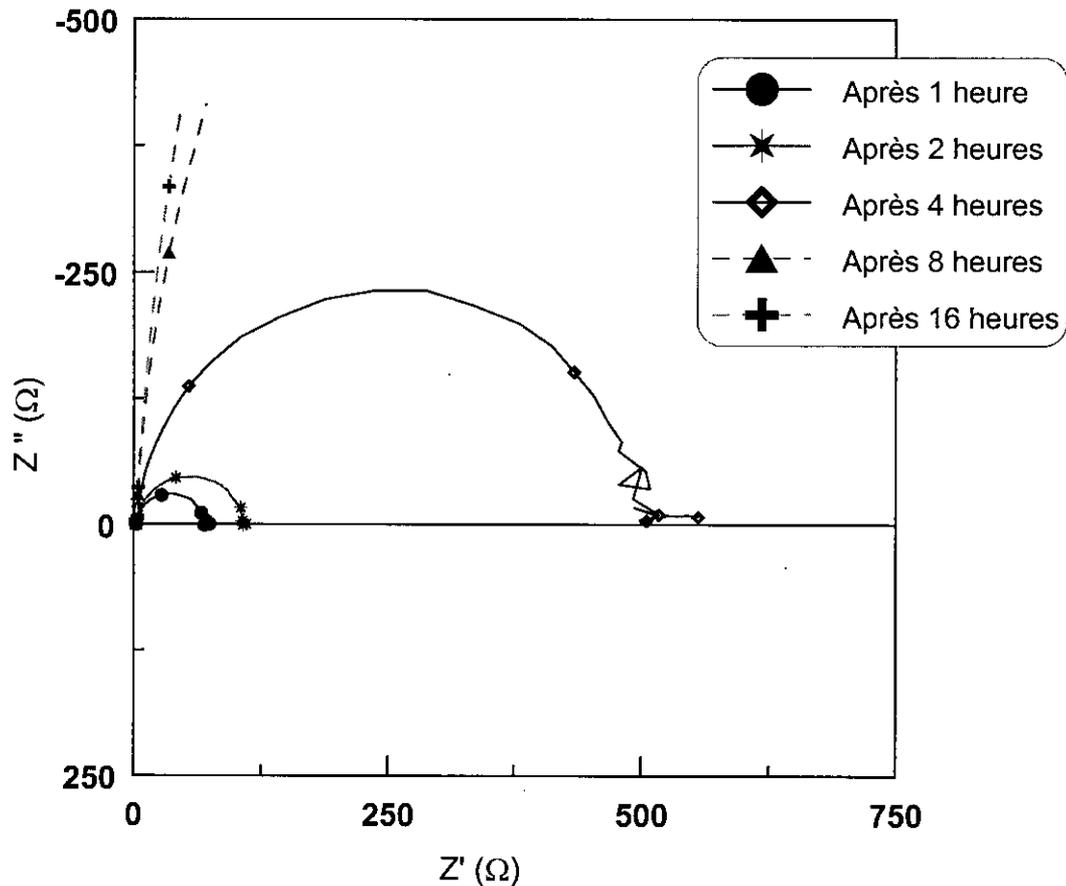


Figure III.23.a. Courbes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon B (jusqu'à 4 Heures, Diagramme de Nyquist).

La grande taille de la première boucle à hautes fréquences ainsi que la forme aplatie de la seconde qui apparaît après quatre (04) heures d'immersion, nous laisse supposer que le mécanisme de dissolution compte en plus du processus de transfert de charge, la formation d'un produit de corrosion très fin qui couvre la surface de l'électrode [37].

En effet, la boucle capacitive obtenue à hautes fréquences présente au début de l'essai, après 1 heure d'immersion des dimensions modérées (voir figure III.23.a.). Ses dimensions augmentent d'une façon exagérée à partir de quatre heures d'immersion et atteint ainsi à la fin de l'essai une taille 500 fois plus grande que sa taille de départ.

Cette dimension exagérée de la boucle capacitive ne peut pas être que la réponse de la double couche électrique au signal sinusoïdal uniquement, par contre elle traduit l'existence d'une couche de corrosion qui adhère à la surface de l'électrode. D'ailleurs l'existence de cette couche explique l'apparition de la seconde boucle capacitive à basses fréquences.

Un autre fait important qu'il faut soulever est la forme de cette seconde boucle capacitive qui est plutôt aplatie. Cette forme aplatie nous indique une dispersion des constantes de temps (ou de vitesse) ; d'où la difficulté de dépouillement du diagramme. Donc seul le résultat de la simulation sur le circuit électrique équivalent pourra nous confirmer ou non la justesse du dépouillement.

En conséquence, le schéma du circuit électrique proposé, équivalent à une telle interface électrode / électrolyte est donné sur la figure III.24.

De la même manière que le schéma équivalent relatif à l'échantillon A, la capacité de la double couche électrique C_{dc} est schématisée par des éléments distribués de "Zarc - Cole" (figure III.24) qui tiennent compte du facteur de décalage φ du centre de la boucle capacitive par rapport à l'axe des réel.

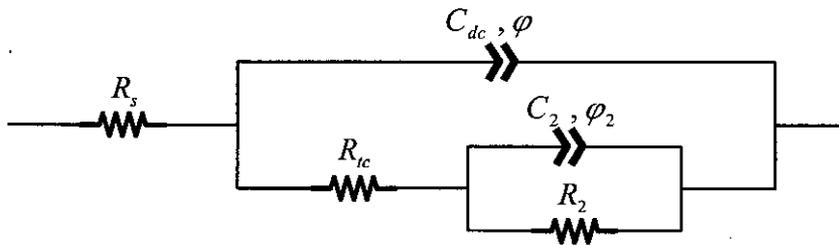


Figure III.24. Circuit électrique équivalent de la cellule électrochimique, dans le cas de l'échantillon B, au potentiel de corrosion.

Le choix du circuit peut être expliqué par ce qui suit :

La résistance R_s de la solution s'ajoute à l'impédance de l'interface métal / solution. Alors cette résistance est mise en série avec l'ensemble des éléments du circuit qui représentent le reste des éléments de la cellule électrochimique.

Par ailleurs, l'interface électrode / électrolyte est caractérisée par sa double couche électrique. Celle-ci est le siège d'un transfert de charge électrique en réponse au signal électrique alternatif appliqué. Le schéma classique qui équivaut à une telle interface est celui qui présente un circuit RC parallèle, donc la capacité de la double couche électrique C_{dc} en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} .

Cependant l'interface électrode / électrolyte se trouve être le lieu de formation d'un produit de corrosion qui couvre la surface de l'électrode. Par conséquent, à l'impédance de cette interface se mêle celle de la couche de corrosion qui donne lieu à la deuxième boucle capacitive aux basses fréquences. Cette seconde impédance doit intervenir dans la branche faradique du circuit et ne peut donc que s'ajouter à la résistance de transfert de charge. Cette impédance est celle de deux éléments en parallèle qui sont la capacité C_2 en série avec la résistance R_2 (figure III.20.).

Afin de s'assurer du bon choix du circuit électrique équivalent à l'interface électrochimique dans les conditions de corrosion libre, nous avons opéré une simulation. Cette simulation consiste à soumettre ce circuit électrique au même signal sinusoïdal que celui appliqué à la cellule électrochimique au potentiel de corrosion et de tracer les diagrammes d'impédance en réponse à ce signal.

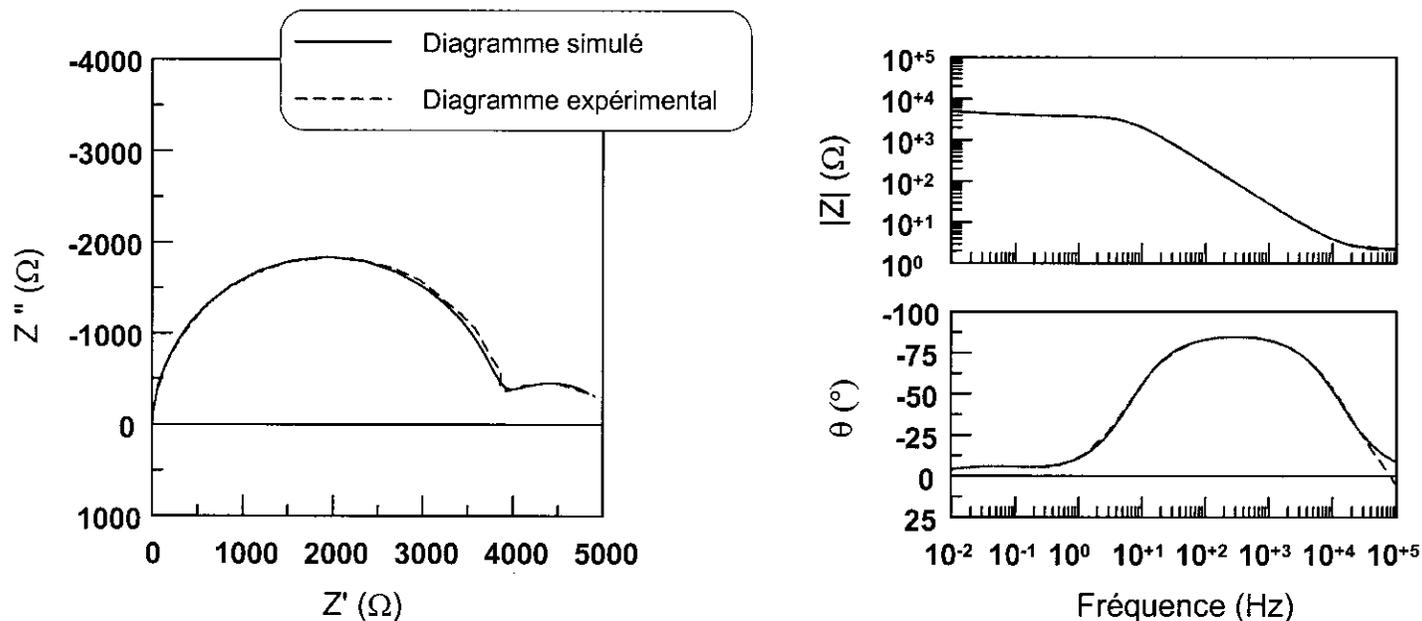


Figure III.25. Superposition des courbes d'impédance expérimentale et simulée, au potentiel de corrosion, dans le cas de l'échantillon B

Tableau III.11. Les caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte de l'échantillon B, relevés au potentiel de corrosion.

Temps (H)	Potentiel C.O. (V/E.C.S.)	ω_{-max} (rd/s)	Boucle capacitive HF				Boucle capacitive BF		
			R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_{dc} (μF)	φ	R_2 (Ω)	C_2 (μF)	φ_2
1	-1,045	499,09	2,199	68,26	51,99	0,92	–	–	–
2	-1,038	396,44	2,134	106,2	34,37	0,92	–	–	–
4	-1,042	157,83	2,087	508,4	14,72	0,94	$2,517 \times 10^{-8}$	70069	0,40
8	-1,053	39,6444	2,112	3835	7,163	0,97	1323	2410	0,72
16	-1,061	15,7827	2,122	6186	5,847	0,97	$3,06 \times 10^9$	239	0,13

- Le temps indiqué représente le temps d'immersion, de l'échantillon B, écoulé au commencement de la mesure.
- Le potentiel en circuit ouvert (C.O.) est le potentiel de dissolution relevé avant chaque mesure.

Le résultat de cette simulation s'est matérialisé par un diagramme d'impédance proche de celui obtenu lors de l'essai expérimental. En réajustant les valeurs des différents composants de façon à avoir le diagrammes expérimental superposables à celui issu de la simulation (figure III.25), nous avons obtenu les résultats donnés sur le tableau III.11.

En rapportant sur un graphe les valeurs de la première boucle capacitive caractérisant la double couche électrique de l'interface électrode / électrolyte nous avons tracé les courbes de la figure III.26.

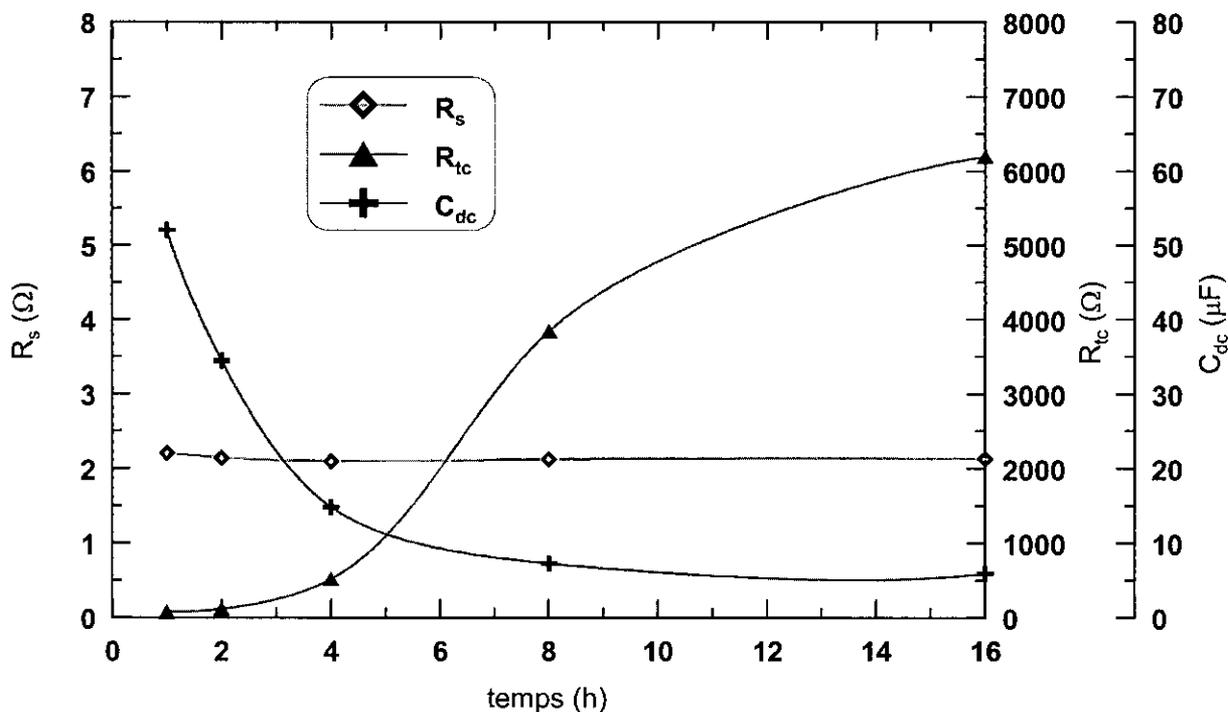


Figure III.26. Caractéristiques de la boucle capacitive HF, de l'échantillon B, au potentiel de corrosion.

Nous constatons, en premier lieu, que l'allure de la courbe relative à l'évolution de la résistance de la solution demeure pratiquement constante tout au long de l'essai. Donc, au même titre que l'échantillon A, cela signifie que la composition de la solution électrolytique n'a pas changé pour pouvoir influencer les réactions d'électrode. La raison de cet état de fait réside dans la lenteur de la dissolution du métal au potentiel de corrosion.

Les paramètres de la boucle à hautes fréquences évoluent dans le temps d'une façon inverse à ceux relevés dans le cas de l'échantillon A. En effet la capacité de la double couche diminue continuellement alors que la résistance de transfert de charge croît en forme de S et ce jusqu'à la fin de l'essai. Ceci pourrait être la conséquence de la formation d'un film à la surface de l'électrode. Les paramètres de la seconde boucle capacitive observée aux basses fréquences appuient cette éventualité.

En effet, la résistance déduite de la deuxième boucle croît très rapidement pour atteindre une valeur extrêmement élevée à la fin de l'essai (Tableau III.11.).

La formation du film, à la surface de l'électrode, est due probablement à la phase ε contenant du fer. Ce film est, selon toute vraisemblance, un film passif vu la grande valeur de la résistance de polarisation (définie comme étant la somme des résistances relatives aux deux boucles capacitives). D'ailleurs cet état de fait était prévisible selon les explications données à la section 3.1.1. du chapitre 3.

3.5.2. Essai effectué au potentiel anodique

Les diagrammes d'impédance, des échantillons A et B, tracés lors de leur dissolution anodique sont donnés respectivement sur les figures III.27. et III.28. La situation anodique est créée par polarisation potentiostatique en imposant un potentiel de $-1 V/E.C.S.$ Les mesures d'impédance ont été relevées à divers temps de polarisation potentiostatique c'est à dire à $\frac{1}{2}h, 1h, 2h, 4h, 8h$ et $16h$.

Ces diagrammes contiennent à la fin de l'essai (après seize heures) trois boucles aussi bien pour l'échantillon A que pour l'échantillon B.

Les deux premières boucles, l'une capacitive à hautes fréquences (HF) et l'autre inductive aux basses fréquences (BF) apparaissent dès les premières mesures prises après une demi-heure de polarisation.

La première boucle capacitive observée à hautes fréquences est une réponse au phénomènes les plus rapides et correspond donc à la double couche électrochimique.

La seconde boucle est inductive, elle nous indiquent la présence d'un intermédiaire adsorbé à la surface de l'électrode.

La différence entre les diagrammes des deux échantillons réside dans l'apparition de la troisième boucle capacitive à très basses fréquences qui se développe à partir de huit (08) heures de polarisation pour l'échantillons A et de quatre (04) heures de polarisation pour l'échantillons B.

Cette dernière boucle traduit la mise en jeu d'un second intermédiaire adsorbé dans la réaction d'électrode.

En comparant la taille des boucles capacitives à hautes fréquences dans les diagrammes de Nyquist des échantillons A et B, nous remarquons qu'elles sont du même ordre de grandeur.

Par ailleurs, le développement dans le temps de ces boucles n'est pas très prononcé comparativement à celles observées dans les essais effectués au potentiel de corrosion.

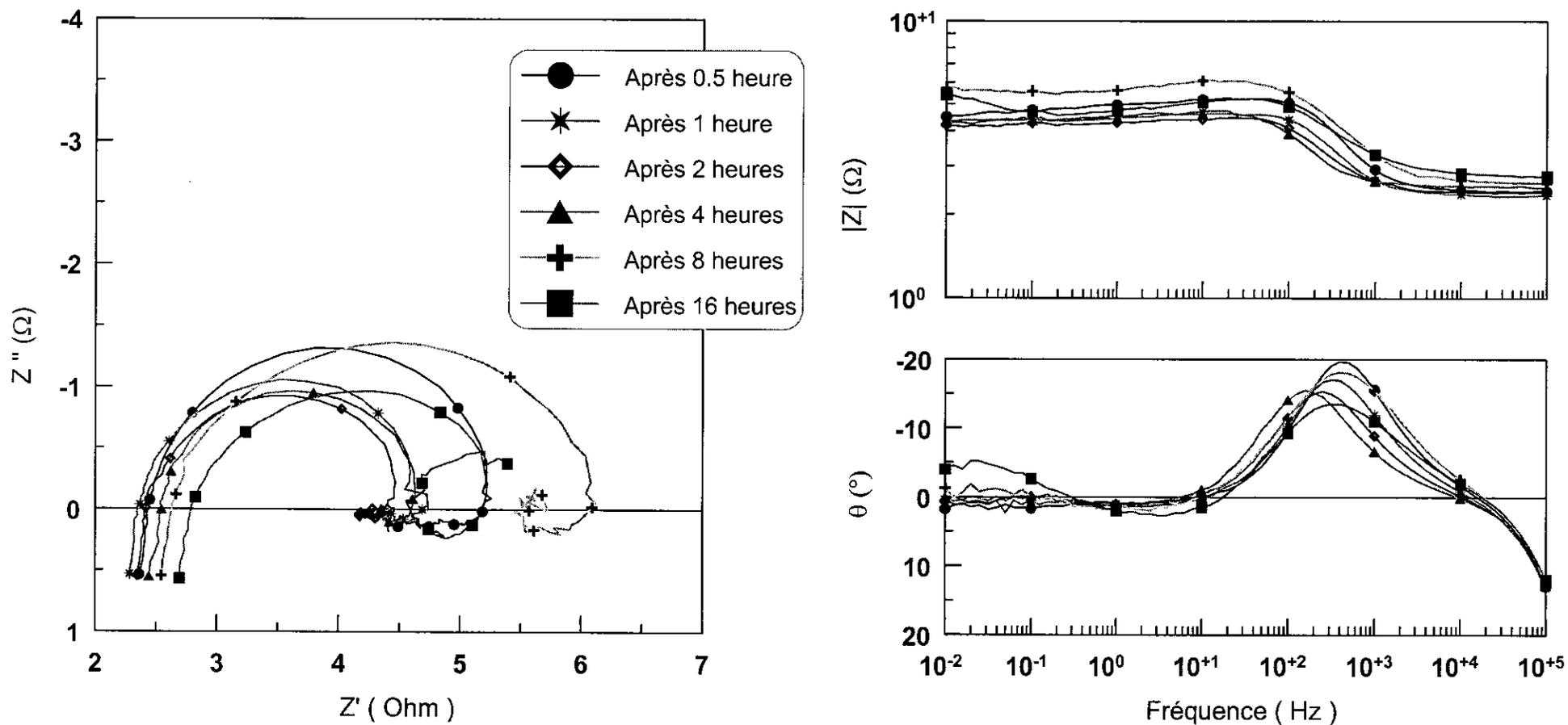


Figure III.27. Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel anodique, de l'échantillon A

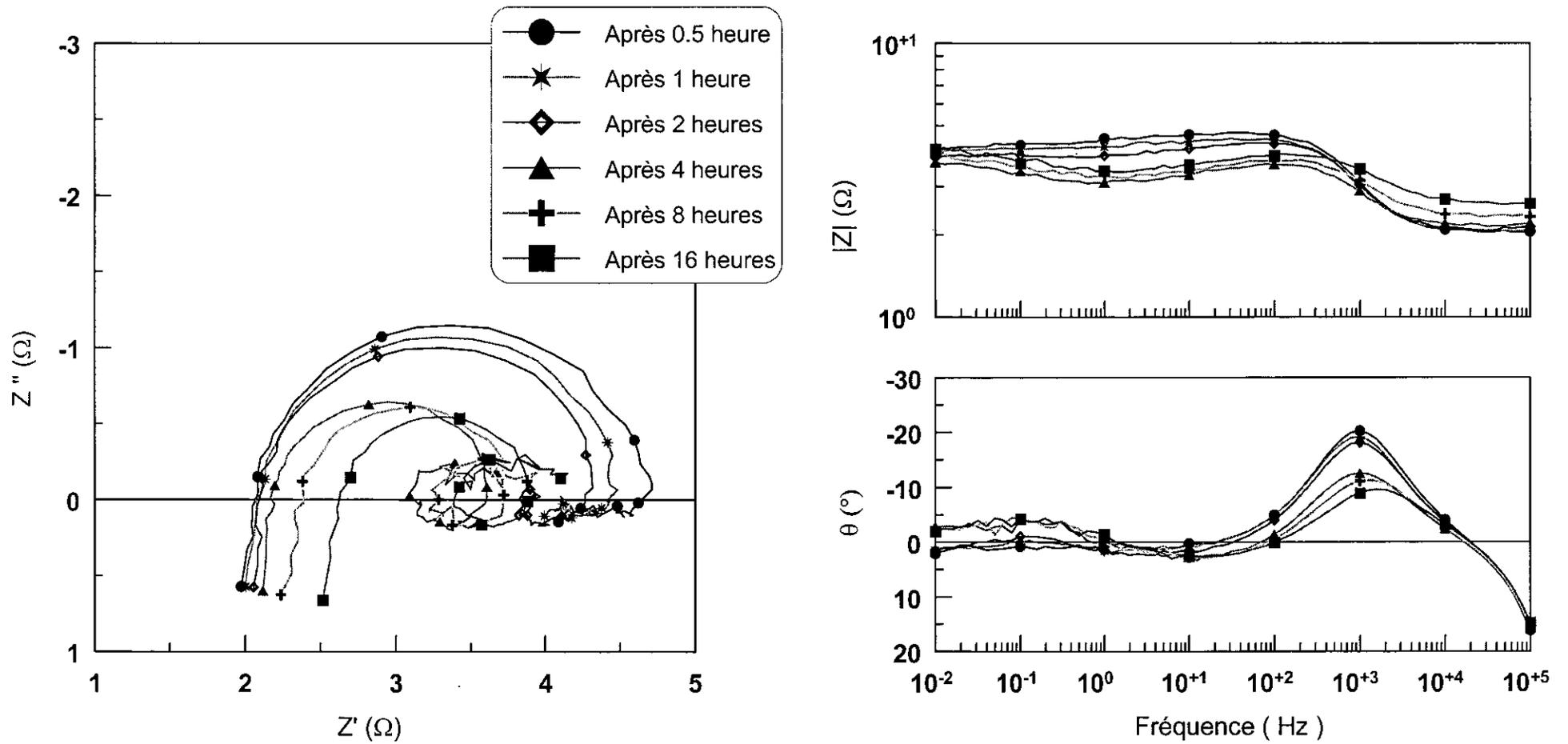


Figure III.28. Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel anodique, de l'échantillon B

Etant donné la ressemblance de la forme et de l'évolution des diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons A et B, nous avons choisi de représenter leurs interfaces métal / solution électrolytique par le même du circuit électrique (figure III.29.).

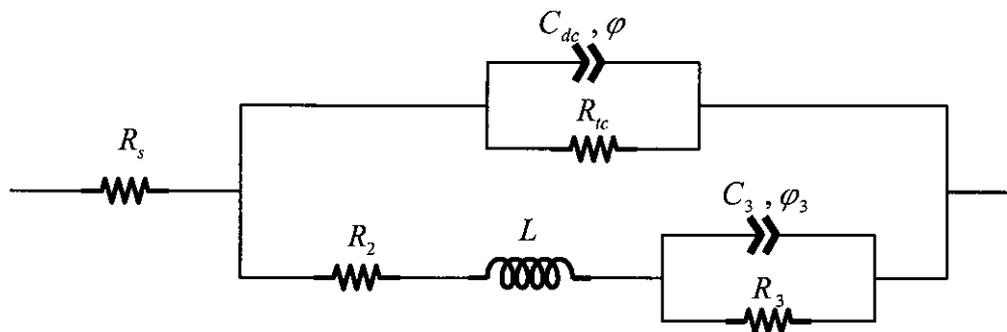


Figure III.29. Circuit électrique équivalent de la cellule électrochimique au potentiel anodique, des échantillons A et B.

Ce circuit électrique équivalent représente la résistance R_s de la solution électrolytique en série avec le reste du circuit électrique qui représente l'interface électrode / électrolyte.

Par ailleurs l'interface électrode / électrolyte présente deux effets différents : d'un côté la présence de la double couche électrique et d'un autre la présence de deux espèces intermédiaires de la réaction adsorbées à la surface de l'électrode.

Par conséquent le circuit électrique équivalent se compose de deux branches parallèles :

- La première branche comporte un circuit RC parallèle, en l'occurrence la capacité de la double couche électrique C_{dc} en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} . Cette branche représente la boucle à hautes fréquences relative à la double couche électrique.
- La seconde branche comporte trois éléments en série en l'occurrence une résistance R_2 , une inductance L et un circuit RC parallèle contenant la capacité C_3 et la résistance R_3 . Les deux premières représentent la boucle inductive relative au premier intermédiaire adsorbé et le circuit RC parallèle représente la boucle capacitive à très basses fréquences relative au second intermédiaire adsorbé.

Afin de justifier le choix de notre circuit équivalent nous avons utilisé la méthode de simulation sur ce circuit en le soumettant au même signal sinusoïdal appliqué à la cellule électrochimique.

Après l'obtention du diagramme d'impédance simulé en superposition avec celui de l'expérience réelle nous avons entrepris les réajustements des valeurs des différents composants de ce circuit jusqu'à ce que les diagrammes expérimental et simulé deviennent superposables (figures III.30. et III.31.). Ainsi nous avons obtenu les résultats rapportés sur les tableaux III.12. et III.13. correspondants respectivement aux échantillons A et B.

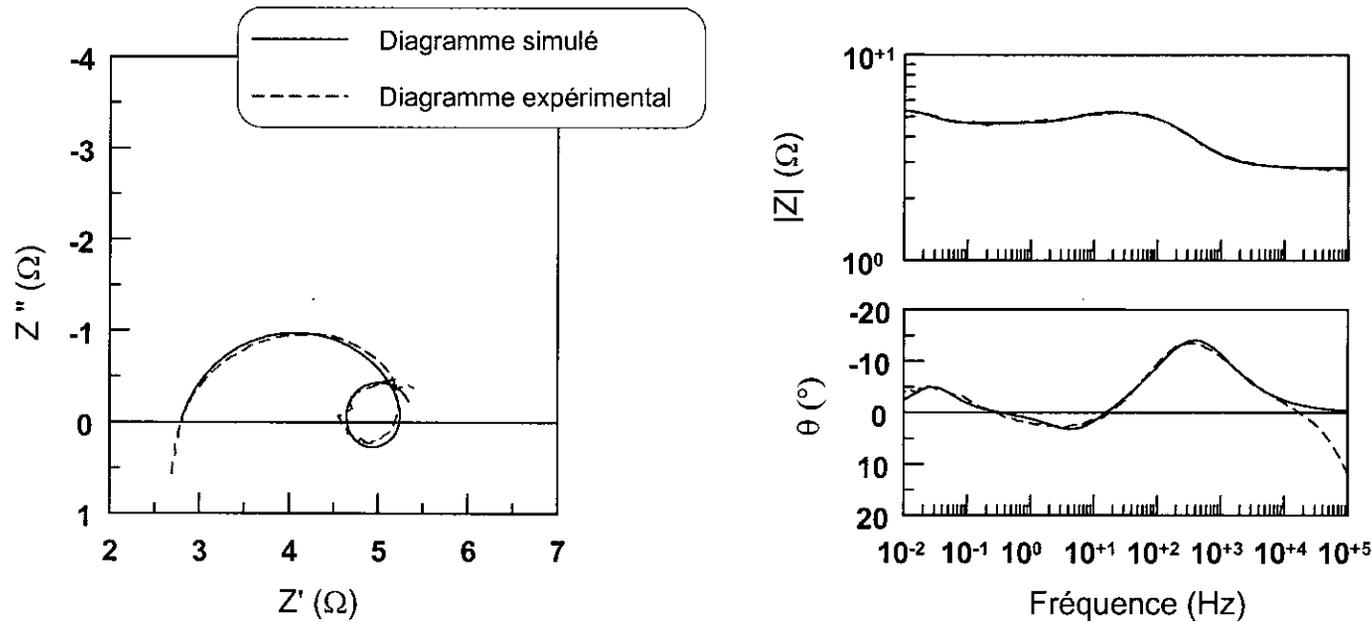


Figure III.30. Superposition des courbes d'impédance expérimentale et simulée, au potentiel anodique, dans le cas de l'échantillon A

Tableau III.12. les caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte de l'échantillon A, relevés au potentiel anodique.

Temps (H)	Potentiel P.P. (V/E.C.S.)	ω_{-max} (rd/s)	Boucle capacitive HF				Boucle inductive		Boucle capacitive BF		
			R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_{dc} (μF)	φ	R_2 (Ω)	L (H)	R_3 (Ω)	C_3 (μF)	φ_3
0,5	-1	4990,92	2,462	2,695	201	0,99	12,09	3,661	–	–	–
1	-1	4990,92	2,373	2,286	369	0,96	14,95	2,71	–	–	–
2	-1	4990,92	2,431	2,052	604	0,94	13,27	0,75951	–	–	–
4	-1	3964,44	2,543	2,119	851	0,95	13,38	0,93075	–	–	–
8	-1	3964,44	2,633	3,478	478	0,86	16,68	1,227	$6,027 \times 10^{15}$	789680	0,65
16	-1	3149,07	2,798	2,564	818	0,83	6,883	0,25686	$6,027 \times 10^{15}$	798520	1

- Le temps indiqué représente le temps de polarisation, de l'échantillon A, écoulé au commencement de la mesure.
- Le potentiel de polarisation (P.P.) est le potentiel anodique maintenu durant tout l'essai.

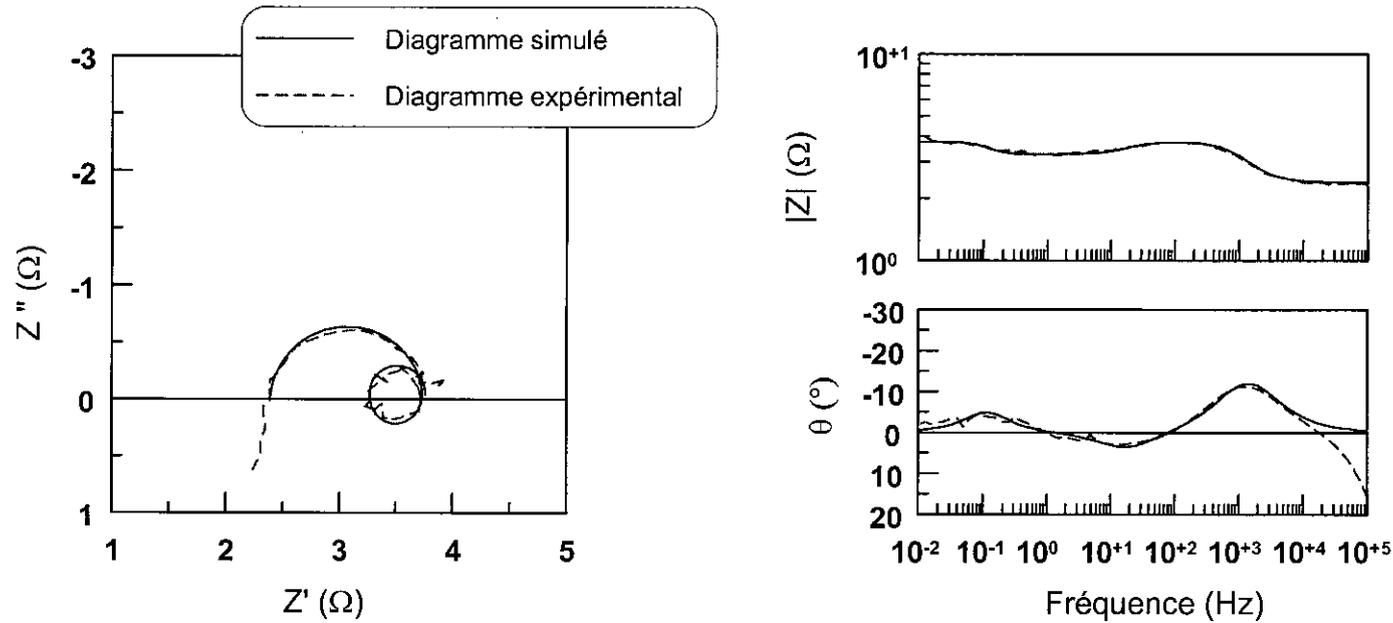


Figure III.31. Superposition des courbes d'impédance expérimentale et simulée, au potentiel anodique, dans le cas de l'échantillon B

Tableau III.13. les caractéristiques de l'interface électrode / électrolyte de l'échantillon B, relevés au potentiel anodique.

Temps (H)	Potentiel P.P. (V/E.C.S.)	ω_{-max} (rd/s)	Boucle capacitive HF				Boucle inductive		Boucle capacitive BF		
			R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_{dc} (μF)	φ	R_2 (Ω)	L (H)	R_3 (Ω)	C_3 (μF)	φ_3
0,5	-1	3964,44	2,092	2,496	116	0,98	14,37	2,613	-	-	-
1	-1	3964,44	2,117	2,292	126	0,98	14,72	1,109	-	-	-
2	-1	3964,44	2,135	2,130	113	0,99	9,219	0,219	-	-	-
4	-1	4990,92	2,211	1,381	146	0,99	2,74	0,045487	$1,7677 \times 10^{15}$	421630	0,96
8	-1	6283,19	2,395	1,359	149	0,96	2,548	0,031325	$1,7677 \times 10^{15}$	396200	0,98
16	-1	7910,09	2,657	1,289	160	0,95	2,001	0,023771	$2,275 \times 10^8$	414730	0,99

- Le temps indiqué représente le temps de polarisation, de l'échantillon B, écoulé au commencement de la mesure.
- Le potentiel de polarisation (P.P.) est le potentiel anodique maintenu durant tout l'essai.

En rapportant sur un graphe les valeurs des différents composants relatifs à la boucle capacitive à haute fréquences nous obtenons les courbes des figures III.32. et III.33. représentant les caractéristiques de la double couche électrique des échantillons A et B.

Ce que nous remarquons en premier lieu sur ces graphes c'est l'évolution de la résistance de la solution qui marque une légère croissance avec le temps et ce dans le cas des deux échantillons. Ceci est dû à la vitesse des réactions d'électrolyse qui sont très rapides aux potentiels anodiques. D'ailleurs les solutions électrolytiques sont devenues troubles et leurs acidités se sont considérablement atténuées pour atteindre à la fin de l'essai un $pH \approx 8,5$ pour l'échantillon A et un $pH \approx 6,5$ pour l'échantillon B.

Par ailleurs, le comportement de la double couche électrique évolué, pour l'échantillon B, en sens inverse par rapport à celui observé pour l'échantillon A.

Nous avons tracé le courant stationnaire tiré de l'essai de polarisation potentiostatique au même potentiel que celui appliqué dans les mesures d'impédance électrochimique et nous avons remarqué les faits suivants :

Concernant l'échantillon A l'évolution de la double couche électrique varie en sens inverse par rapport à celle du courant stationnaire. Par contre l'évolution de la résistance de transfert de charge varie dans le même sens que celle du courant stationnaire.

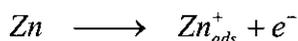
Pour l'échantillon B l'évolution de la capacité de la double couche électrique suit celle du courant stationnaire et la résistance de transfert de charge varie dans le sens contraire de la capacité et du courant stationnaire.

Donc, d'une manière générale, nous pouvons dire que l'évolution du courant stationnaire est directement liée aux paramètres de la double couche électrique, et que les mécanismes réactionnels mis en jeu dépendent de la nature des intermédiaires adsorbés .

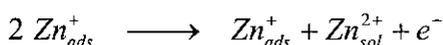
Le nombre de boucles, qui apparaissent en dehors de celle qui concerne la double couche électrique représente le nombre d'intermédiaires adsorbés.

D'après [38] et [39] le mécanisme de dissolution anodique du zinc en milieu acide se fait selon les processus suivants :

La première étape concerne la dissolution du zinc qui donne lieu à la formation d'un ion Zn_{ads}^+ adsorbé à la surface d'électrode.



Dans une seconde étape, il se produit l'oxydation de celui-ci par une réaction catalytique qui donne des ions Zn_{sol}^{2+} en solution.



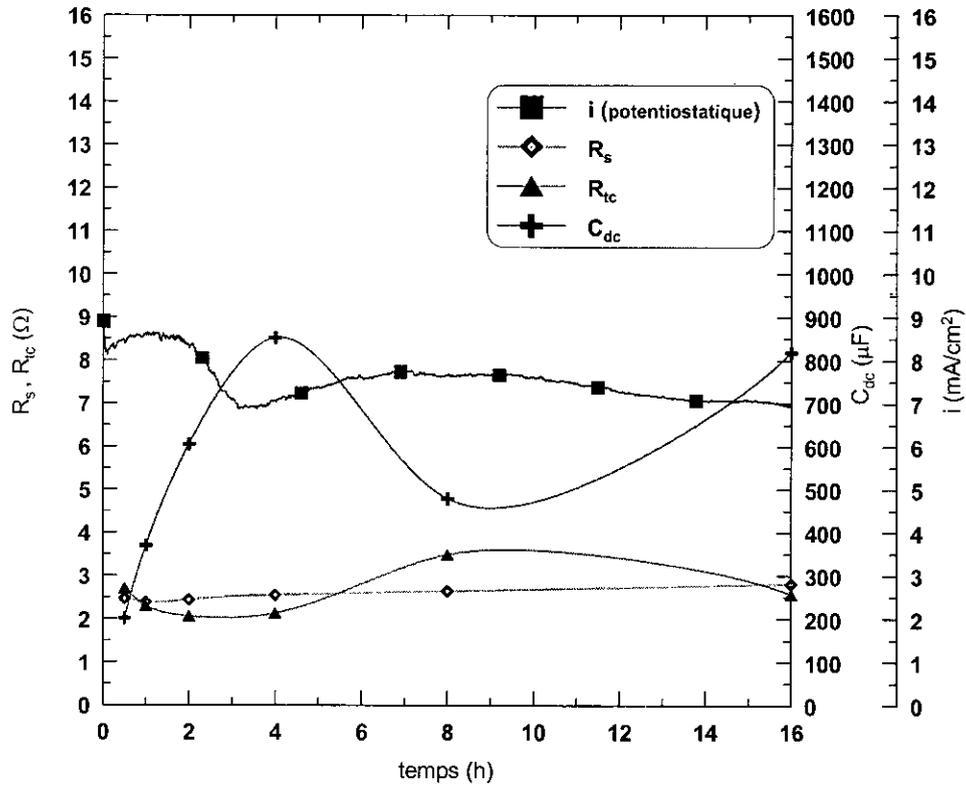


Figure III.32. Caractéristiques de la boucle capacitive HF, de l'échantillon A, au potentiel anodique.

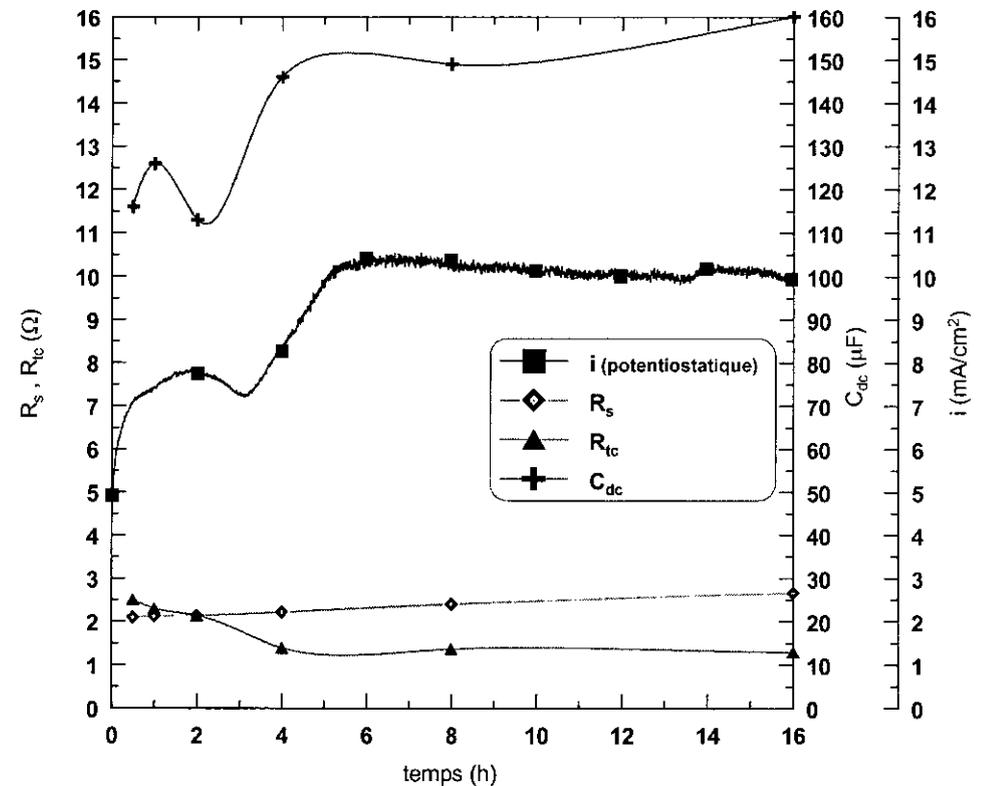
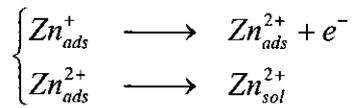


Figure III.33. Caractéristiques de la boucle capacitive HF, de l'échantillon B, au potentiel anodique.

Une réaction secondaire peut intervenir pour donner une petite quantité d'ions Zn_{ads}^{2+} adsorbés à la surface qui va se dissoudre par la suite dans la solution électrolytique.



Dans le cas présent, il existe deux boucles à basses fréquences qui correspondent à deux intermédiaires adsorbés. La possibilité la plus probable est que ces deux intermédiaires sont H_{ads} et Zn_{ads}^+ . Le deuxième ion de zinc adsorbé à la surface à savoir Zn_{ads}^{2+} étant négligeable.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de faire une caractérisation métallurgique et électrochimique en même temps qu'une étude comparative entre une anode sacrificielle en zinc importée de Chine représentée par l'échantillon **A** et le zinc de METANOF à Ghazaouet représenté par l'échantillon **B**.

La première étape de cette étude a été l'identification des deux matériaux par l'analyse de leur composition chimique suivi d'un examen micrographique. Les résultats obtenus sur les échantillons **A** et **B** nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

L'échantillon **A** qui a été prélevé d'une anode réactive à base de zinc est un alliage de zinc – aluminium élaboré selon les spécifications requises, cependant les teneurs en fer et en plomb sont au dessus des normes. Si pour le plomb l'excès provient probablement d'un mauvais affinage lors de l'électrolyse du zinc ; l'excès du fer par contre qui se trouve combiné à l'aluminium dans le composé intermétallique $FeAl_3$, provient certainement de l'absence de brassage lors de la constitution du laitier pendant la fusion du zinc électrolytique, suivi d'un mauvais dégrassage par évacuation des scories.

L'échantillon **B** qui provient d'un lingot de zinc de première fusion, élaboré à partir d'un zinc électrolytique contient un certain nombre d'impuretés dont la présence est naturelle dans ce matériau. Par contre les teneurs excessives en ces impuretés témoignent d'un mauvais affinage durant l'électrolyse du zinc qui aura des répercussions, par la suite, sur le bon fonctionnement de l'anode fabriquée à partir de ce métal en citant surtout le cas du fer qui se présente sous forme d'un composé intermétallique fer – zinc connu sous le nom de phase ε .

La seconde étape de ce travail a été l'étude du comportement des échantillons **A** et **B** en corrosion dans le milieu où sont destinés à fonctionner comme anodes sacrificielles.

Ainsi l'étude de la polarisation potentiodynamique sur un large domaine de potentiels couvrant les régions cathodique et anodique nous a permis de déduire en premier lieu que dans la solution électrolytique, il y a absence de passivation des deux échantillons de zinc **A** et **B**. Ceci est traduit par l'absence de pic sur les courbes de polarisation.

Les courants et vitesses de corrosion ainsi que les potentiels de dissolution des échantillons **A** et **B** sont assez proches. Par ailleurs nous avons observé un certain écart entre les valeurs des pentes de Tafel cathodiques. Ceci nous permet de faire un rapprochement entre les valeurs des constantes de Tafel cathodiques et la nature des réactions cathodiques de réduction des protons H^+ à la surface de l'électrode. Ainsi la réaction cathodique se fait vraisemblablement selon le mécanisme de Volmer – Tafel dans le cas de l'échantillon **A** et selon le mécanisme de Volmer – Heyrovsky dans le cas de l'échantillon **B**.

L'absence de film de passivation sur la surface des échantillons **A** et **B** nous a conduit à rechercher la nature des produits de réaction qui se forment. Ainsi nous avons effectué un essai de polarisation potentiodynamique cyclique qui nous a permis de déceler la formation et l'accumulation des couches de corrosion qui sont selon toute vraisemblance de nature poreuse.

A travers cet essai nous avons pu constater que la valeur du courant limite dépend de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel dans le cas de l'échantillon **A** mais ceci n'est pas vérifié dans le cas de l'échantillon **B**. Selon la littérature cet état de fait traduit la réversibilité des réactions dans le cas de l'échantillon **A** et l'irréversibilité de celles-ci dans le cas de l'échantillon **B**. Cette dernière étant due probablement à la non – réversibilité des réactions de corrosion parasites provoquées par la forte présence des impuretés et notamment la phase ε dont la présence entraîne la formation de piles locales.

La thèse de non – réversibilité des réactions à la surface de l'échantillon **B** est appuyée par l'hystérésis existant entre les deux parties de la courbe de polarisation correspondantes aux balayages aller et retour du potentiel.

Après l'étude du comportement en corrosion des deux matériaux dans la solution électrolytique prélevée de l'eau de purge, nous avons étudié leur comportement anodique en utilisant la technique de polarisation potentiostatique.

Cet essai nous a permis de suivre l'évolution de la dissolution anodique dans le temps en réponse à un potentiel anodique fixe appliqué à l'électrode. La première remarque faite à travers l'évolution des courbes de polarisation est l'uniformité de la réaction de réduction de l'hydrogène qui est meilleure à la surface de l'échantillon **A** qu'à celle de l'échantillon **B** dont la présence de la phase ε et des autres impuretés perturbent la réaction cathodique.

Cependant nous avons constaté à la fin de l'essai 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 de plaquettes de ZnO selon la littérature. Ceci étant confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X des produits de corrosion détachés de la surface de l'échantillon dans la solution électrolytique. La formation de ZnO a été engendrée par l'élévation du pH de la solution, devenue basique à la fin de l'essai.

Cette élévation du pH a provoqué par ailleurs une élévation de la densité de courant à la fin de l'essai pour les deux échantillons cependant, le concours de l'autocorrosion de l'échantillon **B** provoquée par la présence de piles locales s'ajoute à la corrosion du métal par le milieu environnant. Par conséquent cette élévation du courant a été plus accentuée que dans le cas de l'échantillon **A**.

Pour comprendre les mécanismes de la dissolution anodique des échantillons **A** et **B** dans l'eau de purge, nous avons effectué des mesures d'impédance électrochimique dans les mêmes conditions que l'essai précédent et à titre de comparaison nous avons effectué également ces mesures dans les conditions de corrosion libre sans polarisation.

Cette technique nous a permis d'identifier les processus élémentaires qui se déroulent à l'interface électrode / électrolyte durant la dissolution anodique du zinc en milieu acide qui se fait selon les processus suivants :

La première étape concerne la dissolution du zinc qui donne lieu à la formation d'un ion Zn_{ads}^+ adsorbé à la surface d'électrode. Dans une seconde étape, il se produit l'oxydation de celui-ci par une réaction catalytique qui va donner des ions Zn_{sol}^{2+} en solution. La forme des diagrammes d'impédance obtenus a dénombré deux intermédiaires de réaction qui sont H_{ads} et Zn_{ads}^+ .

Eu égard à ce qui a été synthétisé de l'ensemble de l'étude, l'élaboration d'une anode à partir du zinc électrolytique doit tenir compte des recommandations suivantes :

- ◆ L'addition d'une faible quantité d'aluminium qui a, en compagnie du cadmium présent dans le zinc, un effet synergique puissant permettant de contrer tous les phénomènes nocifs produits par le fer. Il faut noter que le cadmium enrobe le fer dans les alliages de zinc – aluminium. Le cadmium qui est moins cathodique que le fer remplace celui-ci dans son rôle d'impureté cathodique.
- ◆ Améliorer la structure cristalline en affinant le grain afin d'homogénéiser la corrosion et de faciliter le moulage. Ceci sera réalisé par l'action de l'aluminium présent dans le métal.

Annexe A

Courbes de polarisation potentiocyclique (Courbes détaillées)

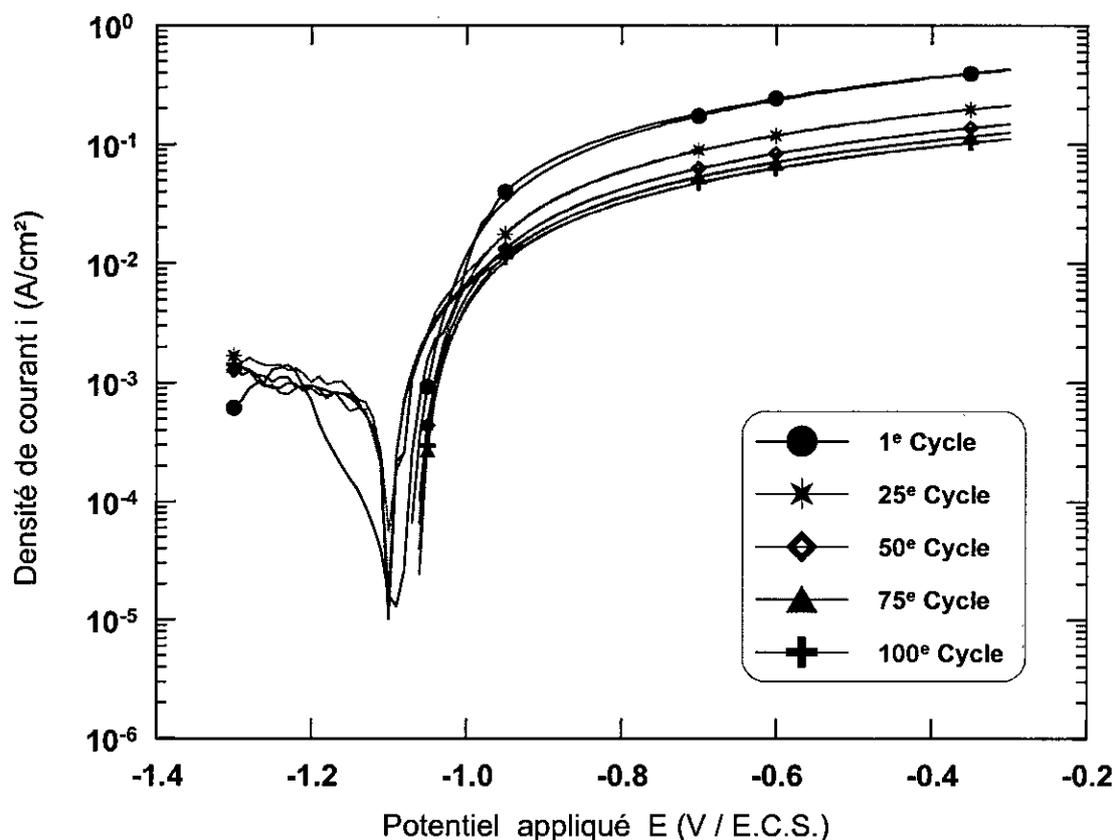


Figure A.1. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. A à 5 mV/s

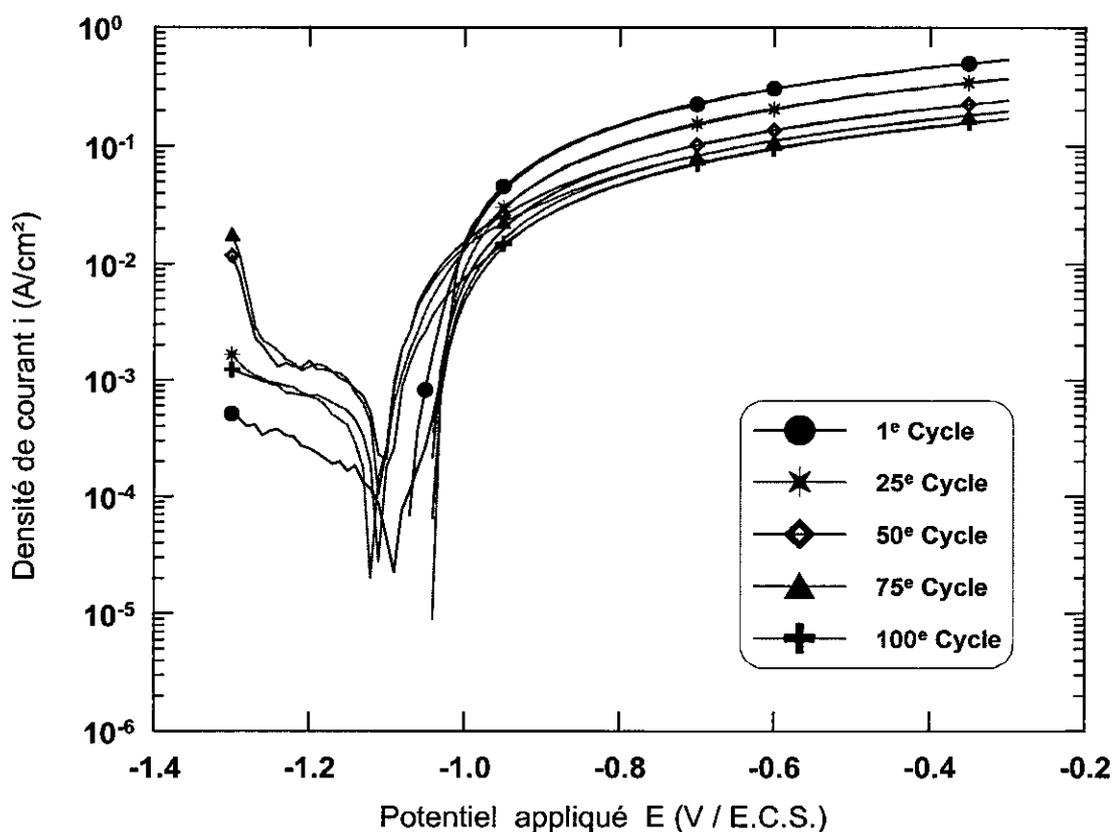


Figure A.2. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. A à 10 mV/s

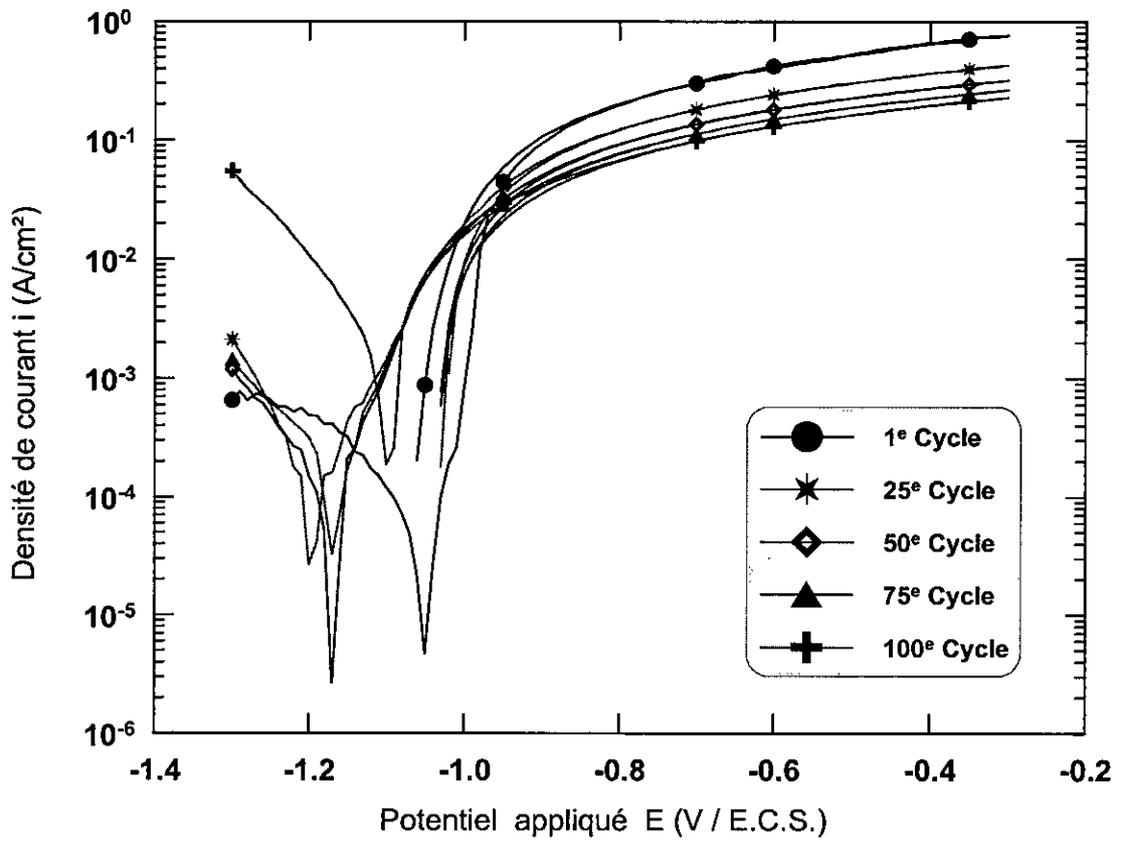


Figure A.3. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. A à 20 mV/s

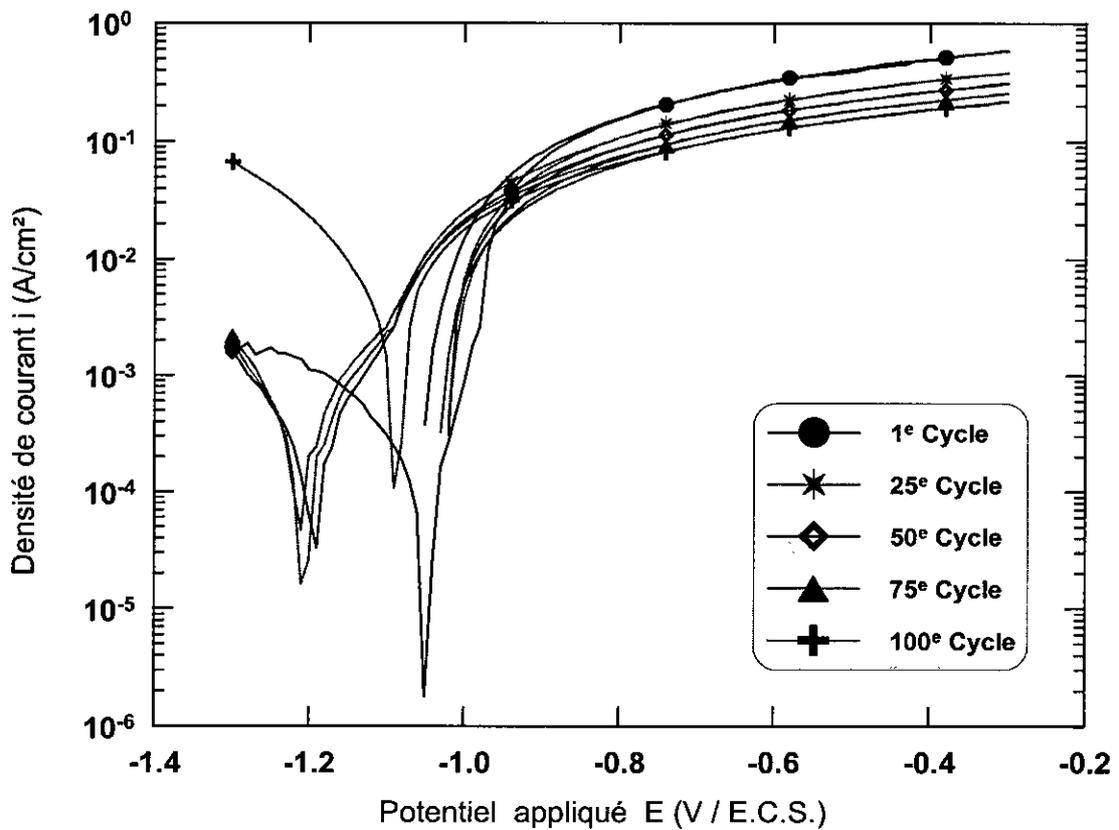


Figure A.4. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. A à 30 mV/s

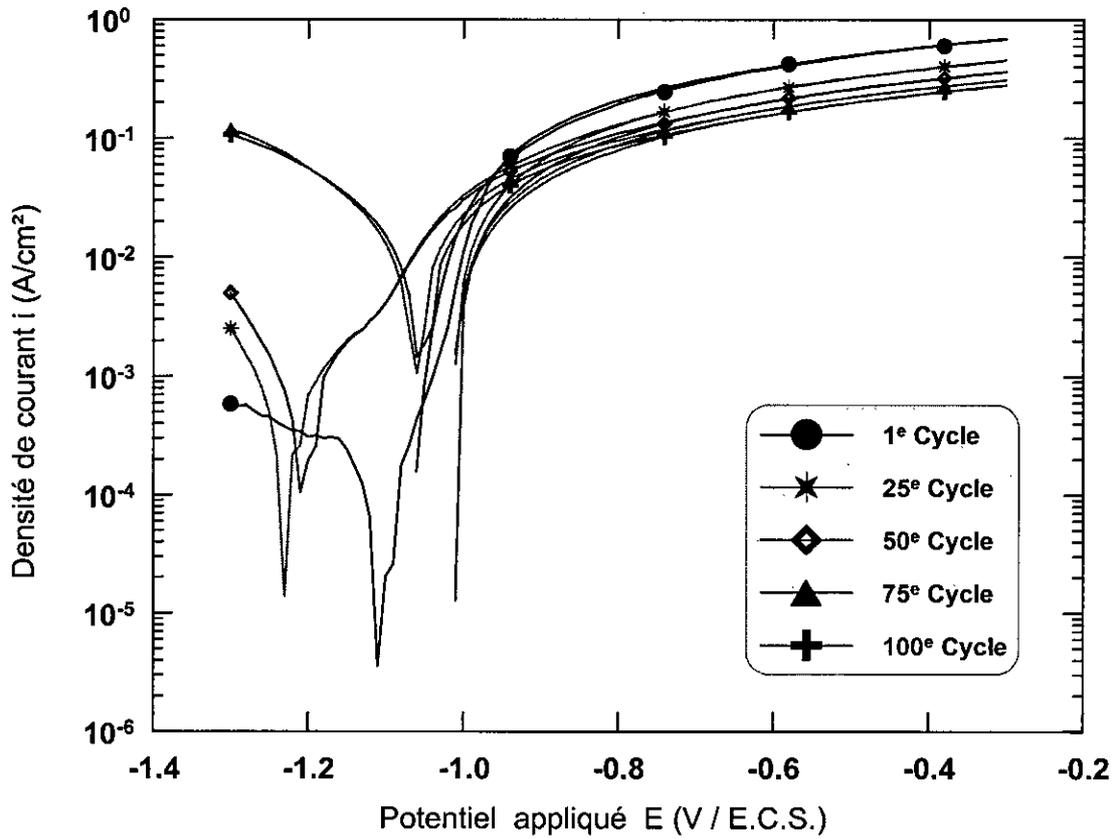


Figure A.5. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. A à 50 mV/s

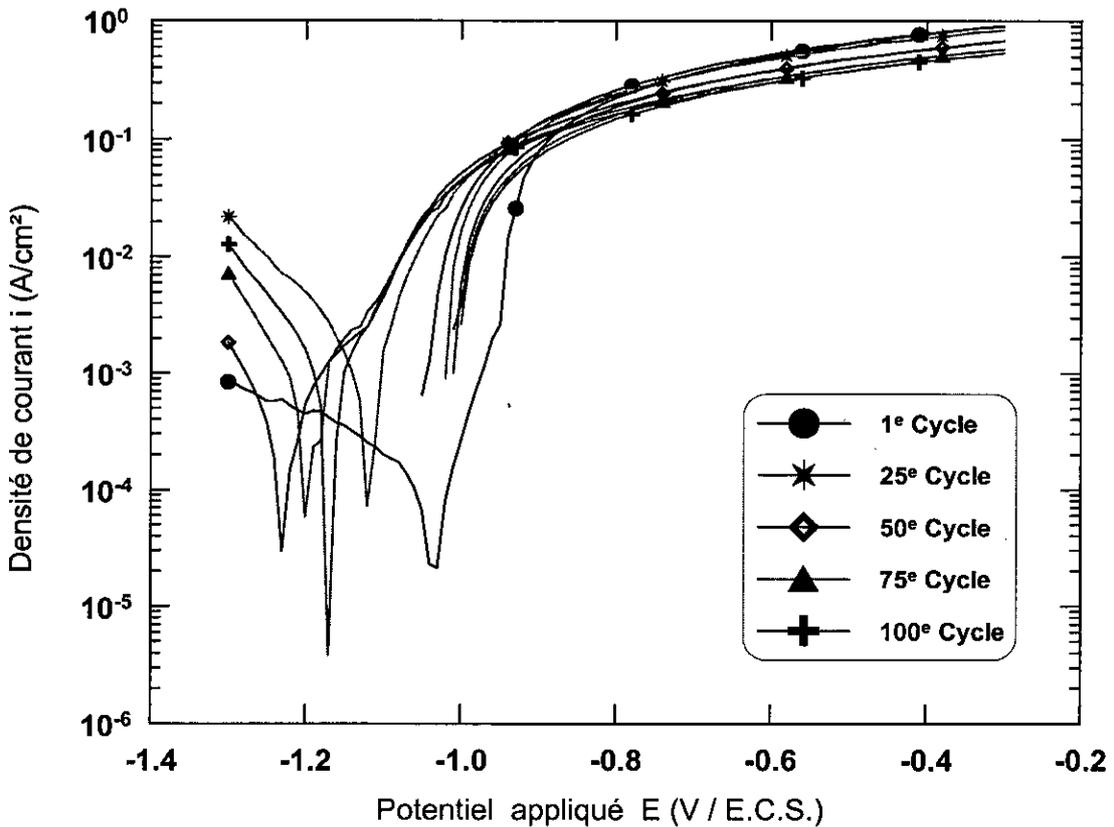


Figure A.6. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. A à 100 mV/s

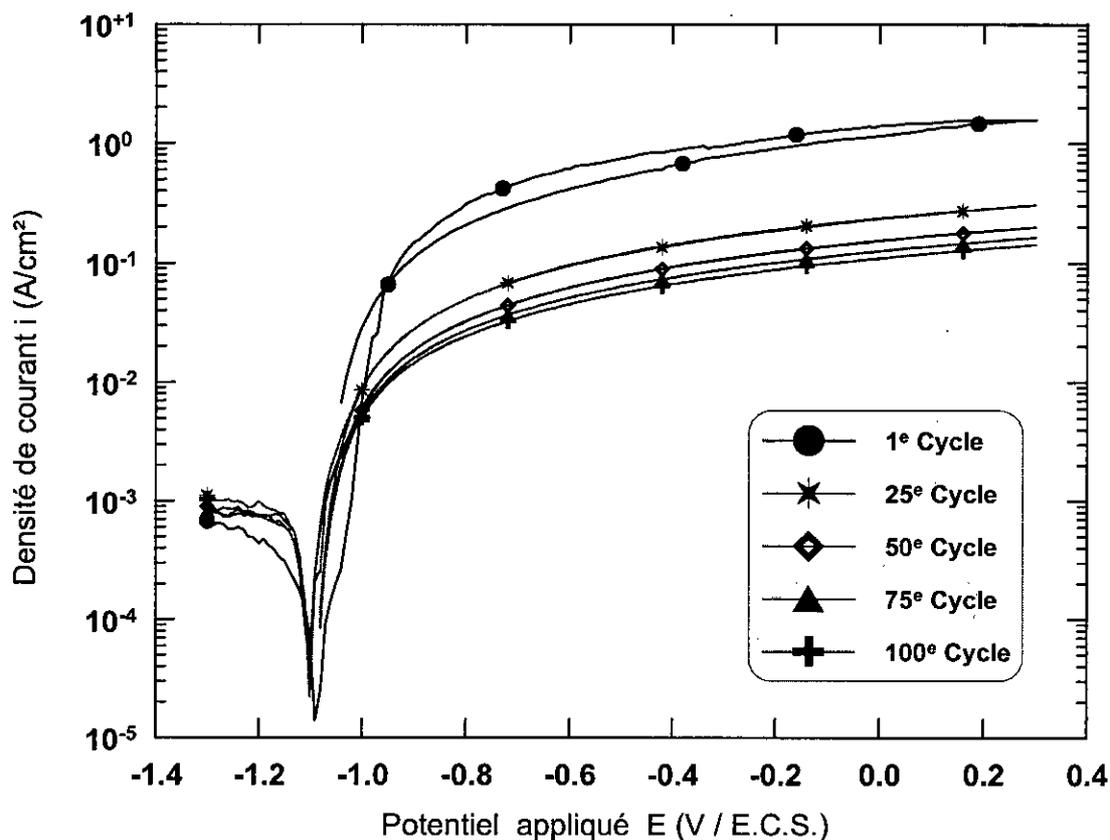


Figure A.7. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. B à 5 mV/s

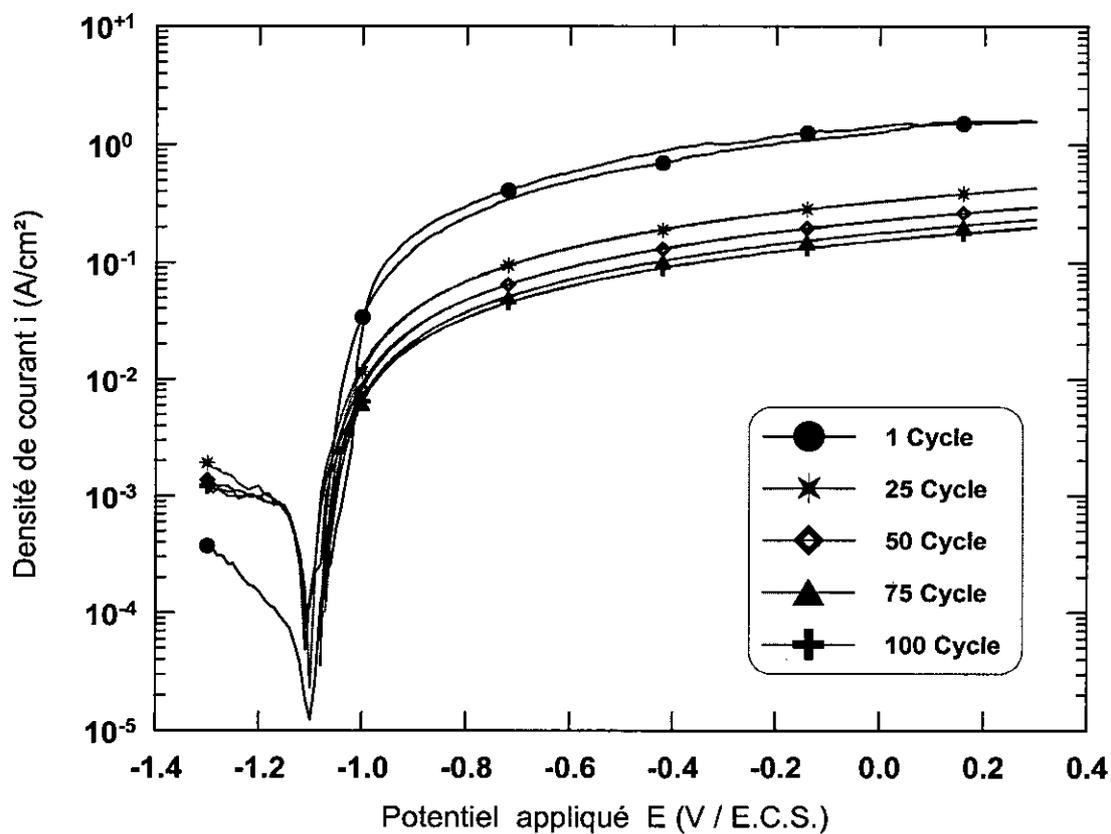


Figure A.8. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. B à 10 mV/s

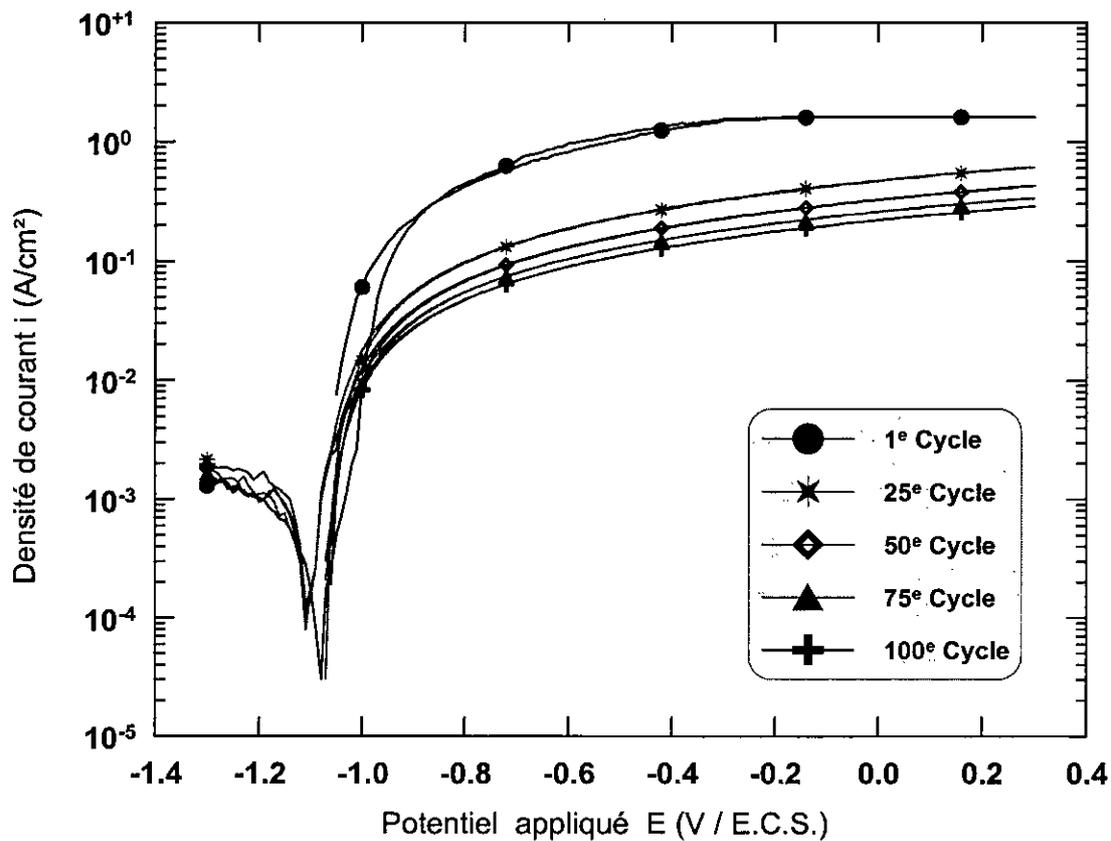


Figure A.9. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. B à 20 mV/s

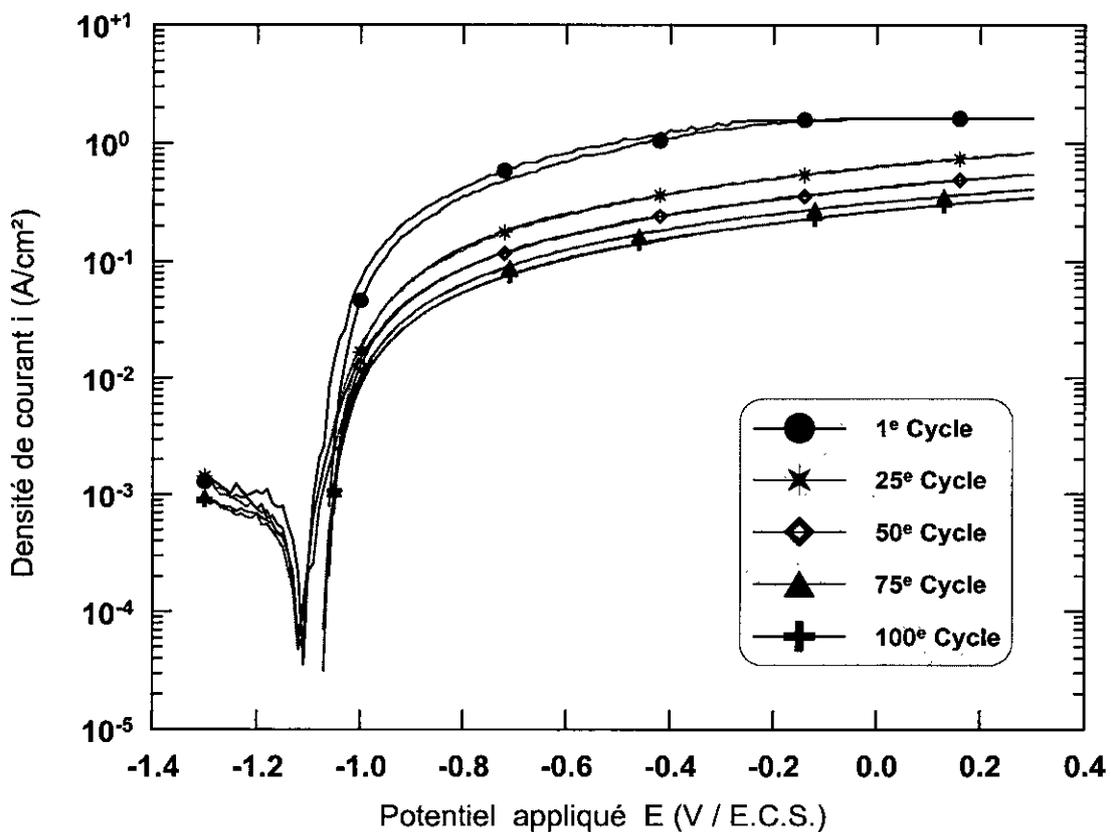


Figure A.10. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. B à 30 mV/s

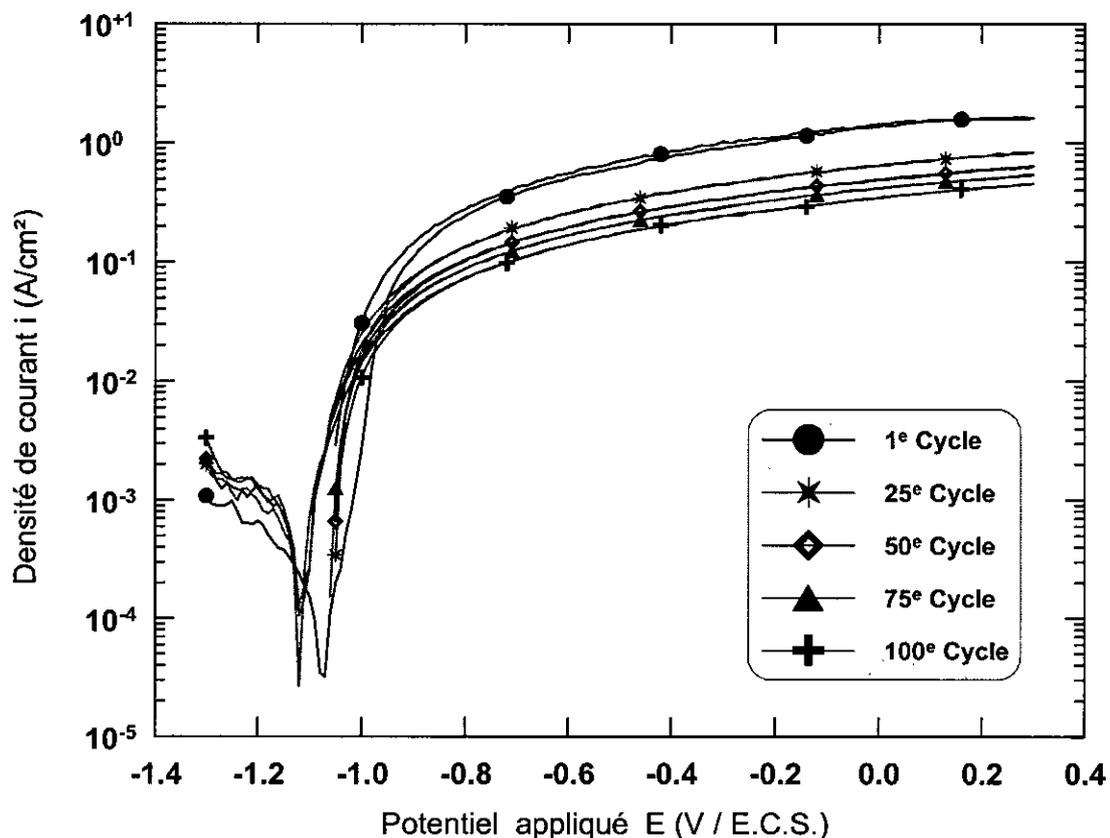


Figure A.11. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. B à 50 mV/s

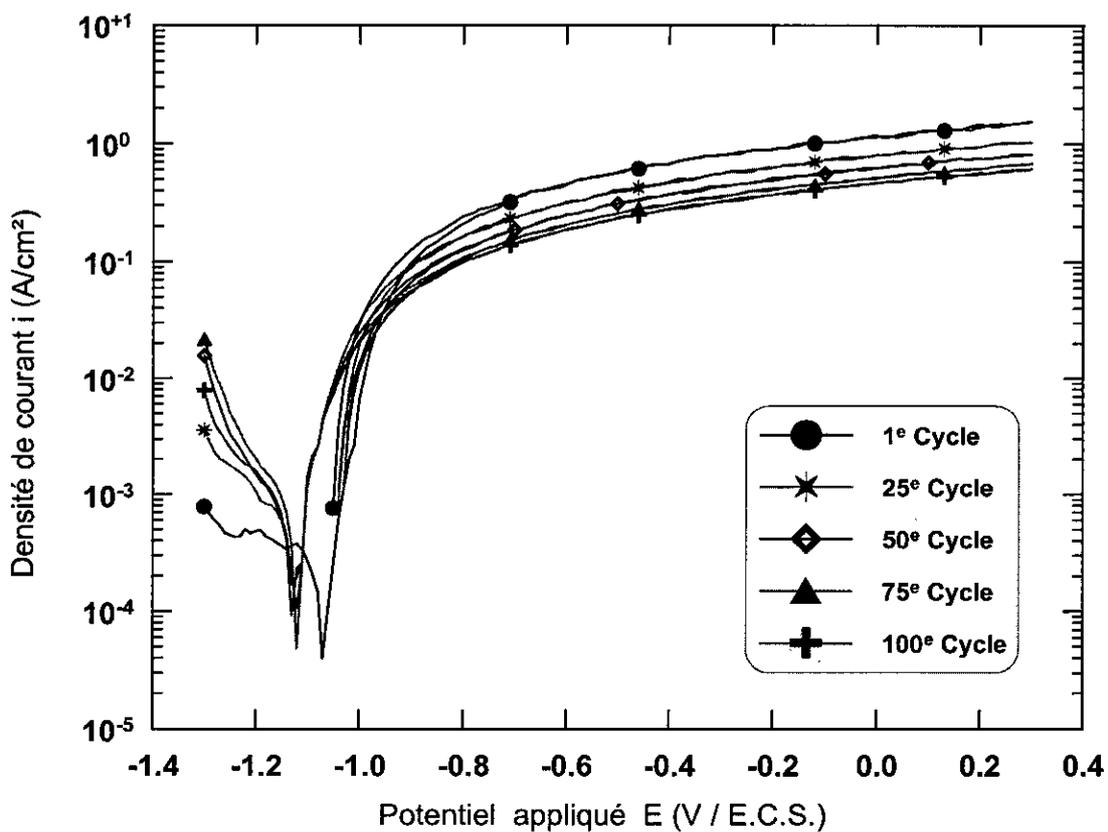


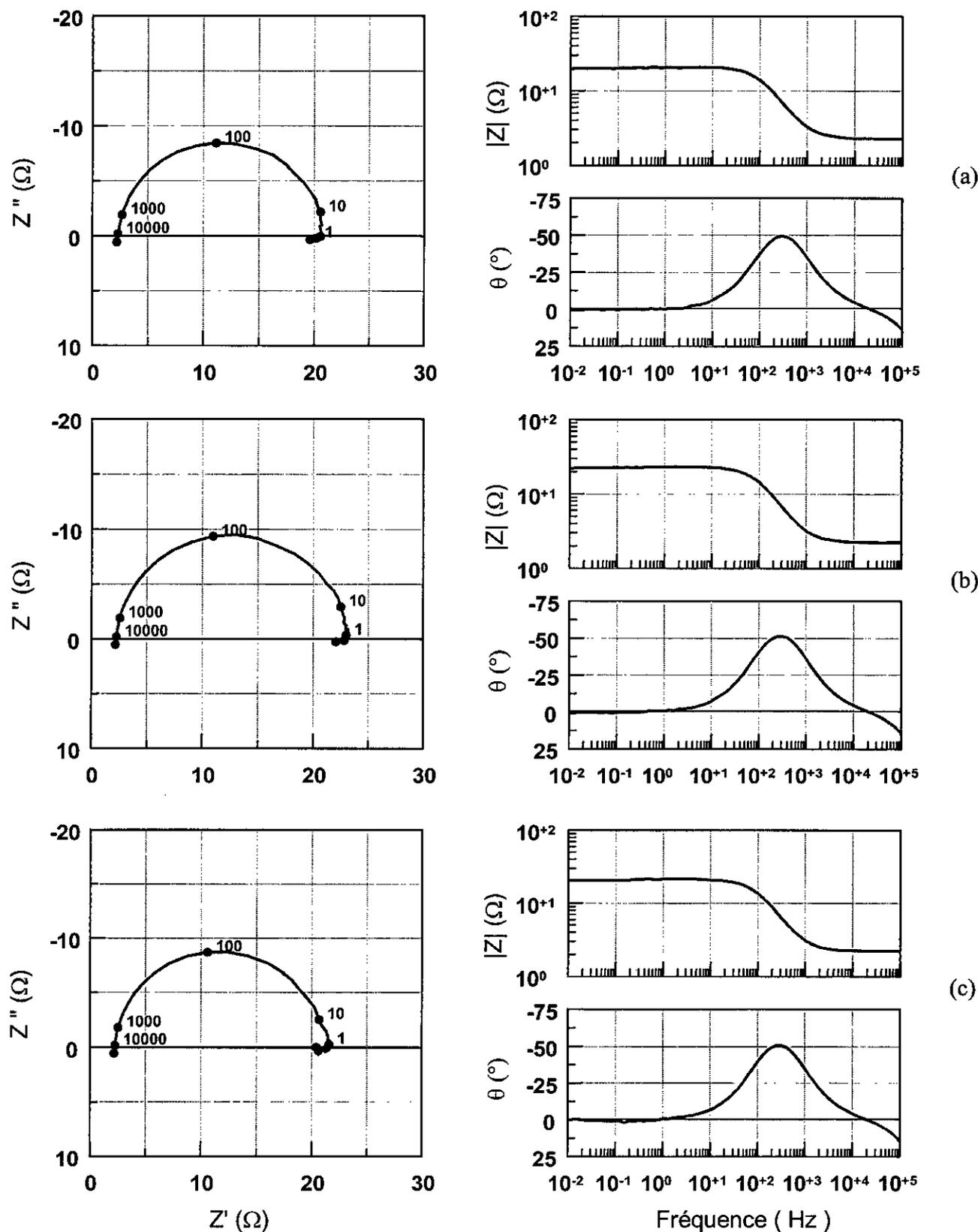
Figure A.12. Courbes de polarisation potentiodynamique cyclique de l'éch. B à 100 mV/s

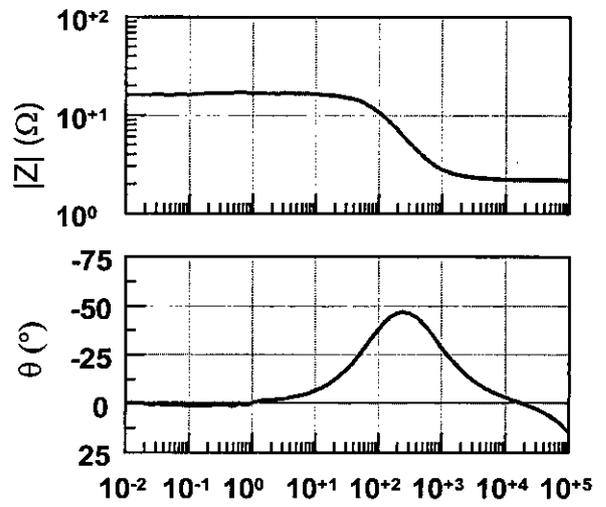
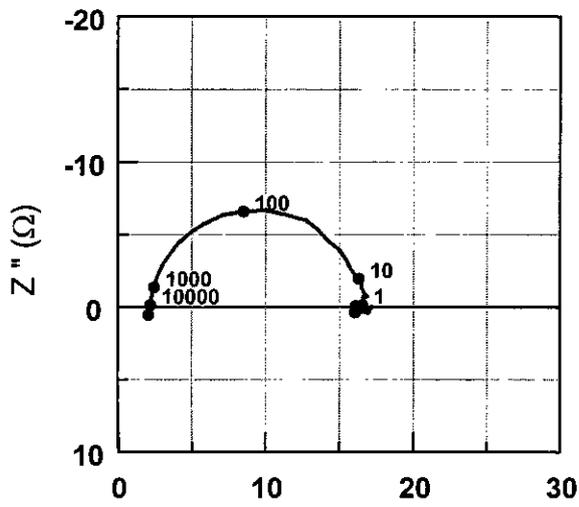
Annexe B

Diagrammes d'impédance électrochimique (Diagrammes détaillés)

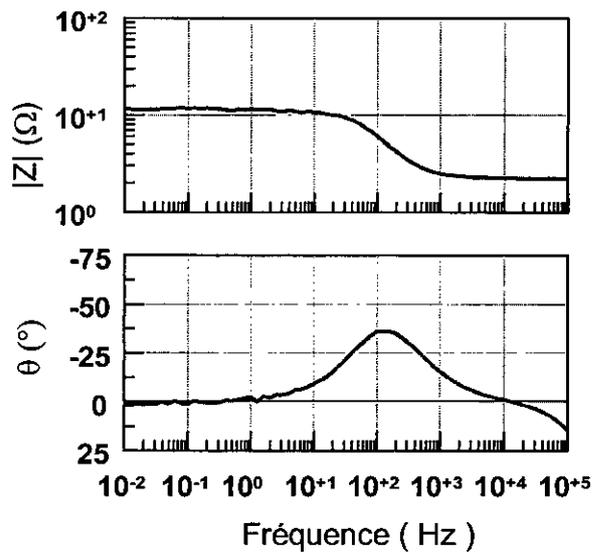
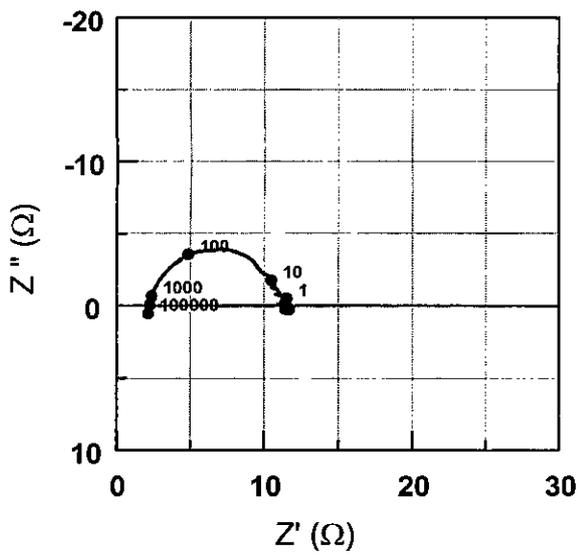
Figure B.1. Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon A.

(a) Après 1 heure (b) Après 2 heures
 (c) Après 4 heures (d) Après 8 heures (e) Après 16 heures





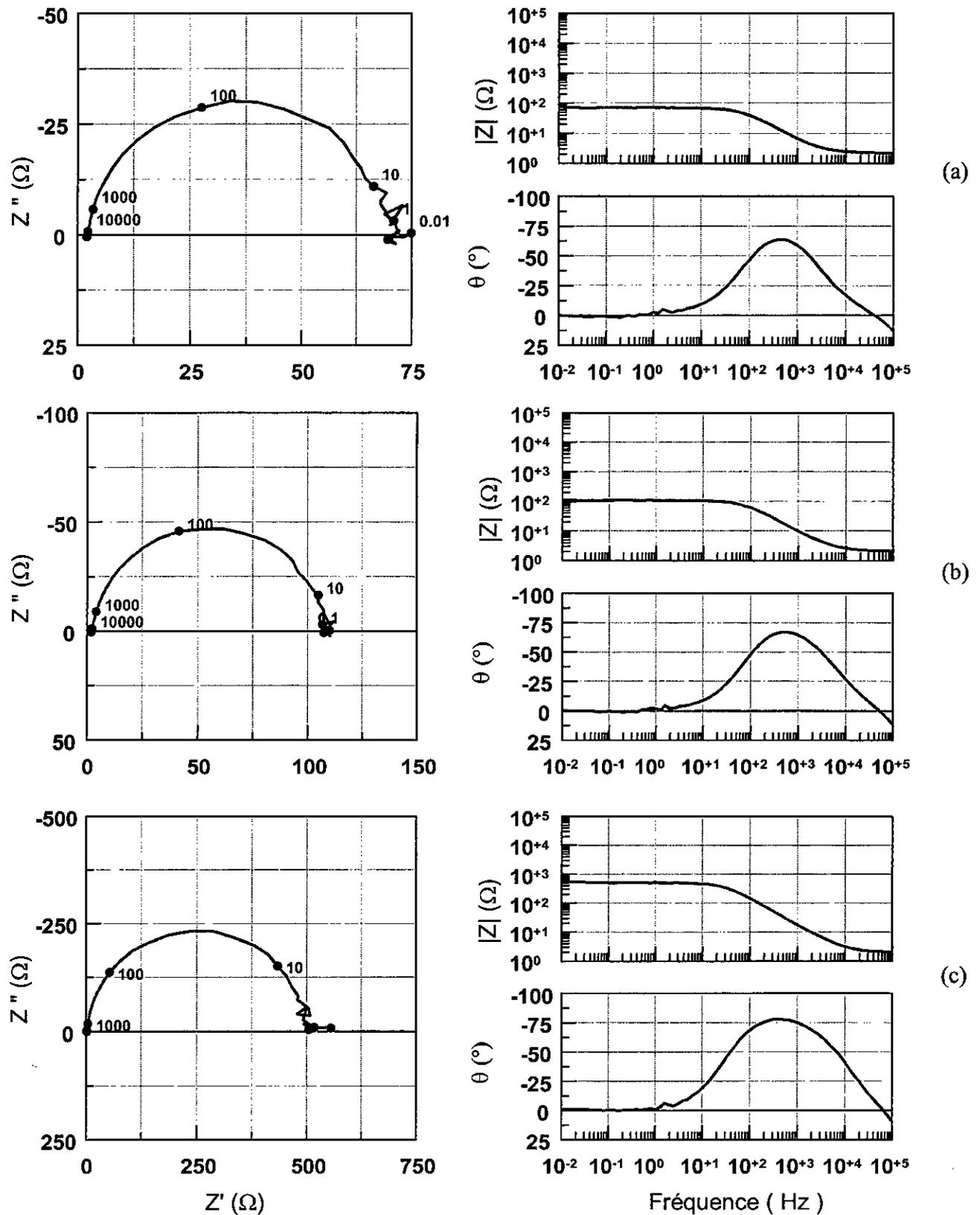
(d)

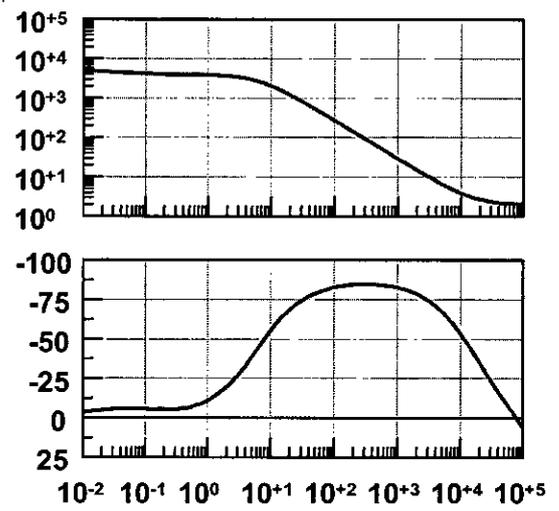
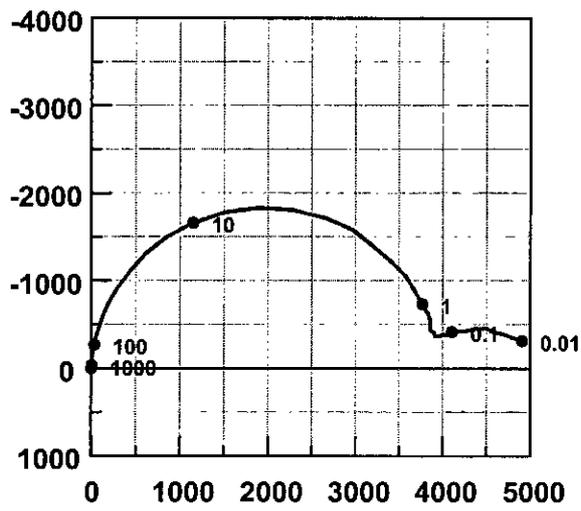


(e)

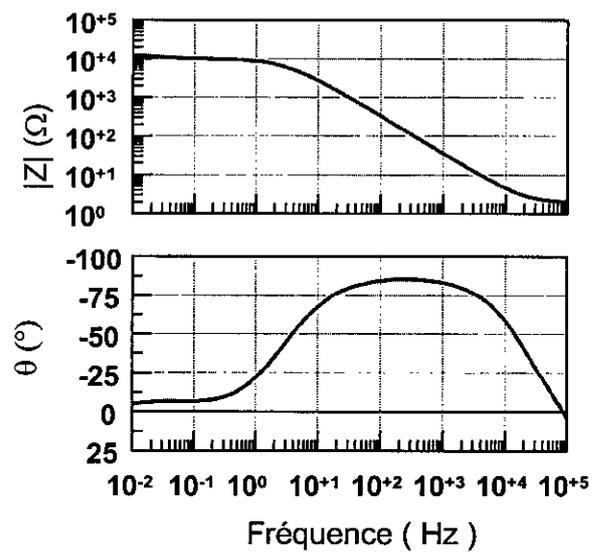
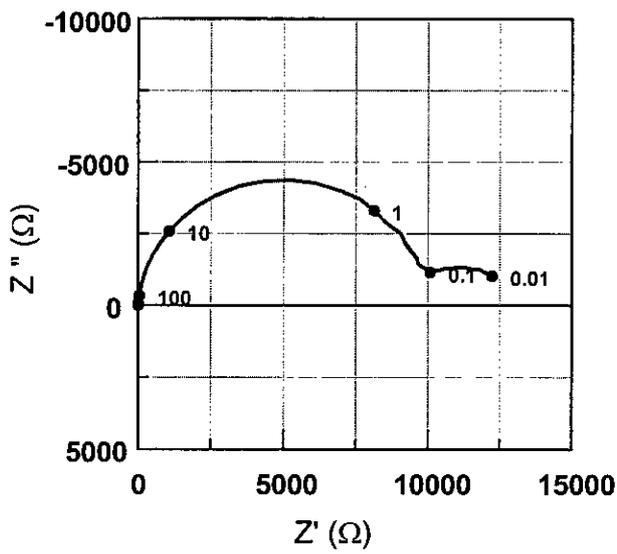
Figure B.2. Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel de corrosion, de l'échantillon B

(a) Après 1 heure (b) Après 2 heures
 (c) Après 4 heures (d) Après 8 heures (e) Après 16 heures





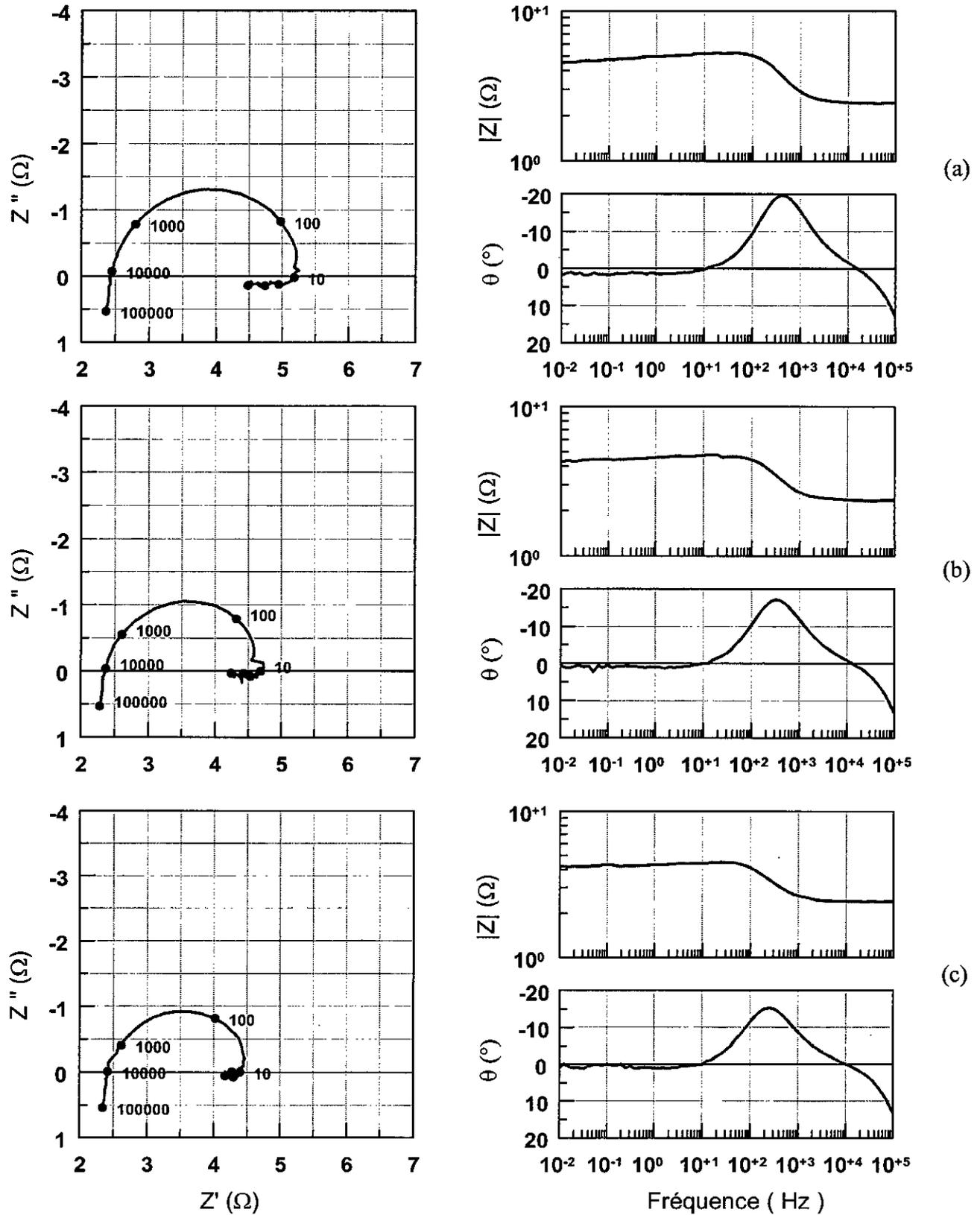
(d)

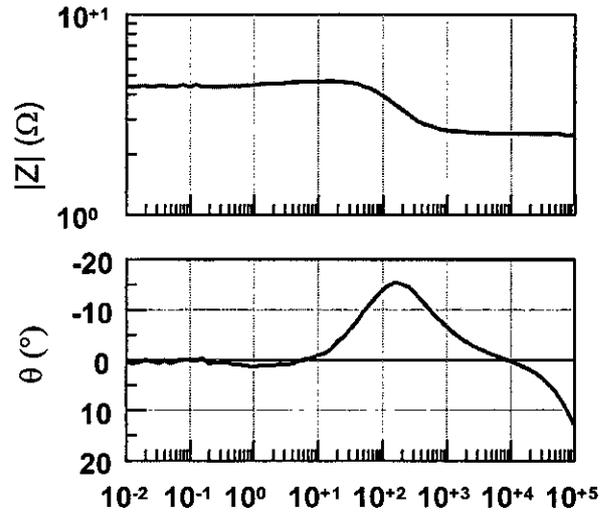
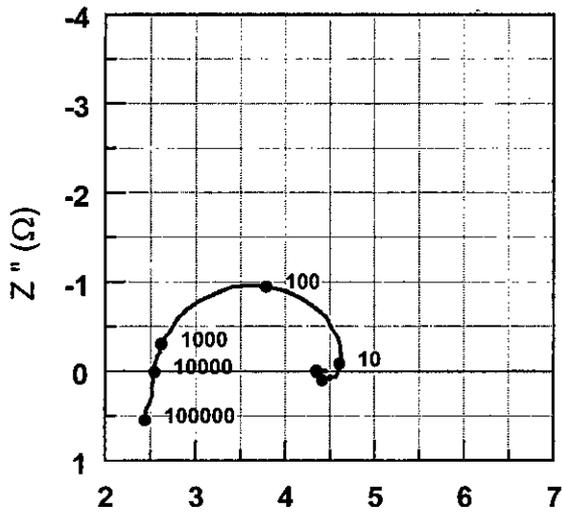


(e)

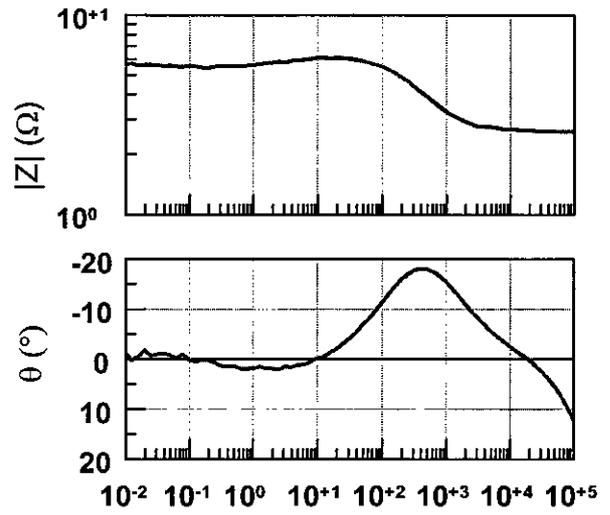
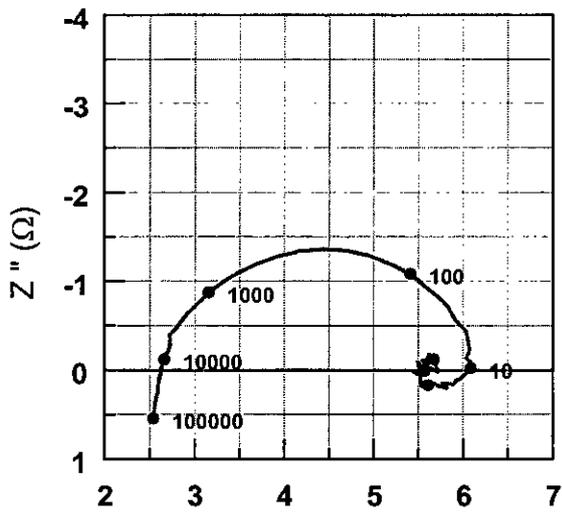
Figure B.3. Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel anodique, de l'échantillon A

(a) Après ½ heure (b) Après 1 heure (c) Après 2 heures
 (d) Après 4 heures (e) Après 8 heures (f) Après 16 heures

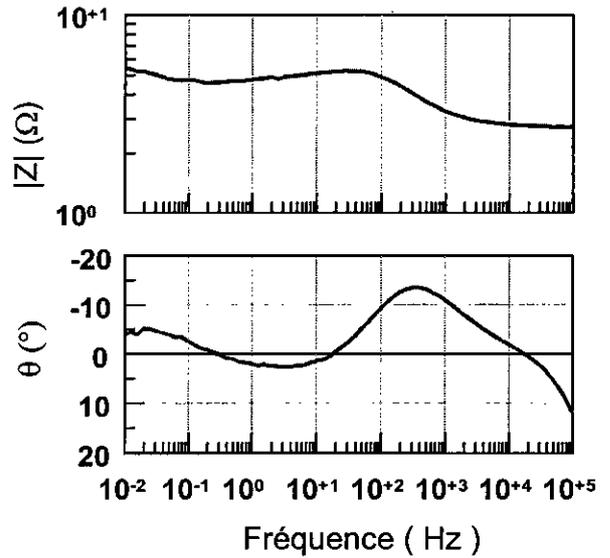
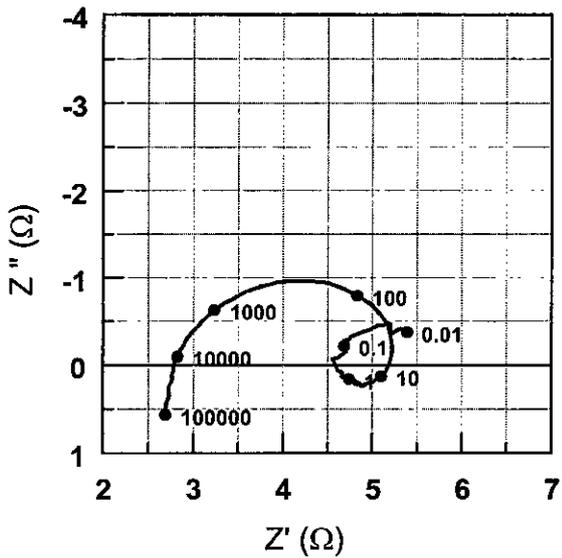




(d)



(e)

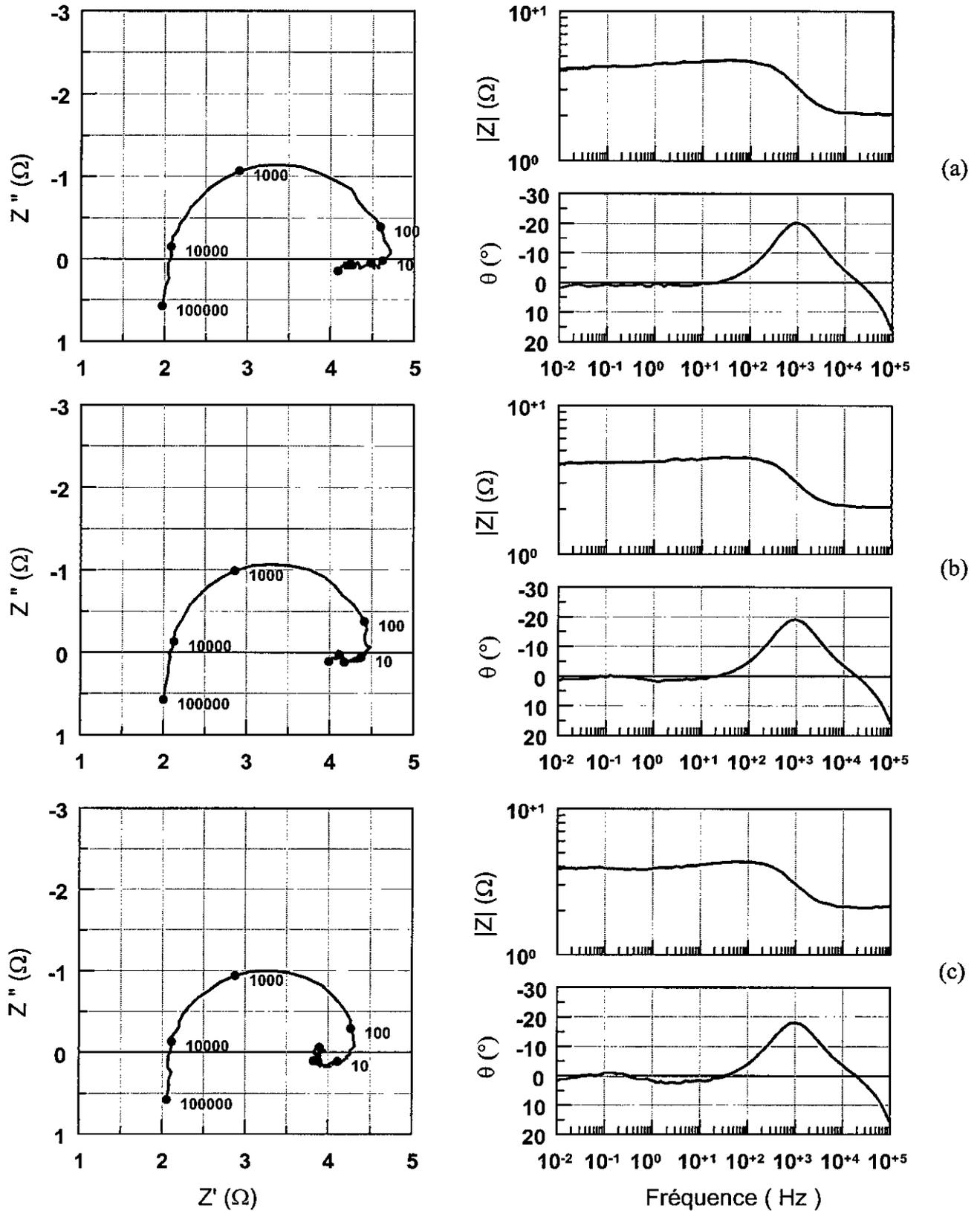


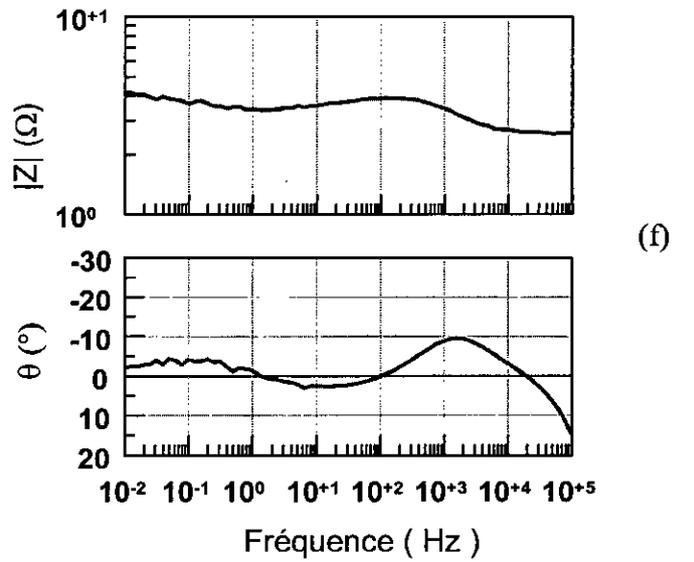
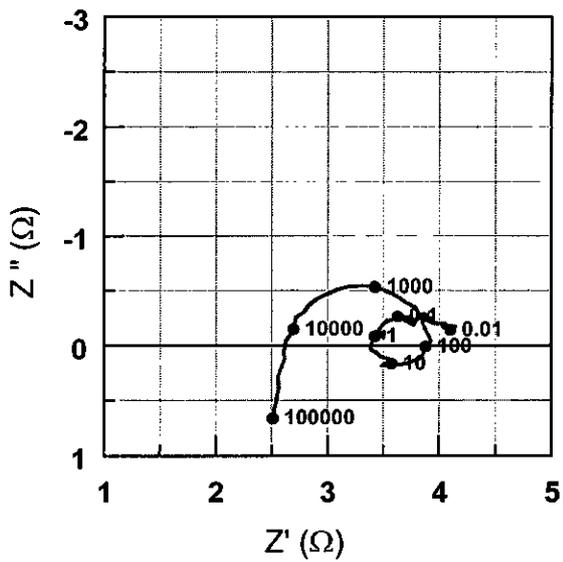
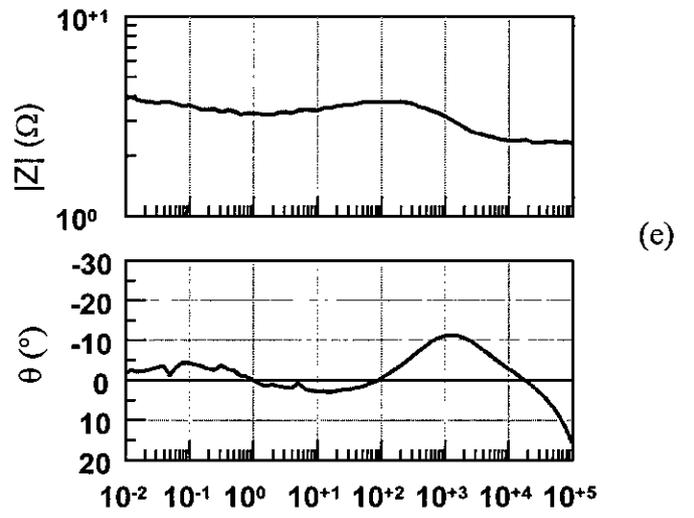
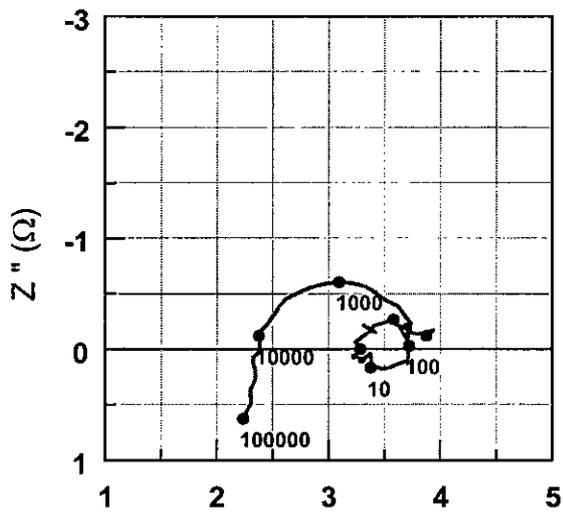
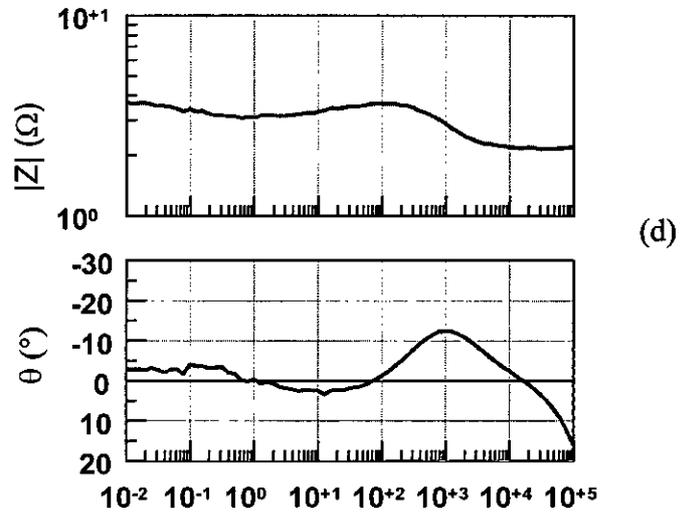
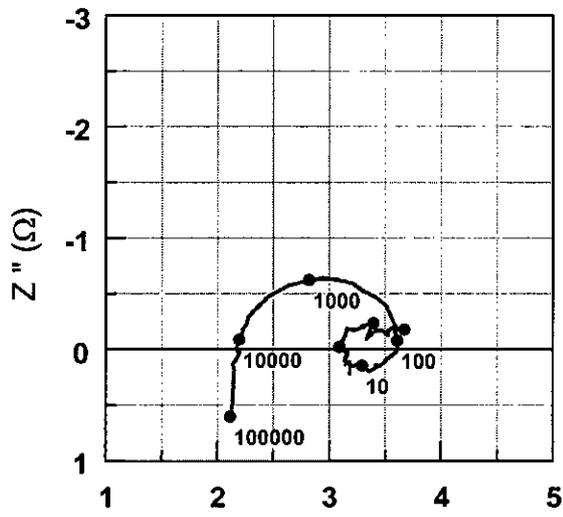
(f)

Fréquence (Hz)

Figure B.4. Diagrammes d'impédance électrochimique, au potentiel anodique, de l'échantillon B

(a) Après ½ heure (b) Après 1 heure (c) Après 2 heures
 (d) Après 4 heures (e) Après 8 heures (f) Après 16 heures





Annexe C

Simulation des diagrammes d'impédance
électrochimique

La simulation des diagrammes électrochimiques a été réalisée à l'aide du logiciel ZVIEW qui compte plusieurs modèles prédéfinis allant de "1" à "6" et de "A" à "K" en plus d'un circuit particulier "O".

Tous ces circuits sont composés essentiellement :

- D'éléments discrets tels que les résistances, les inductances et les capacités.
- D'éléments distribués représentant plusieurs circuits de base formés par les éléments discrets cités ci-dessus. Ces circuits sont numérotés de 1 à 17.

C.1. Modèles de circuits :

Les modèles de circuits utilisés dans la simulation des diagrammes d'impédance électrochimique lors des essais de la présente étude sont les modèles "6" et "E".

- **Circuit, modèle 6 :**

C'est le modèle de circuit utilisé dans la simulation des diagrammes d'impédance électrochimique des matériaux A et B au potentiel de corrosion (Fig. C.1).

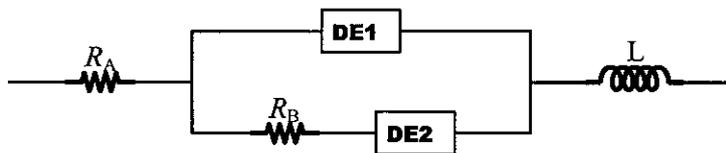


Figure C.1. Circuit, modèle "6".

Dans ce circuit les éléments R_A et R_B sont des résistances, l'élément L est une inductance et les éléments $DE1$ et $DE2$ sont des éléments distribués.

- **Circuit, modèle E :**

C'est le modèle de circuit utilisé dans la simulation des diagrammes d'impédance électrochimique des matériaux A et B au potentiel anodique de $-1 V/E.C.S.$ (Fig. C.2).

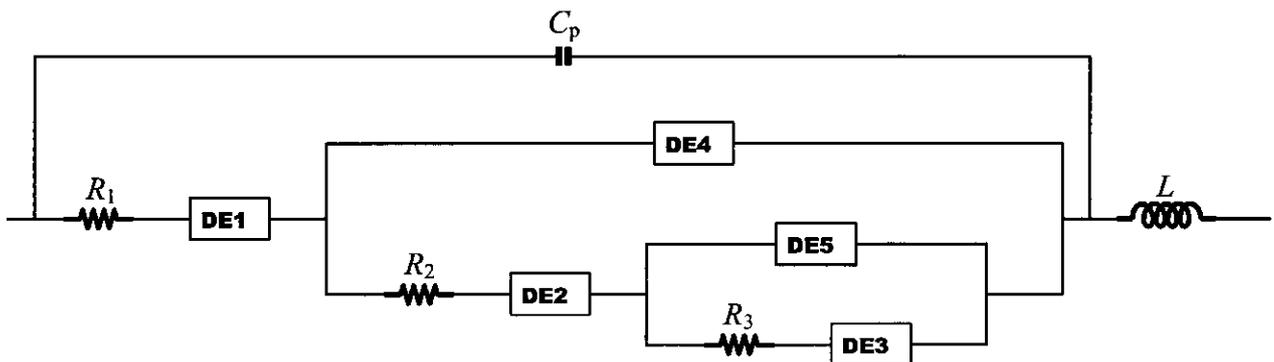


Figure C.2. Circuit, modèle "E".

Dans ce circuit les éléments R_1 , R_2 et R_3 sont des résistances, l'élément L est une inductance, l'élément C_p est une capacitance et les éléments $DE1$ à $DE5$ sont des éléments distribués.

C.2. Éléments distribués :

Les éléments distribués utilisés dans la simulation des diagrammes d'impédance électrochimique lors des essais de la présente étude sont principalement les types "4" et "17".

- **Éléments du type 4 :**

Ces éléments distribués sont appelés "éléments de ZARC – COLE", ils sont disposés comme indiqué sur la figure C.3.

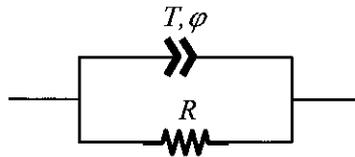


Figure C.3. *Éléments distribués du type "4" appelés éléments de ZARC – COLE.*

L'élément (T, φ) est appelé "élément de phase constante" où le terme " T " représente une capacitance et le terme φ un exposant représentant le décalage du centre de la boucle capacitive par rapport à l'axe des réels.

Si le terme " φ " est égal à 1 alors L'élément (T, φ) ne sera autre qu'une capacitance.

Donc, pour $\varphi = 1$

$$\text{---} \overset{T, \varphi}{\text{>>}} \text{---} \quad \approx \quad \text{---} \text{||} \text{---}$$

- **Éléments du type 17 :**

Ces éléments sont appelés "éléments Idéals" et sont disposés comme illustré sur la figure C.4

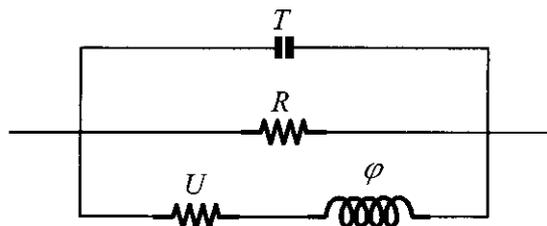


Figure C.4. *Éléments distribués du type "17" appelés éléments Idéals.*

Les éléments " R " et " U " sont des résistances, l'élément " φ " est une inductance et l'élément " T " est une capacitance.

N.B. : Si on affecte la valeur "0" à un élément et on la fixe par un signe "X" cet élément sera omis du circuit.

C.3. Valeurs affectées aux circuits dans le cas des matériaux A et B :

Afin de reproduire la boucle capacitive à hautes ou à basses fréquences selon le cas, nous avons utilisé les éléments distribués (D.E.) de type 4 (voir figure C.3.) à la place d'un circuit RC parallèle ordinaire. Ce choix a été motivé par le fait que le D.E. de type 4 reproduit le décalage du centre de la boucle expérimentale par rapport à l'axe des réels, ce qui n'est pas le cas pour un circuit RC parallèle.

- **Echantillon A au potentiel de corrosion :**

Les diagrammes d'impédance de l'échantillon A au potentiel de corrosion comptent une boucle capacitive à hautes fréquences suivie d'une boucle inductive à basses fréquences. Les paramètres du circuit équivalent choisi sont les suivants :

Circuit : Modèle 6	
Elément du circuit électrique équivalent	Elément du modèle de circuit utilisé
Résistance de la solution : R_s	RA
Boucle capacitive à hautes fréquences	DE1 type 4
Résistance de transfert de charge : R_{tc}	DE1-R
Capacité de la double couche : C_{dc}	DE1-T
Coefficient de décalage : φ	DE1-PHI
Boucle inductive à basses fréquences	DE2 type 17
Résistance 2 : R_2	DE2-U
Inductance : L	DE2-PHI

- **Echantillon B au potentiel de corrosion :**

Les diagrammes d'impédance de l'échantillon B au potentiel de corrosion comptent une boucle capacitive à hautes fréquences suivie d'une boucle capacitive à basses fréquences. Les paramètres du circuit équivalent choisi sont les suivants :

Circuit : Modèle 6	
Elément du circuit électrique équivalent	Elément du modèle de circuit utilisé
Résistance de la solution : R_s	RA
Boucle capacitive à hautes fréquences	DE1 type 4 + R_B
Résistance de transfert de charge : R_{tc}	RB
Capacité de la double couche : C_{dc}	DE1-T
Coefficient de décalage : φ	DE1-PHI
Boucle capacitive à basses fréquences	DE2 type 4
Résistance 2 : R_2	DE2-R
Capacité 2 : C_2	DE2-T
Coefficient de décalage 2 : φ_2	DE2-PHI

- **Echantillon A au potentiel anodique de $-1V/E.C.S.$:**

Les diagrammes d'impédance de l'échantillon A au potentiel anodique de $-1V/E.C.S.$ comptent une boucle capacitive à hautes fréquences suivie d'une boucle inductive puis d'une seconde boucle capacitive à basses fréquences. Les paramètres du circuit équivalent choisi dans ce cas sont les suivants :

Circuit : Modèle E	
Élément du circuit électrique équivalent	Élément du modèle de circuit utilisé
Résistance de la solution : R_s	R1
Boucle capacitive à hautes fréquences	DE4 type 4
Résistance de transfert de charge : R_{tc}	DE4-R
Capacité de la double couche : C_{dc}	DE4-T
Coefficient de décalage : φ	DE4-PHI
Boucle inductive à basses fréquences	DE2 type 17
Résistance 2 : R_2	DE2-U
Inductance : L	DE2-PHI
Boucle capacitive à basses fréquences	DE3 type 4
Résistance 3 : R_3	DE3-R
Capacité 3 : C_3	DE3-T
Coefficient de décalage 3 : φ_3	DE3-PHI

- **Echantillon B au potentiel anodique de $-1V/E.C.S.$:**

Les diagrammes d'impédance de l'échantillon B au potentiel anodique de $-1V/E.C.S.$ ressemblent à ceux relevés pour l'échantillon A ; ils comptent donc une boucle capacitive à hautes fréquences suivie d'une boucle inductive puis d'une seconde boucle capacitive à basses fréquences. Les paramètres du circuit équivalent choisi dans ce cas sont les suivants :

Circuit : Modèle E	
Élément du circuit électrique équivalent	Élément du modèle de circuit utilisé
Résistance de la solution : R_s	R1
Boucle capacitive à hautes fréquences	DE4 type 4
Résistance de transfert de charge : R_{tc}	DE4-R
Capacité de la double couche : C_{dc}	DE4-T
Coefficient de décalage : φ	DE4-PHI
Boucle inductive à basses fréquences	DE2 type 17
Résistance 2 : R_2	DE2-U
Inductance : L	DE2-PHI
Boucle capacitive à basses fréquences	DE3 type 4
Résistance 3 : R_3	DE3-R
Capacité 3 : C_3	DE3-T
Coefficient de décalage 3 : φ_3	DE3-PHI

Annexe D

Propriétés physiques et électrochimiques du zinc

Les propriétés physiques et électrochimiques du zinc sont les suivantes [2] :

- Numéro atomique :	30
- Masse atomique :	65,38
- Masse spécifique à 20°C :	7,14 g/cm ³
- Point de fusion :	419,4 °C
- Résistivité électrique :	6,0×10 ⁻⁶ Ω·m
- Valence électrochimique :	2
- Equivalent – gramme :	32,69
- Equivalent électrochimique :	0,33875 mg/C
- Energie massique théorique :	820 A·h/kg
- Energie volumique théorique :	5855 A·h/dm ³
- Consommation massique théorique :	10,690 kg/A·an
- Consommation volumique théorique :	1,497 dm ³ /A·an
- Potentiel standard à 25°C :	-1,03 V/Ag – AgCl
- Potentiel de dissolution	
en eau de mer :	-1,05 V/Ag – AgCl
en solution à 3% NaCl :	-1,08 V/Ag – AgCl

Les propriétés des alliages MIL – A – 18001 sont les suivantes [2] :

- masse spécifique :	7,13 g/cm ³
- Potentiel de dissolution :	-1,05 à -1,07 V/Ag – AgCl
- Densité de courant :	≤ 5,4 A/m ²
- Energie massique pratique :	780 A·h/kg
- Consommation massique pratique :	11,2 kg/A·an
- Rendement galvanique :	> 95%

Composition chimique de l'alliage US MIL A 18001 K :

COMPOSITION	US MIL A 18001 K
<i>Fe</i>	0,005 % max.
<i>Cu</i>	0,005 % max.
<i>Pb</i>	0,006 % max.
<i>Si</i>	0,125 % max.
<i>Cd</i>	0,025 à 0,07 % max.
<i>Al</i>	0,10 à 0,50 % max.
<i>Zn</i>	<i>le reste</i>

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. BARRALIS & G. MAEDER, "*Précis de métallurgie. Elaboration, structures – propriétés et normalisation*", 5^e édition, AFNOR – NATHAN, France, 1990.
- [2] M. ROCHE, "*Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers*", Tome 1, premier fascicule, I.F.P., France, 1978.
- [3] D. PETROCOKINO, "*Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi. Protection anodique, protection cathodique*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule M156.
- [4] D. LANDOLT, "*Traité des matériaux*", Volume 12, "*Corrosion et chimie de surfaces des métaux*", Presses polytechniques et universitaires romandes, CH – 1015 Lausanne, 1993.
- [5] A.J. BARD & L.R. FAULKNER, "*Electrochimie : Principes, méthodes et applications*", MASSON, Paris, 1983.
- [6] Y. ADDA, "*Eléments de métallurgie physique*", Tome 6, "*Corrosion – Oxydation – Applications*", INSTN, France, 1991.
- [7] D. BAUER, "*Voltampérométrie sur électrode solide*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule P2125.
- [8] R. ROSSET, "*Conduction, processus faradiques et non faradiques*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule J1802.
- [9] R. ROSSET, "*Courbes intensité – potentiel : théorie et pratique*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule J1804.
- [10] R. PAPP, "*Cellules d'électrolyse*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule J4800.
- [11] R. OUAHES, "*Eléments de radiocristallographie*", O.P.U., Alger (Publié à Paris), 1984.
- [12] N. BARBOUTH, "*Corrosion sèche des métaux et alliages*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule M171, "*Adsorption et germination*".
- [13] C. E. CHITOUR, "*Physico – chimie des surfaces*", Volume 2, "*Les interfaces gaz – solide et liquide – solide*", OPU, 1992.
- [14] D. DEVILLIRES & M. CHEMLA, "*Cinétique électrochimique : transfert de charge dans les systèmes inorganiques*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule K830.
- [15] J. M. DEFRANOUX, "*Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule M150.

- [16] J. BESSON & J. GUITTON, "*Manipulations d'électrochimie, Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique*", MASSON & C^{ie}, Paris, 1972.
- [17] D.R. BROWING, "*Méthodes électrochimiques d'analyse*", MASSON & C^{ie}, Paris, 1972.
- [18] D.D. MAC DONALD, "*Transient techniques in electrochemistry*", p. 277 – 283, PLENUM PRESS, New York, 1977.
- [19] C. GABRIELLI, "*Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*", SOLARTRON, 1984.
- [20] C. GABRIELLI, "*Méthodes électrochimiques. Mesures d'impédances*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule P2210.
- [21] A. FOUILLE, "*Electrotechnique à l'usage des ingénieurs*", Tome 1, "*Electromagnétisme. Courants alternatifs*", 9^e Edition, DUNOD, France, 1977.
- [22] B. AGINUS, "*Surfaces, interfaces et films minces : Observation et analyse*", DUNOD, France, 1990.
- [23] J. P. EBERHART, "*Analyse structurale et chimique des matériaux*", DUNOD, France, 1989.
- [24] J. POKORNY & A. POKORNY, "*Métallographie*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule M90.
- [25] R. FONTAINE, "*Analyse des surfaces. Couches superficielles et profils de concentration*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule P3795.
- [26] P. PARNIERE, "*Métallographie par diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule M100.
- [27] R. LEBRE, "*Propriétés des alliages de zinc*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule M460.
- [28] ASM INTERNATIONAL, METALS HANDBOOK, Vol. 9, "*Metallography and microstructures*", ASM, 1992.
- [29] P. PASCAL, "*Nouveau traité de chimie minérale*", Tome XX, "*Alliages métalliques*", Troisième fascicule, MASSON & C^{ie}, Paris, 1964.
- [30] P. POUPEAU, "*Diagrammes d'équilibre. Alliages binaires*", Techniques de l'ingénieur, Fascicule M70.
- [31] J. MORGAN, "*Cathodic protection*", Seconde Edition, NACE, Texas, 1993.
- [32] J. PERKINS, J. Electrochem. Soc., 124, p 819 (1977).
- [33] A. ARSENAULT, Mémoire de Maîtrise, Université Laval, 1989.
- [34] K. F. BONHOEFFER et K. E. HEUSLER, Z. Phys. Chem., 8, p 399 (1975).

- [35] C. DAGBERT, Thèse de Doctorat, Université de Paris, 1977.
- [36] I. EPELBOIN, M. KSOURI et R. WIART, *J. Electroanal. Chem.*, 65, p 373-389 (1975).
- [37] B. SAIDANI, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII, 1989.
- [38] C. CACHET et R. WIART, *J. Electroanal. Chem.*, 111, p 235 (1975).
- [39] C. CACHET et R. WIART, *J. Electroanal. Chem.*, 129, p 103 (1975).

RÉSUMÉ

La corrosion des fonds des bacs de stockage pétrolier est un problème épineux dont la solution est une protection par des anodes sacrificielles. Afin de mettre au point des anodes qui répondent aux exigences des utilisateurs il faut connaître le comportement de ces matériaux en dissolution anodique. Deux échantillons de zinc ont été étudiés à cette fin l'échantillon A ayant déjà servi comme anode et l'échantillon B provenant d'un lingot de première fusion. Les moyens mis en œuvre pour réaliser cette étude sont les techniques de polarisation potentiodynamique simple, potentiodynamique cyclique et potentiostatique qui nous ont indiqué l'absence de passivation. Cependant la présence d'une couche de corrosion qui est poreuse sur l'échantillon A et fine sur l'échantillon B nous a mené à faire l'analyse des produits de corrosion au MEB et par la diffraction des rayons X. Par ailleurs la spectroscopie d'impédance électrochimique nous a dévoilé les mécanismes mis en jeu à l'interface électrode / électrolyte.

ABSTRACT

The corrosion of funds of oil storage tanks is a spiny problem whose solution is a protection by the sacrificial anodes. In order to bring into focus an anodes that responds to requirements of users, it is necessary to know the behavior of these materials in anodic dissolution. Two samples of zinc have been studied with this end in view, the A sample having served already like anode and the B sample coming of a first fusion ingot. Means put in work to achieve this survey are techniques of simple potentiodynamic polarization, cyclic potentiodynamic polarization and potentiostatic polarization that indicated us the absence of passivation. However the presence of a corrosion layer that is porous on the A sample and fine on the B. sample led us to make the analysis of corrosion products by the MEB and the X-ray diffraction. Otherwise the electrochemical spectroscopy of impedance unveiled us mechanisms put in game to the electrode / electrolyte interfacing.

خلاصة

إن للتآكل الذي يصيب قعر خزانات البترول بشكل عائقاً خارجياً و الحل المناسب لهذه الوضعية تكمن في حمايتها عن طريق المصاعد القربانية. ولكي نصنع مصاعد قربانية ترضي مطالب مستخدمي هذه الطريقة لئلا ننتقل على تصرفها الإلكتروني كيميائي حينما تتعرض للنوبن المصعدي.

دراسنا لعينتين من الزنك توضح لنا ذلك. فالعينة (أ) قد استعملت سابقاً كمصعد قرباني أما العينة (ب) فهي مستخرجة من صبة الإنصهار الأول.

إن الوسائل المستعملة لتحقيق هذه الدراسة هم على التوالي تقنية إسقطب الكمون الناشط ثم تقنية إسقطب الكمون الناشط الدوري و بعدهما تقنية إسقطب الكمون الثابت. كل هذه التقنيات وضحت لنا عدم حدوث التخصيل على العينتين غير أن وجود طبقة من التآكل مسامية على سطح العينة (أ) و ناعمة على سطح العينة (ب) قد أدت بنا إلى استعمال المجهر الإلكتروني عن طريق المسح ثم انعكاس الأشعة السينية لفحص مطول للتآكل.

وفي الأخير كشفت لنا تقنية مضاف المعاوقة الإلكتروني كيميائية عن آليات لجارية على الحدود الفاصلة بين السائل و المعدن.

