



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 Docteur d'Etat

Spécialité : Métallurgie

Par :

Moussa BOUNOUGHAZ

Maître es Sciences Métallurgiques
Université Laval (Québec – Canada)

Sujet de la thèse :

**ETUDE DE LA PROTECTION DES FONDS DE
BACS PETROLIERS CONTRE LA CORROSION
PAR DES ANODES EN ZINC**

Soutenue publiquement le 28 Novembre 2006, devant le jury composé de :

1 : Mme G. NEZZAL	Prof. USTHB	Présidente
2 : Mr. E. SALHI	Prof..- ENP	Directeur de thèse
3 : Mr. F. DALARD	Prof. INP Grenoble	Codirecteur de thèse
4: Mr. MESRATI	Prof.- ENP	Examineur
5: Mr. A. BENCHETTARA	M.C.-USTHB	Examineur
6: Mr. M. E.A. DJEGHLAL	M.C. ENP	Examineur
7: Mr. R. SIACI	Dir. DIV. CRD/SH	Invité
8: Mr. O. TIAR	PDG – CREDEG/Sonelgaz	Invité

SOMMAIRE

AVANT PROPOS	IV
LISTE DES FIGURES	VII
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	VII
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	VIII
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION	IX
LISTE DES TABLEAUX	XIII
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	XIII
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	XIII
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION	XIV
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	XV
SYMBOLES	XV
SIGNIFICATION	XV
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	XIX
ABREVIATIONS	XIX
SIGNIFICATION	XIX
INTRODUCTION	2
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	8
1.1. INTRODUCTION	8
1.2. LES MOYENS DE LUTTE CONTRE LA CORROSION	9
1.3. PRINCIPE DE LA PROTECTION CATHODIQUE	10
1.3.1. PROTECTION CATHODIQUE PAR COURANT IMPOSE	11
1.3.2. Protection cathodique par anode galvanique	11
1.4. DOMAINE D'UTILISATION DE LA PROTECTION CATHODIQUE PAR ANODES SACRIFICIELLES	13
1.5. CRITERES DE PROTECTION CATHODIQUE :	14
1.5.1. LE POTENTIEL METAL/SOLUTION	15
1.5.2. Le courant de protection	18
1.5.3. Le déversoir	18
1.5.3.1. L'acier	19
1.5.3.2. Le graphite	19
1.5.3.3. Le ferro-silicium	19
1.5.3.4. La magnétite	20
1.5.3.5. Le titane platiné	20
1.5.4. Protection par anodes sacrificielles	20
1.5.4.1. Anodes à base de zinc :	21
1.5.4.2. Anodes en magnésium	21
1.5.4.3. Anodes en aluminium	22
1.5.5. Conditions préalables à l'application de la protection cathodique	23
1.5.5.1. La continuité électrique	23
1.5.5.2. L'isolation électrique	23
1.5.5.3. Le revêtement	23

1.6. PERFORMANCES DES ANODES	24
1.7. DESIGN DU SYSTEME DE PROTECTION CATHODIQUE [62-64]	24
1.8. CALCULS DU DIMENSIONNEMENT DES ANODES	25
1.8.1. Durée de vie des anodes galvaniques	25
1.8.2. Courant débité par les anodes	26
1.9. SYSTEMES DE PROTECTION CATHODIQUE PAR ANODE SACRIFICIELLE :	27
1.9.1. Choix des matériaux constituant les anodes	27
1.9.2. Avantages des anodes à base de zinc	28
1.9.2.1. Inconvénients des anodes à base de zinc	29
1.9.2.2. Domaines d'utilisations [65, 67-69]	29
1.10. PROCESSUS AUX ELECTRODES	31
1.10.1. Interface électrode /solution	31
1.10.2. Capacité de la double couche et courant de charge [70,73]	34
1.11. CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE [7,70]	36
1.12. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE [7,78,79A,B, 80]	39
1.12.1. Circuits électriques équivalents	46
1.12.2. Avantages	49
1.12.3. Inconvénients	49
1.12.4 : Conclusion	50
1.13. CINETIQUE DE LA CORROSION	50
1.13.1. Le courant d'échange	51
Composition du métal :	52
Rugosité de la surface :	52
Concentration en espèces solubles :	52
Taille des impuretés:	52
1.13.2. Comportement de polarisation	52
1.13.3. Surtension d'activation	53
1.14. COURBES DE POLARISATION	55
C H A P I T R E I I	58
M E T H O D E S E X P E R I M E N T A L E S	58
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	59
2.1. LES ECHANTILLONS	59
2.2. ESSAIS DE FUSION	60
2.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS	61
2.3.1 Examen métallographique	61
2.3.2 Analyse micrographique & mesures de micro-dureté.	62
2.3.3. Electrode de travail des essais électrochimiques	63
2.3.4. Montage électrochimique	63
2.3.4.1. Les électrodes	64
2.3.4.2. La Cellule Electrochimique	65
2.3.5 : Méthodes électrochimiques	66
2.3.5.1 : Voltamétrie cyclique	66
2.3.5.2 : Polarisation potentiostatique	66
2.3.5.3 : Polarisation galvanostatique	67
2.3.5.4 : Impédance électrochimique	67
2.3.4. La solution électrolytique	71
2.4 : MESURE DE L'ACTIVITE MICRO-GALVANIQUE	71
2.4.1 : Introduction	71

2.4.2 : Le SVET (Scanning Vibrating electrode technique)	73
2.4.3 : Elaboration de l'électrode de travail	74
2.4.2 : Description du système SVET ^[88-90,90a,b]	75
2.4.3. Les conditions opératoires :	78
2.6 : METHODES DE CARACTERISATION NON ELECTROCHIMIQUES	79
2.6.1 : Diffraction de rayons X	80
2.6.2 : Microscopie électronique à balayage	81
CHAPITRE III : R E S U L T A T S & D I S C U S S I O N S	84
3.1 : MATERIAUX DE ZINC BRUT	84
3.1.1 : Introduction	84
3.1.1.1: Analyses chimique	84
3.1.1.2 : Analyse métallographique	86
3.1.2 : Mesures	90
3.1.2.1 : Electrolyte	90
3.1.2.2 : Préparation ^[100,101]	91
3.1.2.3 : Potentiel de corrosion à l'abandon (repos)	91
3.1.2.4 . Mesures de voltampérométrie	93
3.1.2.5 : Mesures de chronoampérométrie ^[102]	95
3.1.2.6 : Mesures de voltampérométrie cyclique ^[102-106]	97
3.1.2.7 : Discussion	100
3.1.2.7. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	102
3.1.2.7.1 : Introduction	102
3.1.2.7.2 : Mesures d'impédance au potentiel de corrosion	104
3.1.2.7.3 : Mesure d'impédance au potentiel anodique	115
3.1.2.7.4. Simulation de l'impédance électrochimique	121
3.1.2.7.5 : Protocole de simulation des diagrammes d'impédance	125
3.2 : MATERIAUX DE ZINC TRAITES PAR FUSION	127
3.2.1 : Introduction	127
3.2.3 : Analyse métallographique	130
3.2.4 : Analyse cristallographique	133
3.2.5. Mesure de micro-dureté	135
3.2.6 : Mesures électrochimiques	136
3.2.6.1 : Potentiel de Corrosion	136
3.2.6.2 – Voltampérométrie à balayage linéaire	137
3.2.6.3. Mesures de polarisation potentiostatique	138
3.4 - MESURES D'IMPEDANCE	141
3.3 ACTIVITE MICROGALVANIQUE	148
3.3.1 – Potentiel de corrosion	148
3.3.2 - Mesures de voltampérométrie	149
3.3.3 - Mesures de l'activité micro galvanique	150
3.3.3.1 – Activité micro -galvanique de l'acier au carbone	150
3.3.3.3 – Activité micro -galvanique du zinc	155
3.3.3.4 – Activité micro -galvanique de l'assemblage acier/zinc	155
3.3.3.4 – Activité micro -galvanique acier/anodes de zinc	156
CONCLUSION	161
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	167
ANNEXE	180

Avant propos

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire Corrosion de la Direction Traitement des Hydrocarbures du Centre Recherche et Développement (C.R.D.) de la SONATRACH, sis à Boumerdès., sous la direction de Monsieur Essaid SALHI, Professeur au Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour sa disponibilité et ses conseils avisés durant toutes les phases de la réalisation de ce modeste travail de recherche. Sans le suivi permanent du Professeur SALHI, ce travail n'aurait pas abouti, je profite de cette occasion pour le remercier du fond du cœur.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mme Ghania NEZZAL Professeur à l'USTHB et Directrice Générale de l'ENP d'El Harrach – Alger qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance de la thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jean Jack RAMEAU professeur et directeur du Laboratoire LEPMI – Institut National polytechnique de Grenoble qui a accepté avec joie et sans condition la codirection de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Francis DALARD, professeur et directeur du Laboratoire LEPMI - Institut National polytechnique de Grenoble, qui a accepté de codiriger cette thèse après le départ à la retraite de Monsieur J. J. Rameau.

Mes remerciements vont également à Monsieur Nadir MESRATI Professeur au Département de Métallurgie (ENP) pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance.

Mes remerciements les plus sincères vont aussi à Monsieur Mohamed Lamine DJEGHLAL, Maître de Conférences et Chef de Département de Métallurgie à l'ENP pour avoir accepté de faire partie du jury de ce modeste travail.

Mes salutations les plus sincères sont adressées à Monsieur Abdelkader . BENCHETTARA Maître de conférences à l'USTHB (Laboratoire électrochimie & Corrosion) pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail de recherche et pour son acceptation sans hésitation pour faire partie du jury de soutenance.

Mes remerciements les plus cordiales s'adressent à Monsieur Omar TIAR PDG CREDEG – Sonelgaz et Monsieur Rabah SIACI Directeur de la Division Centre de Recherche et Développement de Sonatrach d'avoir accepter notre invitation pour faire partie du jury malgré leurs lourdes tâches de responsabilités.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mademoiselle Khadidja BENZINE, Ingénieur au CRD, qui m'a aidé dans la réalisation de ce travail de recherche.

Mes remerciements vont à toute l'équipe du Département Corrosion pour leurs conseils et leurs appuis moraux durant toutes les phases de réalisation de ce travail de recherche. Que mes collègues F.SALAH, D. DIH, M. LADJOUZE, C. BADACHE, R. BOURENANE, MA GANA, A ADJEB et F. LAICHI trouvent ici mes vifs remerciements, sans oublier les autres membres du laboratoire corrosion, en particulier A LAINAOUI et S. YOUNSI.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Hassan NAOUI, Pour sa fructueuse collaboration, qui m'a été d'un grand apport sur les plans scientifique et technique.

Ce travail à 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 de thèse.

Je remercié Monsieur A. LONGOU, Directeur de la Direction Traitement des Hydrocarbures au CRD et il trouve ici toute ma reconnaissance et ma gratitude pour son étroite collaboration et sa compréhension durant toute ma carrière passée au CRD.

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

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1.1. Protection cathodique par courant imposé.....	12
Figure 1.2. Protection cathodique par anodes sacrificielles.....	13
Figure 1.3 : Diagramme de Pourbaix Fer – pH à 25 °C.....	17
Figure 1.4 : Modèle de montage des anodes en zinc à l'intérieur d'un bac de stockage	30
Figure 1.5: Structure de la double couche à l'interface métal - solution liquide.....	32
Figure 1.5bis : Variation du potentiel selon le plan Helmholtz : (a) : La variation linéaire du potentiel à l'interface conformément au modèle Helmholtz, (b) : La variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse.....	33
Figure 1.6 : Echelon de potentiel appliqué à un circuit RC.....	34
Figure 1.7: Excitation d'un circuit RC série par un échelon de potentiel. (a) Potentiel appliqué. (b) Courant résultant.....	35
Figure 1.8 : Excitation d'un circuit RC série par une rampe linéaire de potentiel. (a) Potentiel appliqué. (b) Courant résultant.....	36
Figure 1.9. : Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide. (a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique.....	38
Figure 1.10 : Circuit équivalent et diagrammes d'impédance d'une cellule électrochimique. (a) Circuit équivalent. (b) Diagramme de Nyquist, (c) Diagramme de Bode.....	45
Figure 1.11 : Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique.....	46
Figure 1.12 : Représentation graphique de l'impédance d'une résistance pure.....	47

Figure 1.13: Représentation graphique de l'impédance d'une capacité pure, a- diagramme de Nyquist et b- diagramme de Bode.....	47
Figure 1.14: Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'une capacité placées en série, a- diagramme de Nyquist et b-diagramme de Bode.....	48
Figure 1.15 Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et une capacité en parallèle, a- diagramme de Nyquist et b- diagramme de Bode...	49
Figure 1.16 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.....	57
Figure 1.17 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce.....	57

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

Figure 2.1. : Schéma simplifié du moule en graphite utilisé pour la fusion du zinc...	62
Figure 2.2: Organigramme de caractérisation d'un système substrat/électrode.....	70
Figure 2.3: Principe des techniques électrochimiques.....	71
Figure 2.4 : Disposition des échantillons métalliques couplés (Fer – Zinc).....	75
Figure 2.5: Dispositif expérimental du SRET (SVP 100).....	78
Figure 2.6: Photo du SVET (SVP 100).....	78
Figure 2.7 : Image typique obtenue par la technique du SVET. Les colorations montrent les niveaux galvaniques.....	79

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure 3.1 : Diagramme binaire Zn- Al.....	87
Figure 3.2 : Micrographies du matériau A. - (a) Grossissement $\times 50$. (b) Grossissement $\times 100$	89
Figure 3.3 : Micrographies de l'échantillon B - (a) Grossissement $\times 50$. (b) Grossissement $\times 100$	90
Figure 3.4 : Evolution du potentiel de corrosion des matériaux A et B en fonction du temps d'immersion.....	93
Figure 3.5 : Voltampérogrammes en représentation linéaire du matériau A et du matériau B, obtenus dans une eau de purge.....	95
Figure 3.6 : Voltampérogrammes en représentation semi-logarithmique du matériau A et du matériau B obtenue dans une de purge.	96
Figure n° 3.7 : Evolution de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué. $E_{app.} = E_{corr} + 10mV$ (domaine anodique).....	98
Figure n° 3.8 : Evolution des courbes de polarisation cyclique en fonction du nombre de cycles opérés. Vitesse de balayage de potentiel = 5 mV/s. Electrode de travail constituée du matériau A	99
Figure n° 3.9 : Evolution des courbes de polarisation cyclique en fonction du nombre de cycles opérés. Vitesse de balayage de potentiel = 5 mV/s. Electrode de travail constituée du matériau B.	99
Figure n° 3.9b : Evolution des courbes de polarisation cyclique en fonction du nombre de cycles opérés. Vitesse de balayage de potentiel = 5 mV/s. Electrode de travail constituée du matériau B.....	100
Figure 3.10 : Evolution de la densité de courant obtenue des courbes de polarisation cyclique (cycle 1) obtenue sur les deux matériaux.....	101

Figure 3.11: Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. - Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau A.....	108
Figure 3.11a: Evolution des diagrammes d'impédance aux fréquences élevées, en représentation de Nyquist et de Bode. - Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau A.....	109
Figure 3.11b : Digramme d'impédance schématique montrant la répartition de l'impédance négative sur les quatre quadrant	110
Figure 3.12 : Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. - Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau B.....	112
Figure 3.12a : Evolution des diagrammes d'impédance aux hautes fréquences, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau B.....	113
Figure 3.13 : Matériau A. Micrographie MEB après 16 heures d'immersion au potentiel de corrosion. (Grossissement 500).....	115
Figure 3.14 : Matériau B. Micrographie MEB après 16 heures d'immersion au potentiel de corrosion. , (Grossissement 500).....	115
Figure 3.15 : Matériau A - Evolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion. Représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel imposé $E = E_{corr} + 10 \text{ mV}$	119
Figure 3.16 : Matériau B - Evolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion. Représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel imposé $E = E_{corr} + 10 \text{ mV}$	120
Figure 3.16a : Schéma montrant le coefficient (α) d'aplatissement du demi-cercle d'impédance.....	123
Figure 3.17 : Circuit électrique équivalent de la cellule électrochimique, dans le cas du Matériau A. Mesures effectuées au potentiel de corrosion.....	124
Figure 3.18: Matériau A - Diagramme d'impédance expérimentale après 8 heures d'immersion et simulé.	125
Figure 3.19 : Circuit électrique équivalent des matériaux matériau B	125

Figure 3.20: - Matériau B - Diagramme d'impédance expérimental après 8 heures d'immersion et simulé	126
Figure 3.21 : Evolution de la concentration en zinc et en aluminium dans les matériaux traité par fusion à 500 °C pendant 60 min.....	130
Figure 3.22 : Structure métallographique du matériau A, Gr 50X,- Réactif d'attaque formé de 20 g de CrO ₃ , 1.5 g de Na ₂ SO ₄ dans 100 ml H ₂ O.	132
Figure 3.23 : Structure métallographique du matériau C, refroidit avec N ₂ – 10 l/min, Gr 50X,- Réactif d'attaque formé de 20 g de CrO ₃ , 1.5 g de Na ₂ SO ₄ dans 100 ml H ₂ O.	132
Figure 3.24: Structure métallographique du matériau D, refroidit avec N ₂ – 2l/min, Gr 50X,- Réactif d'attaque formé de 20 g de CrO ₃ , 1.5 g de Na ₂ SO ₄ dans 100 ml H ₂ O.	133
Figure 3.25: Structure métallographique du matériau E, refroidit lentement, Gr 50X,- Réactif d'attaque formé de 20 g de CrO ₃ , 1.5 g de Na ₂ SO ₄ dans 100 ml H ₂ O.	133
Figure 3.26 : Diagrammes RX des matériaux A, C, D et E.....	135
Figure 3.27: Micro dureté Hv des les matériaux A, C, D et E	137
Figure 3.28: Evolution du potentiel de corrosion des matériaux A , B, C et D en fonction du temps d'immersion.....	138
Figure 3.29 : Voltampérogrammes en représentation semi-logarithmique des matériaux A, C, D et E obtenues dans l'eau de purge.	140
Figure 3.30: Densité de courant des matériaux A, C, D et E en fonction du temps d'immersion à $E_{imp} = E_{corr} + 10 \text{ mV}$	141
Figure 3.31 : Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau C, refroidit avec un débit d'azote de 10 l/min.....	144
Figure 3.32 : Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau D, refroidit avec un Débit d'azote de 10 l/min.....	145
Figure 3.33 : Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau E, refroidis lentement ..	146

Figure 3.34 : Photo MEB, après 16 heures de polarisation , Matériau de zinc.....	147
Figure 3.35 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier et du zinc dans l'eau de purge, en fonction du temps.....	148
Figure 3.36 : Courbe de polarisation de l'acier et du zinc dans l'eau de purge,.....	149
Figure 3.37 : Cartographies de l'activité microgalvanique de l'acier au carbone aux courant imposés de $I = 0$, $I = 25 \mu\text{A}$ et $I = 50 \mu\text{A}$	152
Figure 3.38 : Cartographies de l'activité microgalvanique de l'acier au carbone aux courant imposés de $I = 100$, 200 et $500 \mu\text{A}$	152
Figure 3.39 : Cartographies de l'activité microgalvanique de l'acier au carbone aux courant imposés de $I = 5$, 10 et 25mA	153
Figure 3.40 : Activité micro galvanique pour l'échantillon de zinc couplé a un acier au carbone à surface égale.....	156
Figure 3.41 : Influence du nombre d'anode de zinc sur l'activité micro galvanique de l'assemblage acier zinc.....	158

ANNEXE

Figure 1 : Schéma de l'électrode de travail. (a) Coupe transversale de l'échantillon. - (b) Illustration de l'électrode dans le porte échantillon.....	180
Figure 2 : Schéma du montage électrochimique utilisé.....	181
Figure 3 : Illustration schématique de la cellule électrochimique utilisée.....	182
Figure 4 : Positionnement de l'électrode de référence par rapport à la surface de l'échantillon.....	183

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1.1 : Composition chimique des anodes sacrificielles les plus utilisées.....	12
Tableau 1.2 : Potentiels de corrosion libre (ou naturels), potentiels de protection et potentiels limites critiques de certains métaux courants dans le sol, l'eau douce et l'eau de mer.....	16
Tableau 1.3 : Exigences des anodes en zinc selon les spécifications des marines Américaine et Française.....	27
Tableau 1.4 : Caractéristiques électrochimiques des anodes à base de zinc dans l'eau de mer et dans le sol.	28

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

Tableau 2.1 : Matériaux de zinc.....	60
Tableau 2.2 : Paramètre de fusion et de refroidissement des matériaux C, D et E.....	61
Tableau 2.3 : Composition chimique de l'eau de purge.....	72
Tableau 2.4 : Configuration des électrodes utilisées dans les mesures de l'activité micro-galvanique par la technique du SVET.....	76
Tableau 2.5 : Conditions opératoires avec le SVET.....	80

Tableau 2.6 : paramètres de balayage de la sonde vibrante du SVET.....	80
---	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSION

Tableau 3.1 : Composition chimique des échantillons A et B (% en masse).....	87
---	----

Tableau 3.2 : Composition chimique de l'eau de purge.....	91
--	----

Tableau 3.3 : Paramètres relevés du test concernant la mesure du temps nécessaire à la stabilisation du potentiel d'abandon.....	94
--	----

Tableau 3.4 : Paramètres électrochimiques relevés des courbes de polarisation des Matériaux A et B.....	102
---	-----

Tableau 3.5 : Paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance du matériau A. Mesures effectuées à E_{corr}	111
--	-----

Tableau 3.6 : Paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance du matériau B. Mesures effectuées à E_{corr}	114
--	-----

Tableau 3.7 : Paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance du matériau A. Mesures effectuées à $E_{\text{corr}} + 10 \text{ mV}$;	121
--	-----

Tableau 3.8 : Paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance du matériau B. Mesures effectuées à $E_{\text{corr}} + 10 \text{ mV}$	121
--	-----

Tableau 3.9 : Analyse chimique du zinc brut (Matériau A) et du zinc fusionné (Matériaux C, D et E).....	130
---	-----

Tableau 3.10 : Distances inter-réticulaires $d(hkl)$ de la fiche ASTM N°4-0831 et les $d(hkl)$ relatives aux matériaux A, C, D et E	136
---	-----

Tableau 3.11 : Evolution de l'activité micro galvanique de l'acier au carbone sous l'effet du courant anodique	151
--	-----

Tableau 3.12 : Evolution de l'activité micro galvanique de l'acier au carbone sous l'effet du courant anodique, situé entre 5 et 25 mA	154
--	-----

Tableau 3.13 : Evolution de l'activité micro galvanique de l'assemblage acier/zinc en fonction du temps.....	159
--	-----

Liste des symboles et abréviations

Symboles

Symbole	Signification	Dimension usuelle
A	Aire de la section droite d'une électrode	cm^2
j	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_d	Capacité de la double couche électrique	F
C_{dl}	Capacité de la double couche électrique	F
C_{cd}	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 des espèces 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 <i>Red</i> 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 <i>Ox</i>	$cm^2 \cdot s^{-1}$
D_{Red}	Coefficient de diffusion de l'espèce <i>Red</i>	$cm^2 \cdot s^{-1}$
E	Potentiel appliqué	V
E_C	Différence de potentiel aux bornes d'un condensateur	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V
$E_{\acute{e}q}$	Potentiel d'équilibre	V
E_i	Potentiel initial	V
E_p	Tension de protection	V
$\acute{e}q$	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 <i>A</i>	sans
i_0	Densité de courant d'échange	$A \cdot cm^{-2}$
j	Nombre imaginaire	sans
J_j	Flux de l'espèce <i>j</i>	$mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$
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	<i>sans</i>
n	Ordre de réflexion	<i>sans</i>
q	Charge d'un condensateur	C
R	Résistance	Ω
$Re(A)$	Partie réelle du nombre complexe A	<i>sans</i>
R_p	Résistance de polarisation	Ω
R_r	Résistance due à une réaction chimique	Ω
R_s	Résistance de la solution électrolytique	Ω
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω
R_{tm}	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	Epaisseur 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	Angle de déphasage	<i>degré</i>
θ	L'angle de Bragg	<i>degré</i>
θ	Taux de recouvrement	%
θ_j	Taux de recouvrement de la surface par l'espèce j	%
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	<i>sans</i>
ϕ	Potentiel électrique	V
ϕ	Déphasage	<i>degré</i>
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	$rd \cdot s^{-1}$
ω_{-max}	Valeur de la pulsation au sommet de la boucle capacitive	$rd \cdot s^{-1}$

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Abréviations

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

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le pétrole brut collecté des puits producteurs est acheminé par des canalisations en acier au carbone. Après une première séparation des phases (eau, huile et gaz), le pétrole séparé du gaz associé et d'une partie de l'eau émulsionnée est stocké dans des bacs. Le stockage va permettre une seconde séparation de l'eau avant son expédition dans les oléoducs pour son chargement dans des pétroliers ou pour les usines de raffinage.

Les eaux de purge ou les eaux de décantation sont corrosives et souvent contaminées par les bactéries sulfatoréductrices (BSR). Bien que les fonds des bacs de stockage en acier au carbone soient revêtus par des résines époxydes, la corrosion est initiée dans les imperfections du revêtement et elle est accélérée par les BSR ^[1, 2,3]. Cette corrosion conduit à la perforation des fonds des bacs de stockage et provoque par la suite la pollution du site.

Pour remédier à cette situation, la protection passive (revêtements époxydes) des fonds de bacs de stockage est améliorée par l'utilisation d'anodes sacrificielles en zinc. Le couplage des anodes sacrificielles en zinc à la structure en acier au carbone déplace le potentiel de corrosion de l'acier vers des valeurs cathodiques ^[4,5,6]. Le potentiel d'électrode ou le potentiel de corrosion de l'acier au carbone passe dans le domaine d'immunité et l'acier devient thermodynamiquement inattaquable^[7] et il n'est plus corrodé. La consommation de l'anode sacrificielle en zinc dépendra des surfaces de l'acier à protéger, de la qualité du revêtement époxyde et du milieu corrosif.

L'aluminium, le magnésium et le zinc sont utilisés comme anodes sacrificielles pour la protection des structures métalliques immergées ou enterrées. Ces métaux sont caractérisés par des potentiels très négatifs. Le couplage galvanique, entre la structure métallique à protéger et ces anodes (Al, Mg ou Zn), déplace la dissolution anodique volontaire sur les anodes sacrificielles (dissolution). La quantité de courant nécessaire à la protection de la structure métallique détermine la masse de l'anode sacrificielle ou/est anodes à utiliser. Le courant du couplage galvanique dépend aussi du potentiel de protection. La densité de courant est fonction également de nombreux facteurs tels que les conditions hydrodynamiques, la température, la concentration en oxygène dissous, l'activité bactérienne et la qualité du revêtement appliqué [8,9,10].

La protection cathodique d'une structure en acier, en milieu aqueux, favorise l'augmentation de la réduction d'oxygène et le milieu proche de la structure devient plus alcalin. Dans ces conditions la solubilité des carbonates de calcium et de magnésium diminue et il y a précipitation de dépôt calcaire sur les sites cathodiques. Ce processus favorise la réduction de la quantité du courant de protection et il s'accompagne aussi avec une diminution dans la consommation des anodes sacrificielles [11-13].

La répartition des anodes sacrificielles sur toute la surface à protéger doit être bien étudiée. La structure métallique éloignée de l'anode sacrificielle ne reçoit pas une protection adéquate alors que les surfaces métalliques proches de l'anode reçoivent un excès de courant de protection. Cette surprotection conduit à la détérioration du revêtement provoquée par le dégagement de l'hydrogène [14-16].

Les principaux moyens de lutte contre la corrosion des bacs de stockage pétroliers disponibles sont les revêtements (peintures, résines) et la protection cathodique [17]. Cette dernière est basée sur un principe électrochimique qui consiste à abaisser le potentiel de l'acier jusqu'à atteindre le domaine d'immunité par le couplage des anodes sacrificielles ou par courant imposé. Le potentiel théorique à appliquer est normalisé à environ -850 mV par rapport à une Electrode de cuivre/Sulfate de cuivre

(ESC) dans le cas d'une eau chargée et aérée et en absence d'une forte contamination en bactérie de la corrosion. Dans le cas d'une eau anaérobie et fortement contaminée (bactéries, matière en suspension organique ou minérale) il est préconisé d'abaisser ce potentiel d'environ 100 mV/ECS, soit une valeur finale d'environ -950 mV/ECS. Cette recommandation émane d'observations réalisées in situ mais également d'études scientifiques menées depuis une vingtaine d'année sur ce sujet^[18-21].

En effet, l'inter influence entre la protection cathodique et les micro-organismes fait appel à de nombreux domaines de compétence telles que la microbiologie, la chimie, l'électrochimie ou encore la métallurgie. Les paramètres à prendre en compte sont nombreux et leur inter influence est complexe.

En générale, durant la phase de construction des bacs de stockage pétroliers, un revêtement adéquat en Epoxy est appliqué. Devant l'agressivité élevée des eaux associées au pétrole et qui s'accumulent au fond des bacs, le revêtement Epoxyde est rapidement détérioré. L'acier, à l'endroit et/ou aux endroits de la dégradation du revêtement, devient exposé à la corrosion. Une corrosion localisée est alors initiée et elle se poursuit jusqu'au percement du fond du bac de stockage^[22-24].

Lors de la construction des bacs de stockage, on projette une durée de vie minimale de 25 années de service. Cette durée de vie n'est rarement atteinte et les premiers percements apparaissent après une période de 3 à 5 ans d'exploitation. Cette contrainte réduit considérablement les conditions d'exploitation par la mise hors usage des capacités de stockage disponibles et constitue également une entrave à la protection de l'environnement car les fuites des hydrocarbures affecte le sol et les nappes d'eau^[26,27].

La réglementation n'autorise pas l'application de la protection cathodique par courant imposé pour la protection contre la corrosion interne des bacs de stockage pétroliers.

Le choix des anodes sacrificielles en zinc est motivé par la présence d'une industrie locale (Unité d'électrolyse de Zinc de Ghazaouet et l'usine de Bejaia).

Le zinc est recommandé comme anode sacrificielle dans les saumures et l'eau de mer, son électronégativité élevée permet d'assurer une bonne protection de l'acier.

Le mémoire de la thèse est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à l'étude bibliographique qui concerne la protection cathodique et la cinétique électrochimique.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'études et aux conditions expérimentales utilisées pour la réalisation des différentes parties des mesures programmées.

Le troisième chapitre a été consacré à la réalisation des mesures chimiques, métallographiques, physiques et électrochimiques. Nous avons présenté et discuté les résultats obtenus par les différentes techniques utilisées. Ce chapitre a été à son tour organisé en trois parties

La première partie de ce travail a été consacré à l'étude du comportement électrochimique (étude comparative) de deux matériaux de zinc (A et B), dans une eau de purge prélevée du fond d'un bac de stockage d'huile situé à In – Amenas. Le matériau B est prélevé d'une anode commerciale, déjà utilisée comme anode sacrificielle et l'autre matériau (zinc A) a été prélevé d'un lingot de zinc de première fusion élaborée par l'Entreprise Nationale des Métaux Non Ferreux (METANOF) de Ghazaouet. Une comparaison des caractéristiques physiques, métallographiques, chimiques et électrochimiques entre ces deux matériaux nous a permis de faire l'évaluation des performances du zinc fabriqué localement.

La deuxième partie a été consacré à l'amélioration des propriétés du matériau A par un refroidissement, après fusion, à partir de l'état liquide. Trois échantillons du matériau A ont été fusionnés à une température de 600 °C, pendant une heure. Chaque échantillon, par la suite a été refroidi selon une cinétique différente. Les matériaux C, D et E ainsi préparée ont subi des caractérisations chimiques, métallographiques et électrochimiques. Le but était de voir l'effet du traitement par fusion sur les propriétés du matériau A en tant qu'anode sacrificielle.

La troisième partie a été consacré à l'étude de l'activité micro galvanique d'un assemblage acier au carbone/zinc (matériau A). La mesure de l'activité micro galvanique a été réalisée dans le même milieu par la technique de balayage vibratoire de la sonde (Scanning Vibrating Electrode Technique -SVET).

Enfin et sur la base des résultats obtenus nous avons donné une conclusion générale en faisant apparaître l'effet des impuretés et des éléments d'alliages sur le comportement des deux matériaux étudiés.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

La corrosion est le résultat de la présence simultanée d'au moins deux acteurs, le métal et le milieu corrosif. Le milieu est corrosif, à partir du moment où il contient de l'eau. L'eau est un milieu complexe contenant des espèces chimiques dissoutes ou en suspension.

La corrosion humide est le résultat d'une réaction électrochimique, (une réaction est un échange - gain ou perte de particules. Les particules proviennent d'une électrode métallique et d'un électrolyte qui réagissent au contact l'un de l'autre. Ces réactions, à l'interface d'une phase métallique et d'une phase aqueuse, mettent en jeu à la fois les électrons du métal et certains éléments chimiques, neutres ou ionisés, contenus dans la solution ^[28-29].

Des traces même infimes en eau, difficilement décelable, provoquent de la corrosion dans les réservoirs de stockage du pétrole brut. La nature chimique de ces eaux joue un rôle déterminant vis à vis des mécanismes et des cinétiques de la corrosion. La lutte contre la corrosion ne peut être assurée qu'avec l'intervention sur le milieu corrosif, sur la structure du métal et par l'abaissement du potentiel de la structure exposé à la corrosion en la déplaçant dans la zone d'immunité ou le métal devient thermodynamiquement inattaquable.

Selon plusieurs sources ^[29,30], la corrosion est définie par une réaction chimique ou électrochimique entre un métal et son environnement, qui conduit à la détérioration du métal et de ses propriétés.

Parmi les moyens de lutte contre la corrosion, la protection cathodique constitue un moyen très approprié pour atténuer la corrosion et/ou la dégradation des métaux.

Quand elle est bien appliquée, les résultats obtenus sont parfaits et la structure métallique demeure protégée pour des périodes allant à plusieurs décennies.

1.2. Les moyens de lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion consiste à contrarier les circonstances favorables au développement d'une réaction de corrosion par certaines actions telle que :

- L'isolement du métal,
- La Modification artificielle du potentiel électrochimique du métal,
- Le blocage des réactions de corrosion, en utilisant des inhibiteurs,
- Le ralentissement de la corrosion par réaction entre des agents passivants et le métal qui conduit à la formation de composés chimiques stables à la surface du métal à protéger.

Les principaux moyens de lutte contre la dégradation des métaux sont les suivants ^[31-34] :

- Protection par revêtement: Elle consiste à isoler le métal du milieu environnant.
- Protection cathodique : Cette méthode ne peut être mise en oeuvre que si le métal se trouve en contact avec un milieu électrolytique continu (eau, sol, béton humide). Elle consiste à abaisser le potentiel électrochimique du métal à une valeur où aucune réaction d'oxydation ne puisse se développer. On admet généralement, sauf dans les cas d'agressivité extrême, un seuil de protection de -0,85 V/Cu.CuSO₄.

Le courant de protection est délivré par un générateur de courant continu. Ce courant circule entre une anode sacrificielle (déversoir) et la structure à protéger. Le courant de protection est également obtenu par la dissolution anodique d'un métal plus électronégatif court-circuité avec l'ouvrage métallique à protéger (anodes sacrificielles en alliages de zinc, d'aluminium ou de magnésium).

-
- Actions sur le milieu : La mise en place de sable autour des conduites, destinée surtout à minimiser les agressions mécaniques, provoque indirectement une modification du milieu initial et peut ainsi diminuer l'agressivité du terrain.

 - Utilisation d'inhibiteurs ou d'agents passivant : La vitesse de corrosion et éventuellement la nature des réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface de l'acier peuvent être modifiées par l'utilisation d'agents passivants ou d'inhibiteurs de corrosion qui agissent soit par adsorption, soit par réaction chimique à la surface du métal. Par exemple, les phosphates ou le chlorure de mercure conduisent à la formation de composés insolubles à la surface du métal.

 - Utilisation de matériaux présentant une résistance intrinsèque à la corrosion : il est possible, dans certains cas, de fabriquer des réseaux (ou des parties de réseaux) avec des matériaux résistant naturellement à la corrosion, du moins mieux que l'acier ordinaire ou de recouvrir l'acier avec un revêtement métallique plus noble (Nickel, Monel, Platine, Titane).

1.3. Principe de la protection cathodique

On peut imaginer la possibilité de créer la circulation d'un courant électrique entre un métal et la solution qui l'entoure, circulation telle que le sens du courant passe de la solution vers le métal, et de favoriser ainsi la réaction cathodique au niveau de ce métal que l'on veut protéger contre la corrosion, en reportant la réaction d'oxydation sur une autre structure, dont on accepte a priori sa dégradation. C'est le principe de la protection cathodique. Donc la protection cathodique consiste à établir un état d'immunité par l'imposition d'un potentiel cathodique sur le métal et/ou la structure à protéger. Cette immunité est assurée par l'abaissement du potentiel du métal considéré, suffisamment bas sans créer l'effet inverse et jusqu'à atteindre le domaine d'immunité ; ainsi on arrive à réduire considérablement la corrosion suite à l'empêchement de la dissolution du métal (structure à protéger) et/ou arrêt du processus du passage des ions de la structure à protéger vers le milieu électrolytique

(solution ou sol). Il existe deux manières de réaliser la protection cathodique et/ou l'abaissement du potentiel de la structure à protéger. [35-38]

1.3.1. Protection cathodique par courant imposé

Ce genre de protection utilise un générateur extérieur (appelé redresseur) au système métal/solution qui débitera un courant continu, de sens tel que dans la solution il "sortira" d'une pièce anodique appelée déversoir pour pénétrer dans le métal à protéger et le rendre cathodique. Le circuit est réalisé par la jonction de la structure à protéger avec une ou plusieurs anodes auxiliaires (Figure 1.1). De cette manière, on réalise une protection cathodique par courant imposé.

1.3.2. Protection cathodique par anode galvanique

Dans ce type de protection, le métal à protéger est relié électriquement à un autre métal moins noble, c'est-à-dire son potentiel dans la solution est plus négatif. Le métal moins noble va se dissoudre par oxydation en émettant dans le sol ou dans le milieu considéré un courant qui viendra protéger la structure.

Après le couplage (connexion électrique entre les deux métaux), le potentiel mixte et/ou le potentiel de l'assemblage structure en acier au carbone/anode devient cathodique par rapport au potentiel de la structure à protéger. Le potentiel de la structure à protéger est alors déplacé dans le domaine d'immunité. Dans ce système de protection, le potentiel de l'anode sacrificielle devient anodique par rapport au potentiel mixte du couplage. L'anode va alors se sacrifier pour assurer la protection contre la corrosion de la structure métallique que l'on souhaite protéger [39]. La figure 1.2 montre le principe de la protection cathodique par anode sacrificielle. La composition chimique des anodes sacrificielles les plus utilisées est donnée dans le tableau 1.1 [40].

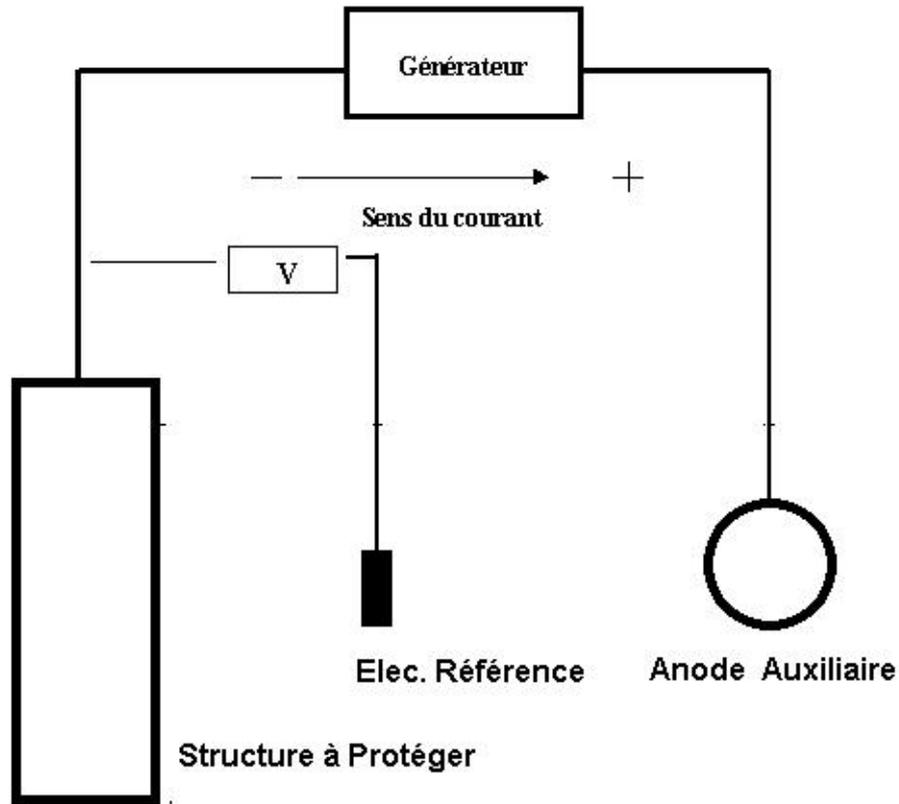


Figure 1.1. Protection cathodique par courant imposé.

Tableau 1.1 : Composition chimique des anodes sacrificielles les plus utilisées

Composition en %	Zinc	Aluminium		Magnésium
		Au mercure	A l'Indium	
Pb	0.006 max	0.1 à 0.13 max	0.1 à 0.13 max	0.03 max
Fe	0.0014 max			
Cd	0.04 à 0.06	0.005 max		
Cu	0.005 max			
Sn	0.01 max	0.1 max	0 à 2.2	0.01 max
Mg	0.5 max		0.1 max	Le reste
Si				0.05 max
Ni				0.001 max
Mn		0.03 à 0.05		0.5 à 1.3
Pb				
Hg			0.005 à 0.05	
In				
Al	0.1 à 0.2	Le reste	Le reste	0.01 max
Zn	0.2 le reste	0.3 à 3	0.5 à 5	

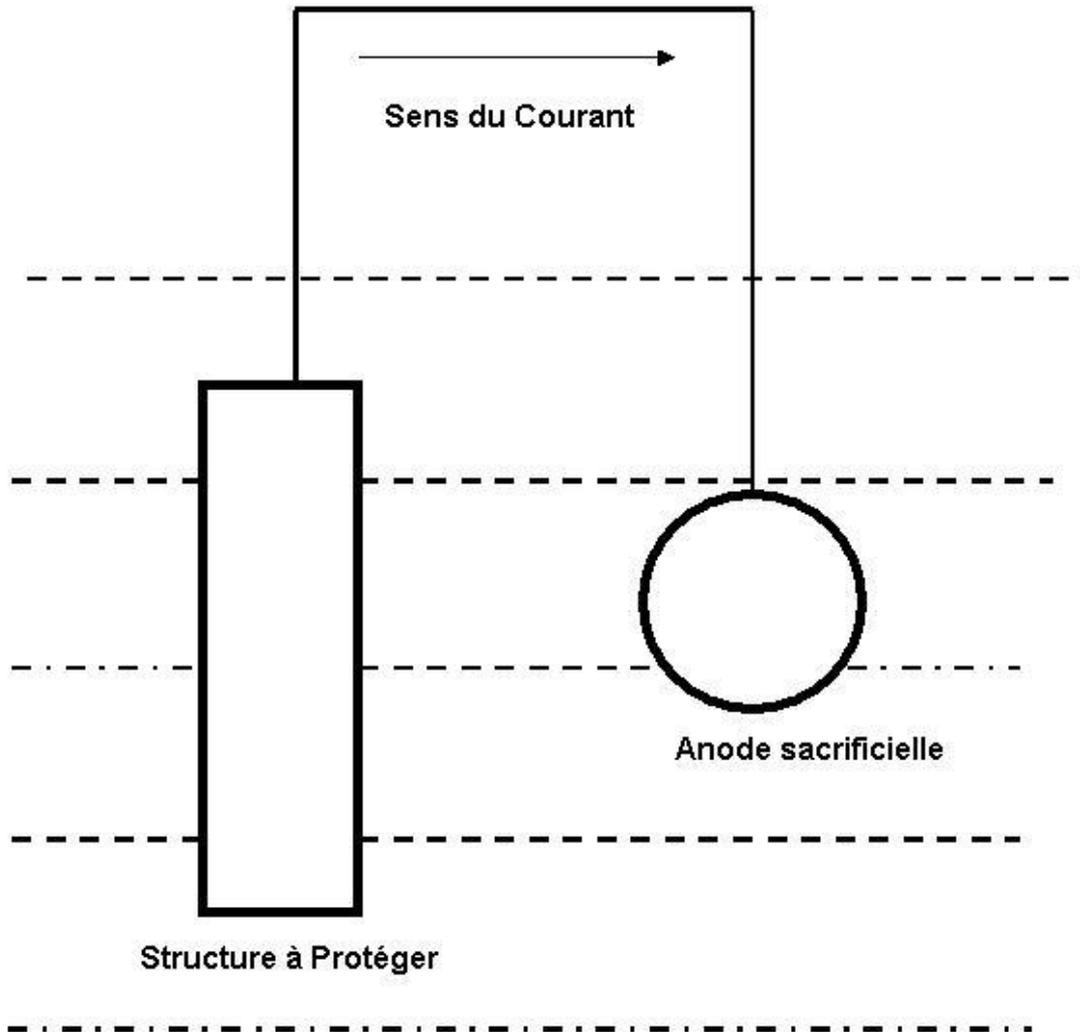


Figure 1.2. Protection cathodique par anodes sacrificielles.

1.4. Domaine d'utilisation de la protection cathodique par anodes sacrificielles

Les anodes galvaniques ne sont utilisées que pour assurer la protection de réseaux dont l'isolement est correct et de petite envergure (1 à 2 km de conduites) et pour lesquels on est sûr que des extensions importantes ne seront pas réalisées dans les années à venir. C'est souvent le cas des conduites revêtues en polyéthylène reliant un centre de production à de petits champs de productions d'huile, de gaz ou autres.

Les anodes galvaniques sont parfois utilisées au niveau des installations du transport de gaz pour assurer la protection des conduites enterrées, de faible longueur

et dans certaines stations de compression dont les sols se révèlent agressifs. Elles peuvent aussi être installées pour jouer un rôle de mise à la terre électrique d'un ouvrage, tout en assurant la protection cathodique de l'ouvrage, et en évitant, de ce fait, les couples galvaniques acier/cuivre qui peuvent se développer lors de l'utilisation de terres en cuivre dans des terrains très conducteurs. [40-42]

Les anodes galvaniques sont utilisées avec succès sur des structures complexes, compactes ou longilignes, baignant dans l'eau de mer ou dans de l'eau chargée tel que les eaux de décantation des fonds de bacs de stockage pétroliers. L'eau saumâtre (eaux de décantation, eau de mer) est un électrolyte peu résistant ($0,3 \Omega.m$) et il permet des débits en courant de l'ordre de l'ampère.

1.5. CRITERES DE PROTECTION CATHODIQUE :

Le potentiel d'électrode de la structure à protéger pour lequel la vitesse de corrosion du métal est inférieure à $0,01 \text{ mm/an}$ est appelé potentiel de protection (E_p). Cette vitesse de corrosion est suffisamment faible pour qu'il n'y ait plus de dégâts causés par la corrosion. Le critère de la protection cathodique est donc :

$$E \leq E_p \quad (1.1)$$

Le potentiel de protection d'un métal peut dépendre dans une certaine mesure, de la corrosivité de l'environnement (électrolyte), mais il dépend surtout du type de métal utilisé. Le critère de potentiel de protection s'applique au potentiel à l'interface métal/électrolyte. La valeur à prendre en considération est obtenue par la mesure du potentiel sans chute ohmique dans l'environnement corrosif [42-43].

Certains métaux peuvent subir des dommages spécifiques par corrosion lorsqu'ils sont portés à des potentiels très négatifs. Pour de tels métaux, le potentiel ne doit pas être plus négatif que le potentiel limite critique (E_l).

Dans de tels cas, le critère de protection cathodique est :

$$E_l \leq E \leq E_p \quad (1.2)$$

Le potentiel de protection et le potentiel limite critique sont déterminés par voie expérimentale. Dans le cas de revêtement de protection fin ne comportant pas de trou et dont la résistance moyenne d'isolement (r_i) est inférieure à $10^8 \Omega.m^2$, des potentiels très négatifs peuvent avoir un effet très dommageable sur le revêtement, comme le cloquage. Pour réduire au minimum tout effet dommageable, il est recommandé que les potentiels, sans chute ohmique, ne soient pas plus négatifs qu'un potentiel limite critique de $E_1 = - 1,1 \text{ V}$, mesuré à l'aide d'une électrode de référence cuivre/sulfate de cuivre saturé, sauf si le fabricant du revêtement donne une autre valeur documentée ^[43,44]. Des potentiels très négatifs peuvent aussi être à l'origine, petit à petit, de décollements cathodiques des revêtements, tant épais que fins, présentant des défauts. Le potentiel de corrosion libre (ou naturel), le potentiel de protection et le potentiel limite critique de certains métaux courants dans le sol, dans l'eau douce et dans l'eau de mer sont présentés dans le tableau 1.2.

1.5.1. LE POTENTIEL METAL/SOLUTION

Le professeur, Marcel POURBAIX ^[45,46] a établi pour la plupart des métaux des diagrammes pH - potentiel d'équilibre des réactions, qui décrivent les différentes réactions théoriques possibles entre un métal et ses ions en présence d'eau. Selon la solubilité des corps formés, il en a déduit des domaines théoriques de situation du métal. Le diagramme de Pourbaix établi pour le fer est présenté dans la figure 1.3. pour le fer et/ou l'acier on trouve :

- Un domaine de corrosion où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes solubles,
- Un domaine de passivation où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu environnant. C'est un domaine où le métal est protégé contre la corrosion du milieu, si le film a pu se former d'une manière uniforme, s'il reste adhérent et si, mécaniquement, rien ne vient le détruire.

- Un domaine d'immunité où le fer reste à l'état métallique et ne peut pas se corroder. Les réactions d'oxydation n'étant plus possibles. C'est le domaine de la protection cathodique.

Tableau 1.2 : Potentiels de corrosion libre (ou naturels), potentiels de protection et potentiels limites critiques de certains métaux courants dans le sol, l'eau douce et l'eau de mer^[47]

Métal ou alliage	Milieu		E_{nat} , V/ECS	$E_{prot.}$, V/ECS	$E_{lim. crit.}$ E_i , V/ECS
Matériaux ferreux non alliés ou peu alliés	Eaux et sol en condition d'aérobiose	Conditions normales, $T < 40^\circ C$	-0.66 à -0.40	-0.85	-
		$T > 60^\circ C$	-0.80 à -0.50	-0.95	-
		Sols sableux $100 < \rho < 1000 \Omega m$	-0.50 à -0.30	-0.75	-
		Sols sableux $\rho > 1000 \Omega m$	-0.40 à -0.2	-0.65	-
	Eaux et sol en condition d'anaérobiose		-0.80 à -0.66	-0.95	-
Acier inox ferritiques et austénitiques ayant une limite élastique $< 800 Nmm^{-2}$	Sols et eaux douces, neutres et alcalins	à $T^\circ C$ ambiante	-0.10 à +0.20	-0.45	-
	Sols et eaux douces acides	à $T^\circ C$ ambiante	-0.10 à +0.10	-	-
	Eau de mer	à $T^\circ C$ ambiante	-0.10 à + 0.20	-0.45	-
Acier inox ferritiques et austénitiques ayant une limite élastique $< 800 Nmm^{-2}$ et $Cr \geq 16\%$	Sols et eaux douces, neutres et alcalins	à $T^\circ C$ ambiante	-0.10 à +0.20	-0.20	-
Acier inox ferritiques et martensitiques ayant une limite élastique $> 800 Nmm^{-2}$	Eau	à $T^\circ C$ ambiante	-0.10 à +0.20	-0.45	-
Cuivre et alliage du cupronickel	Eau et sol		-0.20 à +0.00	-0.20	-
Plomb	Eau et sol		-0.50 à -0.40	-0.65	-0.95
Alliage d'aluminium	Eau douce		-0.50 à -0.40	-0.65	-0.95
	Eau de mer		-0.70 à -0.50	-0.90	-1.15
	Eau et sol		-0.80 à -0.50	-0.90	-1.15
Acier dans le béton	Eau et sol		-0.00 à -0.10	-0.75	-
Acier galvanisé			-1.10 à -0.90	-1.20	-

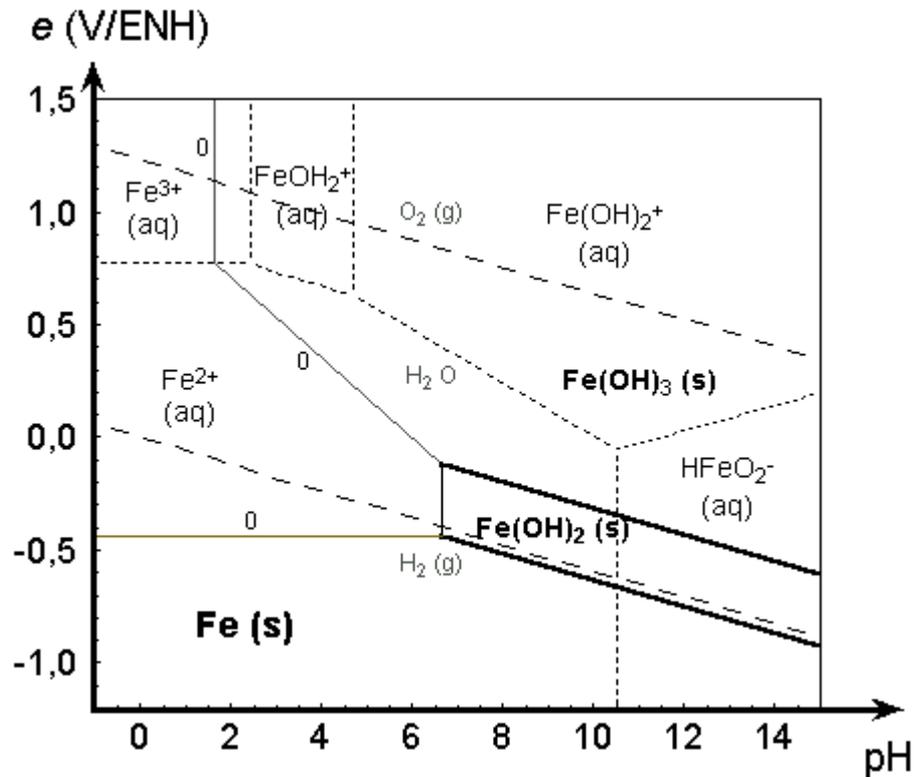


Figure 1.3 : Diagramme de Pourbaix Fer – pH à 25 °C

Le passage vers l'état d'immunité, suite à une polarisation de -850 mV, se fait d'une manière progressive. L'expérience prouve qu'à cette valeur de -850 mV, le taux de corrosion est suffisamment faible pour que ce potentiel soit considéré comme frontière du domaine d'immunité car une très faible corrosion n'est pas écartée. A cette valeur de potentiel, le milieu ne doit pas contenir les bactéries de la corrosion, en particulier les bactéries sulfatoréductrices (BSR)^[48-50].

En pratique, pour des raisons de sécurité on cherchera plutôt à atteindre un seuil de protection fixé empiriquement pour l'acier à -1000 mV par rapport à l'électrode Cu/CuSO₄^[46,51-52].

1.5.2. Le courant de protection

Dans certaines circonstances si la mesure du potentiel n'est pas réalisable, il peut être utile de contrôler le courant assurant la protection cathodique.

Des expériences établies par UHLIG ^[53] donnent pour l'acier nu les critères suivants :

- 0,7 mA/m² pour l'acier dans le ciment
- 5 mA/m² pour l'acier dans un sol anaérobie sans bactérie
- 35 mA/m² pour l'acier dans un sol aéré
- 60 mA/m² pour l'acier dans l'eau douce agitée
- 100 mA/m² pour l'acier dans l'eau de mer calme (non agitée),
- 500 mA/m² et plus pour l'acier dans une eau de mer agitée.

Ces valeurs sont des moyennes et doivent toujours, au moment de la réalisation des projets, être ajustées en fonction des caractéristiques réelles du métal mais surtout de la nature de l'électrolyte et/ou du sol.

1.5.3. Le déversoir

Le déversoir sert à injecter le courant de protection cathodique dans le sol ^[49]. Il est constitué de matériaux conducteurs de courant. Se comportant comme une anode, il est soumis aux phénomènes d'oxydation. La masse, du matériau constituant le déversoir, est déterminée au préalable pour assurer à l'installation à protéger une durée de vie de l'ordre de 15 à 20 ans.

Pour les systèmes galvaniques, les anodes sacrificielles employées sont constituées d'alliages à base de l'un des trois métaux qui sont le zinc, le magnésium et l'aluminium. Le système des anodes galvaniques utilise des métaux réactifs comme anodes auxiliaires. Ces dernières sont reliées électriquement à la structure à protéger. De ce fait et en présence d'un milieu conducteur (électrolyte), un courant positif circule entre les deux structures, à travers l'électrolyte. Le sens du courant va de

l'anode vers l'acier (structure à protéger). De cette façon, la structure métallique se charge négativement et se comportera comme cathode ^[50,54]. Pour optimiser la dissolution des anodes sacrificielles, certains éléments d'addition sont ajoutés pour former des alliages qui assurent une meilleure performance sur le long terme. Plusieurs matériaux sont utilisés comme anodes déversoirs.

1.5.3.1. L'acier

L'acier sous forme de rails de rebut, type lourd (50 kg/m) ou sous la forme tubes épais utilisés dans les opérations de forages.

La consommation du déversoir est estimée à 10 kg par A.an. Compte tenu des risques de coupure prématurée du déversoir par corrosion, il est préférable de prendre un coefficient de sécurité de 2 dans le calcul de la masse ou de la longueur du déversoir. Ce type d'anode est utilisé dans tous les types de sols, eau douce et eau de mer ^[55-57].

1.5.3.2. Le graphite

Il se présente sous forme de rondins de 7 cm de diamètre et de 1,5 mètres de longueur. L'anode en graphite est constituée de poudre de graphite agglomérée par un liant. La consommation de l'anode est de l'ordre de 1 kg par A.an, à condition que les intensités en courant ne soient pas supérieures à 2 A par rondin. Le rondin proposé actuellement est conditionné dans un cylindre de tôle mince agrafé, contenant la poudre de graphite. Après la corrosion du container dans le sol, le rondin devient en contact avec le sol. Le mélange conducteur et poreux favorise l'évacuation des gaz formés au niveau de l'anode. Ce gaz dans les milieux trop étanches devient responsable des désagréments du matériau de base. Les rondins en graphite sont utilisables dans tous les sols, mais sont à éviter en milieu liquide ^[55-57].

1.5.3.3. Le ferro-silicium

Il se présente sous la forme de rondins de 7 cm de diamètre et de 1,5 mètre de longueur. Le déversoir en ferro-silicium est en fonte contenant 16 % environ de silicium et 4,5 % de molybdène ou de chrome.

La consommation du matériau est d'environ 0,5 kg par A.an avec pour densité limite 10 A/m². Les rondins en ferrosilicium à 4 % de chrome sont utilisables dans tous les types de sols et dans les milieux liquides chlorurés^[55-57, 59-61]..

1.5.3.4. La magnétite

Elle se présente sous forme d'un cylindre creux, constitué en oxyde de fer Fe₃O₄ fondu, de 0,8 mètre de longueur. La connexion du câble d'alimentation à l'intérieur du cylindre est assurée par l'intermédiaire d'une couche en cuivre pour améliorer la conductibilité électrique du matériau. La consommation du matériau de base varie de 1,5 g par A.an, en eau de mer à 10 g par A.an dans les sols. L'intensité maximale supportée par ce type d'anode est de 4 A en utilisation dans les sols et de 10 A en utilisation dans l'eau de mer^[55-57]..

1.5.3.5. Le titane platiné

L'anode en titane platiné se présente sous forme d'un support en titane de forme appropriée et recouverte d'une fine couche de platine. La consommation du platine est d'environ 10 mg par A.an avec des densités de courant de l'ordre de 500 à 1000 A/ m².

Ce matériau est utilisé dans les électrolytes de très faible résistivité, en particulier dans l'eau de mer, à la condition toutefois d'éviter des montées en tension supérieures à 9 volts aux bornes du support pour ne pas corroder le titane par claquage du film d'oxyde (TiO₂) protecteur^[55-57]..

1.5.4. Protection par anodes sacrificielles

Nous avons vu précédemment que La protection cathodique d'une structure métallique (canalisation en acier, bac de stockage) pouvait être obtenue par liaison électrique à une masse métallique, appelée anode sacrificielle ou anode soluble, faite d'un métal moins noble que l'acier, de façon à baisser le potentiel de la structure à

protéger en dessous du seuil de protection (- 850 mV par rapport à l'électrode Cu/CuSO₄).

En examinant la série des potentiels de corrosion des métaux, on constate que trois métaux (zinc, l'aluminium et le magnésium) possèdent des potentiels plus négatifs que l'acier (structure à protéger) et peuvent, de ce fait, servir comme anodes sacrificielles pour la protection des structures en acier contre la corrosion ^[35-38, 42-45].

1.5.4.1. Anodes à base de zinc :

Le zinc utilisé dans la fabrication des anodes est un zinc de haute pureté (Zn = 99,99 %) additionné en faible quantité d'éléments comme l'aluminium et le cadmium, et dont le pourcentage en fer ne dépasse pas 0,0014 % afin d'éviter la passivation du matériau de base. Ce type d'anode est caractérisé par :

- Une consommation massique pratique de l'ordre de 11,9 kg/A. an
- Un potentiel dans le sol de - 1 100 mV/ESC (électrode Cu/Cu SO₄)
- Un écart de potentiel par rapport au critère de protection de 250 mV.

Les anodes en zinc présentent une très grande fiabilité de fonctionnement et assurent une très grande durée de vie, avec une consommation presque totale du matériau. Le domaine d'utilisation de ces anodes est très varié car elles peuvent être employées aussi bien en terrains acides qu'alcalins, en eau douce et dans les eaux de mer ^[38,46,51-52].

1.5.4.2. Anodes en magnésium

Le type d'anodes utilisé correspond à un alliage à 90 % de magnésium contenant 6 % d'aluminium, et environ 3 % de zinc. Les anodes à base de magnésium sont caractérisées par :

- Une consommation massique pratique de l'ordre de 7 kg/ A.an;

-
- Un potentiel dans le sol de l'ordre de - 1600 mV /ESC (électrode Cu/CuSO₄);
 - Un écart de potentiel par rapport au critère de protection de 750 mV;

Les produits de corrosion qui se forment autour de l'anode modèrent leur efficacité après quelques années de service. Pour diminuer cet inconvénient, l'anode est toujours posée dans une boue constituée d'un mélange de gypse et d'argile colloïdale bentonitique. Cette boue permet de constituer un milieu assurant une corrosion uniforme de l'anode et d'améliorer le rendement.

L'anode de magnésium présente, par rapport à celle du zinc, l'avantage d'offrir une tension plus importante, et donc de permettre son utilisation sur des ouvrages plus importants, dans des terrains de forte résistivité ou en eau douce. Cet avantage général peut, dans certains cas, être un inconvénient, car il se traduit par une durée de vie plus faible, des débits de courant plus importants qui, en milieu marin, peuvent être incompatibles avec la tenue de certaines peintures.

1.5.4.3. Anodes en aluminium

Les anodes en aluminium ne sont pas adaptées à la protection cathodique dans les sols, mais plutôt dans les milieux marins très conducteurs et renouvelés.

Les alliages en aluminium utilisés nécessitent d'être activés par l'ajout de certains éléments tel que l'indium (0,02 %) ou le mercure (0,04 %). Ces anodes contiennent également 1 à 5 % de zinc.

Le rôle de ces éléments permet de supprimer la couche de passivation formée par l'alumine, de rendre plus électronégatif le potentiel de l'anode et aussi pour améliorer le rendement.

La consommation massique pratique est d'environ 3,2 à 3,5 kg/A.an pour un rendement électrochimique de 95 %. Le potentiel de l'électrode dans l'eau de mer est de - 1050 mV/à l'électrode Ag/AgCl. Sans activateur, ce potentiel serait d'une valeur de l'ordre de - 775 mV et donc insuffisante pour assurer une protection cathodique optimale.

1.5.5. Conditions préalables à l'application de la protection cathodique

La décision d'installer un système de protection cathodique dépend de l'importance et de la forme de la structure à protéger, du type de revêtement, de la résistivité du sol et/ou du milieu et de son action corrosive, des influences en courant continu et en courant alternatif, des règles nationales ainsi que des critères techniques et économiques. Pour assurer la protection cathodique, certaines conditions doivent être réunies. Certains critères importants sont listés ci-dessous.

1.5.5.1. La continuité électrique

La structure ou partie de la structure à protéger doit être électriquement continue. La continuité doit se traduire par une faible résistance longitudinale. Les composants qui pourraient créer une augmentation de la résistance longitudinale de la structure doivent être court-circuités, en utilisant, par exemple, des câbles de section appropriée

1.5.5.2. L'isolation électrique

Dans le cas de structures à protéger et munies de revêtement, il est essentiel qu'il n'y ait aucun contact métallique de la structure avec des parties de la structure qui ne sont pas à protéger, ni avec d'autres structures enterrées. On doit concevoir le système de protection cathodique en considérant la structure comme une structure complexe.

1.5.5.3. Le revêtement

Il convient en principe de doter les structures à protéger d'un revêtement externe approprié. Un bon revêtement externe permet de diminuer la quantité de courant de protection nécessaire (I_p), améliore la distribution du courant, augmente la surface protégée et réduit les influences sur les autres structures étrangères. Sur les structures nues ou revêtues de manière insuffisante, la protection cathodique doit être appliquée avec soin afin d'éviter de créer des influences électriques.

1.6. Performances des anodes

Les propriétés électrochimiques du matériau anodique permettant de contrôler et/ou d'évaluer les performances comprennent:

- Le potentiel d'électrode par rapport à l'acier à protéger, c'est-à-dire la différence entre le potentiel d'anode en circuit fermé et la limite supérieure du potentiel de protection de l'acier ;
- L'énergie massique pratique (en ampères heure par kilogramme) ou la consommation massique pratique (en kilogrammes par ampère par année);
- La susceptibilité à la passivation ;
- La susceptibilité à la corrosion intergranulaire.

Les principaux paramètres qui affectent les propriétés électrochimiques des anodes sont les suivants :

- Les conditions d'exposition des anodes (immergées dans l'eau ou enfouies dans la vase) ;
- La composition chimique du matériau anodique ;
- La température ;
- La méthode et la procédure de fabrication.

Il convient de documenter les propriétés électrochimiques du matériau anodique ou de les déterminer par des essais appropriés et approuvés.

1.7. Design du système de protection cathodique ^[62-64]

Le calcul du poids de l'alliage de l'anode exigé pour protéger une structure est donné par un calcul simple

$$P = \frac{A \times I \times Dv}{Z} \quad (1.3)$$

Avec,

P = poids de l'anode en kilogramme

A = Aire de l'installation à protéger en m²

I = densité de courant e polarisation en ampères/m²

Dv : durée de vie de l'anode en heures

Z : Capacité de l'anode en courant en Ampère. Heure par kilogramme

Les différents composants de l'équation ci dessus, à l'exception de la durée de vie, sont généralement connus mais seulement d'une manière approximative pour les raisons suivantes :

- Il est impossible de déterminer avec précision la surface totale de l'installation à protéger,
- La densité de courant d'entretien est généralement variable et elle peut varier pour le même endroit d'une valeur à une autre.
- Le courant débité par des anodes à base de zinc (alliage Al-Zn) est variable également (entre 2550 A.hrs/Kg et 2750 A.hrs/Kg)

1.8. Calculs du dimensionnement des anodes

1.8.1. Durée de vie des anodes galvaniques

La durée de vie des anodes L est déterminée à l'aide de la relation 1.4 suivante :

$$L = \frac{w \cdot u}{E I_m} \quad (1.4)$$

où :

- L est la durée de vie effective de l'anode, en années ;
- W est la masse nette de l'anode, en kilogrammes ;
- u est le coefficient d'utilisation. Il correspond à la proportion de matériau anodique susceptible d'être consommé avant que l'anode ne cesse de fournir le débit de courant nécessaire. La forme de l'anode influera sur le coefficient d'utilisation qui peut se situer entre 0,70 et 0,95. Le coefficient d'utilisation usuel des anodes en bracelets est de 0,80 ;
- E est le taux de consommation de l'anode, en kilogrammes par ampère par an;

-
- I_m est le courant moyen débité par l'anode pendant toute la durée de vie, en ampères, il correspond à la valeur de maintien de la densité de courant sur la structure.

1.8.2. Courant débité par les anodes

Le courant débité par les anodes est donné par la loi d'Ohm :

$$I = \frac{\Delta V}{R_1} \quad (1.5)$$

où :

ΔV est la tension de protection qui est égale au potentiel de l'anode à circuit fermé moins le potentiel de l'acier sous protection, en volts ;

R_1 est la résistance du circuit (généralement considérée égale à la résistance de l'anode), en ohms.

La relation 1.6 suivante de McCoy sert habituellement à calculer la résistance des anodes en bracelets :

$$R_a = \frac{0.315 \rho}{\sqrt{A}} \quad (1.6)$$

où :

- A est la surface de l'anode en contact direct avec l'électrolyte, en mètres carrés ;
- ρ est la résistivité du milieu environnant, en ohms mètres.

1.9. Systèmes de protection cathodique par anode sacrificielle :

1.9.1. Choix des matériaux constituant les anodes

Dans le cadre de notre étude, l'anode utilisée pour protéger l'acier au carbone est à base de zinc. Les premiers essais avec le zinc sur les carènes de navire à doublage de cuivre ont été réalisés depuis plus d'un siècle et l'efficacité de cette protection cathodique a conduit à utiliser le zinc sur les carènes en acier. C'est un métal assez abondant et son utilisation répond en général soit aux spécifications de la marine américaine, soit à celle de la marine française. Cette dernière est plus stricte. Les spécifications de ces deux normes sont présentées dans le tableau 1.3.

Les caractéristiques électrochimiques des anodes en zinc sont présentées dans le tableau 1.4

Tableau 1.3 : Exigences des anodes en zinc selon les spécifications des marines Américaine et Française ^[65].

Composition %	Norme Française NC 431990 STCAN Du 22 septembre 1960	Norme Américaine Mi 1 – A – 18001 H Du 28 juin 1968
Pb	0,006 Max.	0,006 Max.
Fe	0,0014 Max.	0,005 Max.
Cd	0,04 – 0,06	0,025 – 0,15
Cu	0,005 Max.	0,005Max
Sn	0,01 Max.	—
Al	0,10 – 0,20	0,10 – 0,50
Mg	0,5	—
Si	—	0,125 Max.
Zn	Le reste	Le reste

Tableau 1.4 : Caractéristiques électrochimiques des anodes à base de zinc dans l'eau de mer et dans le sol ^[65,66].

	Eau de mer	A terre (3)
Potentiel à débit nul (V)	-1,05 (1)	-1,10 (2)
Potentiel en charge (V)	-1 à 1,05 (1)	-1,10 (2)
Capacité pratique (Ah / Kg)	780	740
Consommation massique Pratique(Kg/A. an)	11,2	11,9
Rendement électrochimique en %	95	90

(1) Par rapport à l'électrode Ag/AgCl dans l'eau de mer .

(2) Par rapport à l'électrode Cu/CuSO₄ saturée.

(3) Backfill composé de (75 % de bentonite – 25 % de gypse + Eau)

1.9.2. Avantages des anodes à base de zinc

Les anodes à bases de zinc présentent des avantages qui favorisent leur utilisation sur le terrain. Parmi ces avantages on cite les suivants ^[64-66] :

- Le potentiel des anodes à base de zinc est bien adapté à la protection de structures compactes en eau de mer et dans les sols.
- Le comportement est sûr dans de diverses conditions de fonctionnement (sol, eau de mer, milieux aqueux, etc.,)
- Ces anodes possèdent une bonne fiabilité, quel que soit le débit en courant, et même après des arrêts prolongés.
- Les anodes de zinc ont un très bon rendement et elles sont moins sensibles aux salissures marines ou autres.

1.9.2.1. Inconvénients des anodes à base de zinc

Les anodes à base de zinc présentent également certains inconvénients comme ^[64-66] :

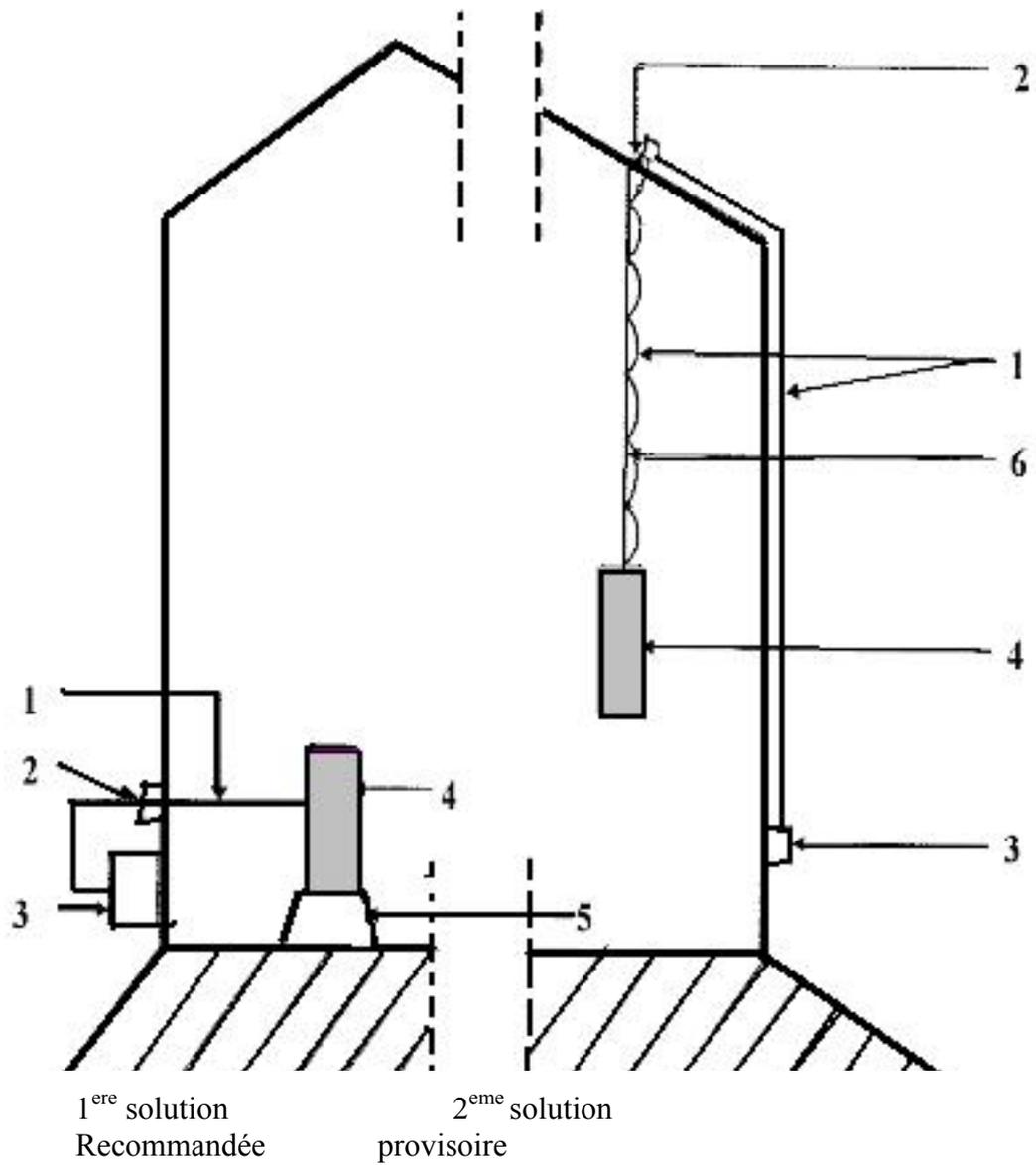
- La portée limitée en raison du faible potentiel
- La température d'utilisation est limitée à 60°C
- Le coût par A/an est plus élevé comparé à celui de l'aluminium (cas des ouvrages en mer)
- Poids spécifique élevé (7.14 Kg/dm³)

1.9.2.2. Domaines d'utilisations ^[65, 67-69]

Les domaines d'utilisations des anodes en zinc sont très diversifiés. Les plus importants sont les suivants :

- Les conduites enterrées de faible longueur.
- Les ouvrages immergés (coques de navires, canalisations marines, fond de bacs, etc.).
- Les capacités métalliques (intérieur et extérieur).
- Les réservoirs de stockage (intérieur et extérieur)

Les anodes sacrificielles à base de zinc sont utilisées pour la protection des fonds de bacs de stockage pour empêcher la corrosion. Les anodes en zinc sont placées selon deux dispositifs. Elles peuvent être suspendues ou montées sur des massifs isolants. La figure 1.4 présente un schéma glossaire représentant les deux systèmes de montage des anodes sacrificielles en zinc à l'intérieur d'un bac de stockage pour produits pétroliers ou autres.



- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 : Câbles conducteurs isolés | 4 : Anodes |
| 2 : Presse étoupe | 5 : Massif isolant |
| 3 : Borne de connexion | 6 : câble de suspension isolé |

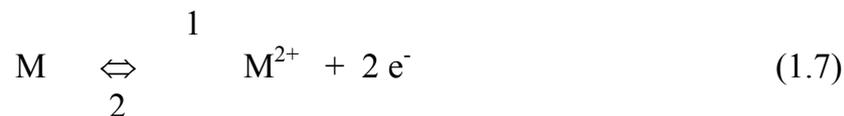
Figure 1.4 : Modèle de montage des anodes en zinc à l'intérieur d'un bac de stockage^[65]

1.10. Processus aux électrodes

1.10.1. Interface électrode /solution

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte, il s'établit alors un équilibre réversible entre le métal, ses ions et ses électrons. Les réactions 1 et 2 ont lieu simultanément.

Les ions du réseau métallique tendent à passer en solution et le métal se charge négativement par les électrons (voir figure 1.5). Ce passage s'effectue jusqu'à ce que la charge des électrons s'oppose à celles des ions positifs ^[7,70,71].



Ce phénomène se traduit par la création à l'interface métal/solution d'une double couche électrochimique responsable de l'existence d'un potentiel du métal dans l'électrolyte. En contact avec une solution électrolytique, il s'établit une séparation de charges à l'interface métal/électrolyte. La 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^[70].

Le terme " double couche électrique " est dû au premier model, proposé par Helmholtz et Perrin qui assimilaient la zone d'interface à un condensateur plan dont les bornes sont d'un côté la surface de l'électrode et de l'autre côté les ions hydratés. Ce terme a été maintenu malgré le développement de plusieurs autres modèles (Gouy – Chapman et Stern) décrivant l'interface métal/solution ^[72,73].

La capacité de la double couche est influencée avec la diminution de la concentration des ions contenus dans la solution (milieu) ou électrolyte.

La capacité de la double couche C_d est équivalente à deux condensateurs montés en série et elle est donnée par l'expression 1.8 suivante :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.8)$$

Ou :

C_H est la capacité de la couche compacte limitée par le plan externe de Helmholtz (PEH) et C_{GC} est la capacité de la couche diffuse.

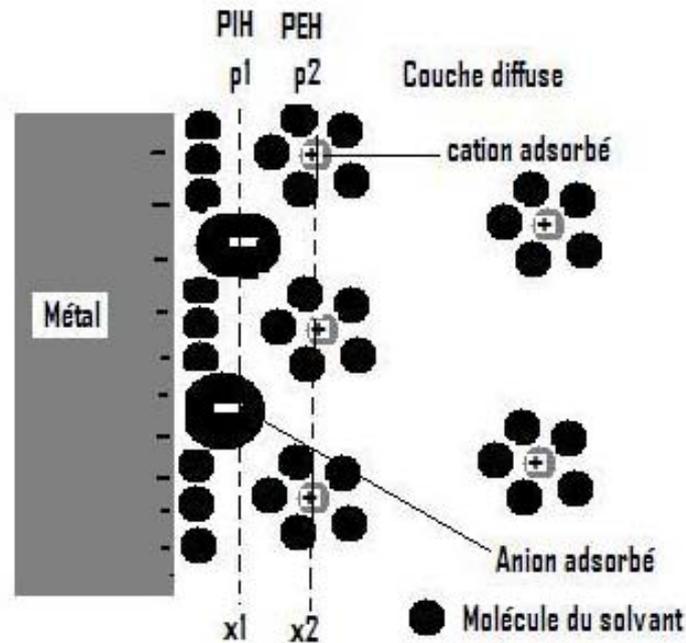


Figure 1.5 : Structure de la double couche à l'interface métal - solution^[70].

Pour une électrode chargée négativement, la distribution des espèces est présentée simplifiée dans la figure 1.5bis a. La première couche à côté de l'électrode est principalement occupée par des molécules d'eau. L'orientation des dipôles dépend de la charge de l'électrode. La deuxième colonne est réservée aux ions solvatés. Le plan

qui passe par le centre des ions est nommé le plan externe de Helmholtz (PHE). Dans le cas le plus simple la densité de charge au PHE est égale et opposée comme signe à la densité de charge de métal en négligeant l'influence des dipôles d'eau. La chute du potentiel entre le métal et la solution dans ce cas est linéaire et l'interface peut se ressembler de point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

Le modèle de la couche double est simple mais il ne permet pas d'expliquer d'une manière claire les résultats expérimentaux, plutôt pour des concentrations faibles de la solution. Gouy et Chapman ont proposé un modèle par le quel les ions qui forment la charge électrique de l'interface du côté solution, ne sont plus localisés en totalité dans le plan Helmholtz mais ont une distribution décroissante avec la distance de l'électrode. Cette distribution résulte de l'équilibre entre les forces de nature électrique et celles-ci de nature thermique. La couche double devienne couche diffuse. La chute de potentiel va avoir elle aussi une décroissance avec la distance d'électrode en tendant asymptotiquement vers zéro dans la solution (figure 1.5bis b).

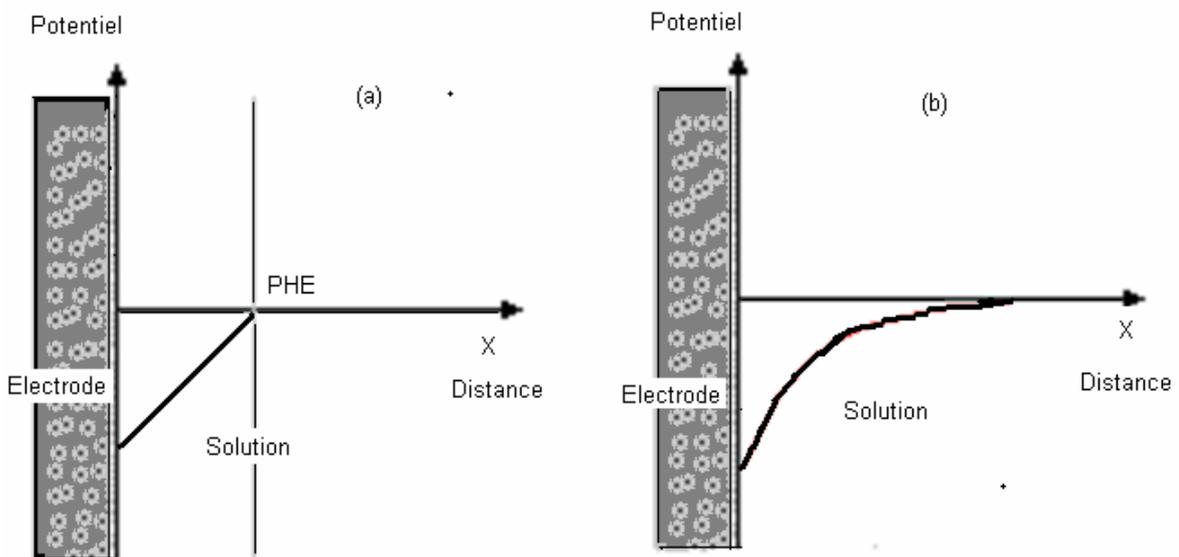


Figure 1.5bis : Variation du potentiel selon le plan Helmholtz : (a) : La variation linéaire du potentiel à l'interface conformément au modèle Helmholtz, (b) : La variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse

1.10.2. Capacité de la double couche et courant de charge ^[70,73]

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, 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 ^[70,74,75] (figure 1.6).

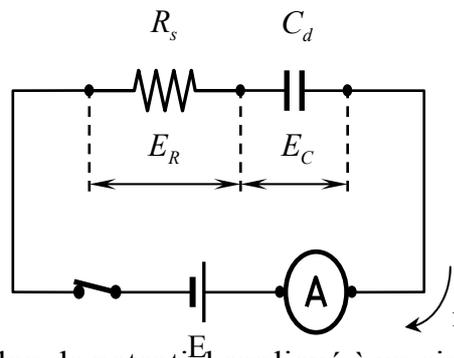


Figure 1.6. : Echelon de potentiel appliqué à un circuit RC.

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

$$i = \frac{E}{R_s} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (1.9)$$

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

Donc en réponse à un échelon de potentiel, un courant décroissant selon une courbe exponentielle circule dans le circuit $R_s C_d$ en série (figure 1.7).

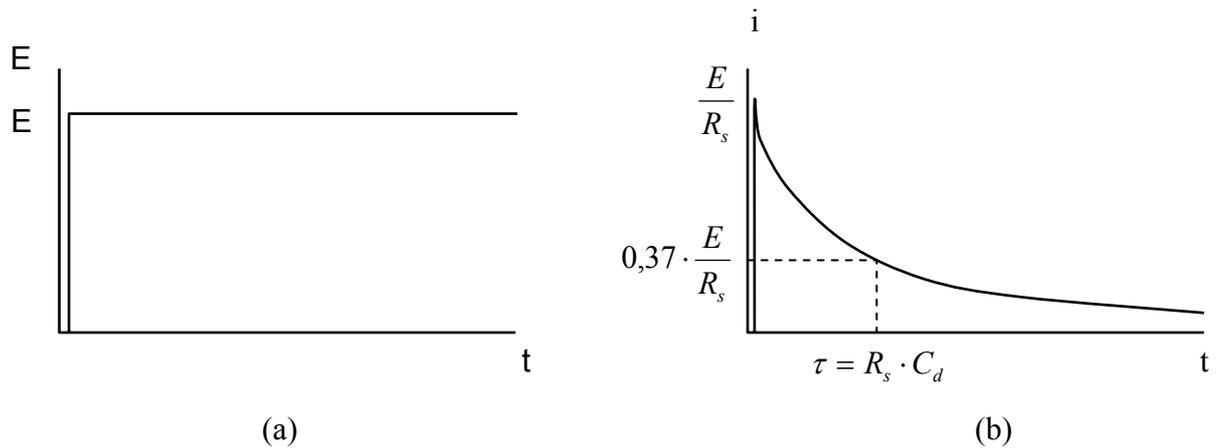


Figure 1.7.: Excitation d'un circuit RC série par un échelon de potentiel.
 (a) Potentiel appliqué. (b) Courant résultant.

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 :

$$i = v \cdot C_d + \left[\left(\frac{E_i}{R_s} - v \cdot C_d \right) \cdot \exp\left(\frac{-t}{R_s \cdot C_d} \right) \right] \quad (1.10)$$

où : E_i est le potentiel initial.

Cette expression montre clairement que le courant qui traverse le circuit présente, dans ce cas, deux composantes, l'une stationnaire et l'autre transitoire qui diminue d'une manière exponentielle dans le temps ^[70,77] (Figure 1.8).

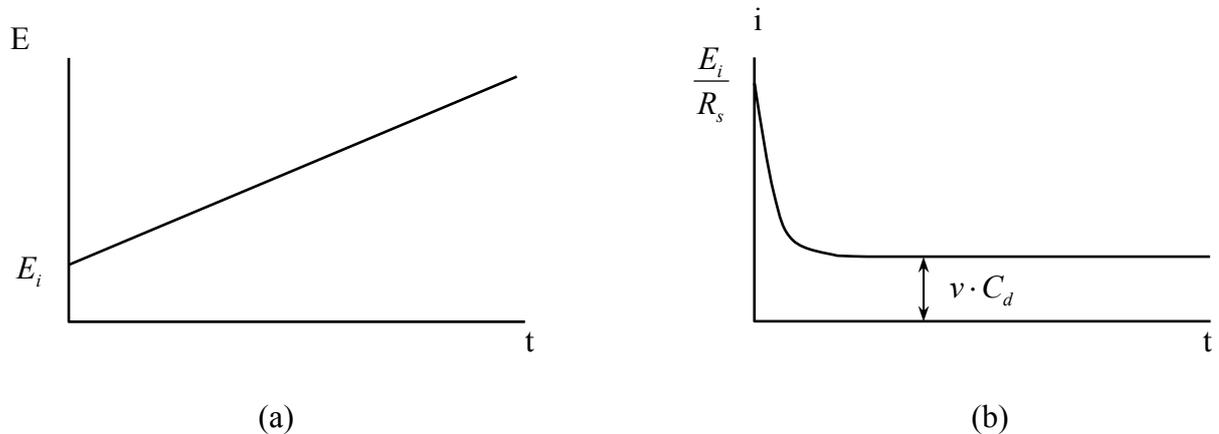
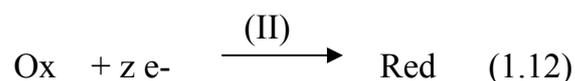


Figure 1.8 : Excitation d'un circuit RC série par une rampe linéaire de potentiel.
 (a) Potentiel appliqué. (b) Courant résultant.

1.11. Cinétique électrochimique ^[7,70]

La cinétique électrochimique régit les vitesses des réactions électrochimiques et leurs mécanismes qu'ils soient des réactions d'électro-cristallisation, de dissolution anodique, de 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 de corrosion comporte, bien évidemment, une réaction partielle anodique (I) et une réaction partielle cathodique (II).



Le courant mesuré est une grandeur avec laquelle on détermine la vitesse de dissolution et/ou la vitesse de corrosion. Le courant qui traverse l'interface électrode/électrolyte résulte d'un transfert de charge électrique à l'interface qui n'est,

en fait, qu'une étape d'un mécanisme faisant intervenir plusieurs processus comme l'indique le schéma de la figure 1.9. Ce schéma peut être décrit comme suit :

1. Le transport de masse par diffusion, par migration ou par convection, en phase homogène (solution électrolytique) ramène l'oxydant vers la surface de l'électrode et évacue les produits (ions hydratés ou complexés) de la surface de l'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.
2. Le transfert de charge qui est un processus hétérogène se produit à l'interface électrode/électrolyte. Il se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui sont en fait des réactions de type chimique (sans transfert de charge électrique) et de type électrochimique (avec transfert de charge électrique).
3. Les processus d'adsorption ou de désorption des espèces intermédiaires sur l'électrode qui recouvrent et/ou mettent à nu une partie de surface métallique.

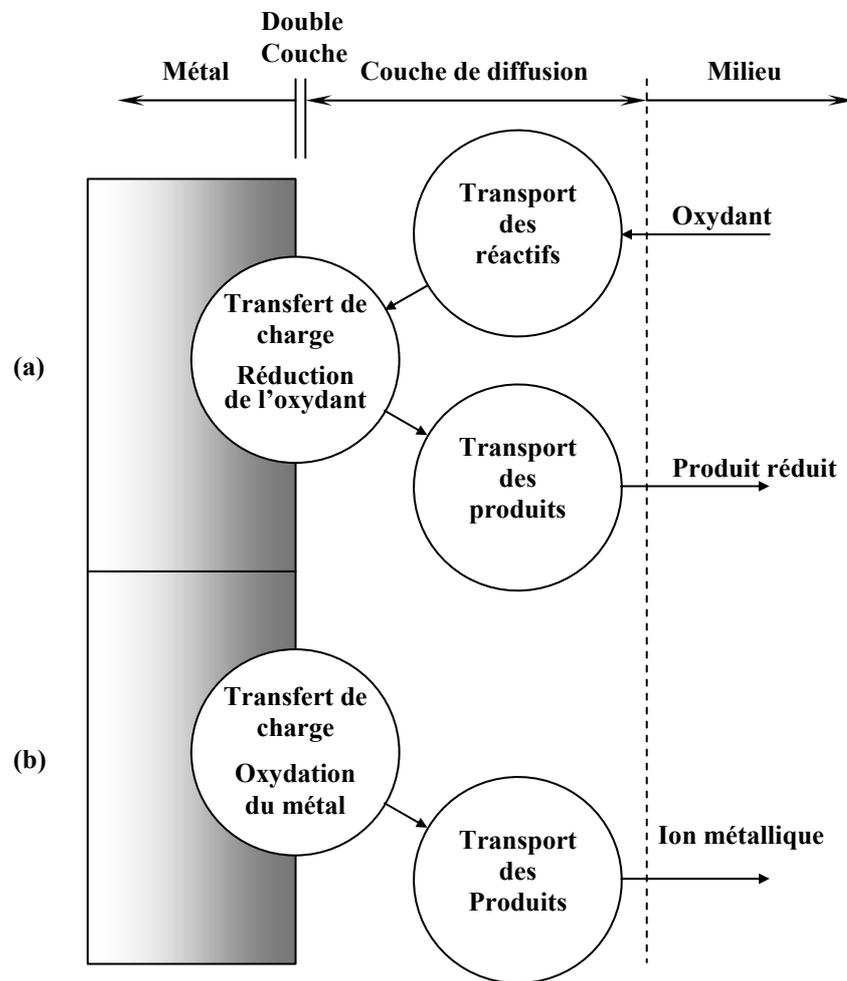


Figure 1.9 : Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.
 (a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique

1.12. Spectroscopie d'impédance électrochimique [7,78,79a,b, 80]

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 des mécanismes réactionnels mis en jeu.

Cependant, ces derniers sont souvent complexes impliquant la mise en jeu de divers processus. 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 [7,78-80]

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 de travail un signal sinusoïdal de faible amplitude ΔE , ne dépassant pas 10 mV. En faisant varier la fréquence, on mesure la réponse à ce signal. L'amplitude ΔE peut être soit superposée à une polarisation potentiostatique ou galvanostatique, soit appliquée à l'électrode de travail en circuit ouvert, sans polarisation extérieure [78-82].

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 :

$$\Delta E = |\Delta E| \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1.13)$$

où :

$|\Delta E|$: amplitude du signal (V)

$\omega = 2\pi f$ désigne la pulsation (rd s^{-1}), f : la fréquence du système

t : temps en secondes (s)

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

$$\Delta I = |\Delta I| \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi) \quad (1.14)$$

où :

$|\Delta I|$: est l'amplitude du courant alternatif sinusoïdal (A)
 ϕ : le déphasage par rapport au signal d'entrée

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 les résultats des mesures.

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (1.15)$$

Dans ce cas l'interface électrode/solution peut être assimilée à un circuit électrique linéaire. Par conséquent, dans l'analyse des résultats nous pourrions 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 chacun de ces éléments lorsqu'ils sont soumis séparément à une tension sinusoïdale de forme :

$$\Delta E = |\Delta E| \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1.16)$$

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

$$\Delta I = |\Delta I| \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1.17)$$

Dans ce cas l'impédance a pour expression :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = R \quad (1.18)$$

- Pour une capacité, la charge $q = C \cdot \Delta E$: (1.19)

$$\begin{aligned} \Delta I &= \frac{dq}{dt} = C \cdot \frac{d(\Delta E)}{dt} = C \cdot \omega \cdot |\Delta E| \cdot \cos(\omega \cdot t) \\ \Delta I &= C \cdot \omega \cdot |\Delta E| \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (1.20)$$

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

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{C \cdot \omega} \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{1}{C \cdot \omega} \quad (1.21)$$

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

- 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 : $\Delta E = -\Delta E' = L \cdot \frac{d(\Delta I)}{dt}$

$$\Delta I = \frac{1}{L} \int \Delta E \cdot dt = \frac{1}{\omega \cdot L} \cdot |\Delta E| \cdot [-\cos(\omega \cdot t)] \quad (1.22)$$

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

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

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = L \cdot \omega \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right)} = L \cdot \omega \quad (1.23)$$

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

Pour les circuits plus complexes constitués par des éléments en série et/ou en parallèle, 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 : $Z = \sum_k Z_k \quad (1.24)$

- Cas où les éléments du circuit sont en parallèle : $\frac{1}{Z} = \sum_k \frac{1}{Z_k} \quad (1.25)$

Afin de pouvoir traiter ces cas, 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, nombre imaginaire, si on multiplie par ce nombre imaginaire un vecteur de coordonnées a, b et 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 :

$$j \cdot \vec{V} = j \cdot a + j^2 \cdot b = -b + j \cdot a \quad (1.26)$$

$$\text{donc : } j \cdot \vec{V}(a, b) = \vec{V}'(b, -a) \quad (1.27)$$

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

- En coordonnées cartésiennes : $A = \mathbf{R}_e(A) + j \mathbf{I}_m(A)$ (1.28)

où : $\mathbf{R}_e(A)$ et $\mathbf{I}_m(A)$ sont les parties réelle et imaginaire du nombre complexe A .

- En coordonnées polaires : $A = |A| \cdot (\cos \phi + j \cdot \sin \phi)$ (1.29)

où : $|A|$ et ϕ sont le module et l'argument du nombre complexe A . Dans le plan complexe, il représente 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 :

$$\begin{aligned} R &= R + j \cdot 0 \\ X_C &= 0 - j \cdot \left(\frac{1}{C \cdot \omega} \right) \\ X_L &= 0 + j \cdot (L \cdot \omega) \end{aligned} \quad (1.30)$$

En pratique, les mesures d'impédance donnent lieu à deux types de représentation graphique à savoir les spectres d'impédance en représentation 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 type de représentation se sont les composantes polaires qui sont utilisées ; ces dernières sont rapportées en fonction de la fréquence du signal ^[7, 83,84].

Si par exemple nous considérons le circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique qui se présente sous la forme illustrée sur la figure 1.10a, alors il est facile de retrouver, par des calculs simples, l'allure des diagrammes de Bode et de Nyquist se rapportant à ce circuit qui sont donnés sur les figures 1.10b et 1.10c.

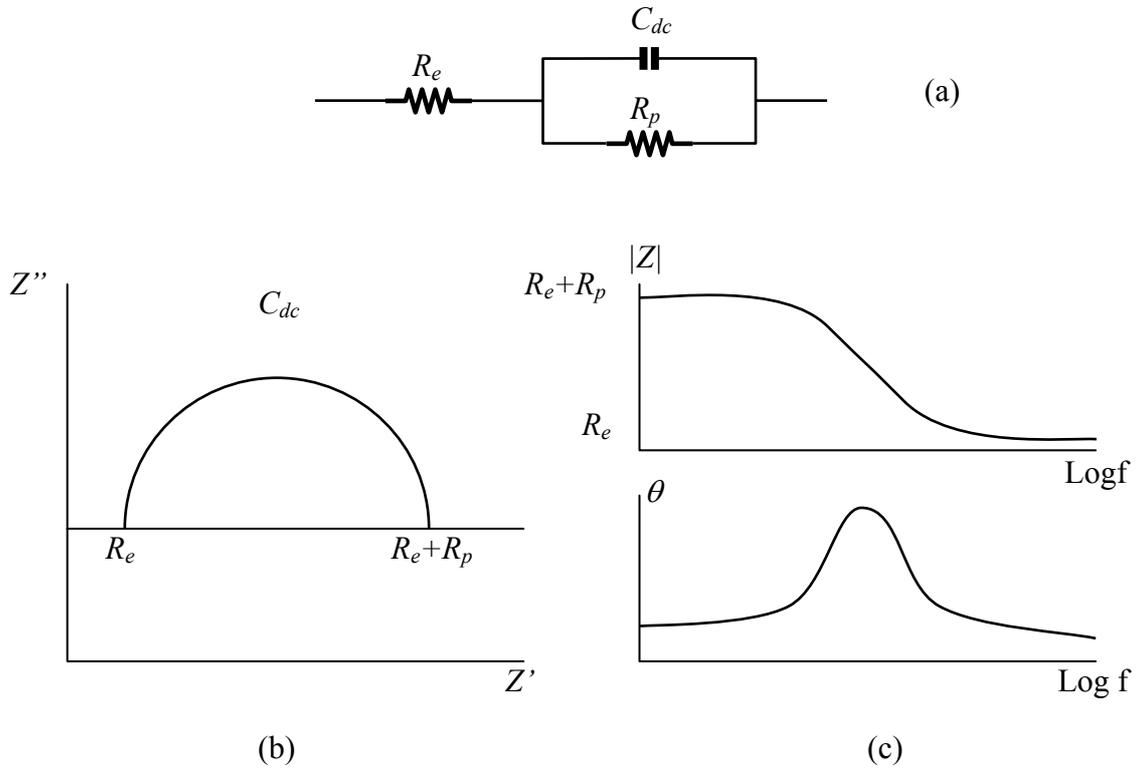


Figure 1.10 : Circuit équivalent et diagrammes d'impédance d'une cellule Electrochimique ^[83]. (a) Circuit équivalent. (b) Diagramme de Nyquist. (c) Diagramme de Bode.

D'une façon générale, les cellules électrochimiques se présentent, en régime transitoire et dans le cas des petites perturbations, tel que le circuit électrique équivalent illustré dans la figure 1.11 où il y a séparation à l'interface électrode/électrolyte entre le courant de charge I_c et le courant faradique I_f ^[81,83].

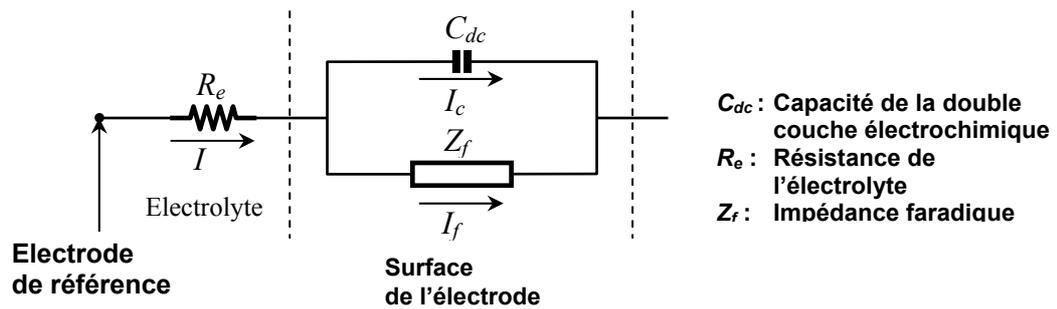


Figure 1.11 : Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique.

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 :

$$I_f = f(E, \theta_i, c_j) \quad (1.31)$$

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

$$\frac{1}{Z_f} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\theta_i, c_j} + \sum_i \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right)_{E, c_j} \cdot \frac{\Delta \theta_i}{\Delta E} + \sum_j \left(\frac{\partial I}{\partial c_j} \right)_{E, \theta_i} \cdot \frac{\Delta c_j}{\Delta E} \quad (1.32)$$

1.12.1. Circuits électriques équivalents

Quand on remplace une cellule électrochimique par une Résistance pure, on obtient:

$$\mathbf{Z = R \quad et \quad \theta = 0} \quad (1.33)$$

Sur le diagramme de Nyquist, l'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est représentée par un point sur l'axe des réels et est invariable avec révolution de la fréquence. La représentation de Bode montre que le module de l'impédance $|Z|$

reste parallèle à l'axe du logarithme de la fréquence, $\log f$, et l'angle de déphasage demeure égal à 0. (voir figure 1.12)

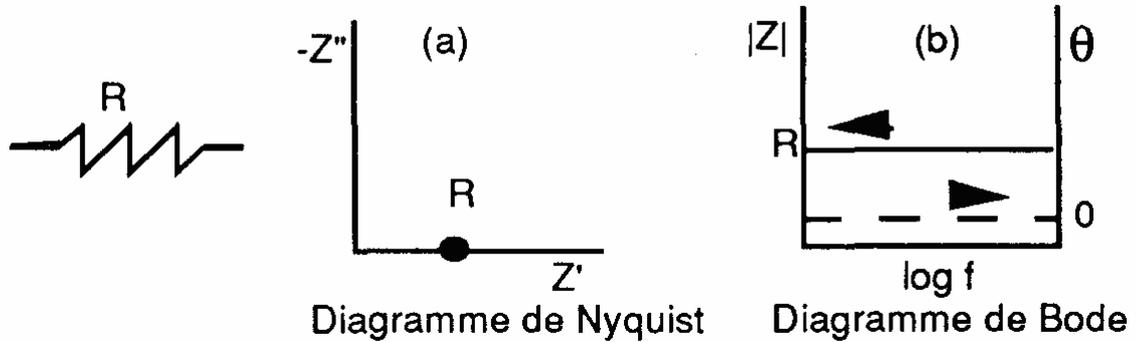


Figure 1.12 : Représentation graphique de l'impédance d'une résistance pure

Dans le cas d'une cellule substituée à une capacité pure (C), voir figure 1.13, l'angle de déphasage vaut -90 degrés et l'impédance Z est exprimée par la relation suivante:

$$Z = 1/-j\omega C_s \tag{1.34}$$

L'impédance Z devient dépendante de la fréquence (f) et le point représentatif de la capacité, parallèle à l'axe de la partie imaginaire de l'impédance, varie avec la fréquence.

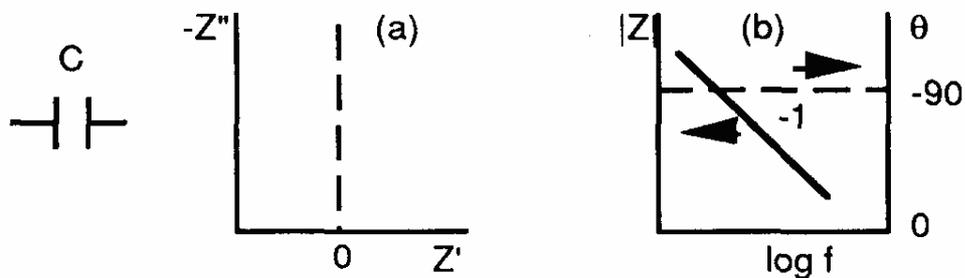


Figure 1.13: Représentation graphique de l'impédance d'une capacité pure, a- diagramme de Nyquist et b- diagramme de Bode.

Les figures 1.12 et 1.13 montrent les diagrammes d'impédance les plus simples. Dans la majorité des cas, les cellules électrochimiques sont représentées par des circuits composés de plusieurs résistances et capacités. La représentation graphique de l'impédance de ces circuits est plus complexe. En présence d'une résistance et d'une capacité placées en série, le diagramme d'impédance est celui représenté dans la figure 1.14.

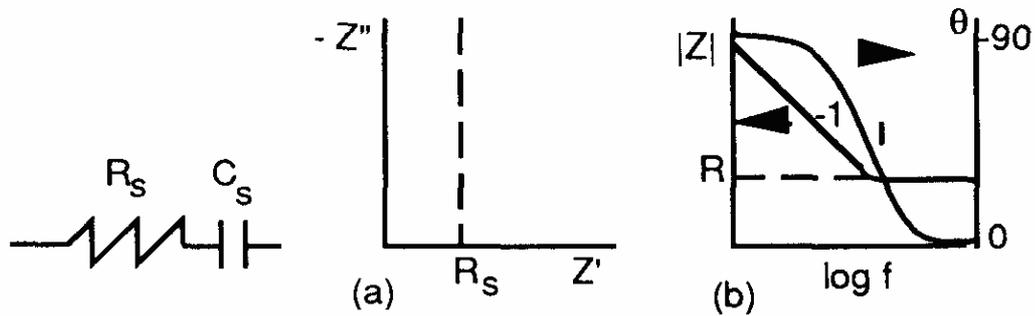


Figure 1.14: Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'une capacité placées en série, a- diagramme de Nyquist et b-diagramme de Bode.

Dans ce cas, l'impédance est exprimée par la relation suivante:

$$Z = R_s + 1/-j\omega C_s \quad (1.35)$$

alors, $Z = R_s$ et $Z'' = 1/-j\omega C_s$ (1.36)

En fonction de la fréquence, l'angle de déphasage θ peut prendre toutes les valeurs entre 0 et -90 degrés. Dans le cas d'un circuit électrique équivalent composé d'une résistance (R_p) et d'une capacité (C_p) placées en parallèle, le diagramme d'impédance est différent (figure 1.15). L'impédance est donnée par la relation suivante:

$$1/Z = 1/R_p + 1/1/-j\omega C_s \quad (1.37)$$

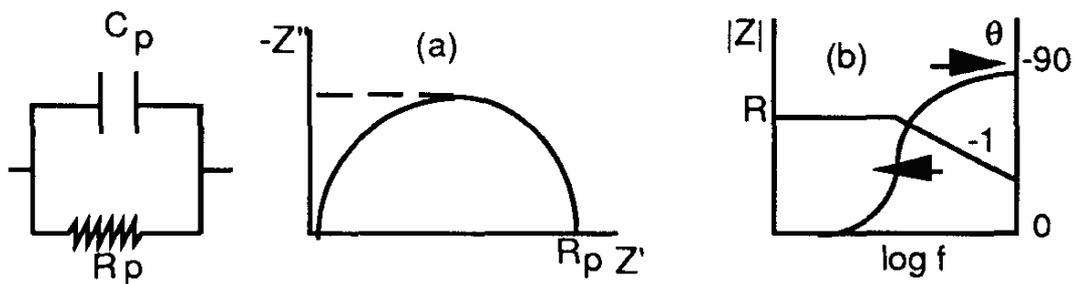


Figure 1.15: Représentation graphique de l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et une capacité en parallèle, a- diagramme de Nyquist et b- diagramme de Bode.

1.12.2. Avantages

L'impédance électrochimique est un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction chimique, les propriétés diélectriques, la corrosion et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance.

Les analyses de l'impédance électrochimique sont basés sur les circuits équivalents prévisionnels et appropriés.

1.12.3. Inconvénients

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution.

Un circuit électrique équivalent idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système.

Des problèmes supplémentaires apparaissent donc dans l'analyse du circuit électrique équivalent et qui ne sont pas partagés lors de la comparaison directe avec l'impédance du modèle théorique.

1.12.4 : Conclusion

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique révolutionnaire stationnaire. Elle permet de :

- L'étude de processus électrochimiques complexes,
- La modélisation en simulant les interfaces électrodes/solution en circuits électriques équivalents,

La spectroscopie d'impédance électrochimique présente le grand avantage d'être une technique de mesure non destructive. Elle permet d'obtenir des informations sur les réactions électrochimiques, sur les propriétés diélectriques des interfaces et sur les processus de transport.

La force de cette technique par rapport aux techniques électrochimique en courant continu est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences. Lorsque la fréquence appliquée diminue apparaîtra la contribution des étapes plus lentes comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.^[77-84]

1.13. Cinétique de la corrosion

Les principes thermodynamiques aident à expliquer une situation de corrosion en termes de stabilité des espèces chimiques et de réactions liées aux processus de la corrosion. Cependant, les calculs thermodynamiques ne peuvent pas prédire les vitesses de corrosion. Quand deux métaux sont mis en contact dans un milieu conducteur (électrolyte) ils peuvent développer une tension ou une force électromotrice (f.e.m.) comme dans une batterie ou dans une cellule électrochimique.

Le métal moins noble dans une série galvanique tend à devenir l'anode et va se corroder tandis que le métal le plus noble dans la série galvanique ou dans le couplage

va constituer la cathode. Le fer ou l'aluminium, par exemple, vont se corroder quand ils sont connectés au graphite ou au platine. Par contre, il n'est pas possible de prévoir la vitesse avec laquelle ces métaux vont se corroder. L'emploi des principes de la cinétique d'électrode permet l'estimation de la vitesse de dissolution ou de corrosion des ces métaux.

1.13.1. Le courant d'échange

Le courant d'échange, I_e , est une caractéristique principale du comportement d'électrode qui est définie comme un taux d'oxydation ou de réduction au sein d'une électrode de travail à l'équilibre, exprimée en termes de courant. Le courant d'échange, en fait, est un terme mal approprié puisqu'il n'y a aucune circulation nette de courant.

Pour la réaction spécifique décrivant la corrosion du fer, le courant d'échange impliqué est lié au courant de chaque sens de la réaction réversible, c.-à-d. un courant anodique (I_a) et un courant cathodique (I_c).



Puisque à l'équilibre, le courant net est zéro, il implique que le courant résultant de ces deux réactions est zéro.

Il n'y a aucune manière théorique pour déterminer avec exactitude le courant d'échange de n'importe quel système donné. Celui ci doit être déterminé expérimentalement. Pour la caractérisation des processus électrochimiques, il est toujours préférable de normaliser la valeur du courant par la superficie de l'électrode et d'utiliser la densité de courant I ($I = i/\text{surface}$). La grandeur du courant d'échange est une fonction des principaux paramètres suivants:

Composition du métal :

La densité du courant d'échange dépend de la composition de l'électrode de travail formée d'un métal pur ou d'un alliage et la solution. Pour des réactions redox, la densité de courant d'échange d'une réaction en équilibre dépendrait uniquement de la composition de l'électrode de travail.

Rugosité de la surface :

La densité de courant d'échange est habituellement exprimée en terme de surface ou de géométrie projetée. La rugosité de la surface de l'électrode de travail peut influencer sur la densité de courant d'échange.

Concentration en espèces solubles :

Le courant d'échange est également une fonction complexe de la concentration des réactifs et des produits impliqués dans la réaction spécifique décrite par le courant d'échange. Cette fonction dépend particulièrement de la forme de la barrière aux transferts de charge à travers l'interface électrochimique.

Taille des impuretés:

Les impuretés adsorbées sur la surface du métal affectent habituellement la densité du courant d'échange. La densité de courant d'échange pour le système H^+/H_2 est nettement réduite par la présence des impuretés même en trace comme l'arsenic, le soufre et l'antimoine.

1.13.2. Comportement de polarisation

Des surfaces métalliques peuvent se polariser par l'application d'une tension externe ou par la production spontanée d'une tension, loin de l'équilibre. La déviation du potentiel d'équilibre s'appelle « polarisation ». La grandeur de la polarisation est habituellement décrite comme une surtension (η), que mesure la polarisation de l'électrode travail au potentiel d'équilibre (E_{eq}). Cette polarisation est anodique quand les processus anodiques sont accélérés à la surface de l'électrode avec le déplacement du potentiel vers des valeurs positives (valeurs nobles) ou cathodiques quand les processus cathodiques sont accélérés en déplaçant le potentiel dans le sens négatif.

N'importe quelle cellule électrochimique est caractérisée par trois types distincts de polarisation. La polarisation totale est la somme des ces polarisations:

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR \quad (1.40)$$

où :

- η_{act} est la surtension d'activation qui est une fonction complexe décrivant la cinétique du transfert de charge des processus électrochimiques. La surtension d'activation (η_{act}) est prédominante aux faibles valeurs de polarisation en courants ou en potentiels.
- $\eta_{conc.}$ est la surtension de concentration qui est une fonction qui décrit les limitations du transport de masse liées aux processus électrochimiques. La surtension de concentration est prédominante aux polarisations élevées en courants ou en potentiels.
- iR est souvent appelée « la chute Ohmique ». iR suit la loi d'Ohm et elle décrit la polarisation qui se produit quand un courant traverse un électrolyte ou n'importe quelle autre surface adjacente telle que le film extérieur et des connecteurs (câbles, conducteurs)

1.13.3. Surtension d'activation

Les parties anodiques et cathodiques d'une réaction peuvent être étudiées individuellement en employant quelques méthodes électrochimiques où la réponse à une polarisation appliquée se fait par un courant ou par une tension.

Une représentation générale de la polarisation d'une électrode supportant un système redox est donnée par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \exp\left(\beta_a \frac{nf}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\beta_c \frac{nf}{RT} \eta_{act}\right) \quad (1.41)$$

où :

i est la densité de courant ;
 i_0 , la densité de courant d'échange ;
 β_a et β_c , les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,
 η , la surtension à l'électrode ($E - E_{corr}$), la surtension est positif pour la polarisation anodique et elle négative pour la polarisation cathodique ;
 n = nombre d'électrons participant
 R : Constante des gaz parfaits;
 T = température absolue ;
 F = Faraday = 96485 C/mole

La densité du courant d'échange reflète la performance électrocatalytique d'une surface vers une réaction spécifique de grandeur variable. La densité de courant d'échange pour la production de l'hydrogène sur une surface métallique, par exemple, varie entre 10^{-2} A/cm², avec une bonne surface électrocatalytique telle que le platine, et 10^{-13} A/cm² en présence des surfaces d'électrode contenant du plomb ou du mercure.

Lorsque η_{act} est anodique, (c.-à-d. positive), la seconde partie de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable et I_a peut être simplement exprimée par l'équation suivante :

$$i = i_0 \exp\left[\beta \frac{nf}{RT} \eta_{act}\right] \quad (1.42)$$

ou par la forme logarithmique suivante :

$$\eta_a = b_a \log_{10} \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad (1.43)$$

Ou b_a est la constante de Tafel anodique qui peut être obtenu à partir du tracé de η_{act} en fonction de $\log i$.

$$b_a = 2.303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (1.44)$$

De la même manière, quand η_{act} est cathodique, (c.-à-d. négatif), la première partie de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable et i_c peut être tout simplement exprimé par l'équation 1.45 suivante :

$$i = i_0 \left[- \exp \left(-(1-\beta) \frac{nf}{RT} \eta_{act} \right) \right] \quad (1.45)$$

Ou par sa forme logarithmique :

$$\eta_c = b_c \log_{10} \left(\frac{i_c}{i_0} \right) \quad (1.46)$$

Dans laquelle b_c est obtenu par le tracé de la η_{act} en fonction de $\log i$.

$$b_c = 2.303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (1.47)$$

Les côtés anodiques et cathodiques d'une réaction peuvent être étudiés individuellement en employant quelques méthodes électrochimiques bien établies où par la réponse du système à une polarisation en courant ou en potentiel. Une représentation générale de la polarisation d'une électrode supportant un système redox est donné dans l'équation de Butler-Volmer.

1.14. Courbes de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{eq} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$, ou $\log i = f(E)$, qui est la

somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Sur la représentation graphique, les branches anodique et cathodique de la courbe liées aux réactions associées indiquent, à leur intersection, le potentiel et le courant de corrosion du matériau.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante ^[70]:

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler-Volmer décrite dans le paragraphe 1.13.4.

Le tracé de ces courbes en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante (figure 1.16). Les pentes des droites, ou constantes de Tafel β_a et β_c , et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal ^[7]

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la relation de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante (figure 1.17). Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction de l'oxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

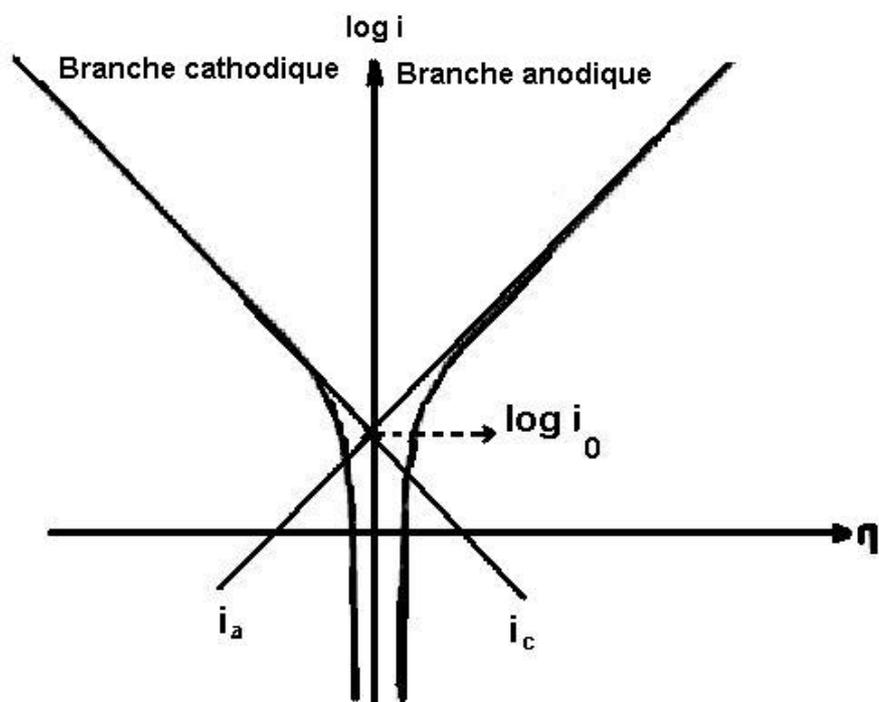


Figure 1.16 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière ^[7].

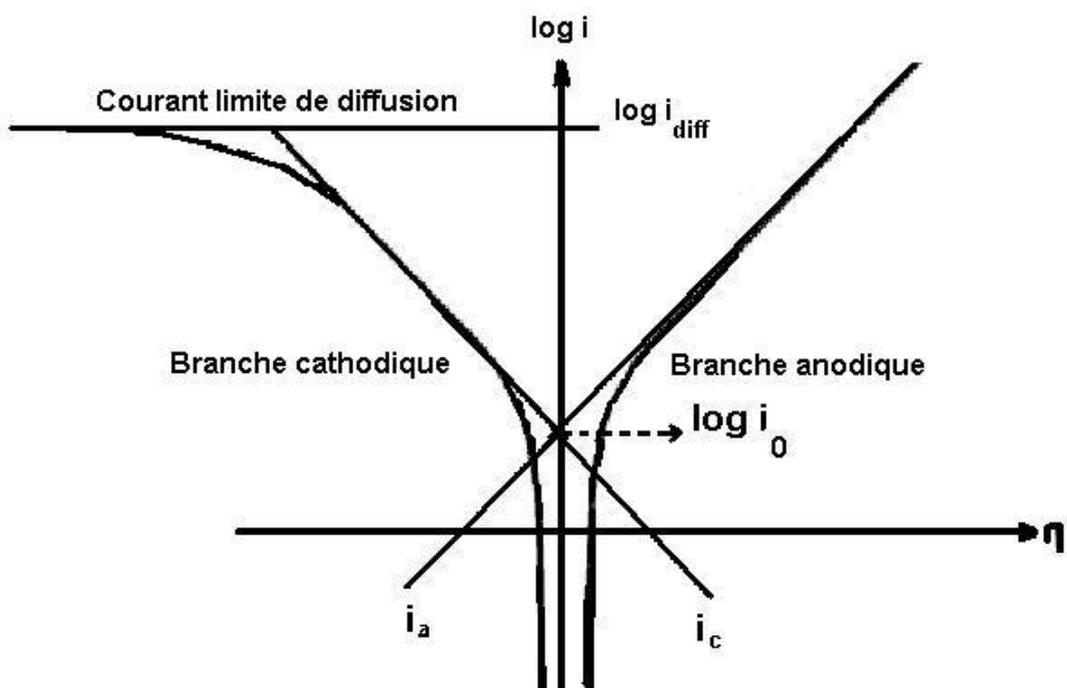


Figure 1.17 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce ^[7].

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Les échantillons

Les matériaux de zinc étudiés sont présentés dans le tableau 2.1 ci dessous.

Tableau 2.1 : Matériaux de zinc

Matériaux	Description
A	Echantillon de zinc prélevé d'un Lingot de zinc de première fusion après électrolyse, provenant de METANOF de Ghazaouet
B	Zinc prélevé d'une anode sacrificielle commerciale
C	Matériau A, refroidi avec un débit de 10 l/min d'azote après fusion à 500 °C.
D	Matériau A, refroidi avec un débit de 02 l/min d'azote après fusion à 500 °C.
E	Matériau A refroidi lentement, sous vide primaire, sans entraînement d'azote.

Les matériaux C, D, et E ont été élaboré à partir du matériau A. la cinétique de refroidissement de ces dernier, après un maintien à 500 °C dans le four pendant une heure, a été varié par le débit d'azote introduit. Les paramètres de fusion et de refroidissement de ces matériaux sont présentés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Paramètre de fusion et de refroidissement des matériaux C, D et E.

Matériaux	Paramètres	valeurs
Matériau C	Vitesse de chauffage	600 °C/heure, sous vide primaire
	Température de maintien	500 °C
	Temps de maintien	01 Heure
	Vitesse de refroidissement	Refroidi avec circulation d'azote avec un débit de 10 litres/min.
Matériau D	Vitesse de chauffage	600 °C/heure, sous vide primaire
	Température de maintien	500 °C
	Temps de maintien	01 Heure
	Vitesse de refroidissement	Refroidi avec circulation d'azote avec un débit de 02 litres/min.
Matériau E	Vitesse de chauffage	600 °C/heure, sous vide primaire
	Température de maintien	500 °C
	Temps de maintien	01 Heure
	Vitesse de refroidissement	Refroidissement sous le vide primaire, sans circulation d'azote.

Un vide primaire de 10^{-2} mbar a été utilisé pour éviter les contaminations éventuelles du matériau fusionné avec l'oxygène de l'air et pour empêcher la formation d'oxydes dans les matériaux élaborés.

Les moules en graphite utilisées dans la fusion du matériau A (zinc algérien) ont subi, au préalable, un étuvage à 105°C pendant 2 heures pour éliminer les traces d'humidité.

2.2. Essais de fusion

Les morceaux du zinc du matériau A découpés du lingot du zinc de première fusion ont été placés dans l'enceinte supérieure d'un moule en graphite. Le schéma de principe de ce moule est donné dans la figure 2.1. Le moule rempli de copeaux de zinc a été introduit dans le four. La mise en chauffage du four a été réalisée selon les conditions présentées dans le tableau 2.2. Après la fusion et le refroidissement selon les paramètres indiqués dans le tableau 2.2. Après fusion et refroidissement, on obtient des cylindres de zinc de 1 cm de diamètre et de 8 cm de longueur.

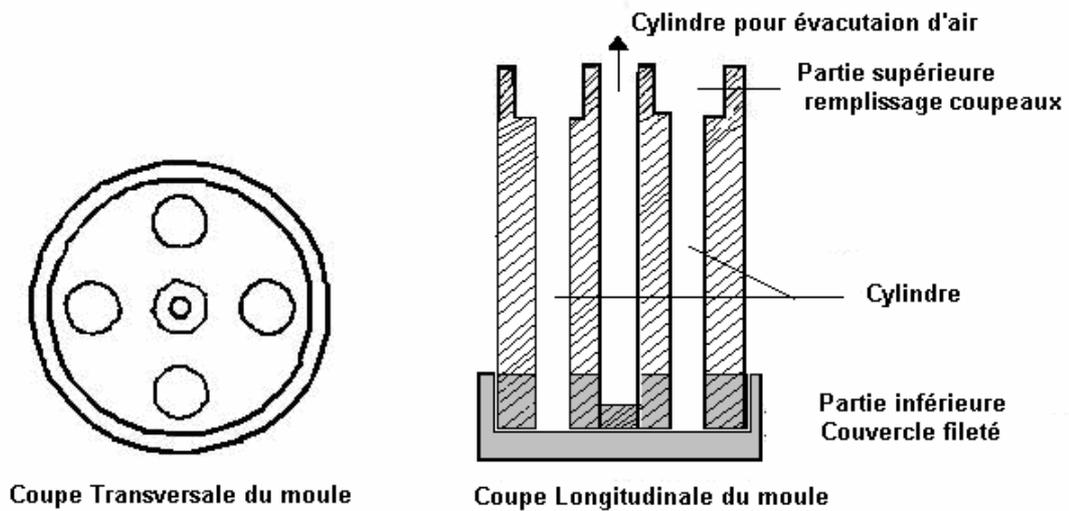


Figure 2.1. : Schéma simplifié du moule en graphite utilisé pour la fusion du zinc.

2.3. Préparation des échantillons

2.3.1 Examen métallographique

Les échantillons prélevés des matériaux A, B, C, D et E destinés aux examens microscopiques ont été découpés, avec une tronçonneuse de laboratoire de type LECO M12, selon le plan longitudinale et le plan transversal. Les échantillons découpés sont par la suite placés dans des moules en plastiques et enrobés dans une résine thermodurcissable (Araldite). Cette opération facilite la manipulation des échantillons lors du polissage et lors de l'examen microscopique.

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 du papier abrasif qui varie de 142 μm correspondant au grade 120 P à 125 μm correspondant au grade 1200P.

-
- Un polissage fin avec des abrasifs libres constitués de pâtes de diamant ayant une granulométrie de $6\ \mu\text{m}$ et de $1\ \mu\text{m}$. La pâte de diamant est livrée 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 $0,05\ \mu\text{m}$, en suspension sur un tissu en soie imbibé d'eau distillée.

Après le polissage, les échantillons de zinc subissent une attaque chimique durant 15 secondes dans l'électrolyte de composition : *20 g de Cr_2O_3 1,5 g Na_2SO_4 , 100 ml H_2O* . Après l'attaque chimique, les échantillons sont rincés pendant 3 secondes dans un électrolyte de composition suivante : *2 g Cr_2O_3 et 100 ml H_2O* . Pour rendre le séchage plus aisé, le dernier rinçage est réalisé avec de l'alcool éthylique ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

2.3.2 Analyse micrographique & mesures de micro-dureté.

L'examen micrographique des échantillons a pour but la mise en évidence de la structure métallographique et les éventuelles inclusions. L'observation microscopique des échantillons a été réalisée sur un microscope optique type METALLUX 3 de marque LEITZ. Ce dernier est équipé d'une caméra 'SONY' relié au microscope et à un ordinateur pour le pilotage et l'acquisition des données. Les images ainsi obtenues sont traitées un logiciel spécial (AnalySis 3.0 fourni par Philips)

Les mesures de micro-dureté ont été réalisées sur un micro-duromètre de marque LEITZ, monté sur le microscope METALLUX 3. Les paramètres de mesure ont été fixés comme suit :

Charge = 25 grammes

Durée de la charge = 60 secondes

Indice de la vitesse de la pompe pneumatique = 100.

Le principe de la mesure consiste à imprimer sur l'échantillon, à l'aide d'un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée d'angle au sommet de **136°**

sous une charge F , une empreinte et à mesurer le diagonale de cette empreinte laissée sur la surface de l'échantillon.

Le calcul de la dureté de l'échantillon est déterminée selon la relation VICKERS :

$$H_v = (1854.4/9.81 \cdot 10^{-3}) \cdot (F/d^2) \quad (2.1)$$

$$H_v = 189.03 \cdot 10^{-3} \cdot (F/d^2) \quad (2.2)$$

2.3.3. Electrode de travail des essais électrochimiques

Les échantillons de zinc destinés à la préparation des électrodes de travail, utilisées dans les mesures électrochimiques, ont été découpés sous forme de cylindre de 1 cm de diamètre et de 06 mm d'épaisseur. Sur l'une des extrémités de chaque cylindre est soudé un fil électrique en cuivre gainé. Pour ne laisser qu'une seule face libre et/ou active, le cylindre en zinc et le fil conducteur en cuivre sont enrobés avec une résine d'araldite. De cette manière, les électrodes de travail utilisées dans les mesures électrochimiques ont été élaborées. Le schéma de principe est donné sur la figure 1 de l'annexe.

Avant chaque essai, la surface de l'électrode de travail a été polie mécaniquement, sous circulation d'eau, avec du papier abrasif en carbure de silicium de granulométrie décroissante soit de 180 à 1200 mesh. Elles sont ensuite dégraissées à l'acétone pour l'élimination des huiles minérales et organiques. Elles sont aussi, lavées à grande eau et à l'eau distillée. Après ces opérations de préparation, les électrodes sont immédiatement utilisées

2.3.4. Montage électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé dans l'ensemble des essais électrochimiques est illustré dans la figure 2 de l'annexe

L'appareillage utilisé dans les mesures électrochimique est constitué de :

- Un potentiostat / galvanostat Modèle 273 A de marque EGG PARC (Edgerton Germeshausen & Grier Princeton Applied Research Corporation),;
- Un électromètre modèle 273 A ;
- Un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON, modèle SI 1255 de SHLUMBERGER (pour les mesures d'impédance électrochimique) ;
- Une cellule électrochimique de 01 litre de volume, munie de 05 orifices permettant le placement de deux contre électrodes en graphite, une électrode de travail, une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et un barboteur de gaz en verre. La cellule est posée sur un agitateur électromagnétique. Le schéma de cellule électrochimique en verre est donné dans la figure 3 de l'annexe.
- Une bouteille d'azote et/ou gaz carbonique pour le traitement du milieu électrolytique (solution);
- 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.

2.3.4.1. 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 3 de l'annexe.).
- 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 une électrode de référence très stable et bien reproductible, sa constitution et sa composition sont constantes, donc son potentiel est fixe, il est de 0.2412 V à 25°C par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.).

L'extrémité de cette électrode se termine par un tube capillaire fin appelé "Capillaire de Luggin – Haber" conçu de façon à être placé à proximité de l'électrode de travail à, environ, trois fois le diamètre du capillaire (figure 4 de l'annexe).

- L'électrode auxiliaire (ou contre – électrode) est formée par deux tiges en graphite de 6 mm de diamètre et de 30 cm de longueur. Une partie de ces tiges en graphite est immergée dans la solution. Les contre électrodes sont placées symétriquement de part et d'autre de l'axe de l'électrode de travail/électrode de référence. Cette électrode est inattaquable et faiblement polarisée. Elle est constituée d'un matériau inerte et joue le rôle 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 du courant 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_s) 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.

2.3.4.2. La Cellule Electrochimique

La cellule utilisée dans les mesures électrochimiques est en Pyrex de type E.G.G PARC, model K47 . le volume de cette cellule est de 1000 ml. La cellule est munie de orifices rodés (voir figure 3 de l'annexe) pour supporter les accessoires suivants :

- Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) ;

-
- Deux électrodes auxiliaires ou contre électrode en graphite, de 6 mm de diamètre,
 - Une électrode de travail ;
 - Un barboteur pour injecter du gaz ;

2.3.5 : Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées sont des méthodes transitoires qui consistent à faire varier un paramètre électrique (courant ou potentiel) pendant un temps t et à mesurer la réponse du système soumis à la perturbation.

2.3.5.1 : Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est appelée voltamogramme. Deux types de voltamogrammes sont susceptibles d'être obtenus selon la nature chimique de l'électrode, la composition de l'électrolyte et le domaine de potentiels exploré: les voltamogrammes dits simples présentant un seul pic dans la partie cathodique et dans la partie anodique, et les voltamogrammes dits complexes avec plusieurs pics ou épaulements. La forme des voltamogrammes donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode.

2.3.5.2 : Polarisation potentiostatique

C'est la méthode qui est appelée chronoampérométrie. Elle consiste à imposer une perturbation en potentiel pendant un temps t et à enregistrer l'évolution du courant pendant le temps t . La valeur du potentiel E_1 est choisie (comme en voltamétrie)

cathodique par rapport au potentiel de corrosion du substrat et anodique par rapport au potentiel de réduction des espèces électroactives. La valeur du potentiel E_2 et la durée t de la polarisation sont fixées en fonction de la réaction cathodique étudiée. Le graphe obtenu est appelé courbe de polarisation potentiostatique ou chronoampérogramme.

2.3.5.3 : Polarisation galvanostatique

Cette méthode consiste à imposer une densité de courant constante sur l'électrode de travail en zinc et/ou en acier pendant un temps t et à enregistrer l'évolution du potentiel résultant.

Les courbes Potentiel-Temps présentent la variation de la tension d'électrode en fonction du temps pour une certaine intensité du courant imposée. L'analyse de ces courbes permet, pour une réaction simple dont la cinétique est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives, de déterminer les paliers de potentiels correspondant aux étapes de la réduction.

2.3.5.4 : Impédance électrochimique

En électrochimie, la technique de mesure par la spectroscopie d'impédances électrochimique est très utilisée pour l'étude des caractéristiques des diverses interfaces électrode/solution [39]. Le principe général consiste à appliquer à une électrode un stimulus électrique (tension ou courant) et à mesurer la réponse.

La méthode consiste à surimposer à un potentiel stationnaire, une tension sinusoïdale de faible amplitude ($|dE|$) et de fréquence variable. La réponse en intensité donnée par le système est aussi sinusoïdale et d'amplitude $|dI|$ avec un déphasage θ par rapport à la tension sinusoïdale tel que $\tan(\theta) = -Z'/Z''$.

A chaque fréquence d'excitation correspond une valeur d'impédance qui est définie par son module $|Z| = |dE|/|dI|$ et son angle de déphasage θ . Un diagramme de Nyquist peut être construit en présentant, pour chaque fréquence d'excitation, la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) en fonction de sa partie réelle (Z').

Les logiciels Zplot et Zview de SOLARTRON sont utilisés pour piloter et traiter la mesure d'impédance électrochimique à l'aide d'un analyseur de fréquence SOLARTRON SHLUMBERGER couplé à un potentiostat galvanostat PAR273A de EGG PARC. Le logiciel Zview permet également de présenter, dans les différents modes à savoir les représentations de Nyquist et de Bode.

A partir de ces mesures et en considérant que le comportement électrique d'une cellule électrochimique peut être assimilé à un circuit électrique équivalent qui permet de caractériser l'interface métal/électrolyte. En effet, les données expérimentales peuvent être comparées aux résultats de la simulation mathématique basée sur une théorie et sur un modèle physique selon l'organigramme de la figure 2.6. Si la corrélation est suffisante, on peut déduire les valeurs de chaque composant du circuit électrique équivalent. Généralement le circuit électrique équivalent est constitué par des résistances, des capacités, des éléments à phase constante (constante phase element- CPE) et des éléments inductifs. L'élément à phase constante est défini par :

$$Z = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} \quad \text{avec } -1 < n < 1 \quad (2.3)$$

Z est représentatif d'une série d'éléments en fonction des valeurs de n :

- Pour n=-1 la CPE représente une inductance,
- Pour n=0, l'impédance est une résistance pure,
- Pour n=1/2 , on aura une impédance de Warburg,
- Pour n=1 on aura une capacité.

L'élément à phase constante s'utilise également pour décrire un comportement diélectrique non idéal. La partie modélisation est effectuée à l'aide du logiciel ZView de SOLARTON. Ce logiciel permet, par une méthode d'ajustement de paramètres, de déterminer les grandeurs du circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le comportement électrique de la cellule électrochimique. La modélisation des circuits électriques équivalents est réalisée selon le concept de l'organigramme présenté sur la figure 2.2.

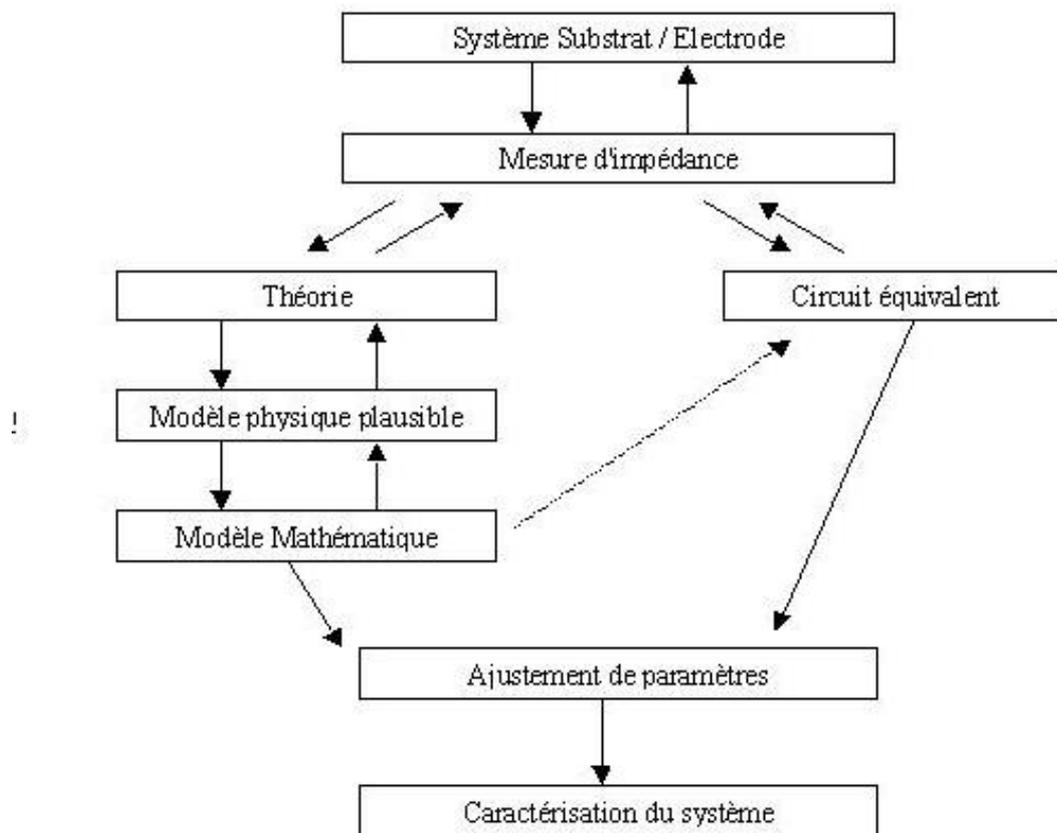
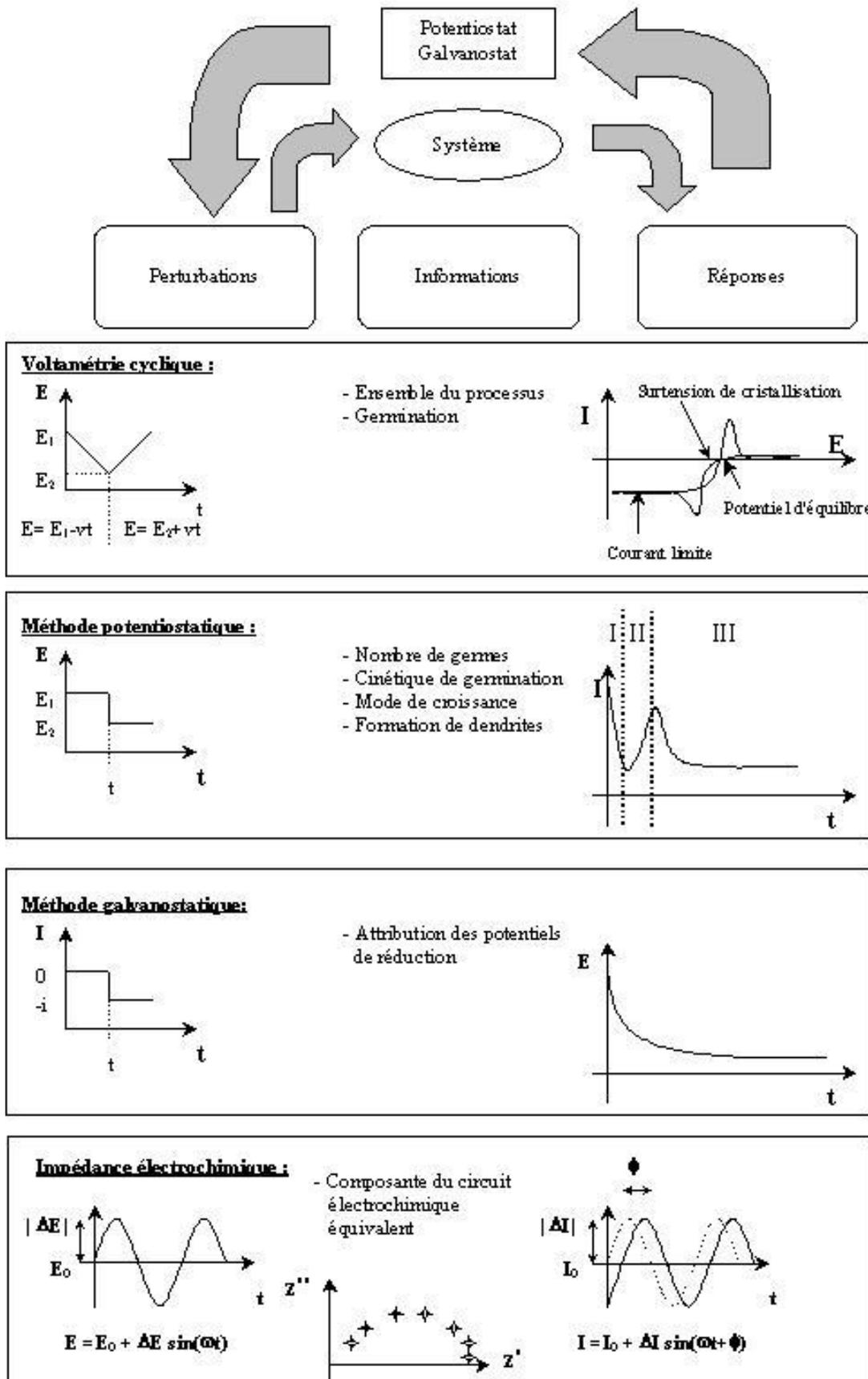


Figure 2.2: Organigramme de caractérisation d'un système substrat/électrode.

Le principe, des techniques électrochimiques décrites dans ce chapitre, est récapitulé dans le schéma de la figure 2.3.



2.3.4. La solution électrolytique

La solution électrolytique utilisée dans les différents essais électrochimiques est constituée de l'eau de purge (tableau 2.3), prélevée du bac de stockage d'huile situé dans la région d'IN AMENAS. Cette eau est très chargée en sel. En excluant le fer de la balance ionique de l'eau de purge car il est présent dans la solution suite à la corrosion, on trouve le nombre de cations est égale 383.67 millimoles par litre et le nombre d'anions est égale à 684.13 millimoles par litre. La différence entre anions et cations est de 0.46 millimole/l, elle est inférieure à 2% ce qui nous permet de dire que la balance ionique de l'eau de purge est équilibrée.

Tableau 2.3 : Composition chimique de l'eau de purge

Eléments	Concentration	
	millimoles/l	mg/l
Calcium (Ca ⁺⁺)	230.83	9233.20
Magnésium (Mg ⁺⁺)	45.00	1080.00
Fer (Fe ⁺⁺)	7,02	390.60
Sodium (Na ⁺)	400.17	9203.90
Potassium (K ⁺)	7.67	299.13
Chlorures (Cl ⁻)	678.47	24084.97
Sulfate (SO ₄ ⁼)	2.08	199.68
Nitrites (NO ₂ ⁻)	3.58	164.68
pH	4.10	

2.4 : Mesure de l'activité micro-galvanique

2.4.1 : Introduction

Les sondes de courant ont été développées ces quinze dernières années. Elles sont basées sur le concept de la mesure de la chute ohmique à travers les faibles chemins de circulation de courant dans la solution.

Le courant imagé obtenu avec une bonne résolution spatiale, de l'ordre de 15 µm, est utilisé pour faire imager le courant galvanique associé à des cellules locales de corrosion. Ces sondes de courant sont aussi élargies aux régimes des transients et aux

mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL). Des appareils avec de performances valables sont disponibles dans le commerce.

Les mécanismes de corrosion de l'acier sont, en générale, des mécanismes dans lesquels des processus anodiques et cathodiques prennent places sur différents sites de la surface métallique. Ce processus conduit à l'apparition de différents potentiels de corrosion locaux.

Les techniques de SRET (scanning reference electrode technique) et de SVET (scanning vibrating electrode technique) sont alors utilisées pour visualiser l'activité micro galvanique et pour détecter les points de corrosion sur les échantillons métalliques polarisés et ils sont visualisés sous formes d'images colorées (cartographies) ou chaque couleur est attribué à une niveau de potentiel causé par l'activité micro galvanique.

Le SRET est une technique dans laquelle une électrode de référence est balayée à travers la surface du métal (électrode de travail) alors qu'une deuxième électrode de référence est utilisée pour piloter le potentiel de corrosion total. Dans ce cas, de faibles différences dans les potentiels sont visualisées. Un autre type de SRET possède un bout constitué de deux fils en platine placés tout près de la surface du métal. Avec l'existence d'une différence de potentiel local sur la surface du métal, un courant de corrosion circule à traves la solution. Dans ce cas, une faible chute dans le potentiel se produira dans la solution entre les deux fils en platine. En supposant pour la résistance de la solution un comportement ohmique, cette différence de potentiel est proportionnelle à la différence du potentiel sur la surface métallique.

L'inconvénient du SRET réside dans la mesure de très faible différence en mode courant continu. Il n'est donc pas assez sensible et dans plusieurs cas, le métal doit être polarisé pour augmenter le courant qui circule dans la solution. Dans ce mode, il serait possible de montrer uniquement la localisation et la taille des défauts dans le métal.

Pour pallier aux insuffisances du SRET, il a été mis au point la technique du SVET, plus sensible et elle mesure la chute ohmique dans la solution. Dans le SVET, le potentiel du petit bout en platine vibrant est mesuré. Ce bout de platine vibre avec un gradient de potentiel qui est facilement mesurable en mode courant alternatif en présence de composés électroniques sensibles.

2.4.2 : Le SVET (Scanning Vibrating electrode technique)

Dans cette technique, une seule électrode est sujette à des perturbations mécaniques périodiques. Ces perturbations induisent des oscillations électriques pour des amplitudes données.

La tension pic à pic mesurée par la sonde contenant le bout en platine est égale en magnitude au gradient du potentiel dans la solution le long du déplacement de l'oscillation de l'amplitude. La densité de courant dans la direction de l'oscillation de l'électrode peut mesurée.

Pour réduire les perturbations d'interférences, le signal du bout oscillant est capté par un amplificateur permettant de mesurer uniquement le signal à la fréquence d'oscillation du bout vibrant.

Il est aussi possible de superposer deux oscillateurs mécaniques orthogonaux sur l'électrode pseudo-référence. Si les oscillations imposées sont différentes, chaque signal peut être mesuré séparément en utilisant un détecteur fermant ou les composants directionnels de la circulation du courant peuvent être résolus.

Le bout vibrant (sonde) du SVET balaye, à l'aide d'un moteur, la surface métallique afin de localiser les sites cathodiques et les sites anodiques.

Dans les équipements SVET commercialisés, la sonde comprend un bout de platine de 20 μm de long reliée à deux cristaux piézoélectrique qui sont capables de

créer mutuellement des oscillations orthogonales de différentes fréquences dans le fil de platine. Le détecteur du signal de tension de courant alternatif est capable de séparer les densités de courant normales de celles horizontales à la surface de l'échantillon.

2.4.3 : Elaboration de l'électrode de travail

Les électrodes de travail utilisées dans les mesures de l'activité micro-galvanique par la technique du SVET* sont élaborées de telle sorte que la surface active exposée au milieu corrosif reste constante dans tous les essais. La forme des électrodes de travail est cylindrique. Des anodes en zinc sont encastrées dans l'échantillon en acier selon la configuration portée sur la figure 2.4.

* SVET : Scanning Vibrating electrode technique (Technique de balayage vibratoire de l'électrode)

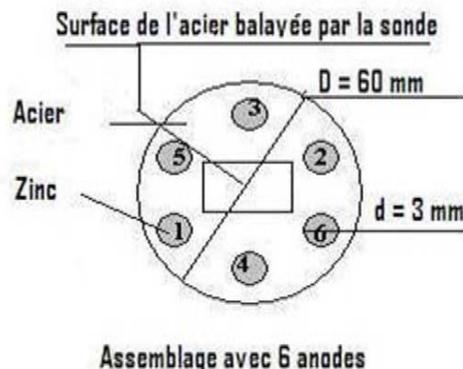


Figure 2.4 : Disposition des échantillons métalliques couplés (Fer – Zinc)

La forme des échantillons métalliques utilisés dans les mesures de l'activité micro galvanique par la technique du SVET est présentée sur la figure 2.8. Les éprouvettes en acier au carbone sont circulaires de 60 mm de diamètre. Sur la périphérie de ces éprouvettes, on a enlevé des parties cylindriques de l'acier au

carbone. Les parties de l'acier au carbone enlevées ont été remplacées par des cylindres de zinc (anodes sacrificielles) de 03 mm de diamètre. L'introduction forcée des anodes de zinc dans leur emplacement dans l'éprouvette en acier permet d'assurer le contact électrique. Ce dernier est également vérifié par Metrix.

L'activité micro-galvanique est mesurée sur une surface rectangulaire se trouvant au milieu de l'éprouvette en acier au carbone. Les mesures ont concernés une variété de combinaison. Ces dernières sont présentées dans le tableau 2.4 ci dessous.

Tableau 2.4 : Configuration des électrodes utilisées dans les mesures de l'activité micro-galvanique par la technique du SVET.

Electrode de travail	Anodes réactivées	Anodes non réactivées
Zn 6.1	1	2.3.4.5.6
Zn 6.2	1.2	3.4.5.6
Zn 6.3	1.2.3	4.5.6
Zn 6.4	1.2.3.4	5.6
Zn 6.5	1.2.3.4.5	6
Zn 6.6	1.2.3.4.5.6	Aucune

*** Le nombre d'anode de zinc est désactivé par une peinture en Epoxyde.**

2.4.2 : Description du système SVET ^[88-90,90a,b]

L'étude de l'activité du couplage galvanique des assemblages acier au carbone –zinc est réalisée à l'aide du SVET (modèle SVP100). Il est constitué de quatre parties essentielles:

- Une unité électronique de contrôle de la sonde;
- Une unité principale de balayage SVP 100 (moteur d'entraînement de la sonde)
- Une cellule de mesure en plexiglas contenant une table porte échantillon pouvant accueillir des électrodes de dimension allant jusqu'à : (L=370 mm, l = 200 mm, H = 30 mm),
- Un ordinateur.
- Un potentiostat /Galvanostat type Taccussel PRT 02

La technique du SVET permet de détecter de très faibles valeurs de potentiel qui existe sur la surface métallique électrochimiquement active.

Dans ce processus, les ions métalliques passant en solution engendrent un flux d'électrons (courant). Ce courant, même très faible, fait apparaître un champ électrique distribué et associé au milieu électrolytique. Ce potentiel est détecté et quantifié par la technique du SVET.

La sonde vibratoire du SVET est constituée de deux fils de platine configurés comme entrée différentielle pour mesure électronique. Cette sonde balaye la surface de l'échantillon immergé dans le milieu dans les directions X et Y. L'entraînement de la sonde vibratoire est assuré par un moteur et piloté par ordinateur.

La sensibilité limite de détection de la sonde du SVET est calculée par la différence de potentiel minimale mesurable entre deux sondes de fines pointes.

L'avantage de la technique de sonde vibratoire réside dans l'augmentation de la sensibilité électrique et la stabilité du système. La sonde vibratoire est contrôlée par un module piézo-céramique offrant des amplitudes de 1 à 60 μm dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Le déplacement de la sonde sur la direction X et la direction Y permet d'obtenir une carte (image) colorée par la série de plusieurs lignes de balayage. La couleur est attribuée pour chaque segment de potentiel.

Pour la réalisation des mesures de l'activité micro galvanique sous contrôle potentiostatique ou sous contrôle galvanostatique, on couple un Potentiostat/Galvanostat au système. L'échantillon métallique est connecté à la prise de l'électrode de travail du potentiostat.

Le schéma descriptif du dispositif expérimental du SVET est donné sur la figure 2.5. L'équipement commercial du SVET est présenté sur la figure 2.6.

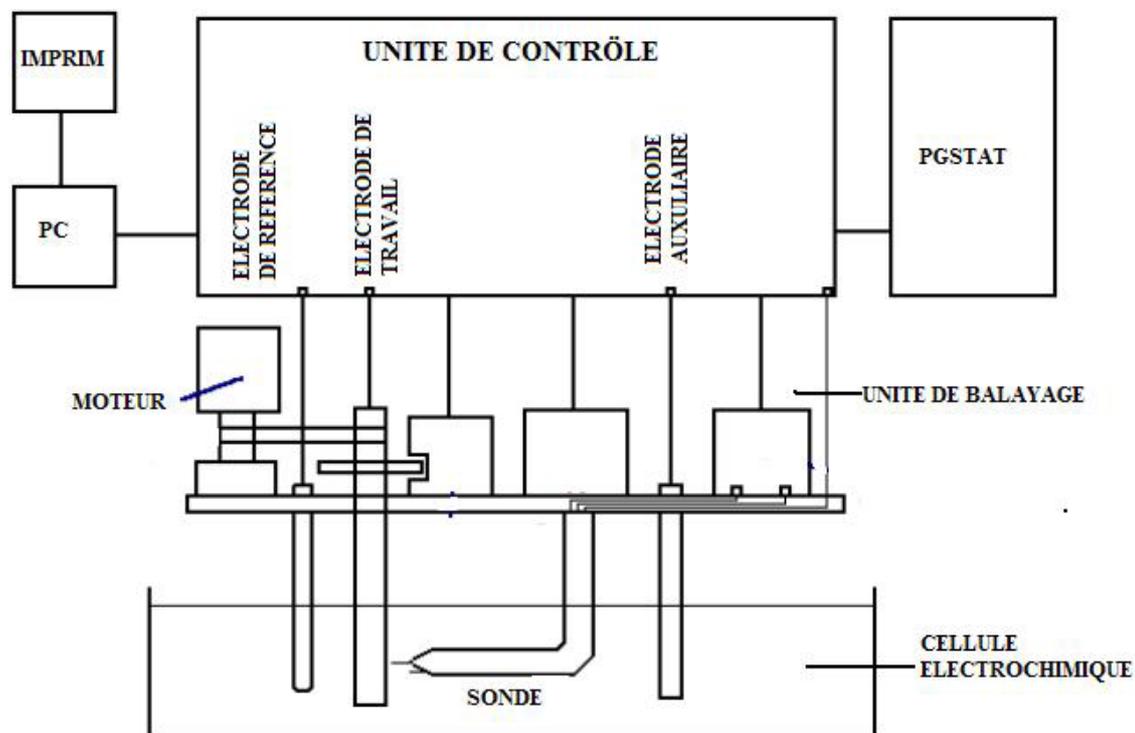


Figure 2.5: Dispositif expérimental du SVET



Figure 2.6: Photo du SVET

La sonde en platine, entraînée par un moteur, se déplace selon les trois directions X,Y et Z. Horizontalement , elle est capable de faire un déplacement de 100 mm.

Le SVET grâce au système de balayage qu'il offre permet la détermination, en temps réel de l'activité électrochimique locale ainsi que sa quantification. Cette quantification est donnée sous forme de représentation imagée incluant toute la surface de l'électrode balayée (figure 2.7).

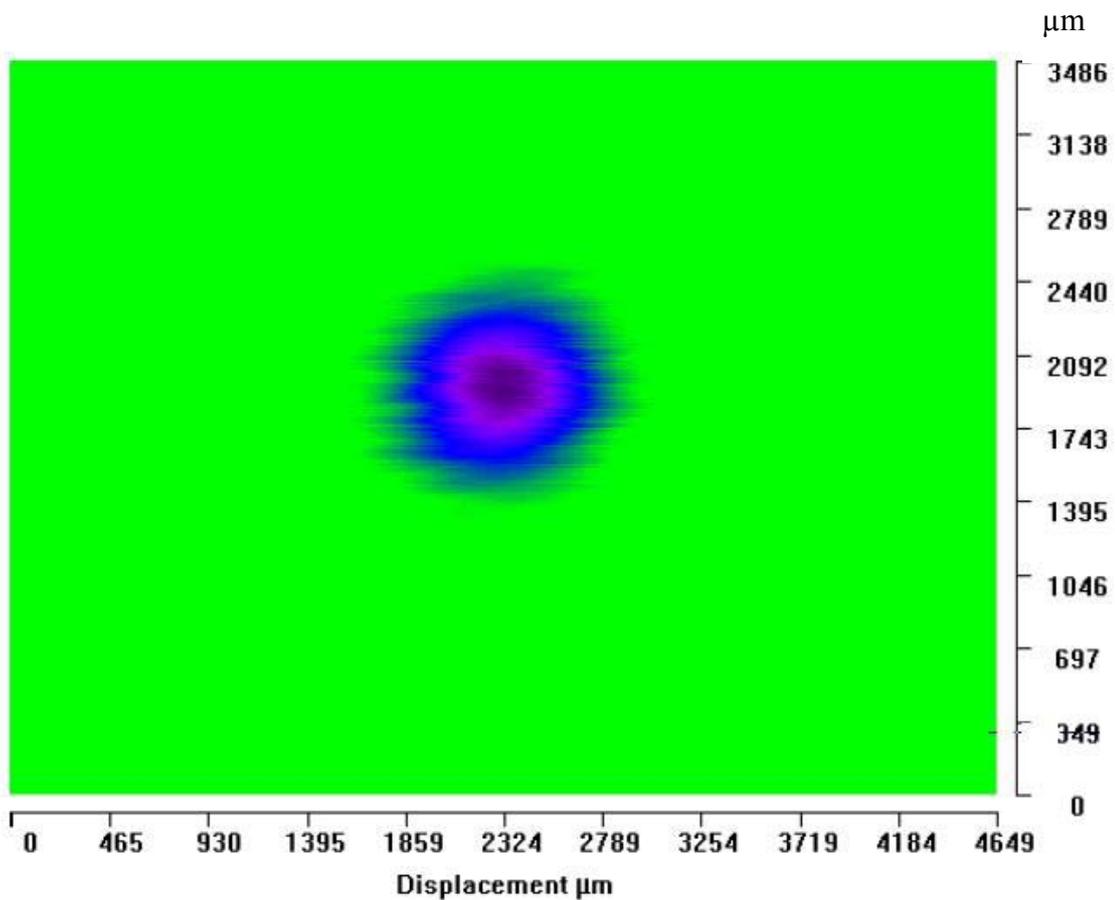


Figure 2.7 : Image typique obtenue par la technique du SVET. Les colorations montrent les niveaux de l'activité galvanique

2.4.3. Les conditions opératoires :

Les conditions opératoires fixées pour l'ensemble des mesures réalisées par la technique du SVET sont présentées dans le tableau 2.5 ci dessous.

Tableau 2.5 : Conditions opératoires avec le SVET

Température	24 ± 2 °C.
Pression	Atmosphérique
électrolyte	Eau prélevée du champ de Méreksène
pH de l'eau	4.1
Electrode de référence	Sonde vibrante en platine.
Surface de l'échantillon choisi pour balayage du potentiel	Rectangulaire, avec fixation du point initial et du point final

Dans le mode de balayage de la surface métallique, le nombre de mesure par ligne (x) est fixé par l'opérateur à partir d'un ensemble de données disponibles dans le logiciel fourni avec l'équipement fabriqué par UNISCAN LTD. La portée du balayage selon l'axe y est limitée à $y = \frac{3}{4} x$. De cette façon, la sonde vibrante ne balayera que la surface délimitée (voir la figure 2.8 ci dessus). L'ensemble des conditions de balayage de la sonde vibrante est présenté dans le tableau 2.6 ci dessous.

Tableau 2.6 : paramètres de balayage de la sonde vibrante du SVET

Mode de balayage	Surface
Nombres de mesures par ligne	8-16-32-64-128-256-512.
Nombres de lignes	384
Rang de balayage selon X(μm)	6000
Rang de balayage selon Y(μm)	$6000 \times \frac{3}{4} = 4500$
Vitesse de balayage ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	500
sensibilité	100 μV
amplitude	60 μV

2.6 : Méthodes de caractérisation non électrochimiques

Pour la caractérisation des échantillons de zinc, diverses méthodes ont été utilisées telle que :

- La diffraction de rayons X,
- La microscopie électronique à balayage,
- La microscopie optique.

2.6.1 : Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet de déterminer les phases présentes dans les dépôts. Cette technique est utilisée selon le montage conventionnel ($\theta - 2\theta$). L'appareil de mesure utilisé est le D 5000 de SIEMENS.

Les raies caractéristiques utilisées avec l'appareil D 5000, proviennent des transitions électroniques d'une anticathode en cuivre:

$$I_{k-L2} = 1,5405 \text{ \AA} \quad I_{k-L3} = 1,5443 \text{ \AA} \quad I_{k-M} = 1,3922 \text{ \AA}$$

La raie k-L2 est accompagnée des raies k-L3 et k-M, d'intensité notable. On obtient des raies supplémentaires de diffraction correspondant aux différentes longueurs d'onde des rayons X. Selon la loi de Bragg, on a :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{avec } \lambda : \text{longueur d'onde des rayons X}$$

n : ordre de réflexion

d_{hkl} : distance réticulaire de la famille des plans (hkl).

Le faisceau peut être monochromatisé par deux méthodes, l'une approchée : filtre β , l'autre rigoureuse: monochromateur. Le diffractomètre D 5000 est équipé d'un monochromateur plan arrière monté en configuration parallèle. Il est placé entre l'échantillon et le détecteur. Lorsque l'échantillon contient un élément lourd, il faut éviter d'utiliser comme anticathode un élément de numéro atomique juste supérieur, pour s'affranchir d'un phénomène de fluorescence.

L'emploi d'un diffractomètre muni d'un monochromateur arrière évite d'avoir à changer l'anticathode. Le détecteur installé sur le D 5000 est un détecteur solide à scintillation qui permet de discriminer les énergies. Les diagrammes de diffraction de rayons X comportent le nombre de coups détectés en fonction de l'angle ($\theta - 2\theta$). La

position de l'intensité de chaque raie permet de caractériser l'échantillon ou de déterminer les orientations préférentielles des plans de symétries du réseau cristallin.

La détermination des phases cristallines se fait habituellement par comparaison des diagrammes de diffraction obtenus avec la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Les méthodes d'analyses par rayons X font intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et l'angström. Par contre, en incidence rasante, cette profondeur irradiée diminue proportionnellement avec l'angle d'incidence θ du faisceau de rayons X. Ainsi les méthodes d'analyses par rayons X permettent l'étude des couches minces jusqu'à quelques couches atomiques. La diffraction de rayons X en configuration $\theta - 2\theta$ est utilisée pour caractériser les dépôts épais et la diffraction de rayons X en mode rasant pour caractériser la surface des échantillons après corrosion.

2.6.2 : Microscopie électronique à balayage

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.

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} . Le MEB utilisé pour la caractérisation des échantillons de Zinc est de marque PHYLIPS de type XLA 20.

CHAPITRE III

RESULTATS & DISCUSSIONS

CHAPITRE III : R E S U L T A T S & D I S C U S S I O N S

3.1 : Matériaux de zinc brut

3.1.1 : Introduction

Les échantillons de zinc désignés par les termes de matériau **A** et matériau **B** ont été prélevés respectivement d'un lingot, de zinc de première fusion, élaboré à l'entreprise de métallurgie et de transformation des métaux non ferreux de Ghazaouet (METANOF) et d'une anode sacrificielle commerciale.

3.1.1.1: Analyses chimique

La composition chimique des matériaux A et B a été réalisée par la technique de fluorescence aux rayons X. L'analyse a été effectuée au Centre de Développement des Matériaux (CDM) du COMENA. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.1. Ces résultats montrent que le matériau A est constitué de deux éléments essentiels à savoir le zinc à 98,8 % et l'aluminium à 1.06 %.

Le fer, dans le matériau A, est à l'état de traces, sa concentration est inférieure à 10 ppm ce qui représente une concentration massique de 0.001% environ. La teneur en fer dans les anodes à base de zinc est limitée à 0.0014%. Cette exigence est dictée par le fait que la présence du fer en quantité appréciable est nuisible ^[26]. En effet, la corrosion du fer dans le milieu conduit à la passivation de l'anode. Cette passivité provoque la déconnexion de cette anode du circuit électrique et mettra hors service le système de protection. Dans les anodes sacrificielles à base de zinc, le fer joue un rôle important dans l'activité galvanique. La maîtrise de la concentration de ce dernier doit être régie par une dualité qui est souvent difficile à obtenir. Cette dualité repose sur le concept de non-passivité de l'anode sacrificielle avec un faible taux de corrosion pour assurer une bonne longévité^[26,92,93].

Le fer est considéré comme l'impureté la plus nuisible dans les anodes de zinc. La teneur maximale tolérée ne doit dépasser 0.0014 %. Le fer, dans l'alliage à base de zinc peut précipiter sur les joints de grains et provoque une corrosion galvanique qui conduit à la diminution du rendement des anodes en zinc. Des chercheurs^[95] ont montré que l'effet néfaste du fer dans les anodes de zinc peut être comblé par l'ajout, dans l'alliage à base de zinc, d'une certaine quantité en aluminium, en manganèse, en silice et en cadmium.

La présence du fer engendre la formation d'une couche d'oxyde. Celle-ci ne doit pas bloquer la conduction électrique. La teneur en fer doit être faible car cet élément favorise la corrosion^[92,93].

En plus, les produits de corrosion du fer génèrent une hétérogénéité dans les lignes de courant qui risquent d'affecter l'efficacité de l'anode de zinc et réduisent sa performance. On remarque du tableau 3.1 que la teneur en fer dans le matériau B est de 0.073 %. La concentration en plomb dans le matériau B est de 0.016% et elle est à l'état de traces dans le matériau A (<à 10 ppm). Le zinc, dans le matériau B constitue 99.2%. Une forte corrosion provoque la dissolution rapide de l'anode. Quant à la passivité, elle risque de rendre le système de protection non fonctionnel.

L'aluminium est ajouté volontairement au zinc pour atténuer les effets nuisibles du fer, contenu dans les anodes sacrificielles à base de zinc. En absence de l'aluminium, le fer forme avec le zinc un composé intermétallique ϵ (voir figure 3.1) qui peut causer certains inconvénients comme la perte de rendement électrochimique et la diminution dans le débit de l'anode à base de zinc^[26].

Tableau 3.1. :Composition chimique des échantillons A et B (% en masse)

Elément (%)	Al	S	Ti	Fe	Zn	Pb
Zinc A	1.06 ±0.05	0.008 ±0.002	0.0066 ±0.0006	<10 ppm	98.8 ±2.3	<10 ppm
Zinc B	0.58 +0.03	<10 ppm	0.0078 ±0.0007	0.073 ±0.006	99.2 ±2.3	0.016 ±0.003

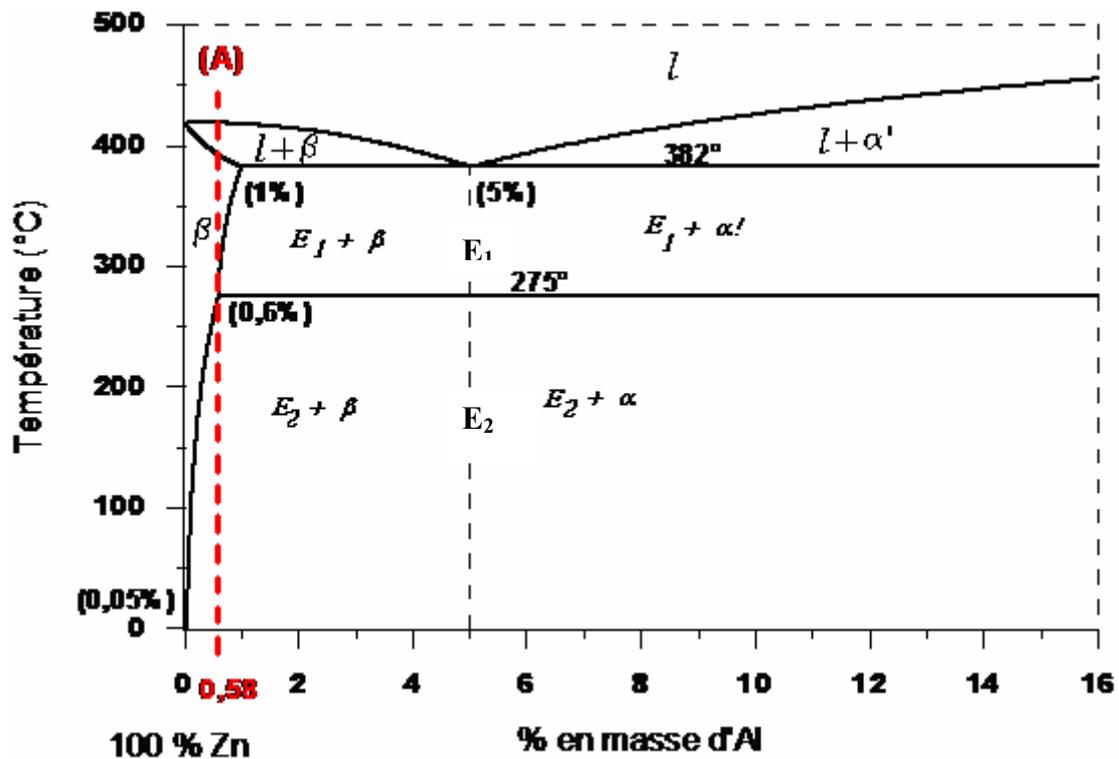


Figure 3.1 : Diagramme binaire Zn- Al - ($E_2 = \alpha + \beta$) et $E_1 = \alpha' + \beta$) ^[93a]

3.1.1.2 : Analyse métallographique

Les échantillons des matériaux A et B sont examinés au microscope optique, aux grossissements de 50 et 100 fois. Les micrographies obtenues (matériaux A et B) sont présentées dans les figures 3.2 et 3.3. Ces deux micrographies, d'une manière générale, sont caractérisées par la présence de deux phases distinctes. On note

également la présence des inclusions ou de micro porosités distribuées sur toute la surface, d'une manière plus ou moins homogène.

Les matériaux A et B sont formés de deux éléments essentiels qui sont le zinc et l'aluminium. Les autres éléments sont à l'état de traces (voir tableau 3.1).

En se référant à la composition chimique (tableau 3.1.), On remarque que le matériau B est un alliage à base de zinc utilisé pour servir comme anode réactive. Ce matériau possède les propriétés chimiques et structurales requises pour pouvoir jouer le rôle d'anode sacrificielle.

Le matériau A est un alliage de zinc à 1,06 % d'aluminium. Il est donc proche des alliages de la 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^[95a]

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^[96,97]. Cette phase se présente sous forme d'îlots de diamètres compris entre 0,5 et 30 μm ^[26]. 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 du matériau 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^[96,97].

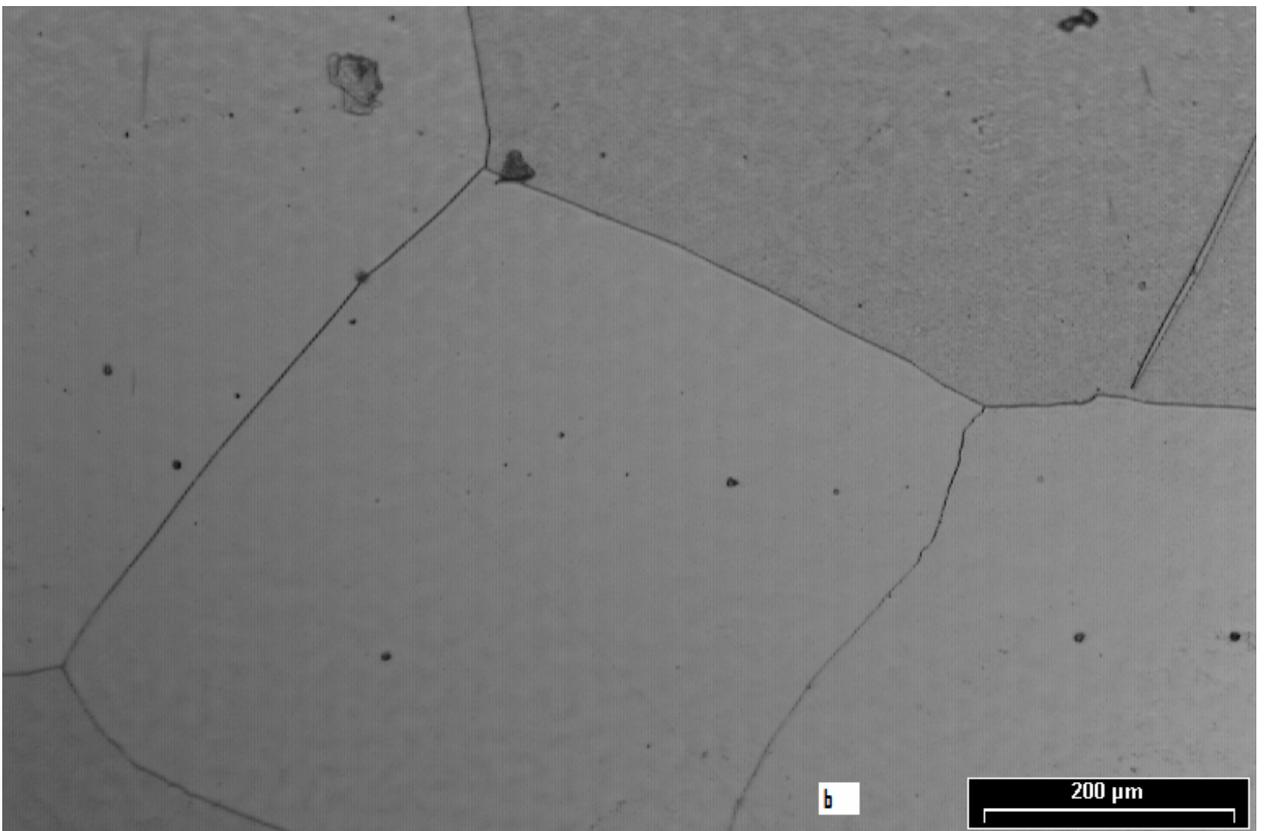
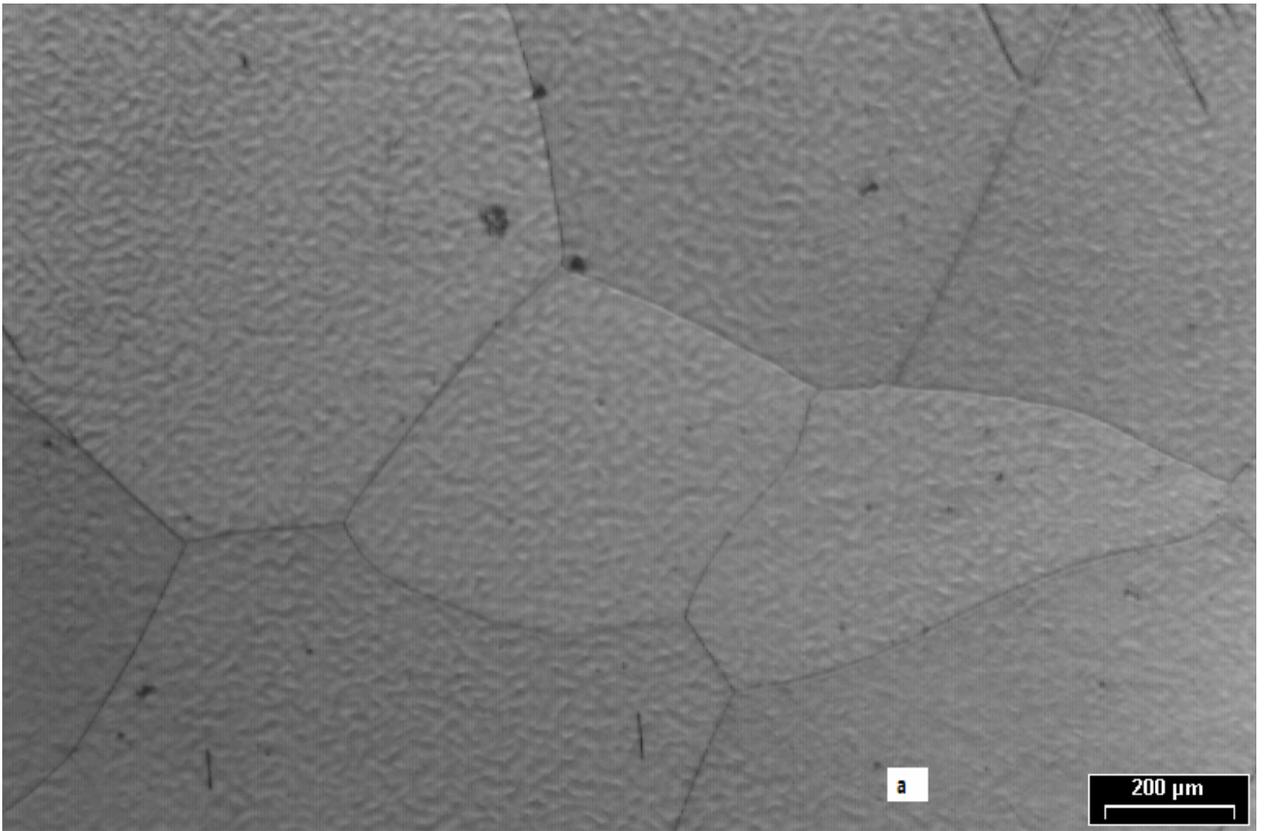


Figure 3.2. Micrographies du matériau A. - (a) Grossissement $\times 50$.
(b) Grossissement $\times 100$.

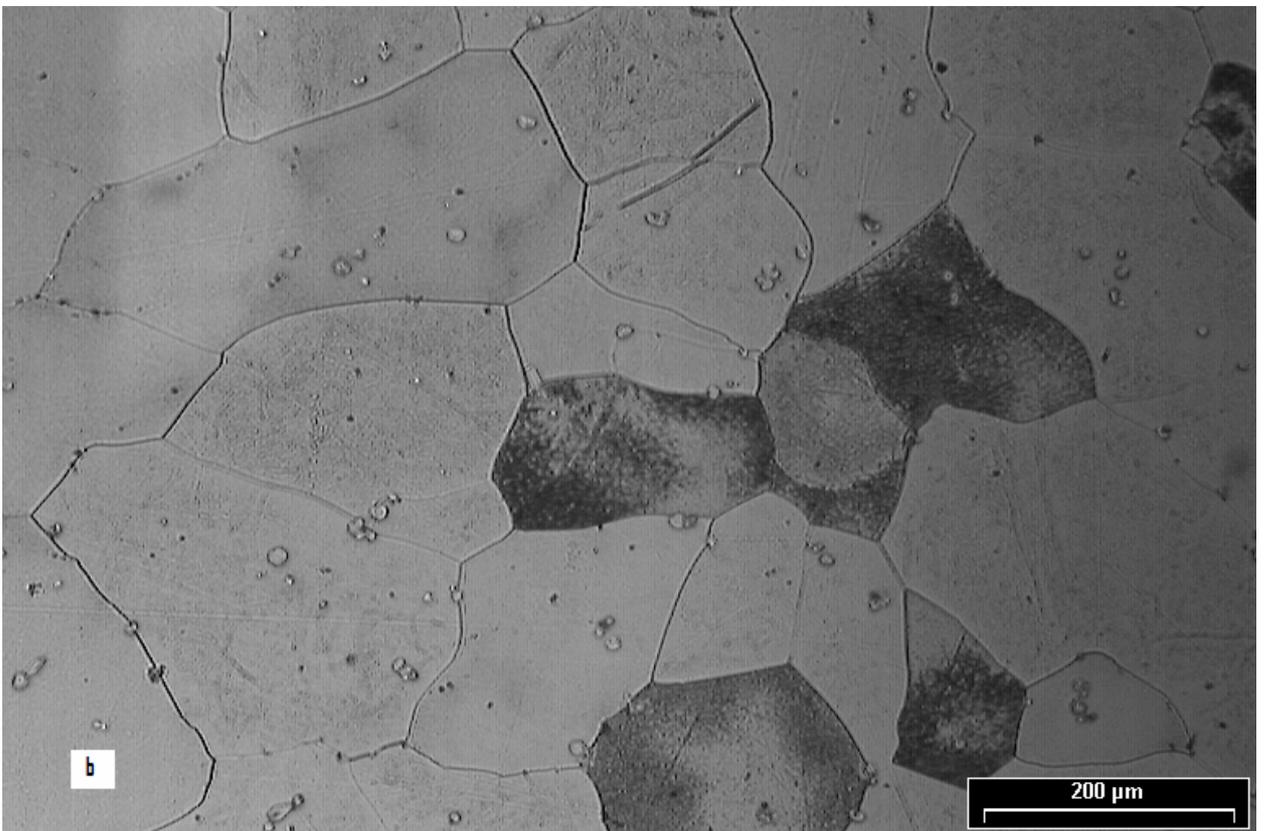
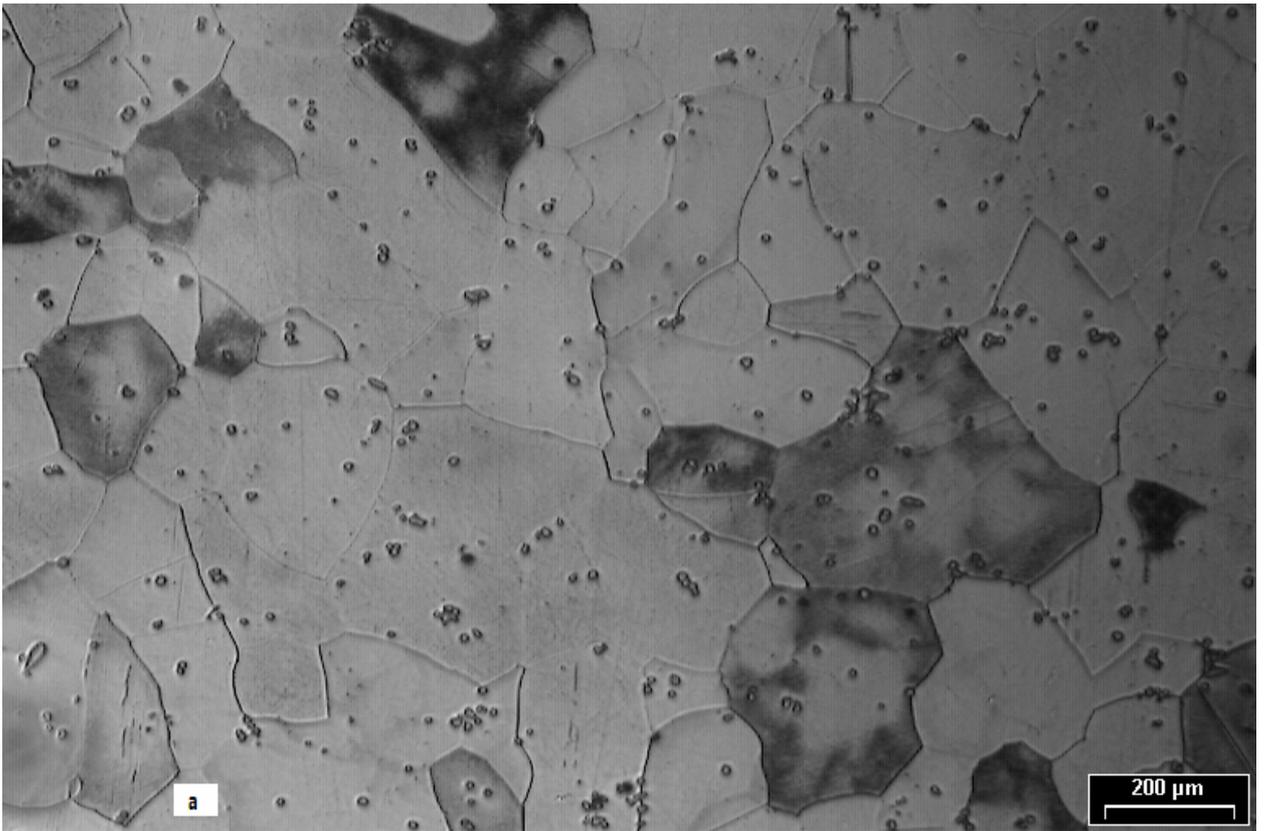


Figure 3.3. Micrographies de l'échantillon B - (a) Grossissement $\times 50$.
(b) Grossissement $\times 100$.

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. 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). 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.

3.1. 2 : Mesures

3.1.2.1 : Electrolyte

Les mesures électrochimiques sont réalisées à $25 \pm 1^\circ\text{C}$ dans une eau de purge prélevée d'un bac de stockage pétrolier. La composition chimique de cette eau est présentée dans le tableau 3.2. La composition chimique révèle que l'eau de décantation est chargée en sel. Elle renferme 678 moles/l de chlorures (Cl^-) ce qui lui confère un caractère conducteur. L'eau de décantation contient également 2 moles/l de sulfates (SO_4^{2-}). Cette teneur en sulfate donne une indication sur l'éventuelle prolifération des bactéries sulfatoréductrices, responsables de la corrosion biologique des installations pétrolières. D'ailleurs, dans la région d'IN AMENAS, le réseau du maintien de pression et les bacs de stockage sont sérieusement touchés par les problèmes de la corrosion bactérienne^[1-3,98,99].

Tableau 3.2. Composition chimique de l'eau de purge.

Eléments	Concentration en moles/l
Calcium (Ca^{++})	230.83
Magnésium (Mg^{++})	45.00
Fer (Fe^{++})	7,02
Sodium (Na^+)	400.17
Potassium (K^+)	7.67
Chlorures (Cl^-)	678.47
Sulfate (SO_4^-)	2.08
Nitrites (NO_2^-)	3.58
pH	4.10

3.1.2.2 : Préparation ^[100,101]

Avant chaque mesure électrochimique, les opérations ci après sont réalisées :

- Le remplissage de cellule électrochimique avec 700 ml d'eau de purge. Cette eau est préalablement filtrée afin d'éliminer les sédiments et les matières en suspension.
- Le barbotage de l'électrolyte pendant 30 minutes à l'azote pour chasser l'oxygène dissout. Un barbotage modéré à l'azote est également maintenu durant les mesures électrochimiques. La solution est agitée à l'aide d'un barreau électromagnétique.

3.1.2.3 : Potentiel de corrosion à l'abandon (repos)

L'évolution du potentiel de corrosion des deux matériaux sacrificiels (zinc A et zinc B) en fonction du temps est présentée dans la figure 3.4. La valeur initiale du potentiel de corrosion du matériau A (zinc A) est de -1070 mV/ECS. Celle ci augmente en fonction du temps d'immersion et elle se stabilise après 5000 secondes (1 heure, 23 minutes) d'immersion dans l'électrolyte constitué de l'eau de purge. Après ce temps d'immersion, le potentiel de corrosion du matériau A atteint la valeur de -1.045 V/ECS et celui du matériau B -1.052 V/ECS.

Le même comportement (similaire) est observé avec le matériau B (zinc B) puisque au début de la mesure, le potentiel de corrosion du zinc B est de -1083 mV/ECS. Celui-ci atteint, après 5000 secondes d'immersion une valeur stationnaire de -1053 mV/ECS. Après un temps d'immersion de 2 heures environ dans l'électrolyte, on remarque que les valeurs du potentiel de corrosion des matériaux A et B deviennent très proches (figure 3.4).

Pour un même rapport de surface (SZn/SFe), le couplage du zinc A à une structure métallique en acier doit permettre d'obtenir un potentiel de protection analogue à celui obtenu en présence du matériau de zinc B.

Les paramètres relevés des courbes du potentiel en fonction du temps ($E = f(t)$) de la figure 3.4, pour les deux matériaux (A et B), sont présentés dans le tableau 3.3. Ces résultats vont nous permettre de cerner la suite des essais électrochimiques, en particulier la fixation du temps d'immersion nécessaire pour la conduite des mesures électrochimiques^[102,103].

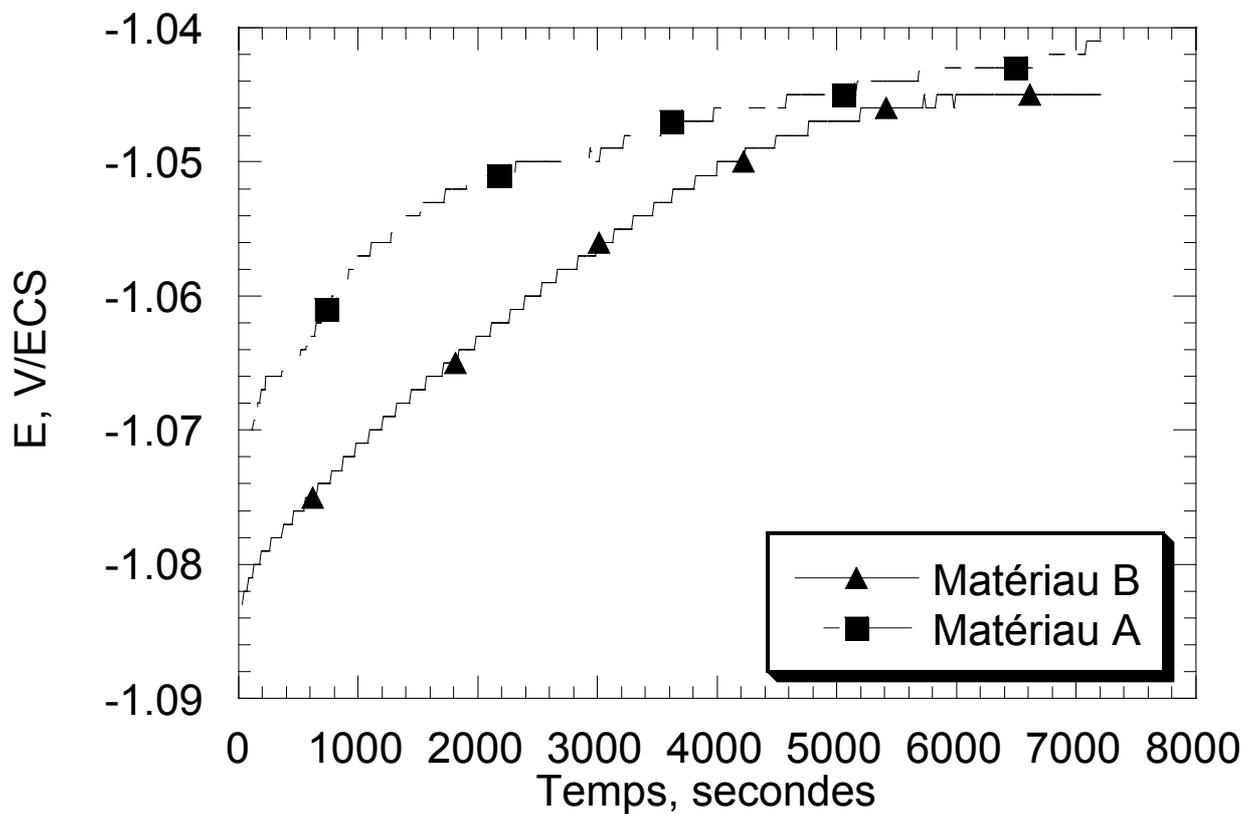


Figure 3.4 : Evolution du potentiel de corrosion des matériaux A et B en fonction du temps d'immersion.

Tableau 3.3. Paramètres relevés du test concernant la mesure du temps nécessaire à la stabilisation du potentiel d'abandon.

Matériaux	Temps de stabilisation En secondes	Potentiel de corrosion en V/ECS	
		Au début de l'essai	A la fin de l'essai
A	5000	-1,070	-1,045
B	5000	-1,083	-1,052

3.1.2.4 . Mesures de voltampérométrie

Les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues avec les électrodes constituées des matériaux A et B sont présentées dans les figures 3.5 et 3.6. La figure 3.5 montre qu'à partir du potentiel de corrosion et jusqu'aux valeurs de potentiels anodiques, le voltampérogramme du matériau A présente deux caractéristiques. La première étant la polarisation faible de l'électrode dans la plage du potentiel situé entre -1000 et -500 mV et pour des densités de courant inférieures à $0.48 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La deuxième caractéristique est que la densité de courant de dissolution est indépendante du potentiel imposé. Dans le domaine du potentiel situé entre -500 et 500 mV, la densité de courant limite enregistrée est voisine de $0.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La surface de l'électrode se recouvre d'une couche de produits de corrosion. Les voltampérogrammes du matériau B ($I = f(E)$) représentées par les figures 3.5 et 3.6 sont caractérisés par une augmentation linéaire de la densité de courant de dissolution dans la plage du potentiel situé entre -1000 et 0 mV et pour des densités de courant inférieures à $0.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans tout le domaine du potentiel utilisé, la densité de courant mesurée pour le matériau A, est plus élevée que celle mesurée pour le matériau B. (figure 3.5).

Dans le domaine de potentiel situé entre -500 mV et $+500$ mV, La cinétique de dissolution (réactions d'électrodes) est totalement contrôlée par le processus de transfert de masse. Dans ce cas, le courant de dissolution anodique devient presque indépendant du potentiel de polarisation appliqué^[102,103].

On remarque l'absence du phénomène de passivation dans les deux matériaux. Les courbes de polarisation des matériaux A et B de la figure 3.6 ne montrent aucune indication sur la présence de la passivité. La passivation doit être caractérisée par une diminution brusque et importante dans la densité de courant de dissolution^[102].

L'exploitation quantitative des voltampérogrammes expérimentaux des deux matériaux se fait, en premier lieu, par la détermination des différents paramètres cinétiques des réactions électrochimiques qui repose sur l'exploitation des équations de Butler Volmer (Ch. II). Les paramètres essentiels, sont le courant de corrosion et/ou dissolution, le potentiel libre ou le potentiel de corrosion ou toute autre valeur de courant ou de potentiel, déterminés du voltampérogramme^[7,70,87,104,105].

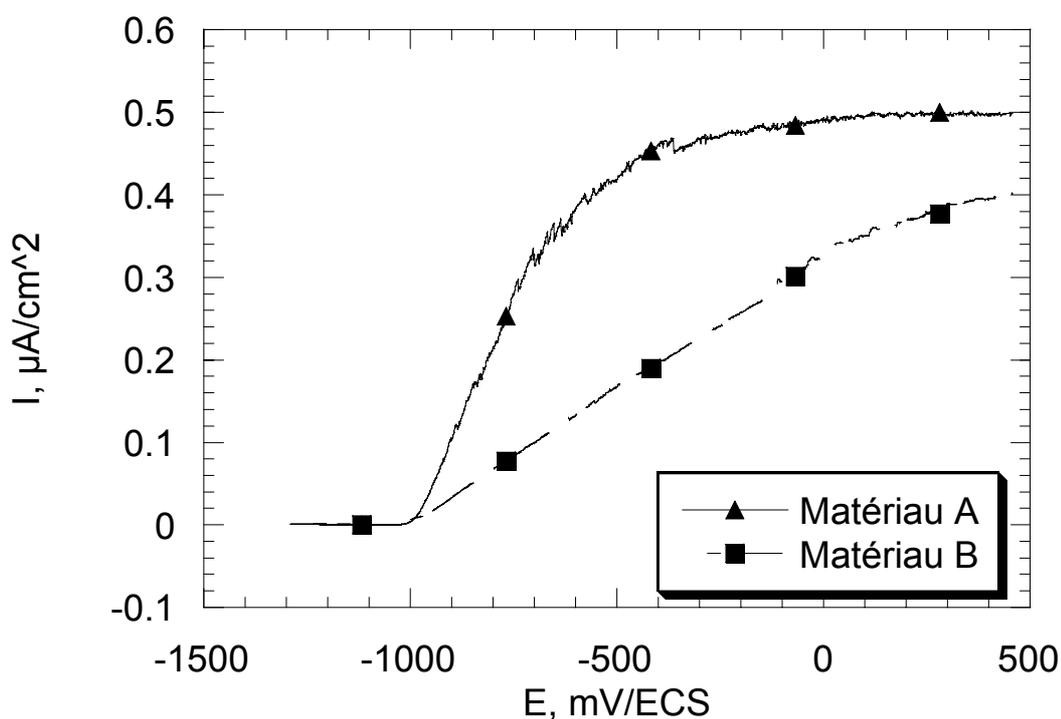


Figure 3.5 : Voltampérogrammes en représentation linéaire du matériau A et du matériau B, obtenus dans une eau de purge

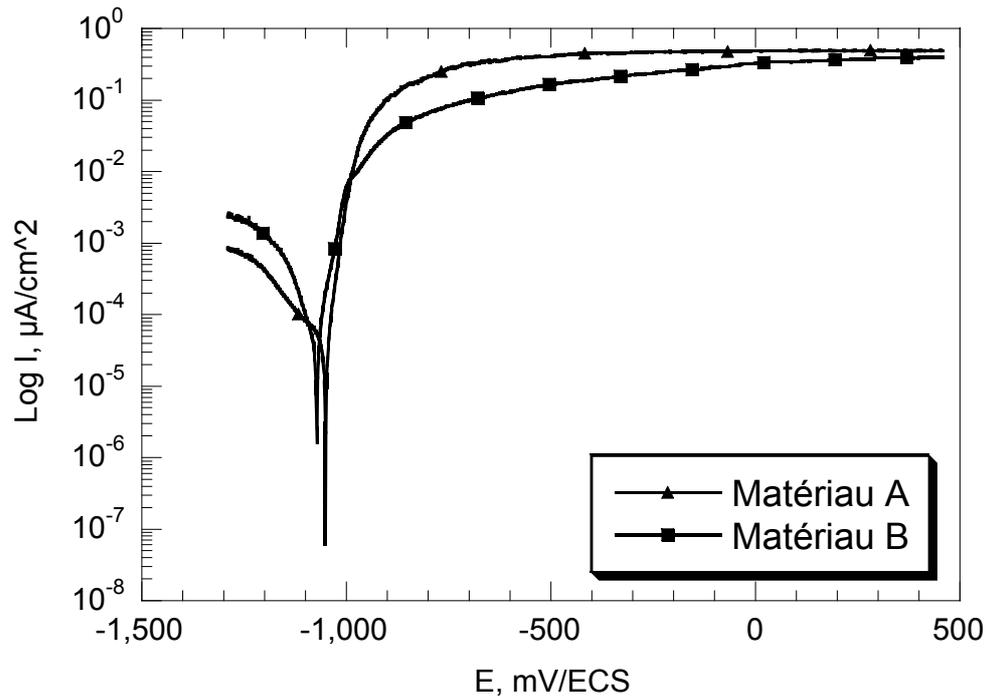


Figure 3.6 : Voltampérogrammes en représentation semi-logarithmique du matériau A et du matériau B obtenues dans une eau de purge.

3.1.2.5 : Mesures de chronoampérométrie ^[102]

Les électrodes de travail constituées des matériaux A et B ont été polarisées à un potentiel légèrement anodique par rapport au potentiel de corrosion, soit +10 mV/Ecorr. L'évolution de la densité de courant de dissolution en fonction du temps d'immersion, est illustrée sur la figure 3.7. Les caractéristiques observées dans les figures 3.5 et 3.6 sont confirmées par les résultats des graphes de la figure 3.7.

Pour des durées de dissolution, $t < 8000$ s, le matériau B possède une activité supérieure à celle du matériau A. Pour des durées de dissolution supérieure à 8000 secondes, le matériau A possède une activité plus élevée. Le courant moyen de dissolution du matériau A est supérieur à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et celui de B est voisin de $7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Au début des essais de polarisation, soit entre 0 et 5000 secondes, les deux matériaux montrent la présence d'un domaine active. Ce dernier est plus important en présence du matériau B. Entre 5000 et 10000 seconde, une pré passivation est observée sur les deux matériaux. Elle est plus prononcée avec le matériau B.

Pour des temps, de polarisation, supérieures à 10000 secondes, on remarque l'activité du matériau A est plus importante que celle observée sur le matériau B. Ce phénomène est probablement causé par l'arrachement et/ou le détachement des produits de dissolution recouvrant l'électrode du matériau A.

Pour un temps de polarisation supérieure à 18000 secondes, la courbe $I=f(t)$ du matériau A présente beaucoup de fluctuations qui ne sont causées que d'un processus simultané de pré passivation et de dissolution. La pré passivation est obtenue lors de la déposition des produits issus de la dissolution anodique de l'électrode (matériau A).

L'activité résultante de la dissolution de l'électrode de travail (matériau A) intervienne au moment du détachement des produits de la surface de l'électrode de travail.

Les informations déduites de la courbe 3.7 sont capitales car elles permettent de montrer que le zinc du matériau A est moins vulnérable à la passivation que le zinc du matériau B.

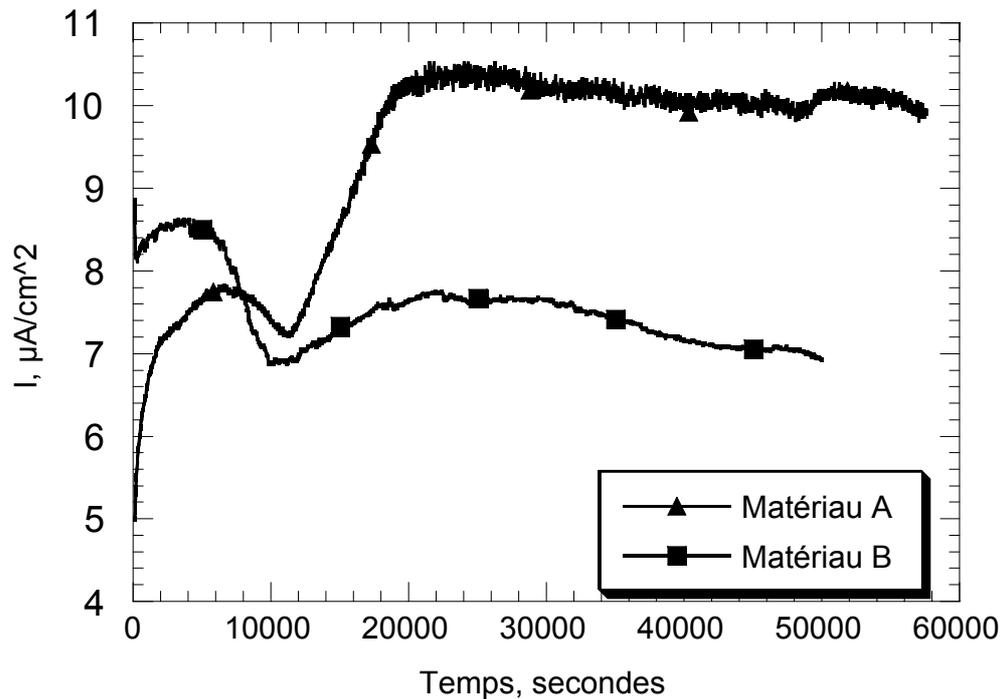


Figure n° 3.7 : Evolution de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué.
 $E_{app.} = E_{corr} + 10 \text{ mV}$ (domaine anodique).

3.1.2.6 : Mesures de voltampérométrie cyclique ^[102-106]

Dans le but de vérifier le comportement du processus de dissolution du zinc des matériaux A et B, des mesures de polarisation cyclique ont été réalisées pour chaque matériau. Les vitesses de balayage utilisées sont de 5, 10, 20, 30, 50, 80 et 100 mV/s.

Pour chaque vitesse de balayage de potentiel, un nombre de 100 cycles a été réalisé. Les figures 3.8 et 3.9 présentent les courbes de polarisation cyclique obtenues à une vitesse de balayage du potentiel de 5 mV/s et obtenues sur des électrodes en zinc (matériaux A et B). En adaptant la même échelle, on remarque clairement la différence en densité de courant de dissolution dans les deux matériaux (figure 3.9b). Dans cette figure les courbes de polarisation cyclique des cycles 50, 74 et 99 sont pratiquement superposées. Pour pouvoir évaluer la différence, nous avons choisis, une échelle appropriée pour l'axe des ordonnées (courant).

La densité de courant de dissolution des branches anodiques diminue avec l'augmentation du nombre de cycles. La branche retour de la courbe de polarisation ne se superpose pas sur la branche allée et elle est placée en dessous. Le processus de dissolution du zinc pour les deux matériaux est irréversible.

La diminution de la densité de courant avec le nombre de cycles dépend de la nature chimique et structurale des deux matériaux. Cette diminution est liée à l'accumulation des produits de corrosion (dissolution anodique) accumulés sur la surface active du zinc. Il est à noter que la densité de courant de dissolution est plus importante dans le cas du matériau A.

En effet, avant de mettre les échantillons sous polarisation potentiodynamique, ils sont d'abord immergés dans la solution électrolytique pendant une durée équivalente au temps de stabilisation du potentiel déterminé au préalable (tableau 3.3). Le balayage du potentiel débute après le temps d'immersion de 5000 secondes d'immersion.

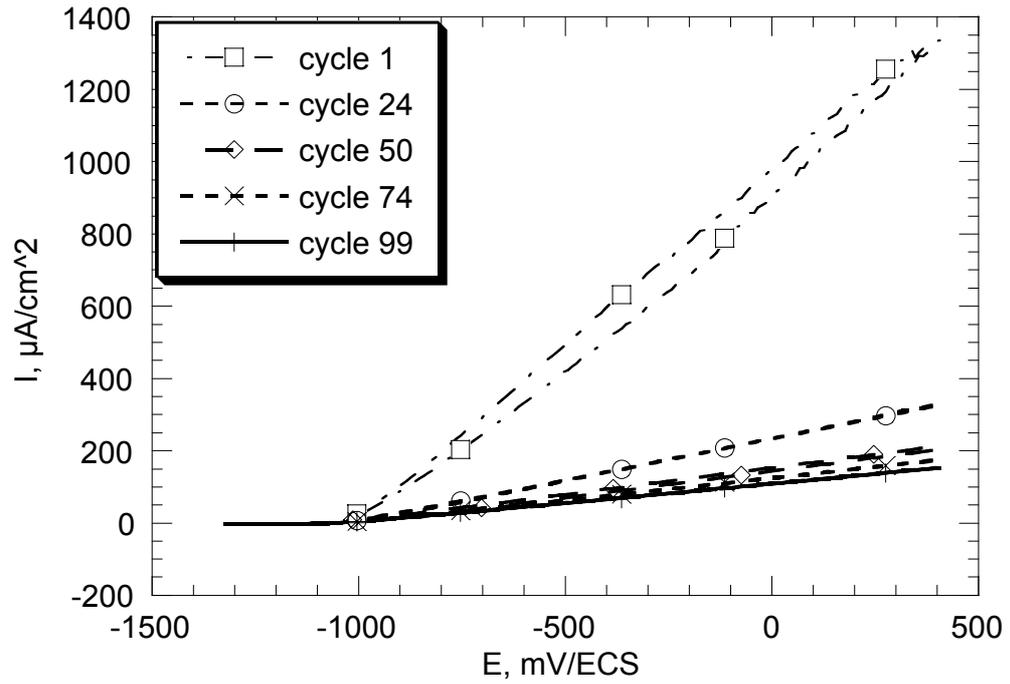


Figure n° 3.8 : Evolution des courbes de polarisation cyclique en fonction du nombre de cycles opérés. Vitesse de balayage de potentiel = 5 mV/s. Electrode de travail constituée du matériau A

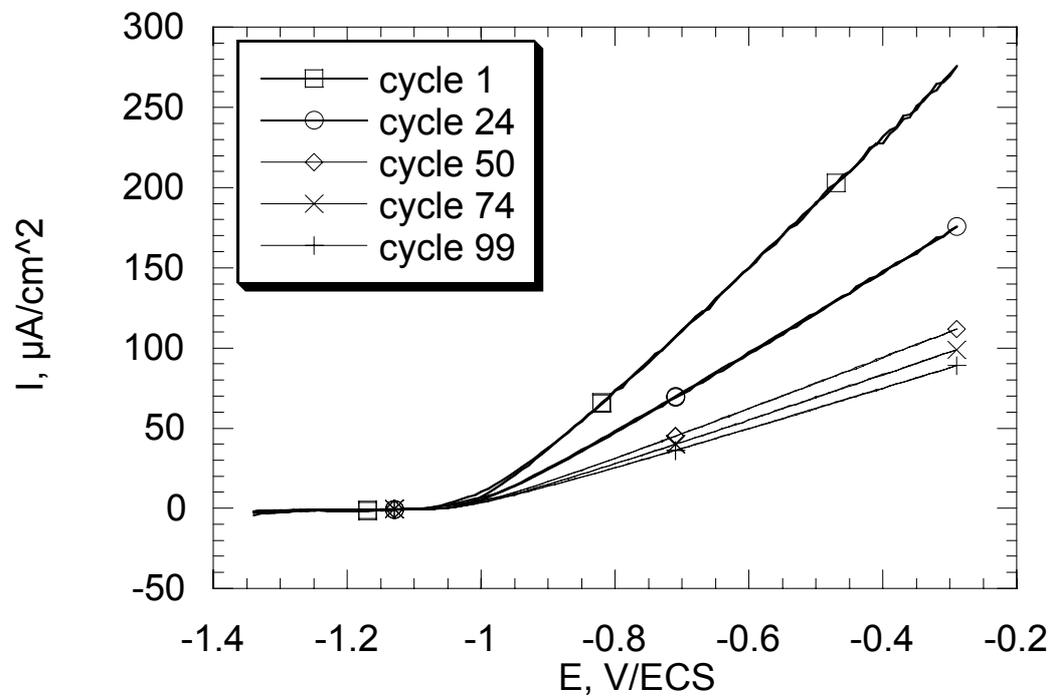


Figure n° 3.9: Evolution des courbes de polarisation cyclique en fonction du nombre de cycles opérés. Vitesse de balayage de potentiel = 5 mV/s. Electrode de travail constituée du matériau B.

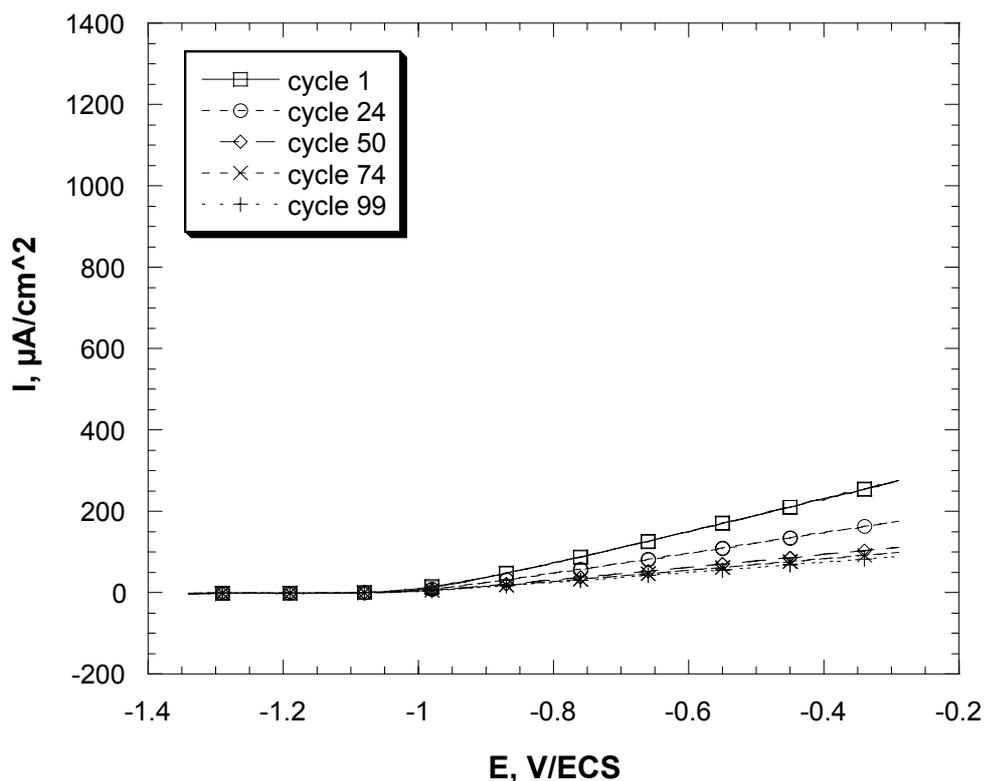


Figure n° 3.9b: Evolution des courbes de polarisation cyclique en fonction du nombre de cycles opérés. Vitesse de balayage de potentiel = 5 mV/s. Electrode de travail constituée du matériau B.

La figure 3.10 donne une représentation linéaire du cycle 1 des courbes de polarisation cycliques mesurées pour les matériaux A et B à la vitesse de balayage de potentiel de 5 mV/s. On remarque que la densité de courant de dissolution dans le cas du matériau B est plus importante.

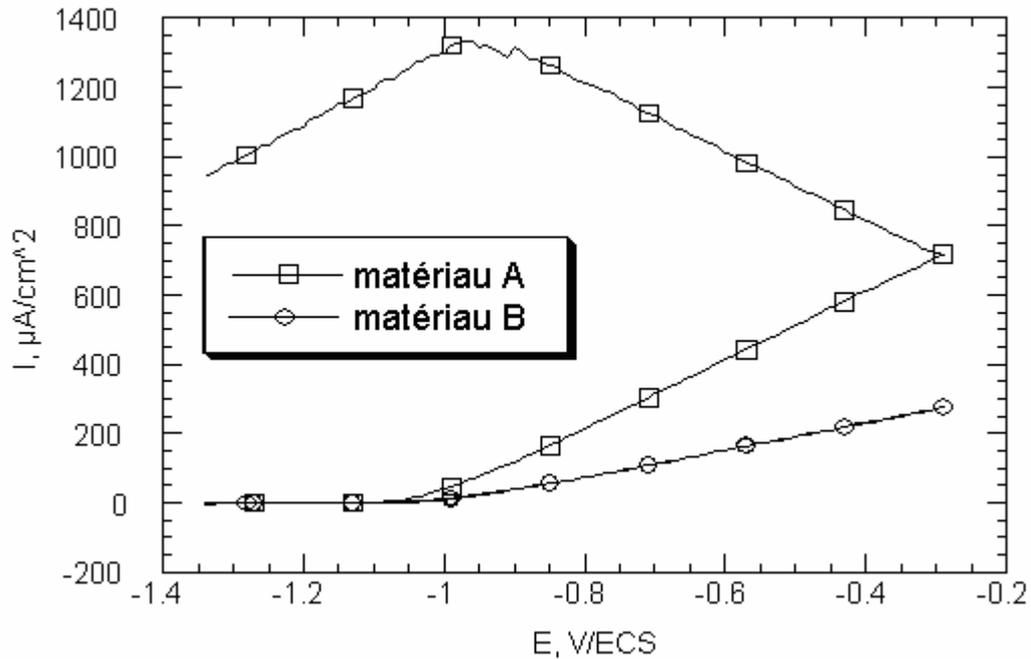


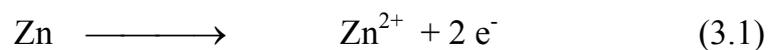
Figure 3.10 : Evolution de la densité de courant obtenue des courbes de polarisation cycliques (cycle 1) obtenue sur les deux matériaux de zinc

3.1.2.7 : Discussion

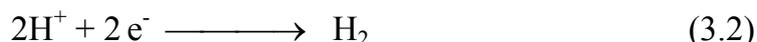
La plage de potentiel balayé dans les voltampérogrammes s'étend de -1300 mV à $+450$ mV/ E_{corr} . Le potentiel de corrosion de l'électrode de travail est mesuré par rapport l'électrode de référence Hg/Hg₂Cl₂ (électrode au calomel saturé dont le potentiel est égal à -242 mV par rapport à l'électrode d'hydrogène).

Le potentiel de corrosion E_{corr} est mesuré après le temps de stabilisation du potentiel (voir tableau 3.3). Le potentiel est considéré stable si la variation ne dépasse pas la valeur de 2 mV/mn.

La branche anodique des courbes de polarisation représente le processus de dissolution anodique selon la réaction 3.1 suivante :



Sur la branche cathodique, il se déroule le processus de réduction de l'hydrogène ionique selon la réaction 3.2 ci dessous :



Dans notre cas, la branche anodique est la plus intéressante, car c'est à ce niveau qu'il y'a lieu de déceler les processus électrochimiques se déroulant à la surface de l'anode en zinc. En effet et comme il a été indiqué sur les figures 3.8, 3.9 et 3.10, on constate que la densité de courant de dissolution diminue en partant du premier cycle de balayage de potentiel vers le dernier cycle. Le nombre de cycle pour chaque vitesse de balayage du potentiel a été fixé à 100.

Nous remarquons également pour les deux matériaux A et B (figure 3.6) que la densité de courant de dissolution anodique devient pratiquement stable après 250 mV /E_{corr}. La vitesse de balayage du potentiel est fixée pour tous les essais à 0.2 mV/S. Les paramètres électrochimiques relevés des courbes de polarisation des deux matériaux (A et B) sont présentés dans le tableau 3.4

Tableau 3.4 : Paramètres électrochimiques relevés des courbes de polarisation des matériaux A et B

Matériau Paramètres	Matériau A	Matériau B
E(I=0), mV/ECS	- 1049	- 1066
I _{corr} , µA/cm ²	81.	7114.95
V _{corr} , mm/an	1.548	0.283
β _c (mV/décade)	182	113
β _a (mV/décade)	155	121
E début	-1229	-1250
E fin	- 850	-869

Les valeurs du potentiel initial et du potentiel final sont données par rapport au potentiel de corrosion au repos (E_{corr}).

3.1.2.7. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

3.1.2.7.1 : Introduction

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées au potentiel de corrosion et au potentiel légèrement anodique par rapport au potentiel de corrosion, soit $E_{\text{corr}} + 10 \text{ mV/ECS}$. Les électrodes sont laissées plongées dans l'électrolyte 15 mn avant le début de chaque mesure.

Les spectres d'impédance sont représentés par le diagramme de Nyquist (partie imaginaire de l'impédance $-Z''$ en fonction de la partie réelle de l'impédance Z') et par les diagrammes de Bode, soit le module de l'impédance totale ($|Z|$) et l'angle de déphasage (θ) en fonction du logarithme de la fréquence ($\log f$)^[83,84,107].

Les diagrammes d'impédance de Nyquist correspondent à la représentation de l'impédance dans le plan complexe. Pour une fréquence donnée, l'impédance d'un système est représenté par la relation : $Z = Z' - j\omega Z''$. L'angle de déphasage est donné par la relation : $\theta = \arctan Z''/Z'$

Dans le cas où l'on étudierait l'impédance de l'électrode sur un domaine de fréquence très large, il est préférable d'utiliser la représentation de Bode qui permet la visualisation des données de l'impédance pour toutes les fréquences de mesure balayées^[125]. La représentation simultanée du module de l'impédance et de l'angle de déphasage permet de mettre en évidence les constantes de temps caractéristiques du circuit électrique équivalent à l'interface métal/film/solution.

L'intersection du demi cercle avec l'axe des réels, aux hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), nous donne la résistance de la solution électrolytique R_s ^[70, 83,84] du fait que la capacité de la double couche C_{dc} court-circuite les autres composants en 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 aux basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$) donne la résistance de polarisation $R_{tc} = R_s + R_p$ ^[70, 83,84]. 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 capacité de la double couche électrique C_{dc} est calculée à partir de l'expression 3.3 suivante:

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_{-max} \cdot R_{tc}} \quad (3.4)$$

où : ω_{-max} est la valeur de la pulsation au sommet de la boucle capacitive.

Les mesures d'impédance électrochimique effectuées, sur les matériaux A et B, aux potentiels E_{corr} et $E_{corr} + 10$ mV, ont été réalisées en superposant le signal sinusoïdal que nous avons appliqué après différents temps de polarisation qui sont de 1, 2, 4, 8 et 16 heures. Toutes les mesures sont précédées d'un temps de stabilisation du potentiel de corrosion à l'abandon fixé à 5000 secondes.

Les mesures d'impédance électrochimique consistent à superposer un potentiel permanent en courant continu d'une amplitude de 10 mV au signal sinusoïdal appliqué aux essais réalisés. Cette amplitude représente un compromis entre deux effets :

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

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. Une amplitude plus grande peut détruire la stabilité de l'interface métal/solution et par conséquent les mesures d'impédance deviendront instables et imprécises.

L'interface zinc/milieu des matériaux A et B a été caractérisé par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures sont réalisées au potentiel de corrosion et au potentiel légèrement positif, soit $+10$ mV/ E_{corr} .

3.1.2.7.2 : Mesures d'impédance au potentiel de corrosion

Les diagrammes d'impédance des matériaux A et B, en représentation de Nyquist et de Bode, sont donnés dans les figures 3.11 et 3.12. Les paramètres caractéristiques relevés de ces diagrammes d'impédance sont présentés dans les tableaux 3.5 et 3.6. Les données obtenues des diagrammes d'impédance, au potentiel de corrosion, montrent que le matériau A est plus résistant à la corrosion. Avec le temps d'immersion, on constate une diminution dans les demi-cercles du diagramme de Nyquist. Ceci serait lié à une augmentation de la surface active (détachement des produits de corrosion).

Le tracé des diagrammes de Nyquist du matériau de zinc A, aux hautes fréquences (Figure 3.11A), montre l'inclinaison de la courbe d'impédance vers le cadran II (vers la gauche). Ce phénomène est remarqué uniquement pour les tests réalisés après 1 et 2 heures. Ce comportement indique le recouvrement graduel de la surface active de l'électrode du zinc A par des produits de passivation ^[109,110].

Lors de la dissolution anodique, Shuman^[111] a souligné que les mesures d'impédance dans le domaine de fréquence d'une centaine de Hertz montrent des impédances caractéristiques des électrodes inductives. Elles sont causées par les espèces adsorbées et les phénomènes de relaxations liés au recouvrement de la surface. La supposition d'une réaction d'électrode de transfert de charge en deux étapes successives, ou en plus grand nombre d'étapes de différents types, permet de concevoir un tel comportement. Le même auteur ^[111] a étudié le processus d'électrodes comprenant une résistance négative associée ou non à une inductance.

Dans le circuit électrique de certains cas, comme dans celui de la réduction des ions In(III) et dans la réaction d'oxydoréduction du Fe (II) – Fe (III) en présence du dodecylsulfate, le même auteur ^[111] a montré qu'une résistance négative est associée à une branche décroissante de la courbe courant – potentiel. La résistance négative peut

apparaître par suite d'interaction entre la double couche électrique et la cinétique de transfert d'électrons.

Des diagrammes d'impédance semblables ont été obtenus par Epelboin et al^[119], lors de l'étude de la dissolution et de la passivation du fer et des alliages Fe-Cr en milieu acide sulfurique. Flis et al^[112] ont remarqué la même chose au cours d'une étude sur la dissolution anodique des alliages de fer en milieu basique. Dans ces deux études, on a attribué la déviation du diagramme d'impédance vers le quadrant II au mécanisme de la pré passivation. La pré passivation est un processus transitoire entre l'état actif et l'état passif, suite au recouvrement de la surface de l'électrode par différents produits de passivation^[110,113,115]. Un diagramme d'impédance similaire est présenté sur la figure 3.11b dans lequel sont présentés les quatre quadrants de l'impédance avec des résistances négatives.^[111-119]

L'examen des figures 3.12 et 3.12a montre que la résistance au transfert de charge est plus grande dans le cas des mesures effectuées après 1 et 2 heures d'immersion. A partir de la troisième mesure, soit après 4 heures, la R_{tc} diminue au fur et à mesure du temps d'immersion (voir tableau 3.6). Cette diminution semble être liée à l'arrachement des produits de passivation accumulés sur la surface de l'électrode du zinc A.

Le phénomène de déviation du diagramme d'impédance vers le quadrant II n'a pas été observé avec le matériau du zinc B. La figure 3.12a qui schématise la portion aux hautes fréquences des diagrammes d'impédance du matériau du zinc B de la figure 3.12 ne montre aucune déviation dans les diagrammes d'impédance de Nyquist dans le sens inverse des aiguilles de montre (quadrant II). L'examen de la composition chimique des deux matériaux (tableau 3.1) montre que le zinc A contient 1.06% aluminium contre 0.58% dans le matériau B. La teneur en soufre dans le matériau A est de 0.008% et elle est inférieure à 10 ppm (limite de détection de l'appareil de mesure) dans le matériau B.

La surface des électrodes des matériaux A et B, à la fin des mesures d'impédance ont été examinées au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Les figures 3.13 et 3.14 montrent les photographies MEB obtenues sur les matériaux A et B, après 16 heures d'immersion. On remarque clairement la formation de dépôts sur ces électrodes. La morphologie des dépôts est différente. Elle serait liée à la composition chimique de chaque matériau^[102].

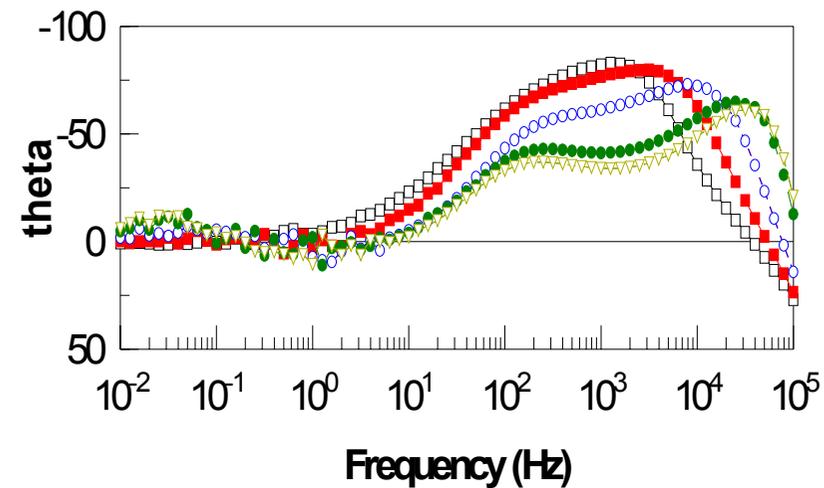
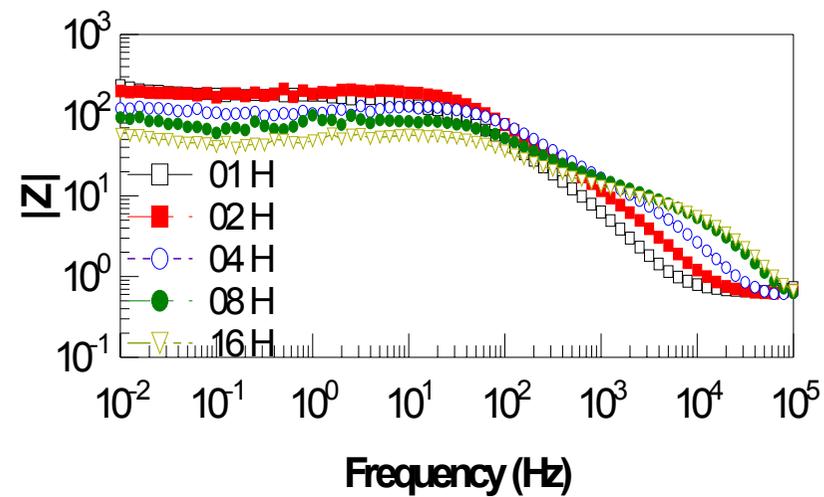
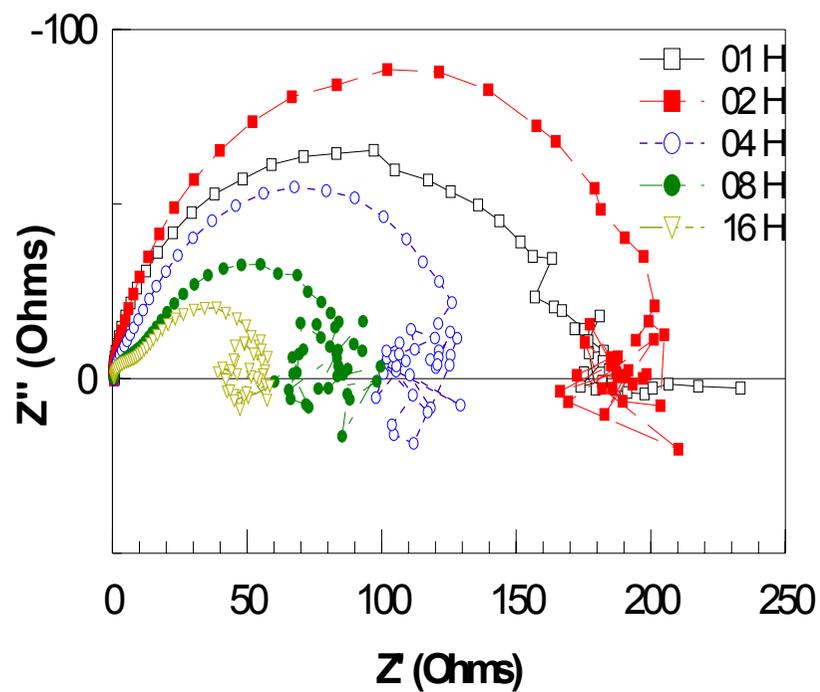


Figure 3.11: Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. - Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau A.

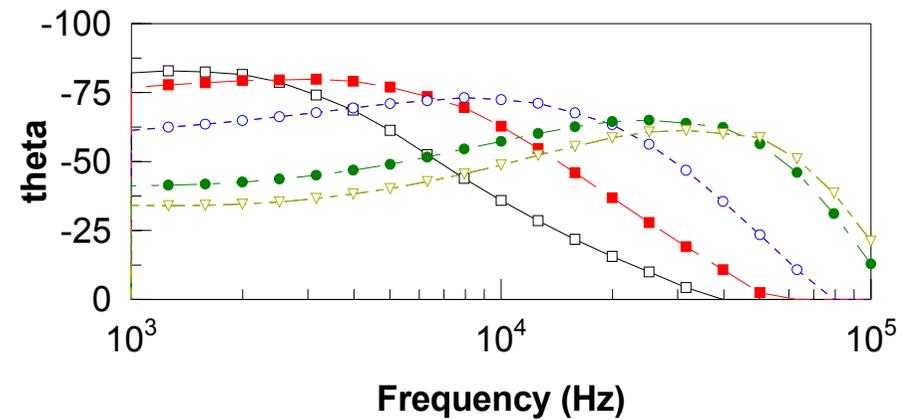
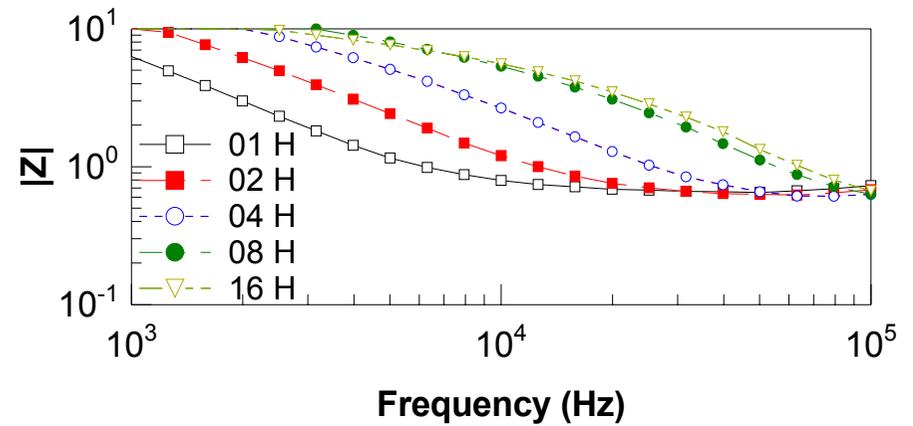
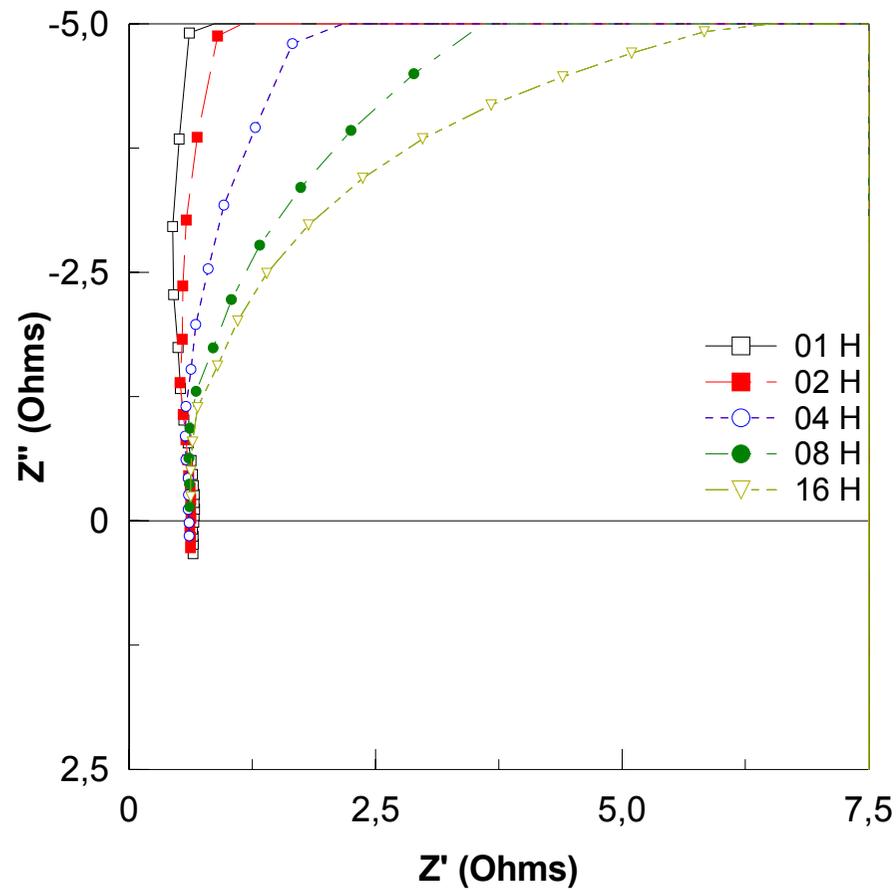


Figure 3.11a: Evolution des diagrammes d'impédance aux hautes fréquences, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau A.

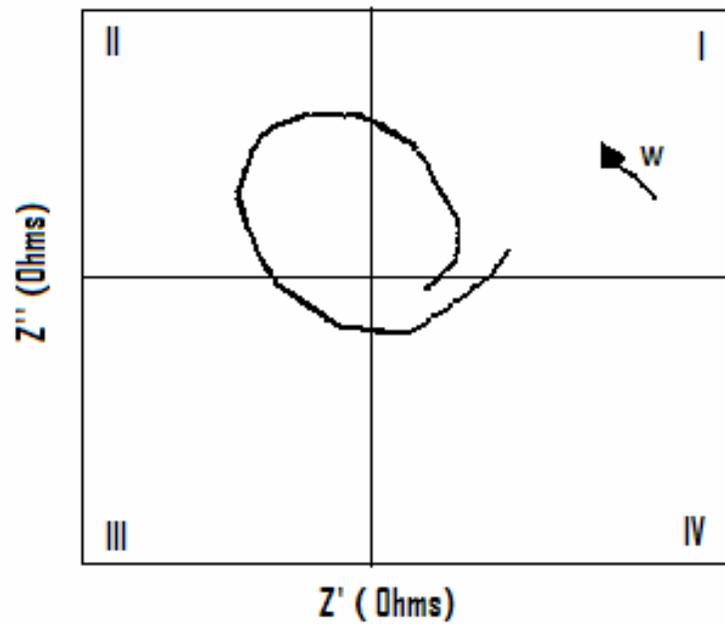


Figure 3.11b : Digramme d'impédance schématique montrant la répartition de l'impédance négative sur les quatre quadrant ^[111-119]

Tableau 3.5 : Paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance du matériau A.

Temps (heures)	Demi-cercle capacitif (HF)				Demi-cercle inductif (BF)	
	R _s (Ohms)	R _{tc} (Ohms)	C _{dl} (F/cm)	CPE	R _p (Ohms)	C _p (F/cm)
01	- 0,67	154,10	3,374 E-5	0,97	-	-
02	- 0,35	206,70	3,850 E-5	0,88	-	-
04	1,02	135,99	1,469 E-5	0,87	-	-
08	0,54	9,53	2,804E-5	0,89	47,25	4,224E-5
16	0,62	9,60	1,88 E-5	0,84	49,50	4,1368E-5

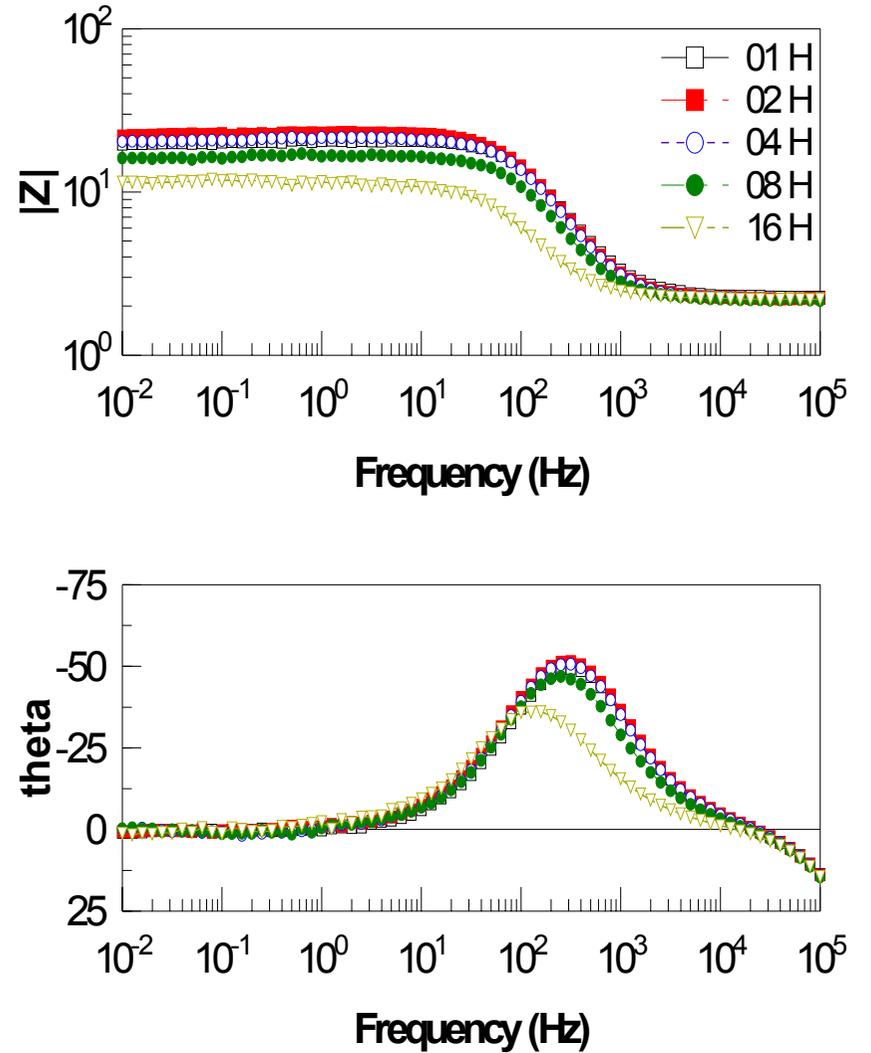
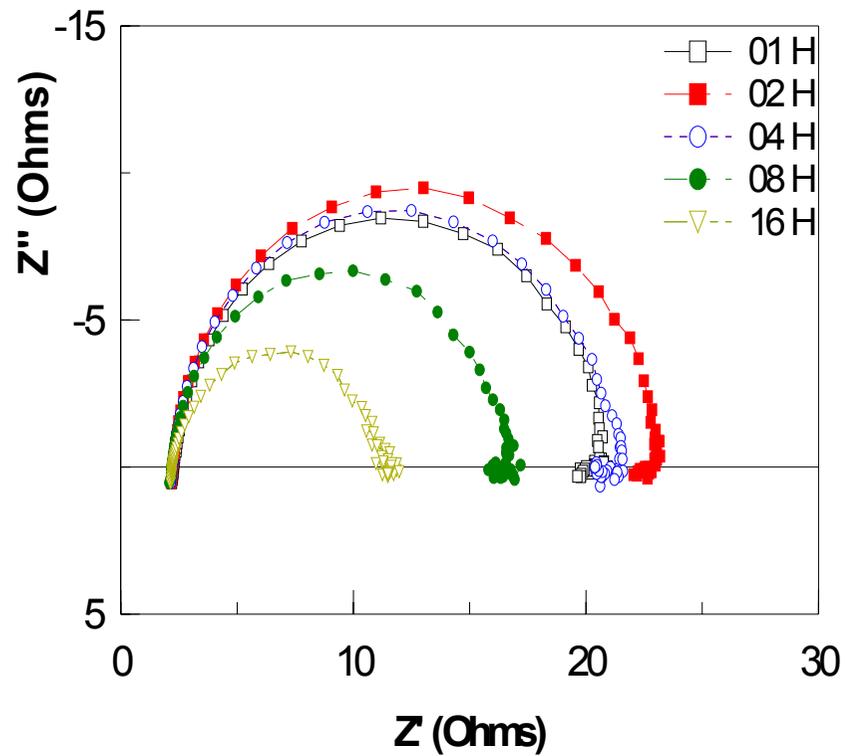


Figure 3.12 : Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. - Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau B

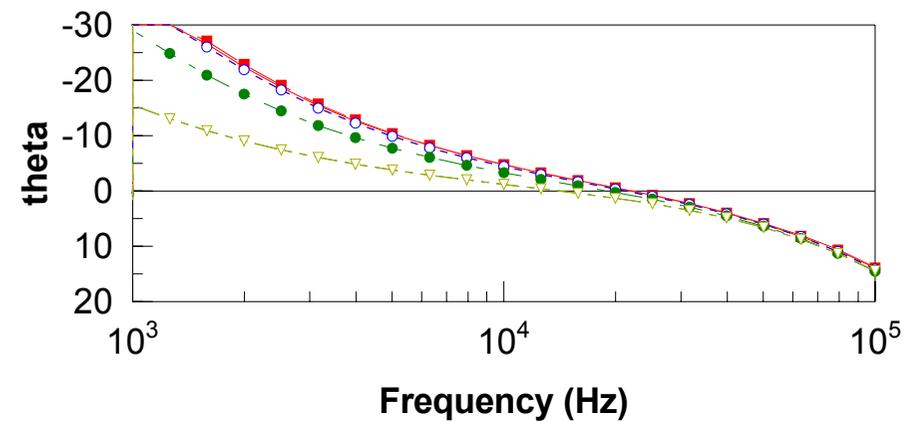
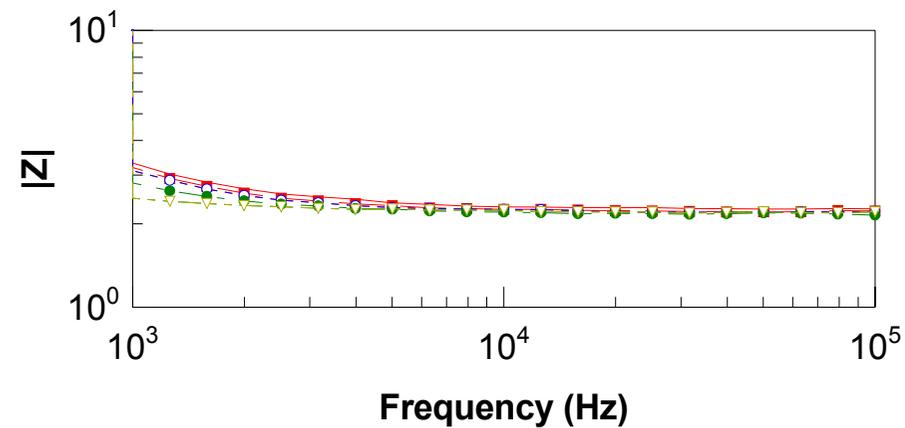
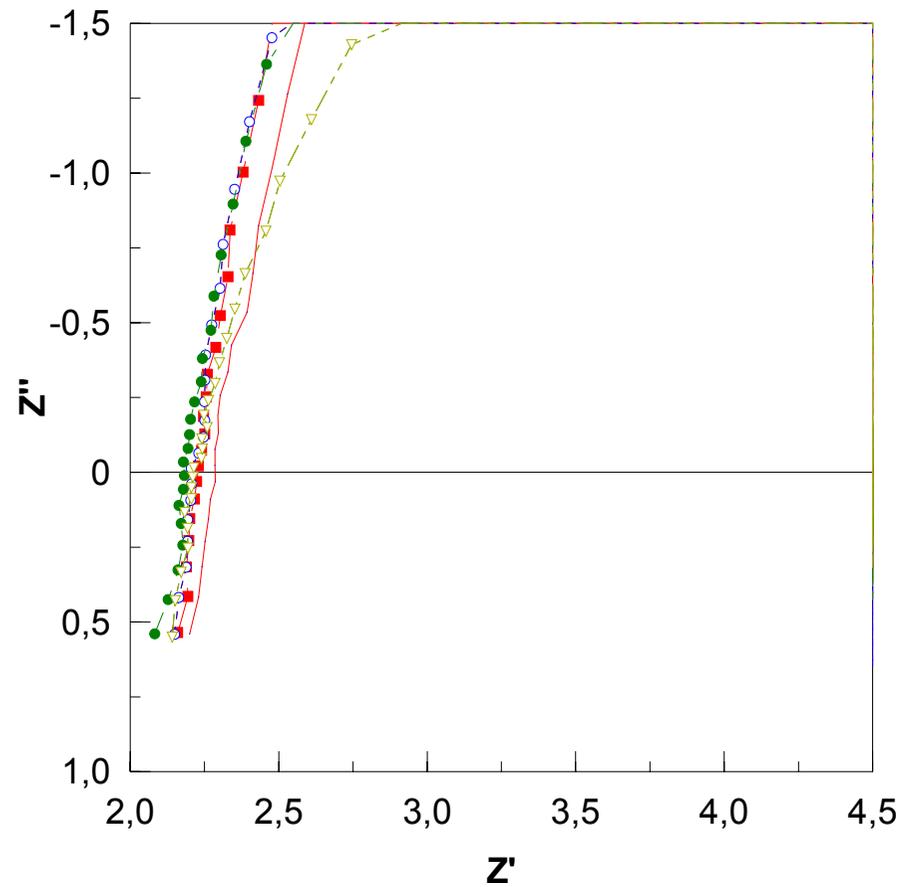


Figure 3.12a : Evolution des diagrammes d'impédance aux hautes fréquences, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau B.

Tableau 3.6 : Paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance du matériau B.

Temps (Heures)	Demi-cercle capacitif (HF)			
	R _s (Ohms)	R _{tc} (Ohms)	C _{dl} (F/cm)	CPE
01	2.52	22.46	7.30 E-5	0.942
02	2.30	20.28	8.70 E-5	0.944
04	2.29	18.56	9.17 E-5	0.949
08	2.25	14.06	1.22 E-5	0.948
16	2.31	8.49	2.84 E-5	0.896

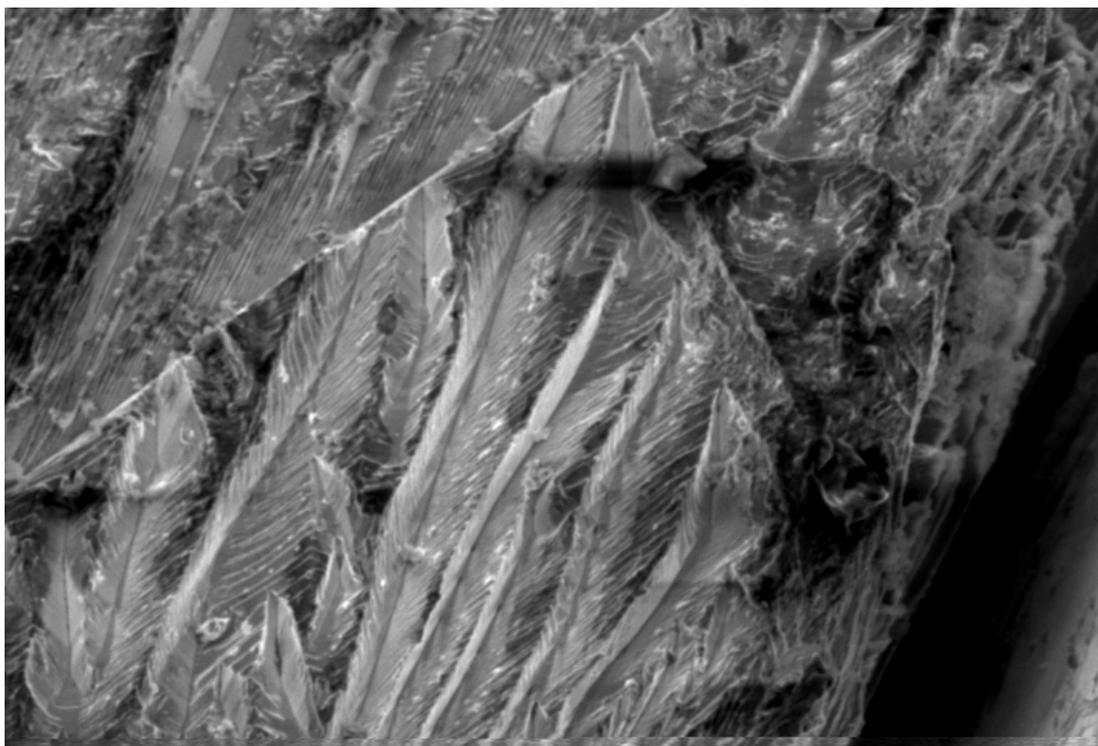


Figure 3.13 : Matériau A. Micrographie MEB après 16 heures d'immersion au potentiel de corrosion. (Grossissement 500)

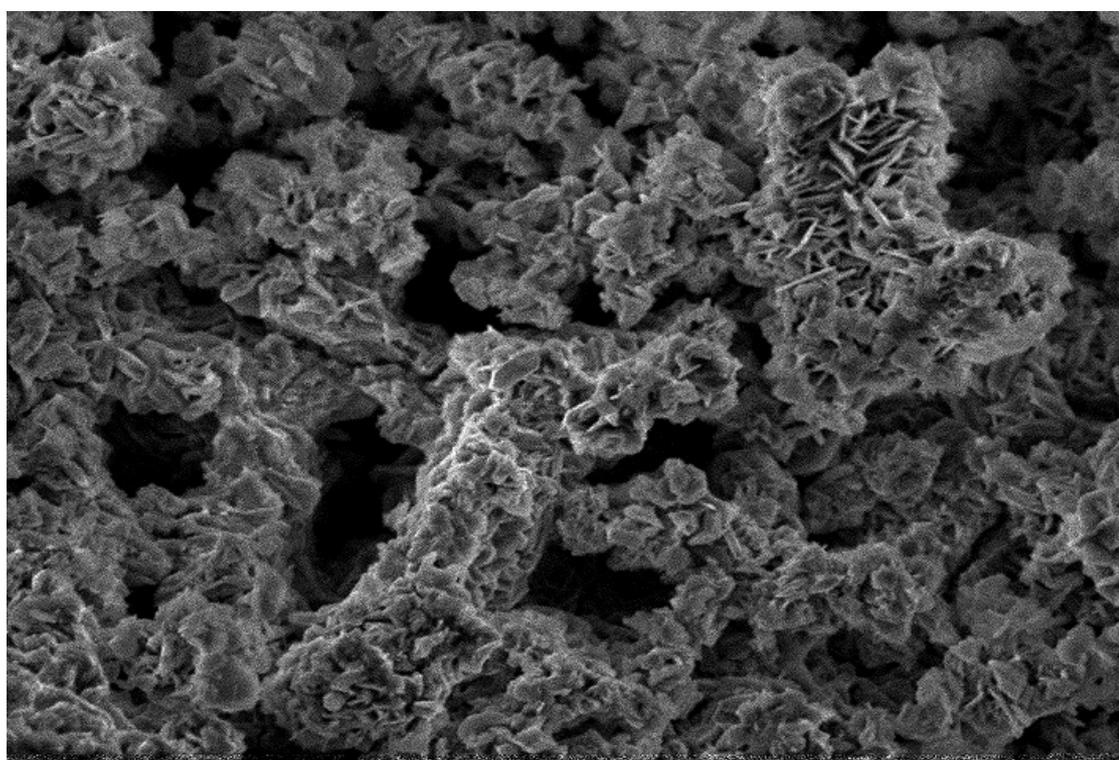


Figure 3.14 : Matériau B. Micrographie MEB après 16 heures d'immersion au potentiel de corrosion. , (Grossissement 500)

3.1.2.7.3 : Mesure d'impédance au potentiel anodique

Au potentiel légèrement anodique (positif) par rapport au potentiel de corrosion, soit $E_{\text{corr}}+10$ mV, les diagrammes d'impédances obtenus montrent un rapprochement dans leur allure. Aux fréquences élevées, les demi-cercles sont décalés. Les boucles inductives sont présentes dans l'ensemble des diagrammes d'impédance obtenue pour les deux matériaux. Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode sont présentés dans les figures 3.15 et 3.16. Les paramètres caractéristiques relevés de ces diagrammes sont donnés dans les tableaux 3.7 et 3.8.

Les diagrammes d'impédance des matériaux A et B, aux hautes fréquences, sont situés au cadran IV ($-Z''$ négative et Z' positive). Ils présentent un comportement anormal. Il est attribué à la résistance de l'équipement de mesure et se traduit par la déformation des spectres d'impédance ou les résistances de solution sont faussées^[110].

Les diagrammes d'impédance des matériaux A et B, mesurés au potentiel de $E_{\text{corr}} + 10$ mV, présentent deux constantes de temps. Aux hautes fréquences, ils donnent des demi-cercles capacitifs, suivis de boucles inductives aux fréquences intermédiaires. Aux basses fréquences, ils donnent naissance à des branches qui peuvent être attribués à un autre demi-cercle capacitif ou à une branche montrant de la diffusion^[116]

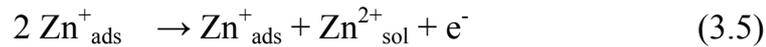
Les demi-cercles capacitifs, enregistrés aux fréquences élevées sont causés des processus de transfert de charge. Les boucles inductives que présentent les diagrammes de Nyquist sont attribuées aux espèces adsorbées à la surface des électrodes des matériaux A et B.

D'après C. Cachet et al^[117,118] le mécanisme de la dissolution anodique du zinc en milieu acide se fait selon le processus suivant :

La première étape concerne la dissolution du zinc qui donne lieu à la formation d'un ion $\text{Zn}^{+\text{ads}}$ adsorbé à la surface des électrodes .



Dans une seconde étape, il se produit l'oxydation de celui-ci par une réaction catalytique qui donne des ions $\text{Zn}_{\text{sol}}^{2+}$ en solution selon la réaction 3.5 suivante :



Une réaction secondaire peut intervenir pour donner une petite quantité d'ions $\text{Zn}_{\text{ads}}^{2+}$ adsorbés à la surface de l'électrode de zinc qui va se dissoudre par la suite dans la solution électrolytique selon les réactions 3.6 et 3.7 suivantes :



Les branches d'impédance obtenues aux basses fréquences sont probablement liées aux phénomènes de la diffusion comme l'a indiqué Epelboin et al ^[119] dans le cas de la dissolution du fer en milieu acide sulfurique. Les capacités étant faibles (tableaux 3.7 et 3.8), l'impédance de ces électrodes semble devenir invariable en fonction de la fréquence (Figure 3.15 et 3.16). On constate sur les diagrammes de Bode (IZI en fonction de $\log f$, aux basses fréquences, une ligne parallèle à l'axe des fréquences (Log f).

Les figures 3.15 et 3.16 présentent les diagrammes de la spectroscopie électrochimique d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode des matériaux A et B dans la solution de l'eau de purge, dont la composition chimique est présentée dans le tableau 2.3 au potentiel légèrement anodique de $E_{\text{corr}} + 10 \text{ mV}$ par rapport au potentiel de corrosion. Ces spectres sont mesurés après les différents temps d'immersion de 1, 2, 4, 8 et 16 heures dans le milieu de l'eau de purge. L'analyse de ces spectres fait ressortir la présence de trois boucles :

-
- Aux fréquences élevées, une boucle capacitive, caractéristique de la double couche électrique qui est en parallèle à la capacité du transfert de charge.
 - Une boucle inductive dans la plage de fréquence située entre 0.1 et 1 Hz, elle est causée par un temps de relaxation et aussi de la relaxation des espèces adsorbées ^[119a].
 - Une boucle capacitive aux basses fréquences qui indique, au début, une partie linéaire décrivant le comportement diffusionnelle de Warburg. La partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance montrent une variation linéaire selon $\omega^{-1/2}$ avec la même pente. Ce comportement qui traduit l'effet du film formé des produits de dissolution est probablement dû à la présence d'une couche poreuse de produits de corrosion et/ou de dissolution sur la surface des matériaux A, et B ^[120,121]. La valeur élevée dans les capacités ($C. >1 \text{ mF/cm}$) peut être expliquée par la grande porosité de la couche présente à la surface de ces matériaux ^[120 – 123].

Sur les diagrammes de Bode (figure 3.15 et 3.16), nous remarquons la présence d'un processus de diffusion. L'angle de phase θ est situé entre 0 et -6 degrés pour les matériaux A et B. L'angle de phase θ est d'avantage négatif avec le temps d'immersion dans l'électrolyte les R_{tc} sont inférieures 3 Ohms pour les deux matériaux ^[83,89,124].

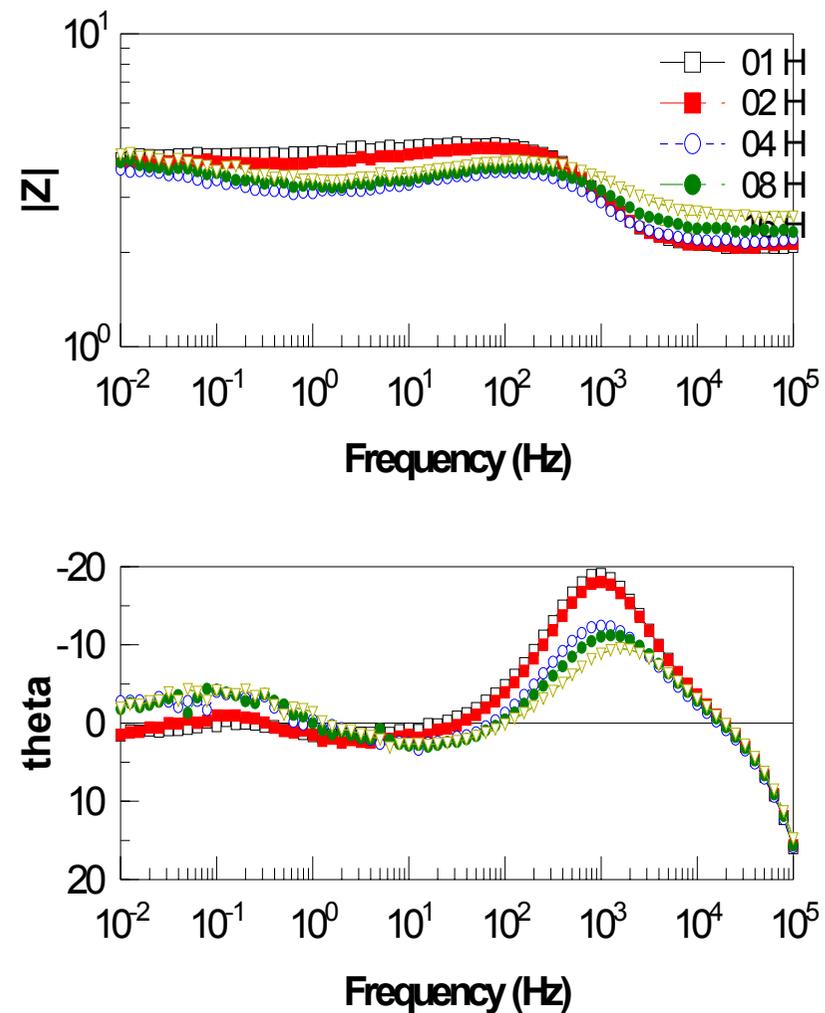
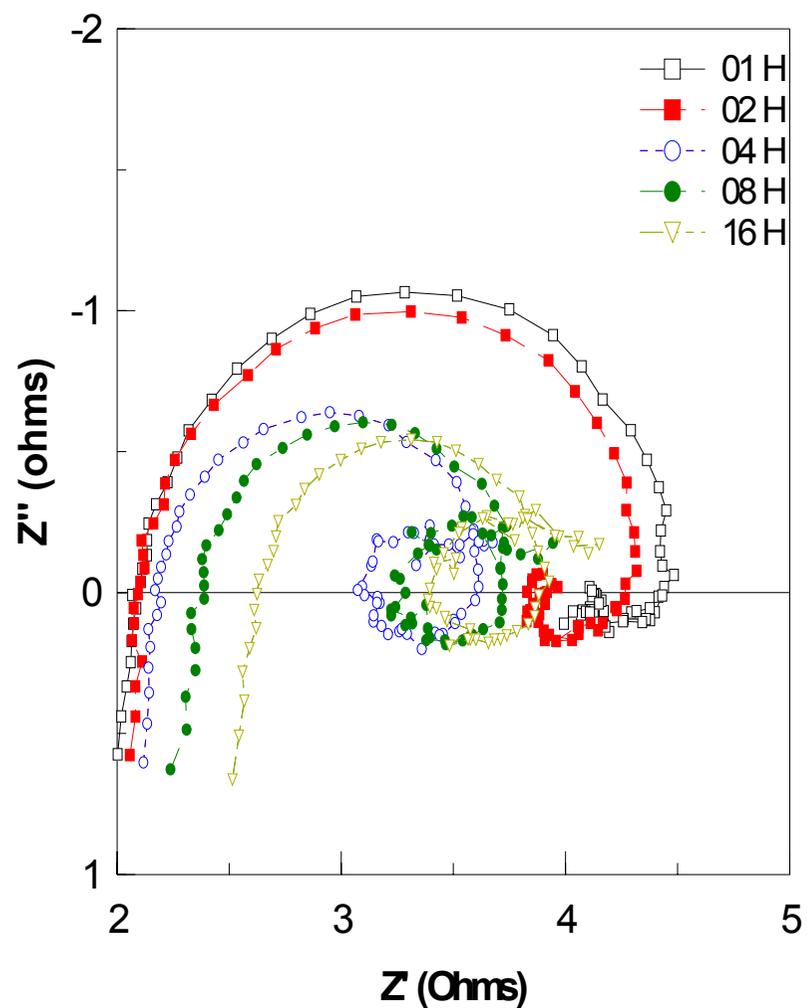


Figure 3.15 : Matériau A - Evolution des diagrammes d'impédance en fonction - du temps d'immersion. Représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel imposé $E = E_{\text{corr}} + 10 \text{ mV}$.

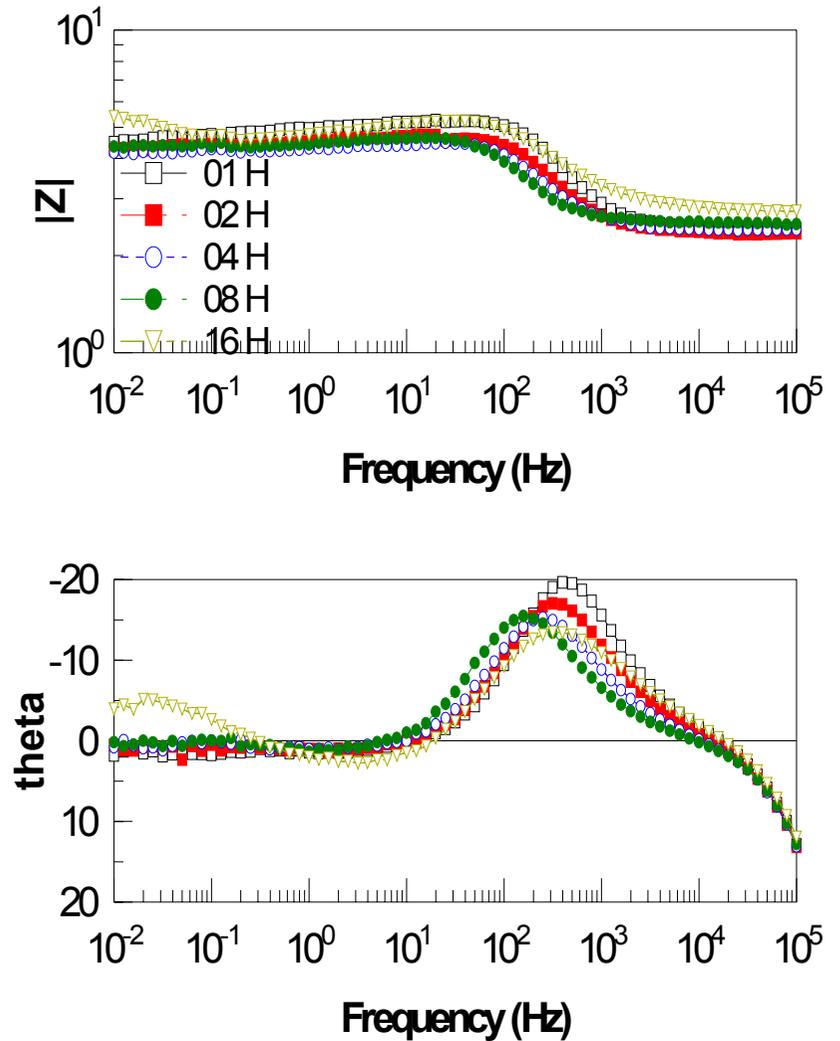
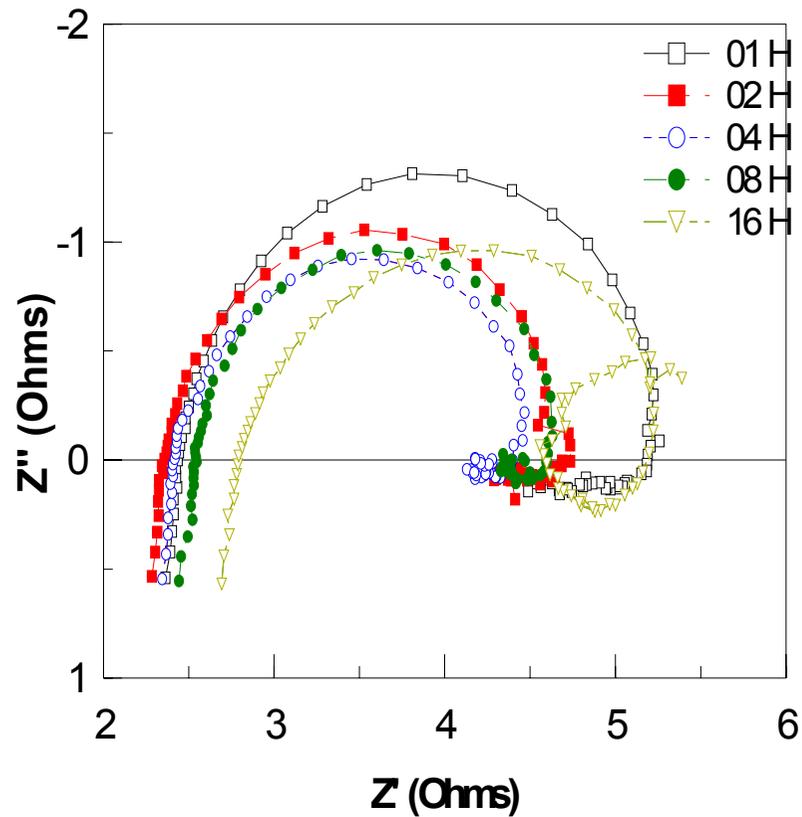


Figure 3.16 : Matériau B - Evolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion. Représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel imposé $E = E_{\text{corr}} + 10 \text{ mV}$.

Tableau 3.7 : Paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance du matériau A. Mesures effectuées à $E_{corr} + 10 \text{ mV}$

Temps (H)	Demi-cercle capacitif (HF)				Demi-cercle inductif (BF)	
	Rs (Ohms)	Rtc (Ohms)	Cdl (F/cm)	CPE	Rp (Ohms)	Cp (F/cm)
01	2.37	2.34	0.000448	0.93	-	-
02	2.45	2.11	0.000717	0.92	-	-
04	2.45	2.80	0.000249	0.96	-	-
08	2.55	2.16	0.000966	0.93		
16	2.68	1.18			0.59	0.07439

Tableau 3.8 : Paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance du matériau B. Mesures effectuées à $E_{corr} + 10 \text{ mV}$

Temps (H)	Demi-cercle capacitif (HF)				Demi-cercle inductif (BF)	
	Rs (Ohms)	Rtc (Ohms)	Cdl (F/cm)	CPE	Rp (Ohms)	Cp (F/cm)
01	2.11	2,384	0,00017619	0,94	-	-
02	2,122	2,211	0,00014754	0,95859	-	-
04	2,208	1,396	0,00016822	0,97461	0.50 5(bou-ind) 0.54 (bouc resit)	0,051853 3,006 CPE 0.85
08	2,394	1,32	0,00016178	0,96086	0,52561(indu) 0,59538 (resit)	0,016068 2,53,CPE 0.81
16	2,662	1,219	0,00015041	0,9524	0,50977 (ind) 0,82399 (resit)	0,019855- 2,121,cpe 0.71

3.1.2.7.4. Simulation de l'impédance électrochimique

Les essais de simulation réalisés sur les données de l'impédance électrochimique ont permis de sélectionner le circuit électrique équivalent. Le circuit électrique équivalent proposé pour le matériau A, après 8 heures d'immersion au potentiel de corrosion, est présenté dans la figure n° 3.17. Les diagrammes de Nyquist expérimental et simulé correspondant sont représentés dans la figure 3.18. Concernant le matériau B, le circuit électrique équivalent est présenté dans la figure 3.19. La courbe simulée et expérimentale correspondante sont présentées sur la figure 3.20.

Les diagrammes d'impédance, sous forme de Nyquist des matériaux en zinc A et B sont situés dans le quadrant I ($-Z''$ et Z' positifs) et dans le quadrant IV ($-Z''$ négatif et Z' positif). Le cadran IV ne concerne que la partie de points trop dispersés, mesurés aux faibles fréquences (figures 3.11 et 3.12).

Au potentiel de corrosion, les diagrammes d'impédance des matériaux A et B caractérisent l'état de faible activité ou de la faible dissolution. En effet, en se basant sur les courbes de polarisation on constate que cet état correspond au potentiel de corrosion. Cet état est proche du domaine de faible dissolution^[125-125a]. Aux hautes fréquences, les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist des deux matériaux A et B présentent des demi-cercles capacitifs dont les centres sont situés en dessous de l'axe des réels. MacDonald^[110] a montré par expérience que le demi-cercle est fréquemment déplacé sous de l'axe de la partie réelle de l'impédance. Ce phénomène est lié à une distribution d'éléments dans le système de mesure /électrodes pouvant être causées par la rugosité de la surface. Le temps de relaxation n'est donc plus une valeur unique mais distribué en continu autour d'une valeur moyenne ($\tau_m = \omega^{-1}$). La capacité des produits de dissolution, dans ce cas, n'est plus une capacité parfaite. Les demi-cercles sont aplatis et la capacité devient dépendante de la fréquence. L'impédance de l'électrode dépend alors d'un coefficient (α) traduisant l'aplatissement des demi-cercles d'impédance.

Le coefficient d'aplatissement α est compris entre 0 et 1. Le demi cercle s'aplatit d'avantage avec la diminution de α [83,110,126]. Un schéma montrant le coefficient d'aplatissement du demi-cercle d'impédance est présenté sur la figure 3.16a

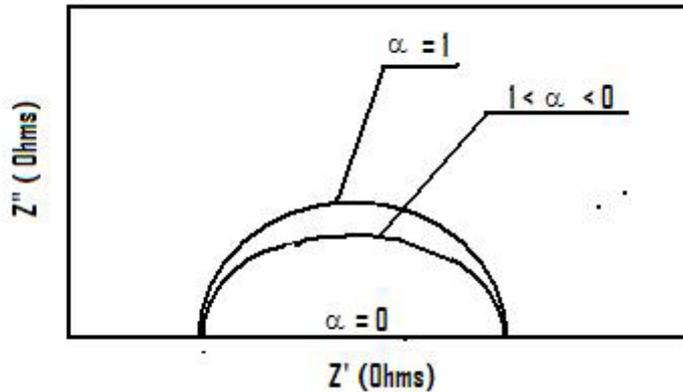


Figure 3.16a : Schéma montrant le coefficient (α) d'aplatissement du demi-cercle d'impédance^[81]

Les boucles capacitives des matériaux A et B, aux hautes fréquences sont assimilables à des demi-cercles dont le centre est situé sous de l'axe des réels et elles s'élargissent avec le temps d'immersion.

Les demi-cercles inductifs, obtenus aux basses fréquences sont également présentes. Ces dernières sont caractérisées par une dispersion assez importante en particulier pour le matériau du zinc A. Ces dispersions sont présentes dans tous les diagrammes d'impédances mesurés après les temps d'immersion de 1, 2, 4, 8 et 16 heures des matériaux A et B dans le milieu corrosif.

Les demi-cercles résistifs traduisent la nature du mécanisme réactionnel existant au potentiel de corrosion. Celui-ci s'effectue essentiellement avec un 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 ce processus électrochimique est composé de la résistance de la solution R_s placée en série avec les éléments de ce circuit. Le premier élément est la capacité de la double couche électrique C_{dl} . Le second élément, en parallèle à la C_{dl} est la résistance aux transferts de charge R_{tc} . Le troisième élément est lié à l'aplatissement des demi-cercles, qui est la CPE (constante d'élément de phase)^[110]. L'ajout de celle-ci permet de traiter l'aplatissement des demi-cercles. La résistance de polarisation R_p est placée en parallèle à la CPE. (Figure 3.17). L'application du modèle du circuit électrique équivalent^[91] de la figure 3.17 a permis la réalisation de la simulation d'un diagramme d'impédance avec celui obtenu expérimentalement (figure 3.18).

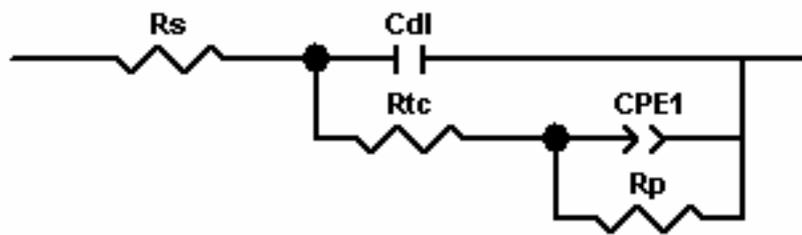


Figure 3.17 : Circuit électrique équivalent de la cellule électrochimique, dans le cas du Matériau A. Mesures effectuées au potentiel de corrosion^[91]

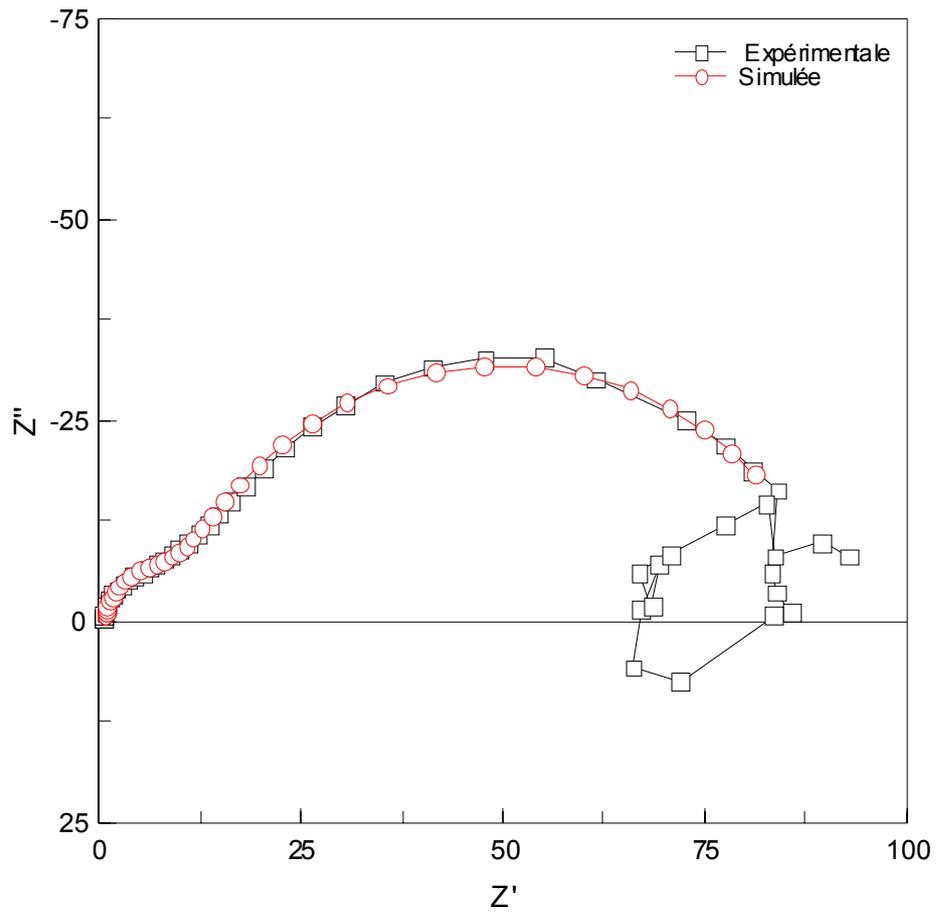


Figure 3.18: Matériau A - Diagrammes d'impédance expérimental et simulé après 8 heures d'immersion.

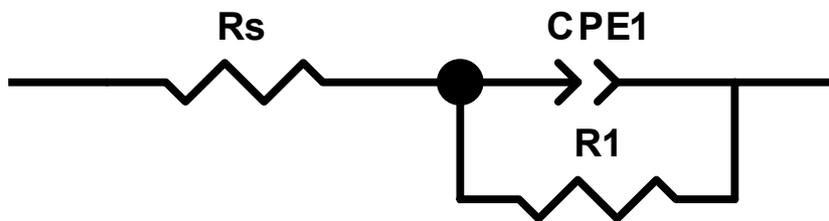


Figure 3.19 : Circuit électrique équivalent du matériau B

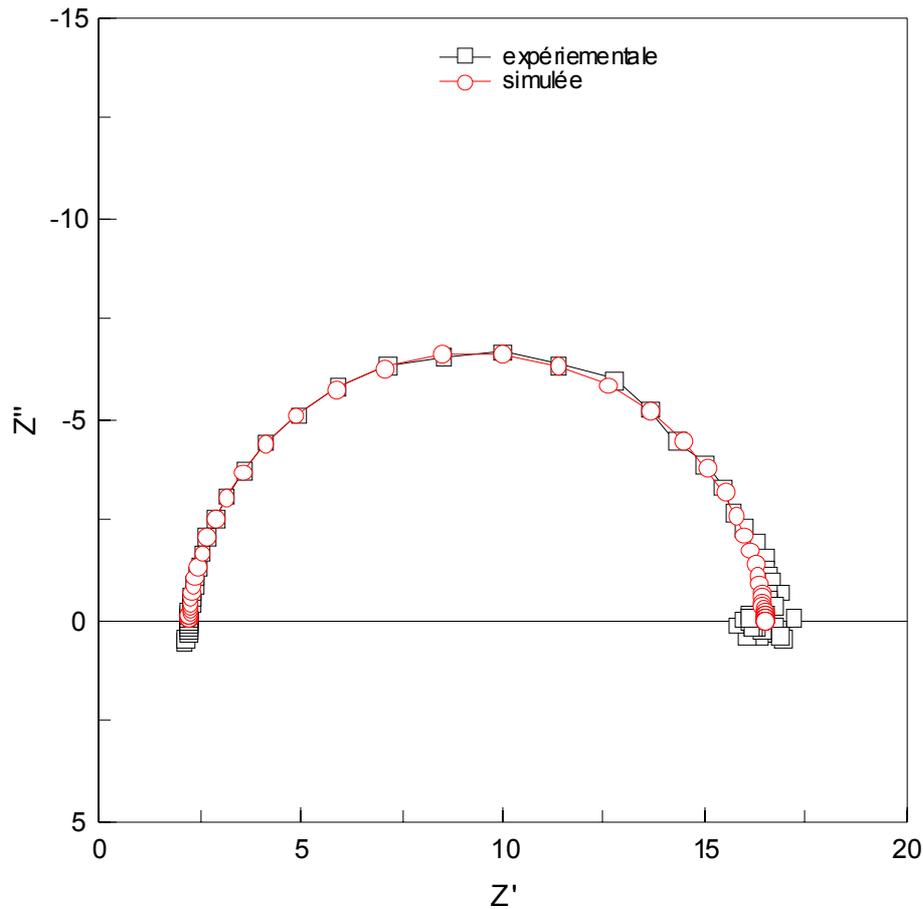


Figure 3.20: - Matériau B - Diagrammes d'impédance expérimental et simulé après 8 heures d'immersion

3.1.2.7.5 : Protocole de simulation des diagrammes d'impédance

Les spectres d'impédance sont souvent modélisés à l'aide de circuit électrique qui produit un spectre semblable au spectre expérimental. Les composants électriques (résistances, condensateurs, inducteurs, etc.) ainsi que d'autres composants qui n'ont aucun analogue électrique comme la constante de l'élément de phase et l'impédance de Warburg sont alors assortis aux caractéristiques physiques de la cellule de mesure. La littérature et les fabricants proposent des modèles de circuits équivalents répondant à une variété de spectres d'impédance.

La connaissance du système physique est un atout pour pouvoir imaginer la forme du circuit électrique équivalent qui correspond à l'interface électrode/solution.

A l'aide du logiciel Zview, il est possible de réaliser la simulation des données, l'ajustage des diagrammes d'impédance.

Pour simuler on introduit les valeurs calculées de chaque composant du circuit électrique équivalent (R, C, etc.) dans le modèle et à l'aide du logiciel Zview et après plusieurs itérations on obtient le spectre d'impédance correspondant au modèle proposé. Dans le cas où le modèle de circuit proposé est correcte, nous obtenons la superposition du diagramme expérimental sur le diagramme simulé. Les résultats sont considérés acceptables si le pourcentage d'erreurs est inférieur à 1% pour tous les éléments du circuit électrique proposé.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire le % d'erreur est élevé (supérieur à 1%), on peut constater déjà que les deux courbes (expérimentale et simulée) ne se superposent pas. Dans ce cas, on doit vérifier le modèle de circuit proposé en apportant les corrections nécessaires. On recalcule de nouveau jusqu'à aboutir aux résultats conformes.

3.2 : Matériaux de zinc traités par fusion

3.2.1 : Introduction

Dans la première partie nous avons montré que le matériau A (zinc A), provenant de l'usine Metanof de Ghazaouet possède les qualités requises pour son utilisation comme anode sacrificielle. Dans la présente partie de ce chapitre nous allons voir si cette deuxième fusion matériau du zinc, suivie de différentes cinétiques de refroidissement^[127] peut apporter quelques modification sur les propriétés électrochimiques et métallographiques du matériau de zinc A. Donc nous avons réalisé une étude comparative entre le matériau A et les matériaux C, D et E traités par fusion. Ces derniers ont été soumis à une fusion à 500°C pendant 60 minutes. Après la fusion, les matériaux C, D et E ont été refroidi selon plusieurs cinétiques.

Le traitement de fusion permet de modifier l'état structural et de provoquer une modification dans les paramètres électrochimiques. Le but rechercher est de voir les éventuelles améliorations dans les propriétés du zinc pour être utilisé comme anode sacrificielle^[128,129].

Les traitements thermiques permettent d'obtenir de meilleures propriétés pour les matériaux métalliques, par une bonne adaptation de leur structure, contribuent à l'amélioration du comportement en service des pièces métalliques et à leur facilité de fabrication.^[130-131]

Afin d'améliorer les propriétés des matériaux métalliques on doit jouer sur les paramètres structuraux suivants : la structure cristalline, l'hétérogénéité chimique, les inclusions non métalliques, la morphologie des différentes phases, la taille des grains en particulier, le taux d'écrouissage, la texture, les contraintes résiduelles (internes ou superficielles), les défauts internes et superficiels.^[132]

Dans ce travail on s'est intéressé à l'étude de l'influence d'une deuxième fusion sur la résistance à la corrosion qui est affectée par les hétérogénéités structurales de

toutes natures (composition, défauts de structure, contraintes résiduelles, etc). C'est ainsi que l'on rencontre le cas très fréquent, dans de nombreux alliages, de la corrosion inter-granulaire provenant d'une précipitation préférentielle aux joints de grains et d'un appauvrissement en certains éléments de la région voisine, par rapport aux grains eux-mêmes. Cette corrosion, très insidieuse, peut être évitée par des traitements thermiques appropriés.

3.2.2 : Analyse chimique

La composition chimique des matériaux A, C, D et E est donnée dans le tableau 3.9. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont principalement constitués de deux éléments importants à savoir le zinc et l'aluminium. La concentration en zinc dans les quatre matériaux est située entre 98.8 et 99.6%. On constate que la concentration en zinc a augmenté dans les échantillons traités par fusion à 600°C. La concentration en aluminium varie entre 0.98 et 1.06%. La concentration la plus élevée en aluminium est contenue dans le matériau A. L'évolution de la concentration en zinc et en aluminium est présentée dans la figure 3.21. Le fer et le plomb, dans les matériaux A, C, D et E sont à l'état de traces. Leur concentration est inférieure à 10 ppm.

Les informations obtenues de la littérature^[131] montre que dans le commerce, les anodes en zinc sont fabriquées en deux alliages. L'alliage de pureté élevée en zinc permet de donner un grand ampérage. Ce type d'anode est recommandé pour les sols et les eaux douces. L'alliage en zinc de haut ampérage est utilisé dans les eaux de mer. L'alliage de grande pureté contient 99,99% en zinc, alors que l'autre alliage contient entre 0,1 et 0,5% en aluminium et entre 0,03 et 0,1% en cadmium. En circuit ouvert, le potentiel pris par ces deux alliages est approximativement de -1,1 V/ECS. ^[133-135]. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus sur les matériaux étudiés.

Tableau 3.9: Analyse chimique du zinc brut (Matériau A) et du zinc fusionné (matériaux C, D et E).

Eléments(%)	Al	S	Ti	Fe	Zn	Pb
Matériau A Brut	1.06 ±0.05	0.008 ±0.002	0.0066 ±0.0006	<10 ppm	98.8 ±2.3	<10 ppm
Matériau C 10l/min N ₂	0.98 ±0.05	<10ppm	0.0055 ±0.006	< 10 ppm	99.2 ± 2.3	<10 ppm
Matériau D 2l/min N ₂	01.02 ±0.05	< 10 ppm	0.0050 ±0.006	<10 ppm	99.6 ± 2.3	<10 ppm
Matériau E Ref lent	0.99 ± 2.3	< 10 ppm	± 0.0060 ±0.006	< 10 ppm	99.1 ±2.3	<10 ppm

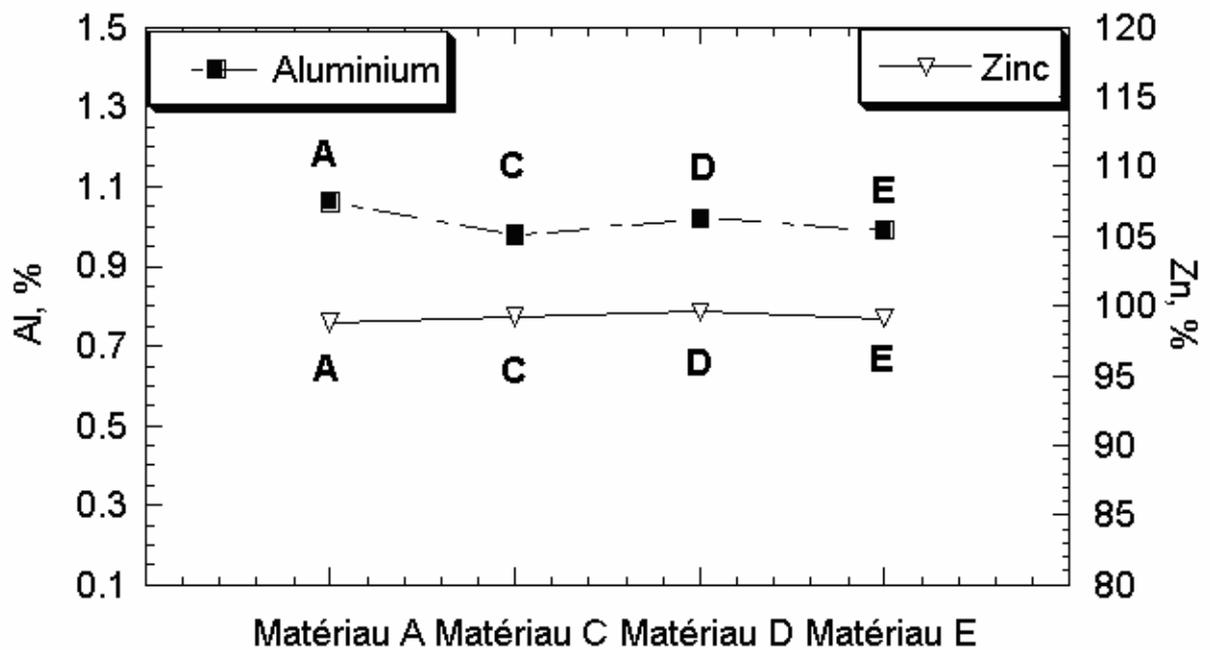


Figure 3.21 : Evolution de la concentration en zinc et en aluminium dans les matériaux traités par fusion à 600 °C pendant 60 min.

3.2.3 : Analyse métallographique

L'examen métallographique des matériaux A, C et D et E a révélé une variation dans l'état structural, La micrographie du matériau A est celle du matériau de zinc prélevé d'un lingot fabriqué par METANOF de Ghazaouet. Celle-ci a été présentée dans la section 3.1 (figure 3.22). Après attaque chimique des échantillons des matériaux A, C, D et E avec le réactif 1 (20 g Cr_2O_3 ; 1.5 g Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O) pendant 15 secondes et avec le réactif 2 (2 g Cr_2O_3 ; 100 ml H_2O) pendant 3 secondes, les échantillons sont ensuite rincés à l'alcool et séchés.

L'examen de la structure métallographique a été réalisé avec le microscope optique LEITZ – METALLUX 3. On remarque que la micrographie du matériau A est caractérisée par la présence de gros grains, de forme allongée et ayant différents contrastes dus aux plans cristallographiques qui vont du sombre au clair sous l'action de la lumière incidente. Cette structure comporte également des lamelles sous forme d'aiguilles qui partent souvent des joints de grains dans des directions aléatoires.

La métallographie du matériau C, obtenu après fusion et refroidissement avec un courant d'azote de 10 l/min (figure 3.23) confirme la formation de grains relativement fins, comparé à la structure du matériau A. Les aiguilles existantes sur la métallographie du matériau C sont causées essentiellement par la recristallisation rapide qui conduit à une orientation préférentielle des grains.

La structure des matériaux D et E est caractérisée par la formation de grains ayant des dimensions irrégulières. La métallographie des matériaux D et E (figures 3.24 et 3.25) fait ressortir un point commun qui est la présence d'aiguilles plus fines que celles du matériau C causées également par la recristallisation trop rapide qui conduit à une orientation préférentielle des grains.

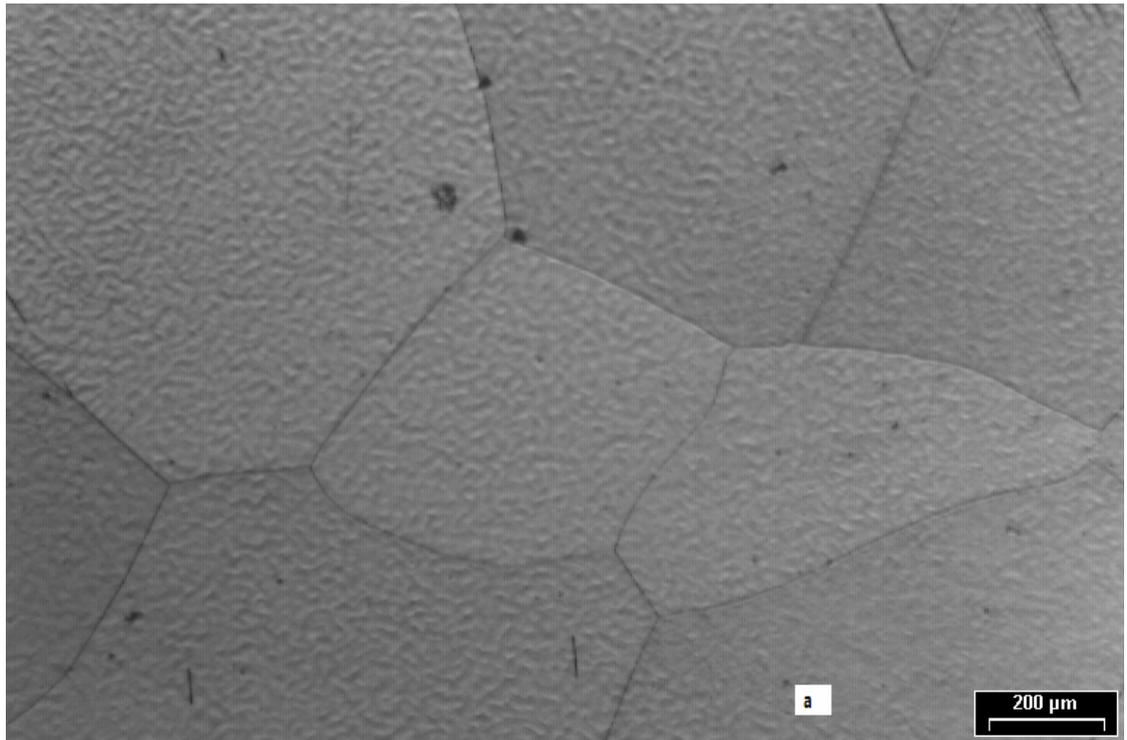


Figure 3.22 : Structure métallographique du matériau A, Gr 50X, Réactif d'attaque formé de 20 g de Cr_2O_3 , 1.5 g de Na_2SO_4 dans 100 ml H_2O .

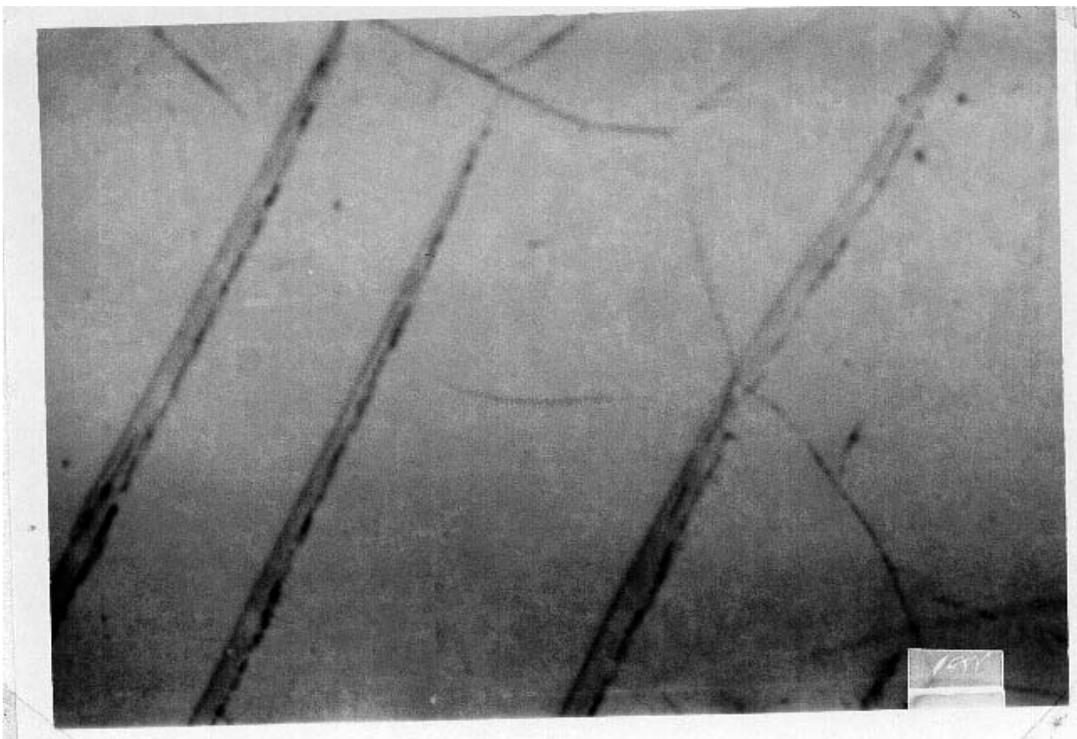


Figure 3.23 : structure métallographique du matériau C, refroidit avec $\text{N}_2 - 10 \text{ l/min}$, Gr 50X,- Réactif d'attaque formé de 20 g de Cr_2O_3 , 1.5 g de Na_2SO_4 dans 100 ml H_2O .

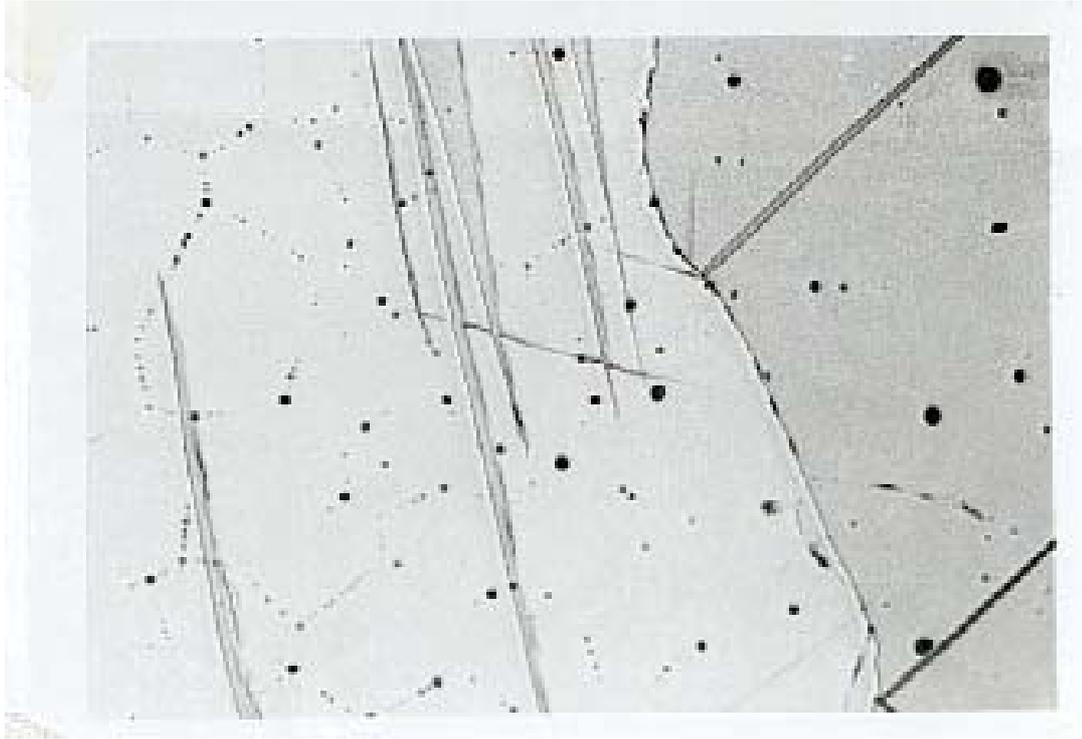


Figure 3.24: Structure métallographique du matériau D, refroidit avec $N_2 - 2l/min$, Gr 50X,- Réactif d'attaque formé de 20 g de Cr_2O_3 , 1.5 g de Na_2SO_4 dans 100 ml H_2O .

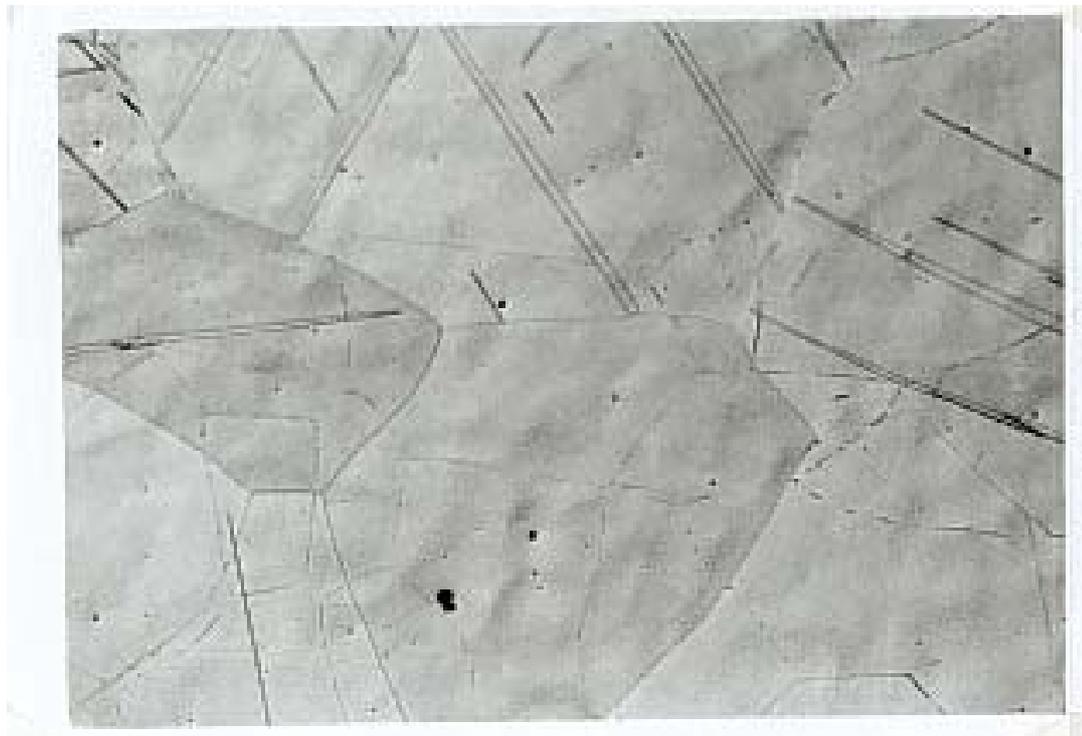


Figure 3.25: Structure métallographique du matériau E, refroidit lentement, Gr 50X,- Réactif d'attaque formé de 20 g de Cr_2O_3 , 1.5 g de Na_2SO_4 dans 100 ml H_2O .

3.2.4 : Analyse cristallographique

La diffraction des rayons X a mis en évidence l'existence des différents états structuraux. Le diffractogramme de la figure 3.26 révèle une différence appréciable sur la position et l'intensité des raies. Les pics de diffraction (002) et (100) du matériau C sont intenses et se déplacent vers la gauche par rapport à ceux du matériau A dont le pic le plus intense est le (101). Le déplacement des pics vers la gauche s'explique par une augmentation des distances inter réticulaires et des paramètres correspondant à la maille cubique centrée.

Cette variation est provoquée par une augmentation des paramètres dus à une dissolution des éléments (Al, Ti, Fe,...) piégés dans les grains lors du refroidissement par l'azote à 10 litres/minutes. Les diffractogrammes des matériaux D et E ne présentent pas une particularité majeure du point de vue des positions des plans des premières raies (002), (100) et (101). Par contre, vu l'intensité de la raie (110) du matériau D et l'intensité des plans (002) et (101) pour le matériau E, on peut admettre que les 3 cinétiques de refroidissement ont provoqué des orientations préférentielles différentes dans les grains. Ceci confirme l'orientation des grains ayant la forme d'aiguilles grossières sur les métallographies des figures 3.21, 3.22, 3.23 et 3.24 .

Le tableau 3.10 met en relief les neuf premières raies de la fiche ASTM N°4-0831, qui sont comparées à ceux des matériaux A, C, D et E. Dans ce tableau, on met en évidence les plans de diffraction les plus intenses correspondants aux valeurs des $d_{(hkl)}$. On tient à mettre en valeur les pics les plus intenses du matériau C qui sont (002) pour un $d_{(hkl)} = 2,475 \text{ \AA}$, et (100) pour un $d_{(hkl)} = 2,317 \text{ \AA}$; alors que les $d_{(hkl)}$ du matériau C pour les mêmes plans sont respectivement de 2.471 \AA et 2.309 \AA . On constate que pour le matériau E, les valeurs de $d_{(hkl)}$ sont différentes par rapport à ceux des $d_{(hkl)}$ de références et par rapport à ceux du matériau A.

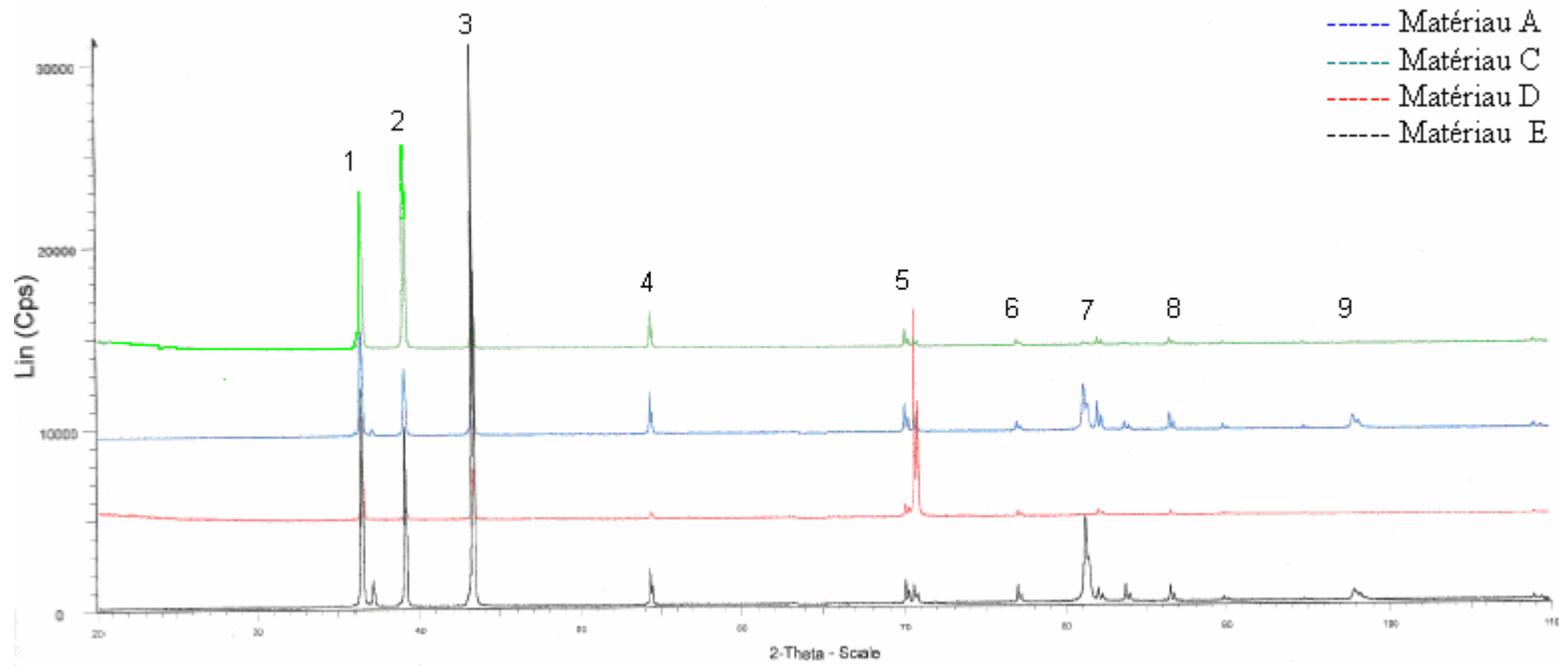


Figure 3.26 : Diagrammes RX des matériaux A, C, D et E

Tableau 3.10: Distances inter-réticulaires $d_{(hkl)}$ de la fiche ASTM N°4-0831 pour les alliages en zinc et les $d_{(hkl)}$ relatives aux matériaux A, C, D et E.

Numéros des raies	Référence ASTM	fiche N°4-0831	Matériau	Matériau	Matériau	Matériau
	plans hkl	$d_{(hkl)}$ ***	A	C	D	E
1	(002)	2.473	2.471	2.475*	2.471	2.475*
2	(100)	2.308	2.309	2.317*	2.309	2.309
3	(101)	2.091	2.094*	2.084	2.094	2.094*
4	(102)	1.687	1.690	1.690	1.169	1.688
5	(103)	1.342	1.344	1.344	**	1.344
6	(110)	1.332	1.334	1.330	1.333*	1.332
7	(004)	1.237	1.238	1.237	1.238	1.237
8	(112)	1.173	1.174	1.174	1.172	1.174
9	(200)	1.154	1.156	1.154	**	1.154

* les plans les plus intenses

** le pic n'apparaît pas

*** l'unité de $d_{(hkl)}$ en angström

3.2.5. Mesure de micro-dureté

Les mesures de micro-dureté ont été réalisées sur des coupes longitudinales effectuées sur les matériaux A, C, D et E. Les valeurs de micro dureté des matériaux C, D et E, traités par fusion, sont légèrement plus élevées que celles mesurées sur le matériau A. L'évolution de la micro dureté des matériaux A, C, D et E est présentée dans la figure 3.27. Le durcissement, des matériaux B, C et D, est provoqué par la mise en solution solide des impuretés dans les grains. La micro-dureté du matériau A est pratiquement la même le long de la coupe. Elle montre bien qu'on est en présence d'une structure cristalline homogène. Les fluctuations enregistrées dans les micro-duretés des matériaux B, C et D montrent la présence des hétérogénéités dans les

structures cristallines. Ces résultats sont en accord avec les observations obtenues des micrographies précédentes.

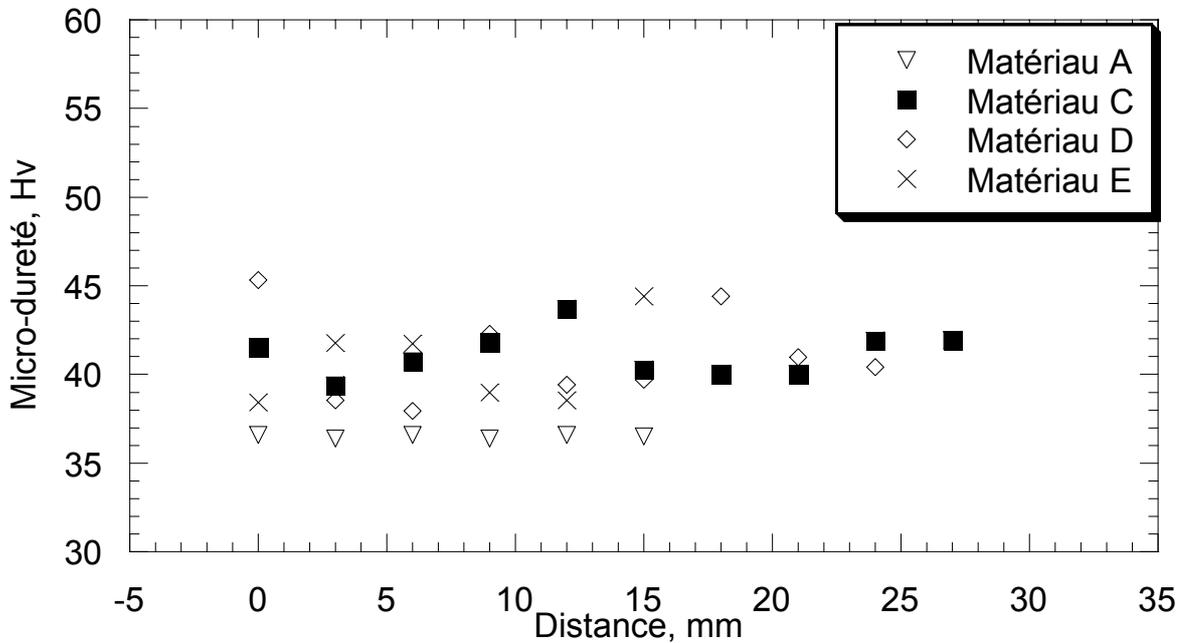


Figure 3.27: Micro-dureté HV des matériaux A, C, D et E

3.2.6 : Mesures électrochimiques

3.2.6.1 : Potentiel de Corrosion

L'évolution du potentiel de corrosion des quatre matériaux A, C, D et E en fonction du temps d'immersion est présentée dans la figure 3.28. Nous remarquons qu'avec le temps d'immersion, les potentiels des quatre matériaux augmentent. Cette évolution traduit la formation de produits de corrosion à la surface des matériaux.

Les potentiels mesurés après deux (2) heures d'immersion, sont de -1.041, -1.049, -1.049 et -1.053 V/ECS respectivement pour les matériaux A, C, D et E. Les potentiels de corrosion de ces différents matériaux sont voisins^[102].

Cette observation laisse supposer que le traitement de la seconde fusion n'a pas une grande influence sur le potentiel de corrosion des anodes de zinc. Cette constatation est en accord avec la composition chimique des matériaux A, C, D, et E.

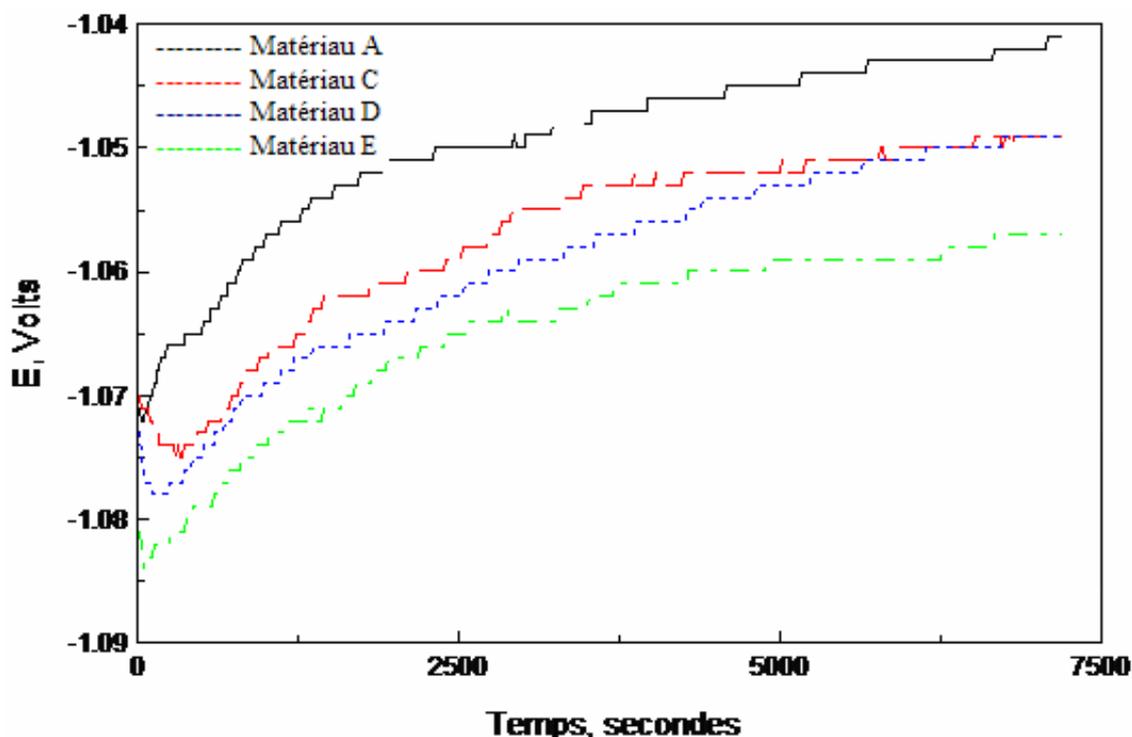


Figure 3.28: Evolution du potentiel de corrosion des matériaux A, C, D et E en fonction du temps d'immersion.

3.2.6.2 – Voltampérométrie à balayage linéaire

Les courbes de polarisation obtenues avec ces électrodes sont présentées dans la figure 3.29. Elles présentent deux caractéristiques. La première étant la polarisation faible dans la plage de potentiel situé aux environs de -1000 mV/ECS et pour des densités de courant inférieures à 0.4 mA.cm⁻². La deuxième caractéristique est que dans le domaine de potentiel situé au-delà de -50 mV/ECS, la densité de courant de dissolution est indépendante du potentiel imposé. La valeur limite est voisine de 0.5 mA.cm⁻². La surface de l'électrode se recouvre d'une couche de produits d'oxydation. Il n'existe pas de différence notable entre les différents échantillons A, C, D et E^[102,104,105].

3.2.6.3. Mesures de polarisation potentiostatique

Afin de comparer l'activité de la dissolution anodique des différents matériaux, des essais de polarisation potentiostatique ont été réalisés. Le potentiel imposé aux matériaux A, C, D et E est choisi dans une plage légèrement anodique par rapport au potentiel de corrosion, soit $E_{app.} = E_{corr} + 10 \text{ mV}$. L'évolution de la densité de courant de dissolution anodique en fonction du temps d'immersion des quatre matériaux (A, C, D, et E) est donnée par la figure 3.30, où l'on remarque qu'après 1000 secondes d'immersion, les densités de courant mesurées sont de 69, 213, 579 et 330 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement pour les matériaux A, C, D et E. On constate que sous l'effet d'une polarisation anodique, le matériau A est moins actif que les matériaux C, D et E qui ont subi le traitement de la fusion^[102,103].

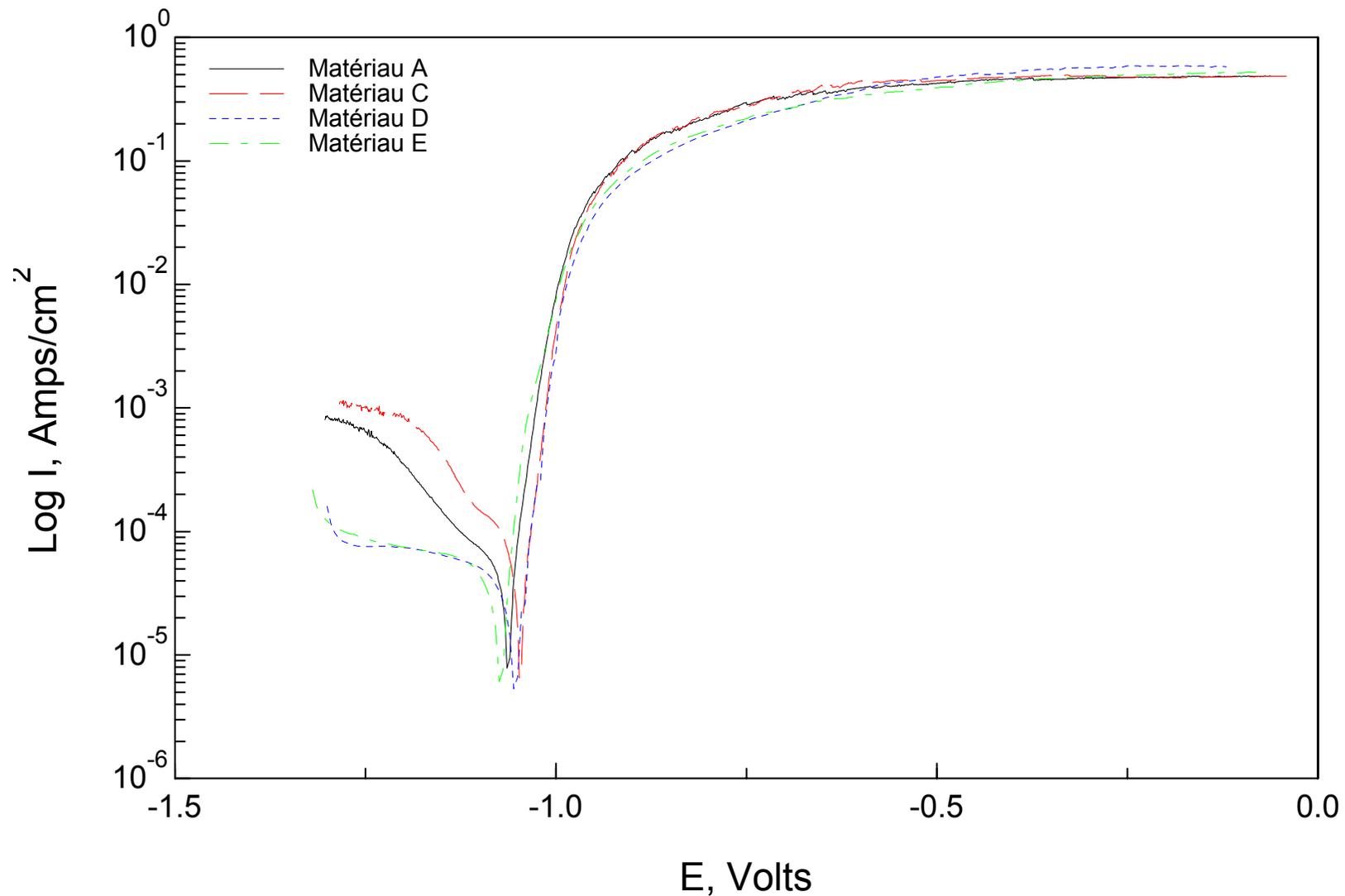


Figure 3.29 : Voltampérogrammes en représentation semi-logarithmique des matériaux A, C, D et E obtenues dans l'eau de purge.

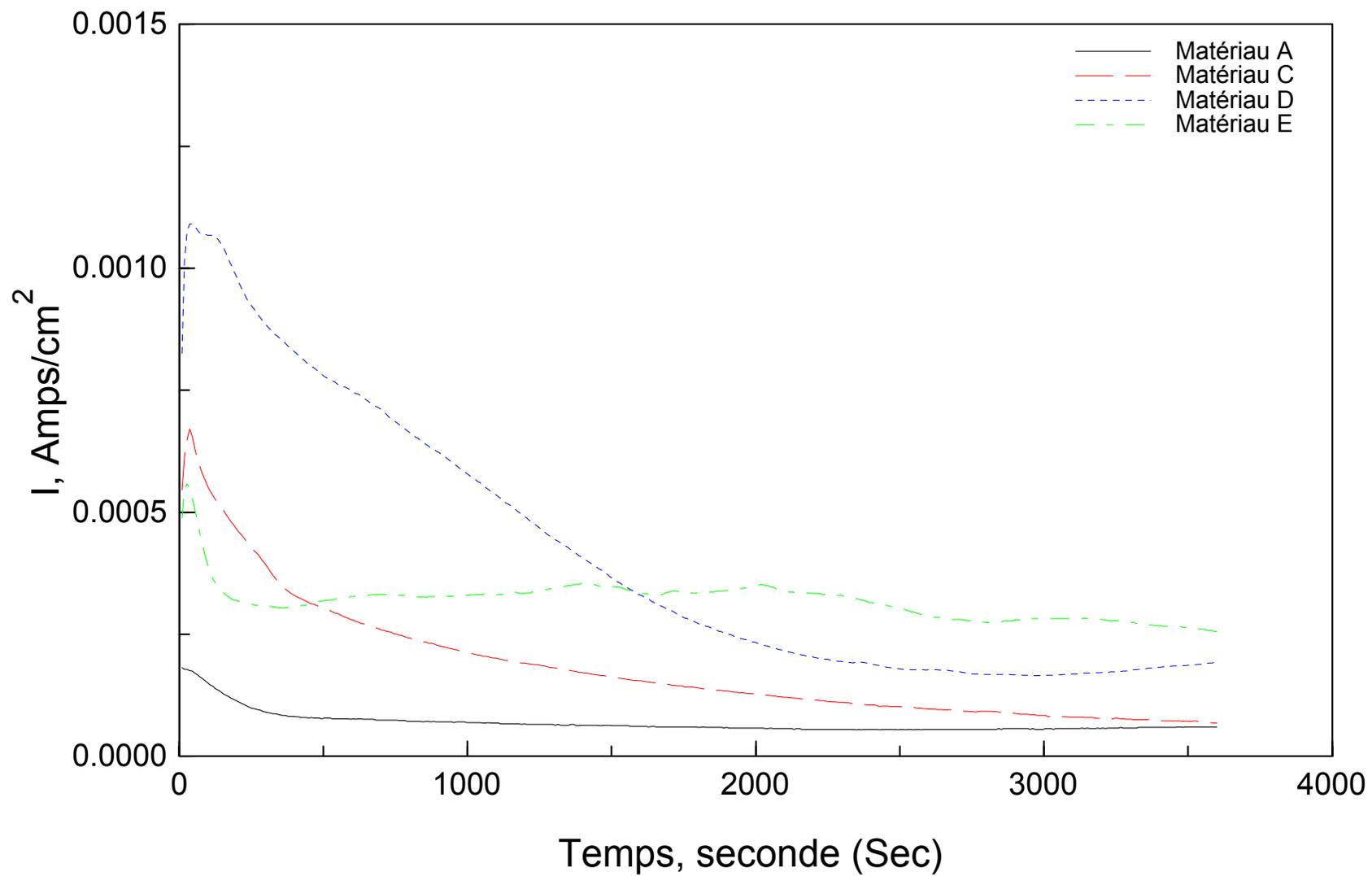


Figure 3.30: Densité de courant des matériaux A, C, D et E en fonction du temps d'immersion à $E_{\text{imp.}} = E_{\text{corr}} + 10 \text{ mV}$

3.4 - Mesures d'impédance

Les mesures d'impédance sont effectuées au potentiel de corrosion, sur les quatre matériaux. Ces mesures sont réalisées après différents temps d'immersion dans l'électrolyte soient, 1, 2, 4, 8 et 16 heures. Les diagrammes d'impédance sont donnés en représentation de Nyquist et de Bode.

Avec le matériau A (figure 3.11), les diagrammes d'impédance évoluent en fonction du temps d'immersion. Après une heure d'immersion, on distingue d'abord un arc de cercle décentré par rapport à l'axe des réels. Après un temps d'immersion de deux heures, le demi cercle a tendance à s'aplatir et son décentrage est très accentué.

La résistance mesurée aux basses fréquences augmente de 180 à 200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette évolution peut être attribuée à la formation des produits de corrosion à la surface du matériau. Lorsque le temps d'immersion atteint respectivement 4 et 8 heures une discontinuité aux basses fréquences a été obtenue. L'arc de cercle aux basses fréquences apparaît plus nettement. Pour cette durée d'immersion, la résistance aux basses fréquences diminue de 200 à 50 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette évolution, peut être attribuée à l'augmentation de la surface active réelle de l'échantillon, provoquée par la corrosion.

Les diffractogrammes de la figure 3.26 et les résultats du tableau 3.9 mettent en évidence le rapprochement des distances inter réticulaires $d(hkl)$ du matériau A par rapport aux valeurs de $d(hkl)$ appartenant à la fiche ASTM. Ces résultats confirment l'hétérogénéité chimique de l'état structural. Les éléments autres que le zinc se trouveraient aux joints de grains. Après 16 heures d'immersion, l'arc de cercle, aux hautes fréquences, disparaît. Il ne reste uniquement que le demi-cercle aux basses fréquences dont la résistance augmente de 180 à 200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. La corrosion intergranulaire n'est visible qu'aux faibles durées d'immersion. La résistance de l'électrolyte, invariante, est estimée à 0.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Le diagramme d'impédance du matériau B (figure 3.12) évolue rapidement en fonction du temps d'immersion. Le premier arc de cercle, après une heure d'immersion présente une légère discontinuité à basse fréquence. Par contre pour des durées d'immersion supérieure à une 1 heure, on constate que l'ensemble des arcs de cercles est identique. Ceci devrait mettre en évidence une corrosion uniforme. La résistance basse fréquence de cet arc de cercle varie de 400 à 500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Ceci serait dû à une polarisation plus importante du zinc B par rapport au matériau A. Cet effet s'expliquerait par la composition homogène de l'état structural du matériau B. La dissolution dans les grains de tous les éléments autres que le zinc lors du traitement de fusion et du refroidissement a homogénéisé la composition chimique du grain. Les diffractogrammes de la figure 3.26 et les résultats du tableau 3.9 mettent en évidence l'augmentation des paramètres des mailles cristallines. Le matériau B résiste mieux à la corrosion par rapport au matériau A. Ceci n'est pas un inconvénient pour la longévité de l'anode sacrificielle.

Le diagramme d'impédance du matériau C présente une évolution identique à celle du matériau B, sauf pour la durée d'une heure. L'arc de cercle présente une discontinuité à basse fréquence. Au-delà de 1 heure d'immersion, l'ensemble des arcs de cercles est similaire. La résistance basse fréquence varie de 250 à 300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Le demi-cercle d'impédance pour la durée d'immersion d'une heure est décentré par rapport à l'axe des réels, ceci est attribué également à l'état structural du matériau C. Le refroidissement moins énergétique à l'azote contribue à la dissolution des éléments chimiques autres que le zinc. Cette dissolution est moins importante dans le cas du matériau B. Il semble exister une relation et/ou corrélation directe avec l'état structural et la résistance basses fréquences de l'ensemble des demi-cercles pour les durées d'immersion dans le milieu aqueux de 1, 2, 4, 8 et 16 heures.

Le refroidissement du matériau D dans le four (refroidissement lent) contribue à la formation d'une structure similaire à celle du matériau A. La résistance aux basses fréquences évolue de 75 à 200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Les arcs de cercles plus centrés n'apparaissent que pour les durées d'immersion de 8 heures et de 16 heures. Pour ce

qui est des durées de 2 et 4 heures, les arcs de cercles sont très décentrés. Il n'existe pas de dissolution dans les grains des éléments chimiques autres que le zinc qui précipite aux joints de grains lors du refroidissement. La position des raies les plus intenses du diffractogramme D (figure 3.26 et tableau 3.9) est presque identique à celle du matériau A, sauf que les plans les plus intenses qui diffractent ne sont pas nécessairement les mêmes.

Les observations au MEB de la surface des échantillons après 16 H d'immersion au potentiel de corrosion confirment la formation d'un dépôt à la surface du métal (figure 3.34)^[105].

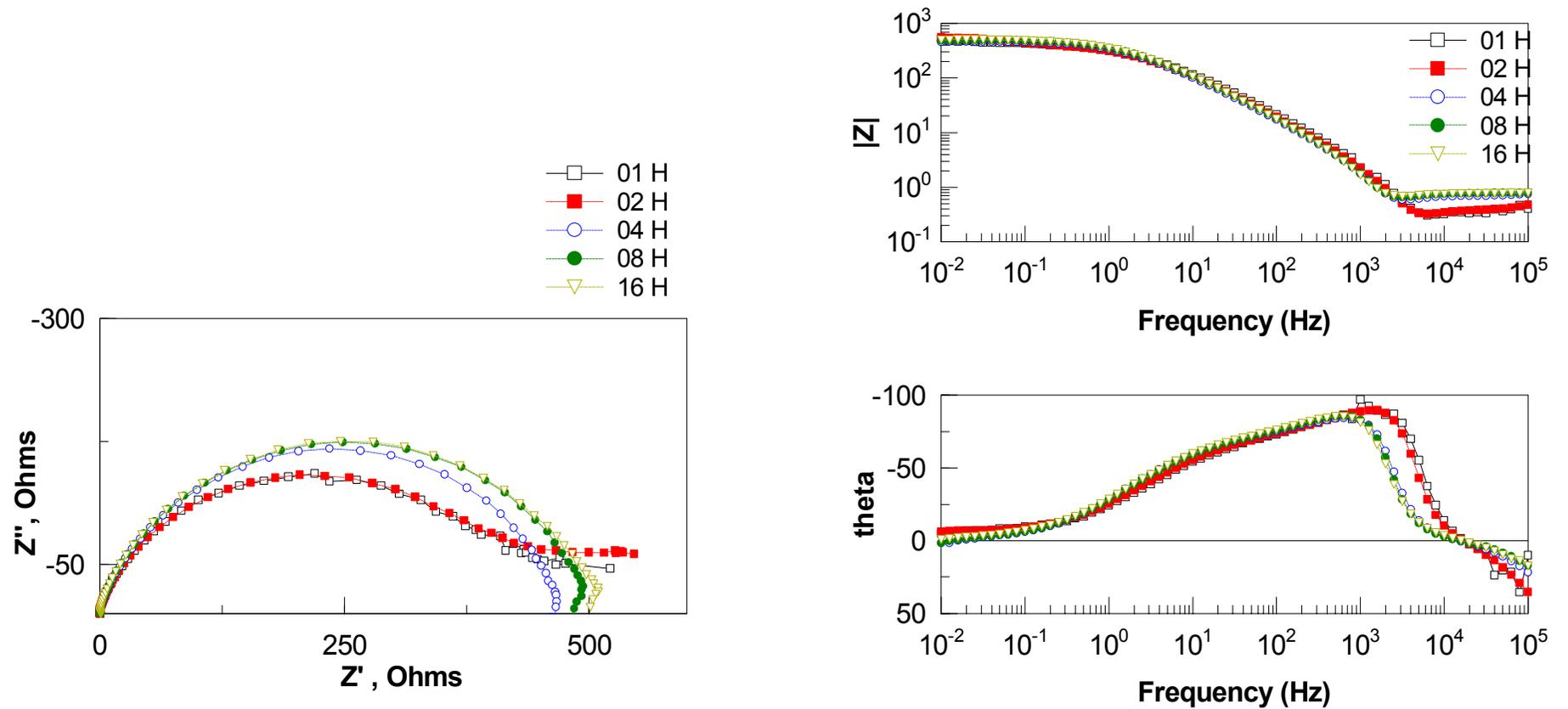


Figure 3.31 : Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau C, refroidit avec un Débit d'azote de 10 l/min.

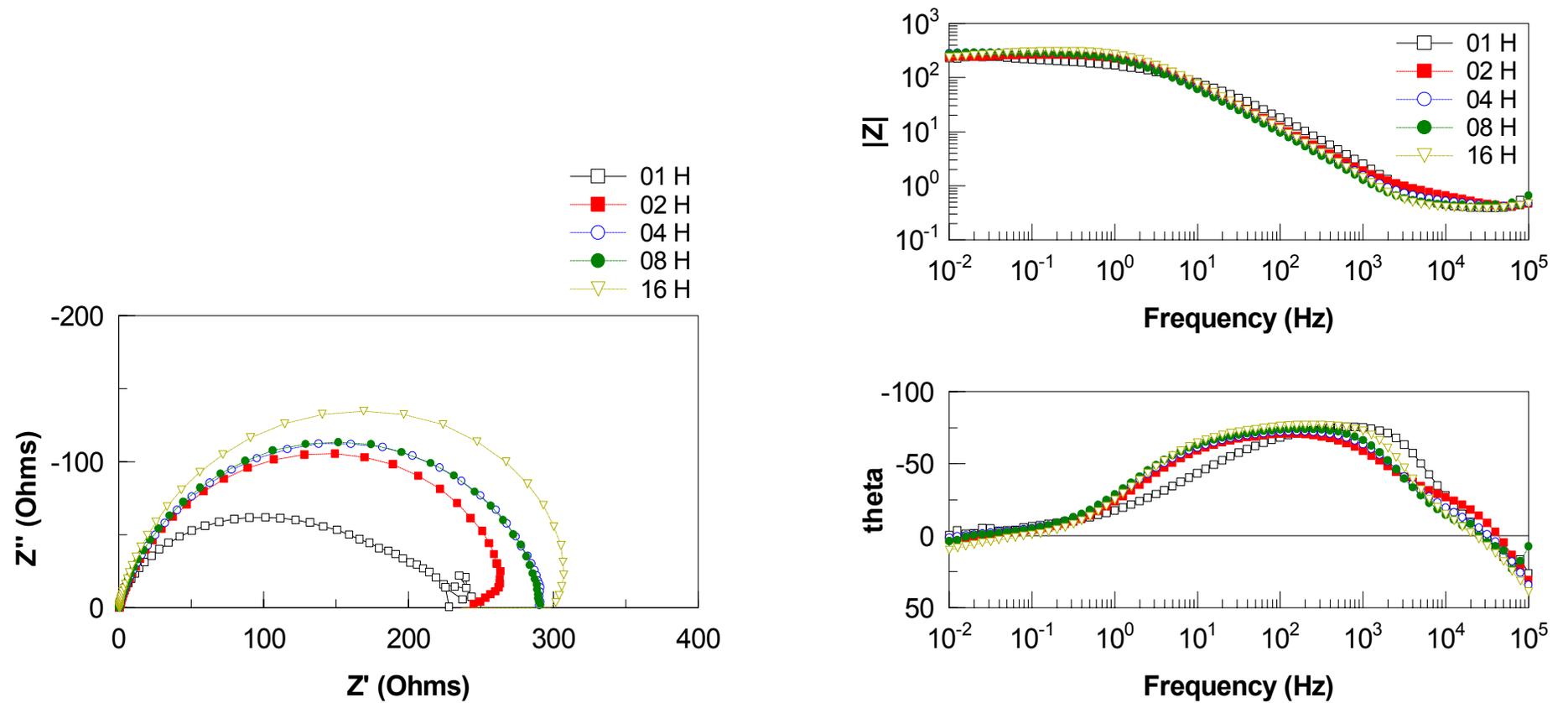


Figure 3.32 : Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau D, refroidit avec un Débit d'azote de 02 l/min.

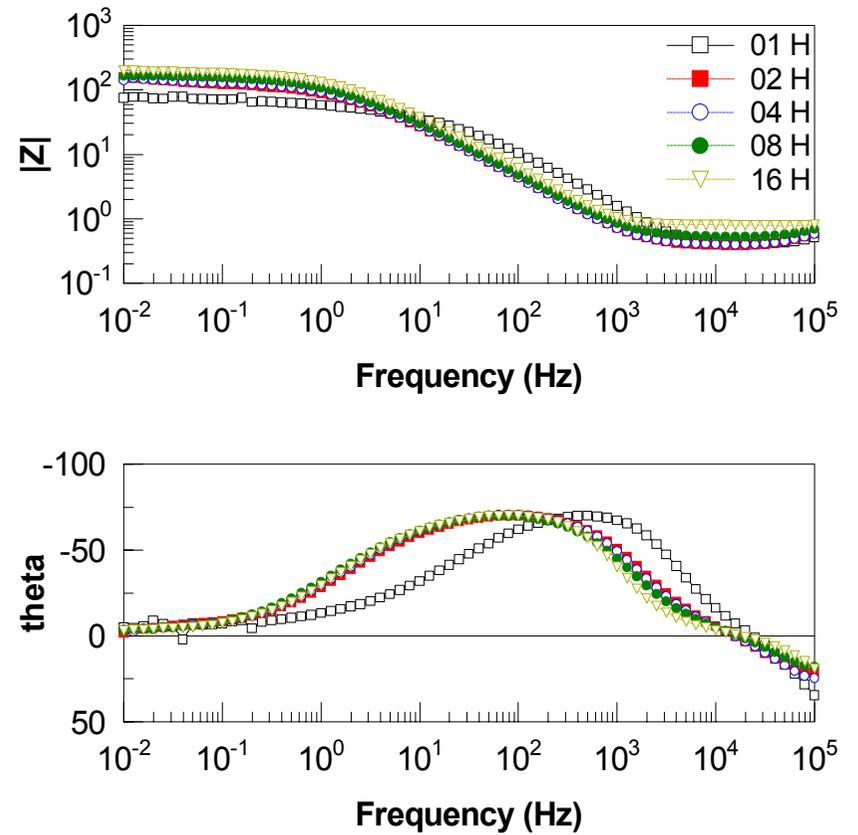
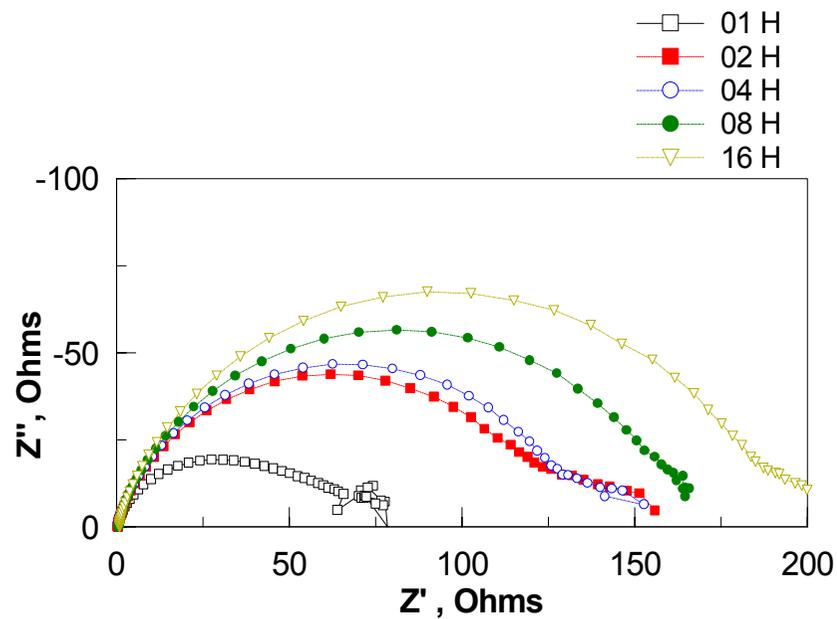


Figure 3.33 : Evolution des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode. Mesures effectuées au potentiel de corrosion et en fonction du temps d'immersion du matériau E, refroidis lentement sous le vide primaire.

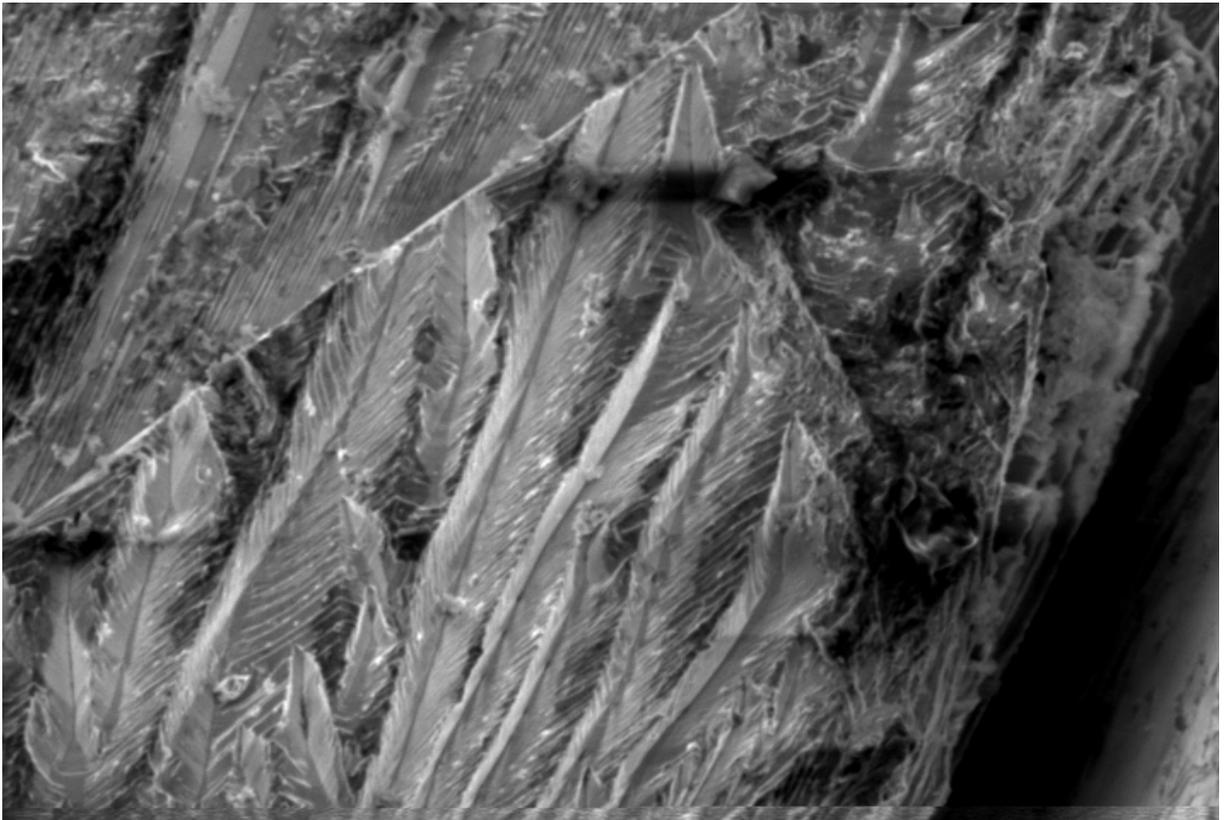


Figure 3.34 :Photo MEB, après 16 heures de polarisation, Matériau de zinc

3.3 ACTIVITE MICROGALVANIQUE

3.3.1 – Potentiel de corrosion

La figure n° 3.35 présente l'évolution du potentiel de corrosion des électrodes en acier et en zinc en fonction du temps. Le potentiel de corrosion du zinc est situé aux environs de -1070 mV/ECS. Le potentiel de corrosion de l'acier quant à lui est situé aux environs de -600 mV/ECS. Ces mesures sont réalisées dans l'électrolyte constitué d'une eau de purge dont la composition est donnée dans le tableau 3.2. Après le couplage de l'acier au carbone avec le zinc, le potentiel de corrosion mixte prendra une valeur qui serait cathodique par rapport au potentiel de corrosion de l'acier et anodique par rapport au potentiel de corrosion du zinc. Cette situation rend le zinc sacrificiel pour assurer la protection de l'acier contre la corrosion par effet galvanique^[136].

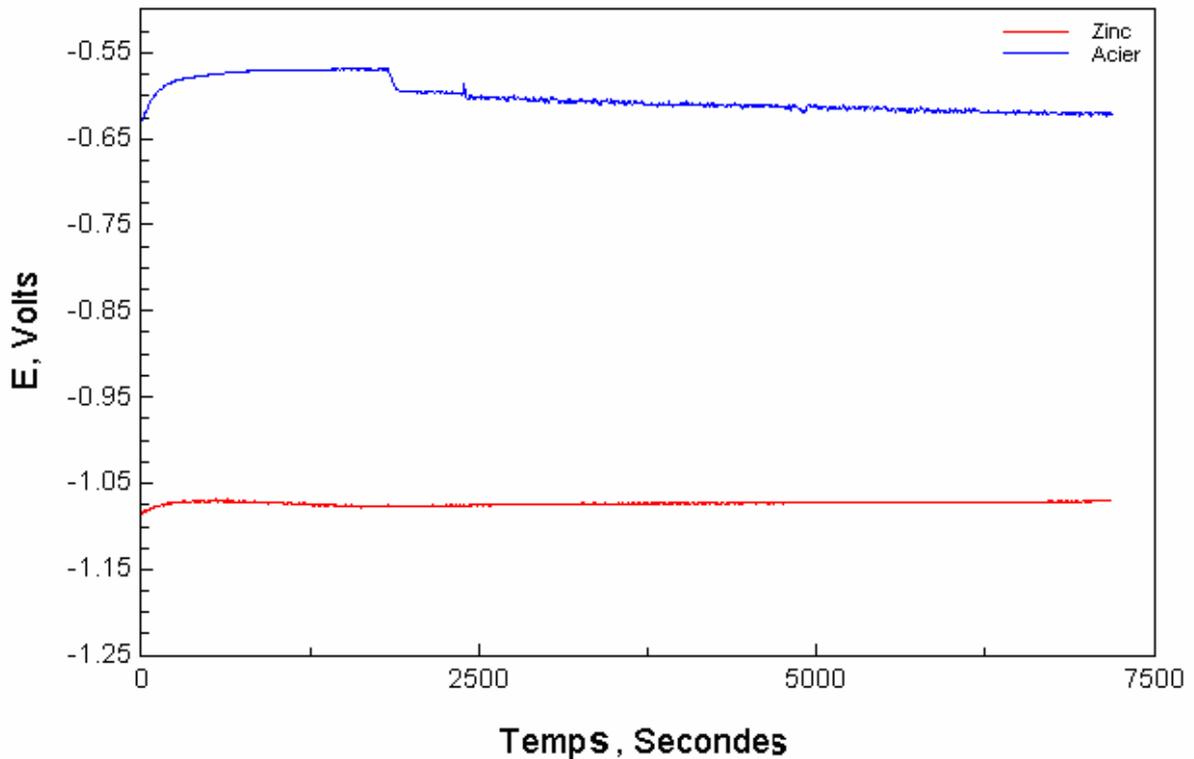


Figure 3.35 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier et du zinc dans l'eau de purge, en fonction du temps.

3.3.2 - Mesures de voltampérométrie

Les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues avec les électrodes en zinc et en acier sont présentées dans la figure 3.36. La vitesse de corrosion de l'acier au carbone, obtenue dans l'eau de purge, est de 2.8 mm/an et celle du zinc mesurée dans le même électrolyte est de 0.6 mm/an. Le potentiel dynamique de corrosion de l'acier est de -567 mV/ECS et celui du zinc, plus électro-négatif, est de -1062 mV/ECS.

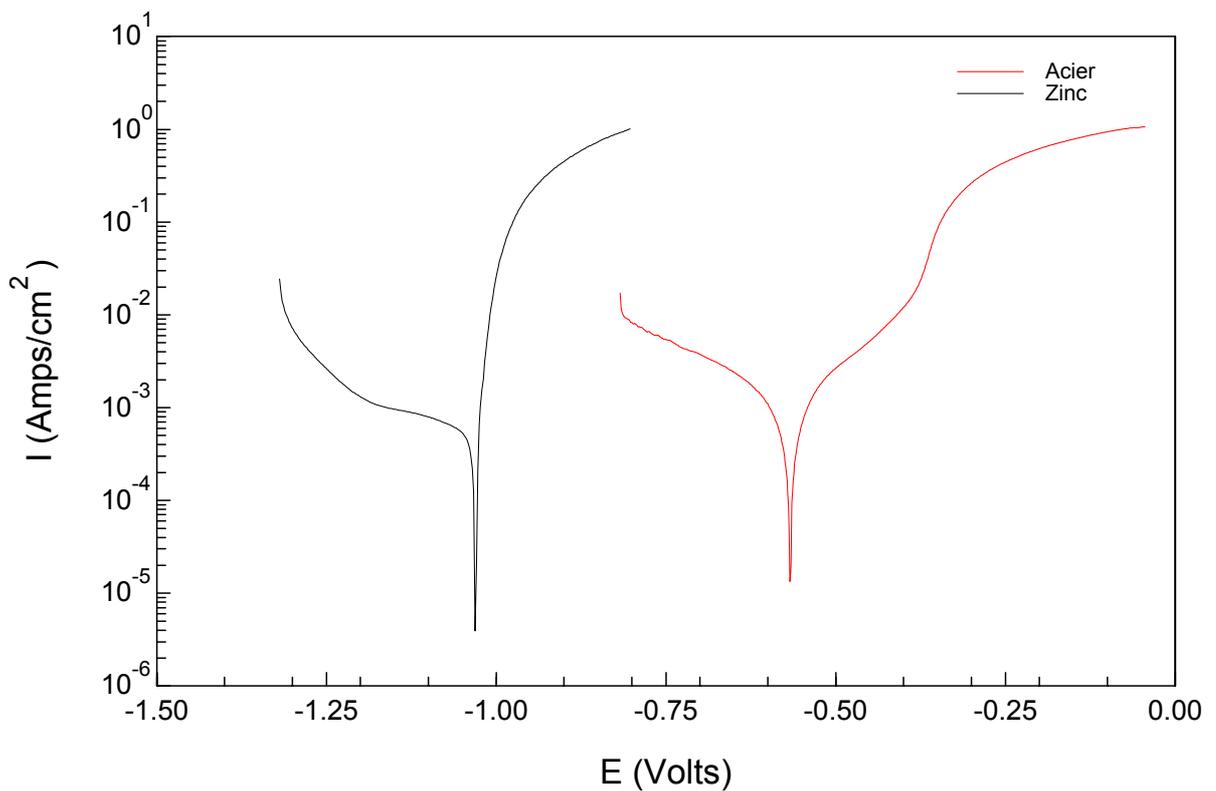


Figure 3.36 : courbe de polarisation de l'acier et du zinc dans l'eau de purge,

3.3.3 - Mesures de l'activité micro galvanique

3.3.3.1 – Activité micro -galvanique de l'acier au carbone

L'activité micro galvanique de l'acier au carbone, dans l'électrolyte a été mesurée avant la jonction des anodes de zinc. Pour montrer l'effet du courant anodique sur le comportement galvanique, les électrodes en acier ont été soumises à des polarisations anodiques. Les courants imposés varient de 0 à 200 mA.

D'après les cartographies obtenues à courants nul et à courants imposés, on peut classer l'activité micro galvanique dans trois catégories, qui sont étroitement liées au courant imposé.

Pour les courants imposés de 0, 25 et 50 μ A, l'activité micro galvanique est caractérisée par une stabilité électrique. Les cartographies obtenues sont uniformément colorées à l'orange. Les cartographies correspondantes sont illustrées dans les photos de la figure 3.37. Elles sont caractérisées par l'uniformité de la couleur orange sur toute la surface balayée. Le potentiel micro galvanique est situé entre +800 μ V et +1000 μ V. La répartition uniforme de la couleur orange exprime l'homogénéité de l'activité micro galvanique à courant nul et à faible courant sur tout les point des cartographies^[137,138].

Pour les courants imposés de 200, 500 et 1000 μ A, l'activité micro galvanique observée sur les cartographies de la figure 3.38 montre l'apparition d'une légère évolution dans l'activité micro galvanique. Cette nouvelle tendance est indiquée par le changement constaté dans la coloration des cartographies de la surface de l'acier balayée par la sonde du SRET avec apparition d'une zone moins cathodique suite au déplacement du potentiel micro galvanique vers des valeurs moins cathodiques. Le potentiel micro galvanique est situé aux alentours de +500 μ V sur les surfaces balayées. Ces cartographies sont caractérisées par une coloration rouge qui semble apparaître homogène (figure 3.38). L'acier est alors le siège d'une dissolution anodique homogène. La répartition uniforme de la couleur rouge en tout point des

tracés, exprime une légère évolution dans l'activité micro galvanique^[138]. Le tableau 3.11 présente la récapitulation de l'ensemble des observations effectuées sur les cartographies des figures 3.37 et 3.38.

Tableau 3.11 : Evolution de l'activité micro galvanique de l'acier au carbone sous l'effet du courant anodique

Courant imposé	Nombre de domaine de potentiel	Evolution du potentiel de l'échantillon sur une ligne de balayage	Comportement électrochimique
0 μA	Un seul domaine : orange sur toute la surface	Une stabilité de potentiel sur une ligne, et sur toute la surface ; la valeur du potentiel est de 800 μV	Une activité micro-galvanique homogène observée sur toute la surface. La zone orange est cathodique
25 μA	Un seul domaine orange légèrement plus clair	L'allure des lignes de courants est linéaire, la valeur de potentiel est de 900 μV	On constate que la surface est légèrement plus cathodique, on peut l'expliquer par la formation d'une couche passive résultant de la réaction des ions Fe^{2+} en solution
50 μA	Une seule coloration rouge sur toute la surface	Une stabilité du potentiel sur toutes les lignes de courants, l'activité micro-galvanique est de 700 μV	Le potentiel s'est déplacé vers des valeurs moins positives.
200 μA	Un seul domaine de couleur rouge sur toute la surface	Homogénéité de l'activité micro-galvanique sur toute la surface. Le potentiel est de 600 μV	La surface de l'acier est moins cathodique, due à une dissolution forcée par courant anodique imposé
500 μA	Un seul domaine de couleur rouge sur toute la surface	Homogénéité de l'activité micro-galvanique sur toute la surface, elle est de 600 μV	La surface de l'acier est moins cathodique, ce qui est dû au courant anodique imposé
1000 μA	Pratiquement un seul domaine en rouge au centre et un mélange aux extrémités (résine)	Le potentiel est cathodique, il est compris entre 400 μV et 500 μV	L'acier se comporte d'une façon uniforme sur toute la surface malgré l'intensité de courant imposé

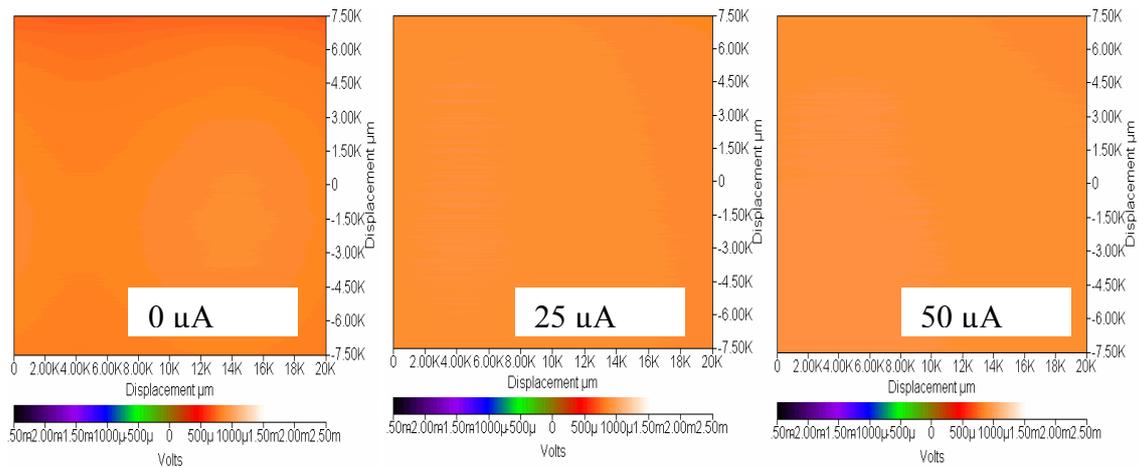


Figure 3.37 : Cartographies de l'activité microgalvanique de l'acier au carbone aux courants imposés de $I = 0$, $I = 25 \mu\text{A}$ et $I = 50 \mu\text{A}$.

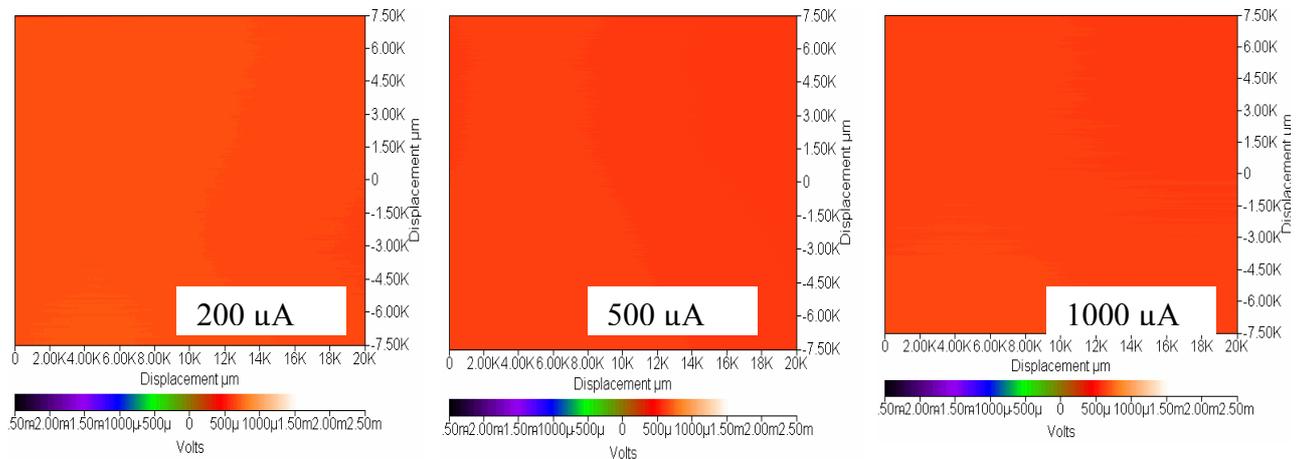


Figure 3.38 : Cartographies de l'activité microgalvanique de l'acier au carbone aux courants imposés de $I = 100$, $I = 200$ et $I = 500 \mu\text{A}$.

Pour les courants élevés de 5, 10 et 25 mA; une forte évolution dans l'activité microgalvanique est remarquée. Les cartographies obtenues sont présentées dans la figure 3.39. Ce phénomène est caractérisé par la présence de sites anodiques qui résultent de la dissolution hétérogène de l'acier au carbone, caractérisée par des valeurs électronégatives du potentiel microgalvanique. Au courant imposé de 5 mA, on constate l'apparition d'un noyau formé au début de l'expérience, dont la couleur

rouge est plus accentuée en son centre. Le potentiel micro galvanique est situé dans la gamme allant de 0 à + 600 μV . L'apparition de la zone anodique colorée en vert indique une dissolution sélective de l'acier au carbone.

Avec l'augmentation du courant imposé, soit de 10 et de 25 mA, les sites anodiques se confirment d'avantages par l'apparition des zones anodiques colorées en vert foncé. Le potentiel micro galvanique tend lui aussi vers des valeurs plus électro-négatives. Ce potentiel est situé entre $-100\mu\text{V}$ et $+700\mu\text{V}$ quand le courant imposé était de 5 mA et il se situe par la suite entre -2 mV et 0 mV quand le courant imposé est de 10 mA. Les observations de la figure 3.39 sont présentées dans le tableau 3.12.

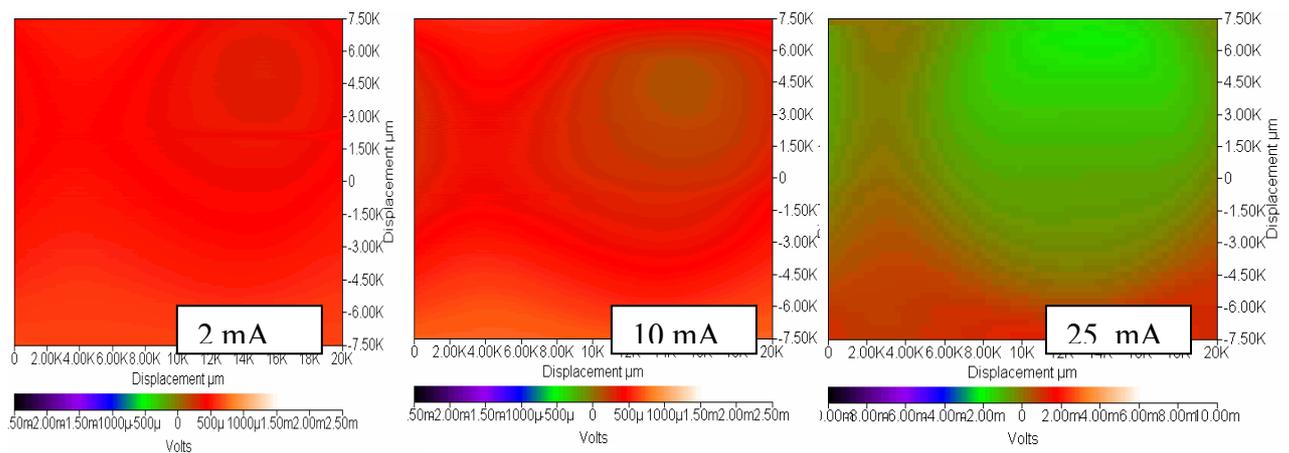


Figure 3.39 : Cartographies de l'activité microgalvanique de l'acier au carbone aux courants imposés de $I = 5, 10$ et 25 mA .

Tableau 3.12: Evolution de l'activité micro galvanique de l'acier au carbone sous l'effet du courant anodique, situé entre 5 et 25 mA

Courant imposé	Nombre de domaine de potentiel	Evolution du potentiel l'échantillon sur une ligne de balayage	Comportement électrochimique
5 mA	Deux domaines : rouge qui domine avec apparition d'une zone d'une couleur entre le rouge et le vert	Une courbe en potentiel qui varie entre 400 μ V et 500 μ V au début et entre 500 μ V et 600 μ V à la fin de la polarisation	Hétérogénéité dans le comportement de l'acier au cours du temps, apparition d'une zone anodique (foncée) qui disparaît avec le temps de polarisation
10 mA	Deux domaines: vert foncé centré au début de la polarisation et un rouge aux extrémités	Le signal obtenu est une courbe, le potentiel de la zone verte varie entre 100 μ V et 300 μ V, tandis que celui de la zone rouge est entre 400 μ V et 600 μ V	Hétérogénéité dans le comportement de l'acier et création d'une zone anodique, ralentie le produit de corrosion (oxyde)
25 mA	Un seul domaine en vert	Le potentiel varie entre -1 mV et 0 mV au début de la polarisation pour varier ensuite entre 0 mV et 0.5mV	Le comportement de l'acier est anodique, on a un processus de dissolution de l'acier

3.3.3.2 : Conclusion

L'évolution de l'activité micro-galvanique de l'électrode nous a permis de conclure que lorsque l'acier au carbone est en contact de l'électrolyte, en circuit ouvert, présente une activité micro-galvanique uniforme sur toute la surface. Cette dernière est caractérisée par la couleur orange qui reflète une activité faible (comportement cathodique). Cela s'explique par la formation d'un film noir protecteur à la surface de l'électrode de travail.

L'acier au carbone soumis à des courants anodiques relativement faibles (μ A) présente une activité uniforme sur toute la surface. Cette activité est caractérisée par des couleurs claires. Le potentiel se déplace vers des valeurs plus électronégatives avec l'augmentation de l'intensité de courant imposée. Pour des valeurs de courant plus importantes (mA), la surface de l'acier devient plus anodique au début de la polarisation et le potentiel se déplace vers des valeurs plus électronégatives. Ce

comportement est dû à la dissolution forcée provoquée par l'intensité imposée. Avec le temps, la surface devient moins active et le potentiel évolue vers des valeurs plus électronégatives.

Vu la position horizontale de l'échantillon, ce qui constitue une configuration géométrique favorable à l'accumulation des produits de corrosion à la surface. La diminution de l'activité micro galvanique serait très probablement due à la position de l'électrode de travail par rapport à la solution corrosive.

3.3.3.3 – Activité micro -galvanique du zinc

L'activité micro galvanique du zinc est caractérisée par l'interférence de zones colorées en vert et en bleu. Les surfaces de zinc colorées en vert se comportent comme anodique par rapport au reste du zinc coloré en bleu. Ce processus conduit à une corrosion sélective du zinc dans l'électrolyte utilisé.

3.3.3.4 – Activité micro -galvanique de l'assemblage acier/zinc

L'activité micro galvanique de l'assemblage zinc/acier est présentée dans la figure 3.40. Dans cette partie, nous avons préparé des électrodes constituées de parties circulaires.

Les cartographies de la figure 3.40 obtenues en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte se caractérisent par la formation de trois zones distinctes. La zone colorée en rouge est la partie anodique de l'assemblage. Dans cet assemblage, le zinc va se sacrifier pour assurer la protection de l'acier. Ce dernier est coloré en bleu et son potentiel micro galvanique est cathodique. L'acier dans ce cas est situé dans un domaine d'immunité. La coloration verte, sous forme d'une couronne représente la jonction et/ou l'interface zinc/acier. La description des cartographies de la figure 3.40 est donnée dans le tableau 3.13

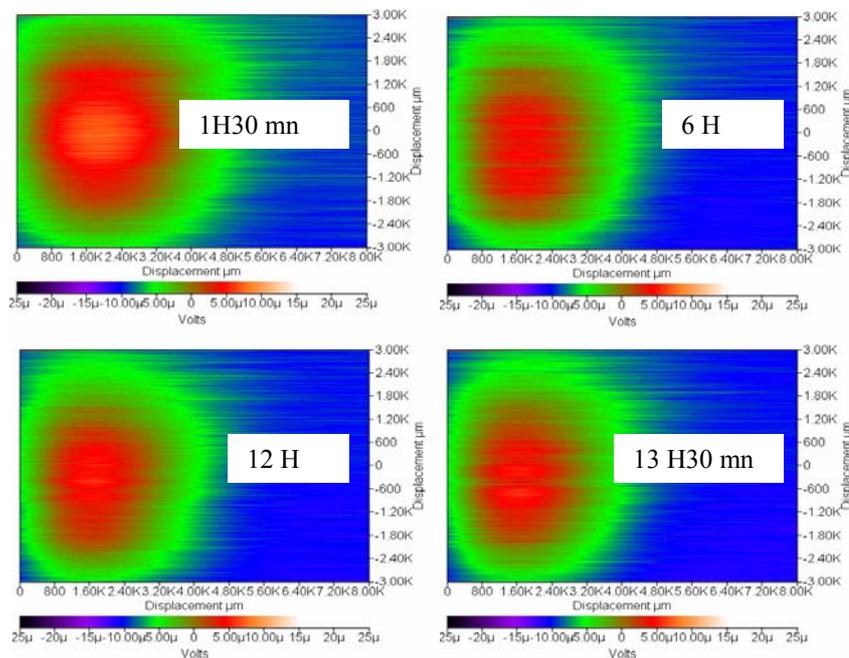


Figure 3.40: Activité microgalvanique pour l'échantillon de zinc couplé a un acier au carbone à surface égale.

3.3.3.4 – Activité micro-galvanique acier/anodes de zinc

La répartition des anodes de zinc sur l'acier au carbone est opérée selon le schéma présenté dans la figure 2.8 (Ch. 2). L'activation des anodes de zinc est réalisée selon le programme établi et présenté dans le tableau 2.4.

L'électrode en acier est couplée avec six anodes de zinc. Ces anodes sont activées graduellement de un à six. La cartographie obtenue après le temps d'immersion d'une heure montre qu'avec une seule anode de zinc activée, on constate l'apparition d'une zone anodique qu'on appelle zone d'ombre. Celle-ci est provoquée par l'interférence des lignes de courant en raison de la répartition symétrique des anodes de zinc. La cartographie 6.1 de la figure 3.41 montre que la portée de l'anode de zinc activée est faible. Le courant débité par l'anode de zinc ne suffit pas pour

polariser la totalité de la surface de l'acier. Cette situation a conduit à l'apparition de deux zones distinctes.

La première zone, colorée en bleu, caractérise la région cathodique. La région colorée en vert est caractéristique de la surface anodique de la structure en acier, celle-ci demeure non protégée. Elle est exposée à la corrosion. Avec l'augmentation du nombre des anodes en zinc activées 6.2, 6.3 et 6.4, on remarque que la protection n'est pas encore atteinte et des régions anodiques colorées en vert, synonymes de la corrosion de l'acier sont toujours omniprésentes.

Avec l'activation de la cinquième anode de zinc, on remarque la disparition de la coloration verte si ce n'est l'existence de quelques lignes de potentiels anodiques. La surface de l'acier est donc colorée en bleu. Ce comportement électrochimique montre que l'acier est passé vers le domaine d'immunité avec arrêt du processus de corrosion et/ou de dissolution anodique dans l'acier à protéger ^[138,139]. Le processus d'immunité se confirme d'avantage avec l'activation de la sixième anode de zinc. Dans ce dernier cas, la surface de l'acier devient totalement cathodique. Cette particularité est indiquée sur la cartographie colorée en bleu uniquement.

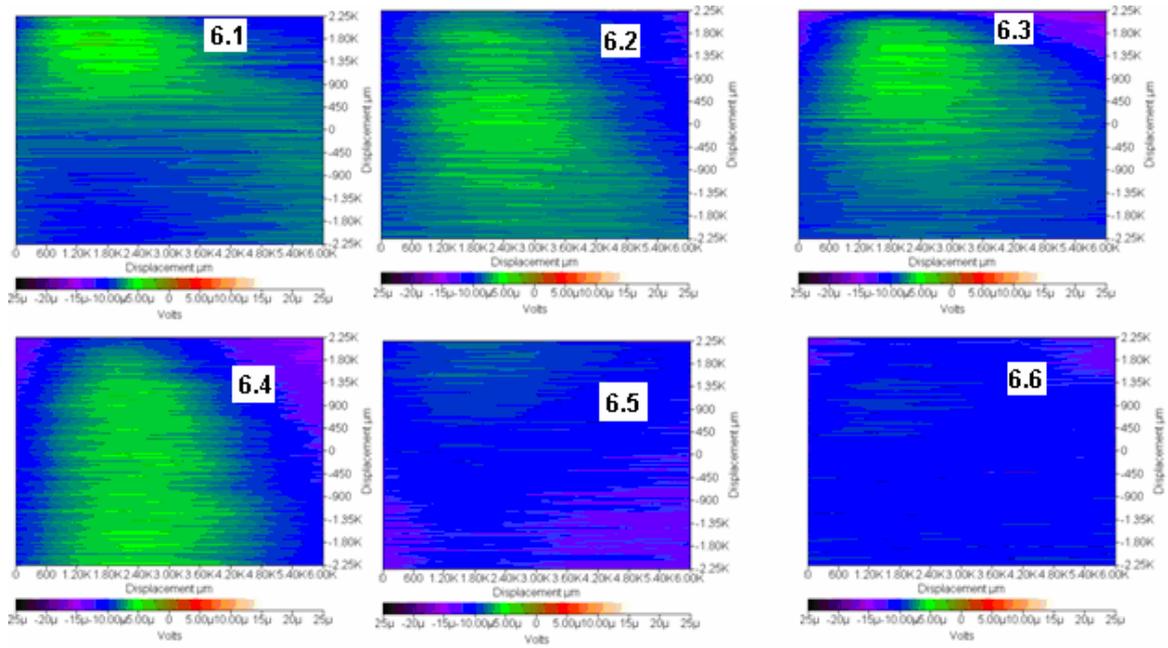


Figure 3.41: Influence du nombre d'anode de zinc sur l'activité micro galvanique de l'assemblage acier- zinc.

Tableau 3.13: Evolution de l'activité micro galvanique de l'assemblage acier/zinc en fonction du temps.

Temps d'immersion	Après 1h30	Après 6h00	Après 12h00	Après 13h30
Nombre de domaines de tension	3 domaines : rouge vert - bleu	Même observation	Même observation	Même observation
Comportement électrochimique	La zone rouge (le zinc) se comporte anodiquement, la zone bleue (l'acier) se comporte cathodiquement et la couronne verte est la zone de jonction acier-zinc	Existence des trois zones sauf que la zone bleue devient plus intense du fait du courant débité par l'anode de zinc	Même observation	Même observation
Evaluation de la tension de l'échantillon sur une ligne de balayage	Le signal obtenu est une parabole dont la branche croissante et décroissante correspond à la jonction fer-zinc par contre la branche constante concerne l'acier au carbone	Même observation	Même observation	Même observation

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de faire une caractérisation métallurgique, physique et électrochimique en même temps qu'une étude comparative entre une anode sacrificielle en zinc importée représentée par l'échantillon B et le zinc de première fusion fabriqué par METANOF de Ghazaouet et représenté par le matériau A.

La première étape de cette étude a concerné l'identification des deux matériaux par des analyses chimiques, par des examens micrographiques et par des mesures électrochimiques. Les résultats obtenus des matériaux A et B nous ont permis de tirer les conclusions concernant l'utilisation du matériau A comme anode sacrificielle pour la protection des fonds de bacs pétroliers contre la corrosion.

Le matériau A prélevé 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 normale et montre la qualité de l'affinage durant l'électrolyse du zinc. Ces impuretés n'ont pas d'influence remarquable sur le bon fonctionnement de l'anode sacrificielle fabriquée à partir de ce métal, particulièrement le fer qui se présente sous forme d'un composé intermétallique fer – zinc connu sous le nom de phase ϵ .

Le matériau B prélevé d'une anode sacrificielle de zinc est un alliage à base de zinc – aluminium élaboré selon les spécifications requises, cependant les teneurs en fer et en plomb sont hors normes. La teneur excessive en plomb 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.

Les mesures de polarisation cyclique et potentiodynamique montrent que le matériau A est plus facile à dissoudre. Le potentiel de corrosion du matériau A est plus électronégatif. Les densités de courant observées sur les voltampérogrammes sont plus importantes pour le matériau A. Les branches retours des courbes de polarisation cyclique du matériau A sont trop écartées des branches allées. La présence du fer dans le matériau A à l'état de traces (< 10 ppm) pourrait être responsable de cette activité.

On remarque qu'avec le temps d'immersion, la résistance de la couche protectrice diminue pour les deux matériaux et elle demeure plus grande dans le cas du matériau A, même après 16 heures d'immersion. Cette diminution est probablement en relation avec les dépôts formés.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons avancer la possibilité d'utiliser le matériau A comme anode sacrificielle pour la protection des fonds de bacs de stockage contre la corrosion.

La dissolution du zinc dans les matériaux A et B suit un processus non réversible, car il a été montré que les branches allées des courbes de polarisation cycliques ne correspondent pas aux branches retours.

Nous avons constaté, à la fin de l'essai, la présence d'une couche de corrosion sur la surface de l'échantillon A. cette couche est bien visible sur les micrographies MEB. Elle est formée de plaquettes de ZnO selon la littérature. Ceci étant confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X des produits de corrosion prélevés de la surface de l'échantillon.

La cinétique de refroidissement après la fusion du matériau A permet d'obtenir de meilleures propriétés. Ces améliorations sont caractérisés par les effets suivants:

- 1- Une légère augmentation de la microdureté.
- 2 - Une affinité du grain dans les matériaux C, D et E.
- 3 - Les diffractogrammes des matériaux C, D et E ont mis en évidence que chaque cinétique de refroidissement présente une orientation préférentielle. L'augmentation des distances inter-réticulaires traduit le fait que les éléments autres que le zinc sont positionnés ou non dans les joints de grains.
- 4 - La densité de courant de dissolution anodique du zinc A est plus faible par rapport aux matériaux traités C, D et E.
- 5 - Les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des matériaux de zinc évoluent en fonction du temps d'immersion.
- 6- L'évolution des demi-cercles de l'impédance du matériau A peut être attribuée à l'augmentation de la surface réelle de l'échantillon provoquée par la corrosion et/ou la dissolution anodique. Les demi- cercles d'impédance, obtenus aux basses fréquences sont plus nette lorsque le temps d'immersion est situé entre 8 et de 16 heures.
- 7- Pour le matériau C, après une heure d'immersion, l'ensemble des demi-cercles deviennent identiques et traduisent une corrosion uniforme
- 8- Le traitement subi au matériau E, permet un retour à l'état structural initial du matériau A.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons suggérer le matériau A comme un meilleur choix pour son utilisation comme anode sacrificielle pour la protection des fonds de bacs de stockage. Le traitement de la deuxième fusion suivi d'un refroidissement rapide a contribué à l'amélioration des propriétés du matériau A pour son utilisation comme anode sacrificielle.

Afin d'améliorer les propriétés des matériaux métalliques, il est recommandé de jouer sur les paramètres structuraux suivants : la structure cristalline, l'hétérogénéité chimique, les inclusions non métalliques, la morphologie des différentes phases, la taille des grains en particulier, le taux d'écroutissage, la texture, et les contraintes résiduelles (internes ou superficielles).

Après avoir montré que le matériau A est utilisable comme anode sacrificielle, nous nous sommes intéressés à étudier l'activité micro galvanique d'une structure métallique en acier, couplée et non couplée aux anodes de zinc (matériau A).

La technique du SVET nous a permis de suivre l'évolution de l'activité micro galvanique de l'acier quand celui ci était polarisé par l'imposition du courant anodique. Par cette technique nous avons montré que pour les faibles courants anodiques situés entre 0 et 50 μA , l'activité micro galvanique de l'acier était homogène et que la corrosion sélective était écartée ou non décelable.

Pour les courants anodiques situés entre 100 et 1000 μA , le potentiel micro galvanique a été déplacé vers des domaines moins cathodiques et la dissolution de l'acier au carbone reste toujours uniforme.

Pour les courants anodiques imposés situés entre 5 et 25 mA, la surface de l'acier au carbone balayée présentait des sites plus anodiques que d'autres. Cette

constatation met en évidence la présence d'une hétérogénéité structurale dans l'acier qui est nuisible pour l'acier.

La surface du zinc est caractérisée, au potentiel de corrosion, par la présence des sites cathodo-anodique. Cette qualité confère au zinc un processus de corrosion préférentiel.

L'activité micro galvanique des assemblages acier/zinc est tributaire de la distribution géométrique des anodes de zinc sur la structure de l'acier au carbone à protéger contre la corrosion. La distribution des lignes de courant débitées par les anodes de zinc est affectée par la distance angulaire qui sépare une anode de zinc de l'autre.

Un nombre élevé en anode de zinc risque de provoquer un grand débit en courant cathodique de protection, mais il n'assure pas des potentiels cathodiques uniformes sur toute la surface de l'acier à protéger. La répartition équitable des anodes en zinc sur la surface de l'acier à protéger empêche la création des zones d'ombres et assure une meilleure protection.

Afin d'assurer la protection de la structure en acier contre la corrosion, la répartition des anodes de zinc doit être étudiée convenablement.

BIBLIOGRAPHIES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Rapport SONATRACH CRD, 1986
- [2] Rapport SONATRACH CRD, 1987
- [3] Rapport SONATRACH CRD, 1988
- [4] R. Brouseau, « Protection cathodique contre la corrosion des armatures d'aciers », Construction Canada, 35(5), sept.-oct. 1992, p. 29-33.
- [5] Steel Tank Institute : « Optional recommended practice for control of localized corrosion within underground steel petroleum storage tanks (R 892 – 91) STI November 16, 1998
- [6] W.P. Jepson, R. Menezes, "Effects of Oil Viscosity on Sweet Corrosion in Multiphase Oil, Water/Gas Horizontal Pipelines,"CORROSION/95, paper no. 106 (Houston, TX: NACE International, 1995).
- [7] D. Landolt, "Traité des matériaux", Volume 12, "Corrosion et chimie de surfaces des métaux", Presses polytechniques et universitaires romandes, CH – 1015 Lausanne, 1993.
- [8] S.-L. Fu, M.J. Bluth, "Flow-Enhanced Corrosion and Chemical Inhibition of Two-Phase Brine and Hydrocarbon Flowing Systems," CORROSION/95, paper no. 109 (Houston, TX: NACE, 1995).
- [9] L.M. Rickels, R.V. Seetharam. R.M. Krishnamurthy, C.F. Kroen, J.L. Pacheco, R.H. Hausler, V.A.W. Semerad, "Corrosion Management in the Arun Field," Corrosion/96, paper no. 24 (Houston, TX: NACE, 1996).
- [10] J. Perkin, W. H. Luebke, J. K. Graham and J. M. Todd, " Anodic corrosion of zinc alloys in seawater", J.Electrochem Soc, 124, (1977), 819 – 826.
- [11] K. P. Fisher, « Hot riser in the north sea : A parametric study in Cp and corrosion characteristics of hot steel in cold seawater », 15th annual OTC in Houston, Texas, may 2-5, 1983., p. 451 – 457.
- [12] R. U. Lee and J. R. Ambrose, " Influence of cathodic protection parameters on calcareous deposit formation", Corrosion (Nace) 44 , (1988), 887 – 891.

-
- [13] J.E. Finnegan, K.P. Fischer, Calcareous Deposits: Calcium and Magnesium Ion Concentrations," CORROSION/89, paper no. 581 (Houston, TX: NACE, 1989).
- [14] W. H. Hartt and S. Chen, "Galvanic anode cathodic polarisation of steel in seawater: Part III – Retrofit cathodic protection of offshore structures", Corrosion (Nace), 55, (1999), 596 – 605.
- [15] E. Schaschl and G. A. Marsh, "Placement of reference electrode and impressed current anode effect on cathodic protection of steel in long cell", Materials Performance, june (1974), 9 – 11.
- [16] T. J. Barlo, "Field testing the criteria for cathodic protection of buried pipelines, Pipeline Technology, Vol. 5, ASME (1995), 285 –301.
- [17] Holder, Albert G., "Corrosion Control Coatings for Advanced Double-Hull Ships", Naval Surface Warfare Center, Carderock Division, pp 1-63, June 1995.
- [18] S.C. Dexter, S.H. Lin, "Effect of Marine Bacteria on Calcareous Deposition," CORROSION/90, paper no. 157 (Houston, TX: NACE, 1990).
- [19] B.J. Little, P.A. Wagner, "Interrelationship Between Marine Biofouling and Cathodic Protection," CORROSION/93, paper no. 525 (Houston, TX: NACE, 1993).
- [20] B. Little, P. Wagner, D. Duquette, "Microbiologically Induced Cathodic polarization," CORROSION/87, paper no. 370 (Houston, TX: NACE, 1987).
- [21] G. Salvago, G. Tacconi, G. Fumagalli, "Review of Effects of Biofilms on the Probability of Localized Corrosion of Stainless Steels in Seawater," in Microbiologically Influenced Corrosion Testing, ASTM STP 1232, eds. J.R. Kearns, B.J. Little (West Conshohocken, PA: ASTM, 1994), p. 70.
- [22] Matanzo, Frank, "Service Life Performance of Marine Coatings and Paint Systems", SNAME, March 1979.
- [23] Munger, Charles, Corrosion Prevention by Protective Coatings, NACE, pp 305-323, 1984.
- [24] Kuznetsova E.G.; Remezko L.V, "About Corrosion Macrocells Formed on Underground Pipelines at the Switched off Cathodic Protection", Protection of Metals, 6 May 2001, vol. 37, no. 3, pp. 262-267.

-
- [25] Corrosion in Marine Environment", International Sourcebook 1: Ship Painting and Corrosion, Edited by Deere, Derek, pp 153-187, 1977.
- [26] M. Roche, "Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers", Tome 1, premier fascicule, I.F.P., France, 1978.
- [27] 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.
- [28] G.V. Akimov, Théorie et Méthodes d'Essai de la corrosion des métaux, Edition DUNOD 1957.
- [29] H.H. Uhlig Corrosion et Protection, Edition DUNOD 1970.
- [30] L. Houches , « Corrosion et Protection des Métaux » , sous le patronage du Cefracor et du Ministère de la Recherche et de l'Industrie. Edition CNRS 1982.
- [31] Z. Kolek, "Characterization of Water Penetration Inside Organic Coatings by Capacitance Measurements," Prog. Org. Coat.30, 4 (1997): p. 287.
- [32] M. Pourbaix. Atlas d'Equilibres Electrochimiques (Paris, France: Gauthier-Villars, 1963), p. 312.
- [33] S.E. Faidi, J.D. Scantlebury, P. Bullivant, N.T. Whittle, R. Savin, "An Electrochemical Study of Zinc-Containing Epoxy Coatings on Mild Steel." Corros. Science. 35, 5-8 (1993): p. 1319.
- [34] J.I. Bregman, Corrosion Inhibitors [New York, NY: MacMillan Co., (1993), p. 320.
- [35] Bryan, William T., ed., Designing Impressed Current Cathodic Protection Systems With Durco Anodes (The Duriron Company, Dayton, OH, 1970).
- [36] Burke, N. Dennis, and David H. Kroon, Corrosion and Corrosion Control, Liberty Bell Short Course (Philadelphia Section of the National Association of Corrosion Engineers, Philadelphia).
- [37] Bushman, James B., Corrosion Control and Cathodic Protection Training Manual (Steel Tank Institute, Lake Zurich, IL, March 1988).
- [38] Bushman, James B., Cathodic Protection of Underground Storage Tanks and Piping, Paper delivered to the National Association of Corrosion Engineers North Central Regional Conference (Chicago, 1988).

-
- [39] Corrosion Basics – An Introduction, L.S. Van Delinder, ed. Houston, TX: NACE, (1984),
- [40] NF 05 – 610- Avril 1992, Protection électrochimique contre la corrosion : protection cathodique externe.
- [41] Guide pratique de protection cathodique. Edité par la Chambre Syndicale de la Recherche et de la Production du pétrole et du gaz naturel - Comité des Techniciens.
- [42] M. Roche, Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers, : Editions TECHNIP 1975.
- [43] AR 420-49-02- US ARMY, Facilities Engineering Utility Services, 28 May 1997.
- [44] Code of Federal Regulation, US ARMY -, CFR Title 40: Protection of Environment, Chapter 1, parts 280-281.
- [45] M. Pourbaix, « Leçons en corrosion électrochimique », CEBELCOR Ed., 2nd édition (1975)
- [46] A. Pourbaix, J.Kissel, P.Carpentiers, la mesure du potentiel "vrai" en protection cathodique ", L.Van Hemelrijck,. Rapp.Techn. Cebelcor, vol.156, RT.295 (1988).
- [47] NF EN 12495, Mai 2000, Protection cathodique des structures en acier fixes en mer (Norme Européenne).
- [48] A. Pourbaix, Corrosion localisée: fonctionnement et mécanismes de protection",. Rapp.Techn. Cebelcor vol.148, RT.276 (1984).
- [49] Protection contre la corrosion dans les sols - Généralités. Publication réalisée par le groupe de travail "Corrosion dans les sols" du Centre Français de la Corrosion. CEFACOR.
- [50] M. Neveux, « La corrosion des conduites d'eau et de gaz - Causes et Remèdes ». Travaux de la commission française présidée, Editions EYROLLES 1968 (Nouvelle édition 1987).
- [51] NACE RP-01-69, "Recommended Practice - Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems" (National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1969)

-
- [52] NACE RP-02-85, "Recommended Practice - Control of External Corrosion on Metallic Buried, Partially Buried or Submerged , Liquid Storage Systems" (National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1985).
- [53] Uhlig, Herbert H. and Revie, R. Winston, "Corrosion and Corrosion Control – An Introduction to Corrosion Science and Engineering", Third Edition, pp 173-174,1985.
- [54] Myers, J. R. and Aimone, M. A., Corrosion Control for Underground Steel Pipelines: A Treatise on Cathodic Protection, James R. Myers and Associates, Franklin, OH, 1980.
- [55] NACE RP-01-69 Recommended Practice for Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems
- [56] NACE RP-02-85 Control of External Corrosion on Metallic Buried, Partially Buried, or Submerged Liquid Storage Systems
- [57] NACE RP-05-72 Design, Installation, Operation, and Maintenance of Impressed Current Deep Groundbeds
- [58] Unified Facilities Criteria (UFC) U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS 3-570-02N , Design: Electrical Engineering Cathodic Protection, Jan. 2004
- [59] Kumar, A., and M. Armstrong, "Cathodic Protection Designs Using Ceramic Anodes," Materials Performance, vol. 27, No. 10 (Oct 1988), pp. 19-23.
- [60] Kumar, A., and M. Armstrong, "New Cathodic Protection Designs Using Ceramic Anodes," Materials Performance, vol. 27, No. 10, pp. 19-23. (Oct 1988)
- [61] Kumar, A, and V. Hock, "Survey of Cathodic Protection Systems Using Ceramic Coated Anodes," Paper No. 284, Proceedings of the National Association of Corrosion Engineers (1989).
- [62] NF EN 13173 Avril 2001, Protection cathodique des structures en acier flottant en mer.
- [63] NF EN 13174 ; Mai 2001, Protection cathodique des installations portuaires.
- [64] EN 12495: Mai 2000, Protection cathodique des structures en acier fixes en mer
- [65] Protection cathodique, : guide pratique, édition technip 1986

-
- [66] S.N. Smith , A new approach to the design of retrofit sacrificial anodes, Corrosion/2001 Conference Paper
- [67] API RP 651 - Cathodic Protection of Aboveground Storage Tanks, 2nd Edition, 1997
- [68] API RP 652 - Lining of Aboveground Storage Tank Bottoms, 2nd Edition, 1997
- [69] API RP 2350 - Overfill Protection for Storage Tanks in Petroleum Facilities, 2nd dition, 1996
- [70] A.J. Bard & L.R. Faulkner, “Electrochimie : Principes, méthodes et applications”, MASSON, Paris, 1983.
- [71] Y. adda, “Eléments de métallurgie physique”, Tome 6, “Corrosion – Oxydation – Applications”, INSTN, France, 1991.
- [72] D. Bauer, “Voltampérométrie sur électrode solide”, Techniques de l’ingénieur, Fascicule P2125.
- [73] R. Rosset, “Conduction, processus faradiques et non faradiques”, Techniques de l’ingénieur, Fascicule J1802.
- [74] D. Devilliers & M. Chemla, “Cinétique électrochimique : transfert de charge dans les systèmes inorganiques”, Techniques de l’ingénieur, Fascicule K830.
- [75] J. Besson et J. Guillon, “Manipulations d’électrochimie, Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique”, MASSON & C^{ie}, Paris, 1972.
- [76] D.R. Browing, “Méthodes électrochimiques d’analyse”, MASSON & C^{ie}, Paris, 1972.
- [77] D.D. MacDonald, “Transient techniques in electrochemistry”, p. 277 – 283, PLENUM PRESS, New York, 1977.
- [78] C. Gabrielli, “Identification of electrochemical processes by frequency response analysis”, SOLARTRON, 1984.
- [79] C. Gabrielli, “Méthodes électrochimiques. Mesures d’impédances”, Techniques de l’ingénieur, Fascicule P2210 (1994).
- [79a] Ravi Varma, J. R. Selman, “Technique for characterisation of electrodes and electrochemical processes”, A Wiley Intersciences Publication , 1993 .

-
- [79b] F. Mansfeld, W. J. Lorenz, "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Application in corrosion science and Technology", Edited by Ravi Warma – A Wiley Intersciences Publication, 1991, p 581 – 647.
- [80] A.Fouille, "Electrotechnique à l'usage des ingénieurs", Tome1, "Electromagnétisme. Courants alternatifs", 9^e Edition, DUNOD, France, 1977.
- [81] Impedance Spectroscopy; Emphasizing Solid Materials and Systems , J.R. Macdonald, Wiley Interscience publications, 1987.
- [82] Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, editors, ASTM, 1993.
- [83] Walter, G.W., "A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals", Corrosion Science 26(9), pp 681-703, 1986.
- [84] Mansfeld, F., "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection", Electrochimica Acta 35(10), pp 1533-1544, 1990.
- [85] D. Devilliers et M. Chemla, "Cinétique électrochimique : transfert de charge dans les systèmes inorganiques", Techniques de l'ingénieur, Fascicule K830.
- [86] . M. Defranoux, "Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages", Techniques de l'ingénieur, Fascicule M150.
- [87] R. Rosset, "Courbes intensité – potentiel : théorie et pratique", Techniques de l'ingénieur, Fascicule J1804.
- [88] S. R. Allah-Karam, M. G. Hocking and V. Vasantastree, "New instrumentation method for mapping SCC specimens using Scanning Reference Electrode Technique", UK Corrosion '91, Manchester UK, NACE (1992).
- [89] A. J. Davenport, A. J. Aldykiewicz and H. S. Isaacs, "Application of 2D scanning vibrating probe measurements to the study of corrosion inhibitors", Corrosion '92, Nashville TN, NACE (1992).
- [90] D. A. Sargeant, J. G. C. Haines and S. Bates, "Microcomputer controlled Scanning Reference Electrode Technique apparatus developed to study pitting corrosion of gas turbine materials", Mat. Sci. Tech., 5, 487 (1989).
- [90a] Philippe Marcus, "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", ed. Marcel Dekker p.106, 721 (2002)

-
- [90b] Robert G. Kelly, John R. Scully, Kelly G. Kelly, “Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering”, ed. Marcel Dekker , p 337-339 (2003)
- [91] Zview Logiciel (version 2.8) de traitement et de simulation des diagrammes d’impédances, Solartron (1998)
- [92] J.H. Morgan 'Cathodic Protection' National Association of Corrosion Engineers (NACE) 1987 2nd Edition.
- [93] F. Paule, J. Poney, F. Gilles, Matériaux métallique –Propriétés des alliages zinc, Edition Techniques de l’Ingénieur, M2III, 1995
- [93a] Xiaoge Gregory Zhang, “Corrosion and Electrochemistry of Zinc”, edited by Plenum Press, New York and London, p 1-5 (1996)
- [94] D.R. Salinas, S.G. García and J.B. Bessone, effect of element alloying on the electrochemical behaviour of Al-Zn Alloys, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 29, N° 9, September 1999, P: 1063 – 1071.
- [95] V. L. Solozhenko and V. A. Kechin, Improving the Electrochemical Properties of Zinc with an Elevated Content of Iron, Protection of Metals, Volume 37, Number 3, May 2001, Pages: 286 - 289
- [96] ASM INTERNATIONAL, METALS HANDBOOK, Vol. 9, “Metallography and microstructures”, ASM, 1992.
- [97] Evaluation of an Al-Zn-Mg-Li alloy/potential candidate as Al-sacrificial anode", S. Valdez, J. Genesca, B. Mena and J. A. Juarez-Islas, Journal of Materials Engineering and Performance 10 (5) 596 - 601 (2001).
- [98] J. Chantereau, Corrosion bactérienne – Bactérie de la corrosion, Edition Technip – Paris 1986.
- [99] A.G.H.T.M., Les canalisation d’eau et de gaz – Corrosion, dégradation et protection, Technique et documentation, Ed. Lavoisier , p112-115 (1999).
- [100]: ASTM Standards- G 3 Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing- Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.
- [101]: ASTM Standards -G 5 Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements- Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.

-
- [102] : M. Bounoughaz, E. Salhi, K. Benzine, E. Ghali and F. Dalard, A comparative study of the electrochemical behaviour of algerian zinc and a zinc from a commercial sacrificial anode; *Journal of Materials Science*, Volume 38 N°6, pp: 1139 - 1145 (2003)
- [103]: J.M.Bastidas, S.Feliu Jr, M.Morcillo, S.Feliu, "Study of the Electrochemical Noise Generated by the Mild Steel/Zinc-Rich Paint/NaCl Solution System," *PROG. ORG. COATINGS* 18, (3), 265-273 23 July 1990
- [104]: Dean, S. W., Jr., "Electrochemical Methods of Corrosion Testing, Electrochemical Techniques for Corrosion", R. Baboian, Ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1977, pp. 52–53.
- [105] Barnartt, S., *Electrochemical Nature of Corrosion, Electrochemical Techniques for Corrosion*, R. Baboian, Ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, pp. 1–10, 1977.
- [106] ASTM Standards – G 59 –97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- [107] K. Belmokre, N. Azzouz, F. Kermiche, M. Wery, J. Pagetti, :Corrosion study of carbon steel protected by a primer, by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3 %NaCl medium and in a soil simulating solution, *Materials and Corrosion*; V.49-2, pp. 108 – 113, (1999)
- [108] Berthier, F., Diard, J. P, Jussiaume, A.. and Rameau, J. J.: The instantaneous impedance of non-stationary electrochemical systems: Application to a corroding zinc electrode, *Corros. Sci.* 30, 239-247, 1990
- [109] M.J. Dignam, "The kinetics of the growth of oxides" in *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Vol 4: *Electrochemical materials science* (J.O Bockris, B. E. Conway, E Yeager and R.E. White, editions, p. 187 (1987).
- [110] J. R. McDonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, 1st ed. Wiley, New York, 1987.
- [111] D Shuman, Etude phénoménologique à l'aide des schémas réactionnels des impédances faradiques contenant des résistances négatives et des inductances, *Journal of electroanalytical chemistry*, V 17, pp. 45-59 (1968).
- [112]J. Flis, J.L. Dawson, Iguill and G. C Wood, Impedance and electrochemical noise measurements on iron and iron carbon alloys in hot caustic soda, *Corrosion Science*, V 32 (8), pp. 877-890 (1987).

-
- [113]. S.G. Real, A.C. Elias, J.R. Vilche, C.A. Gervasi, Di Sarli, "An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Zinc-Rich Paints on Steel in Artificial Seawater by a Transmission Line Model." *Electrochim. Acta* 38 (1993)-p. 2,029.
- [114]. S. Felio, R. Barajas, J.M. Bastidas. M. Morcillo, "Study of the Protection Mechanism of Zinc-Rich Paints by Electrochemical Impedance Spectroscopy," ASTM STP 1188, Philadelphia, PA: ASTM, (1993), p. 438.
- [115]. M. Izquierdo, X.R. Novoa, G. Pena, L. Espada, "The Mechanism of Protection of Zinc-Rich Inorganic Coatings. A Study Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)," *Mater. Set. Forum* 111- 112 (1992): p. 257.
- [116] C. Compère, E. Frechette and E. Ghali, *Electrochemical behaviour of industrial copper anodes in acidic sulfate*, Pergamon Press, Copper 91, pp. 355-367 (1991).
- [117] Cachet C., Wiart R. , "The kinetics of zinc dissolution in chloride electrolytes: Impedance measurements and electrode morphology", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (111), p. 235 (1980)
- [118]: Cachet C., Wiart R., "Reaction mechanism for zinc dissolution in chloride electrolytes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 129, p. 103 (1981)
- [119] I.Epelboin, M. Keddam and JC Lestrade, Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions, *Journal of Discuss Faraday Chemicals Society*, V. 56, pp. 264-275 (1973).
- [120] Burzynska L, Maraszewska A, Zembura Z. The corrosion of Cu–47.3 at.% Zn brass in aerated 1.0 M HCl. *Corros Sci* 1996;38(2): 337–47.
- [121] Pebere N, Picaud T, Duprat M, Dabosi F. Evaluation of corrosion performance of coated steel by the impedance technique. *Corrosion Science* 1989;29(9):1073–86.
- [122] Creus J, Idrissi H, Mazille H. Corrosion behaviour of TiN and CrN coatings produced by cathodic arc PVD process on mild steel substrate. *Surf Engng* 1998;14(5):432–6.
- [123] Assouli B, Ait Chikh ZA, Idrissi H, Srhiri A. Electrosynthesis of adherent poly (2-mercaptobenzimidazole) films on brass prepared in non aqueous solvents. *Polymer* 2001;42(6):2449–54.

-
- [124] Manfeld, F., "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a new tool for investigation methods of corrosion protection", *Electrochimica Acta* 35(10), pp 1533-1544. (1990)
- [125]: S. Faty et M. Da Cunha, Etude de la passivation du fer par mesures d'impédance, détermination de la charge d'espèce et de la répartition du potentiel à l'interface film-électrolyte, *Métaux- Corrosion-Industrie*, pp.111-122 (1986).
- [125a]: M. BOUNOUGHAZ, E. SALHI, F. DALARD and E. GHALI, "The influence of the second fusion on the microstructure and electrochemical behaviour of Algerian zinc" *European Journal of Scientific Research*, Vol. 15 n° 4, December 2006, pp 532-546
- [126] Kendig, M., J. Scully, "Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals", *Corrosion* (1) p 22. (1990)
- [127] Koji Hisayuki, Toshimi Yamane, Takahashi and Yoritoshi Minamino, Diffusion of zinc in commercial Al-Zn alloys under high pressure, *Journal of Materials Science*, 34 (10): 2449-2454, May 15 1999
- [128] Abbas, M. I., Ahmed, M.S., and Shahi n, M.A.: Effect of galvannealing heat treatment on the corrosion characteristics of galvanized steel, *CIM Bull.* 82, 69-73, 1989
- [129] A. Besseyrias, F. Dalard, J. J. Rameau and H. Baudin, Electrochemical behaviour of zinc-iron intermetallic compounds in an aqueous solution containing NaCl and ZnSO₄, *Corrosion Science*, 39 (1997) pp. 1883-1896
- [130] J. Barralis, *Précis de fonderie, Méthodologie, Production et Normalisation* Edition Nathan, 1995.
- [131] C. Chaussin et G. Hilly, *Métallurgie, alliages métalliques tome 1*, 10eme édition Dunod, 1976.
- [132] P. Poupeau, *Traitement thermique et conception structurale des métaux et alliages*, Edition Techniques de l'Ingénieur M1105 (1981).
- [133] Tom H Lewis Jr; «Take a deeper look at cathodic protection», *Chemical Engineering Progress*; New York; Jun 1999; Volume: 95 n° 6, p 55.
- [134] NACE International, "External Cathodic Protection of On-Grade Metallic Storage Tank Bottoms," NACE Standard Recommended Practice RP019393. NACE, Houston (Oct. 1993).
- [135] S.E. Faidi, J.D. Scantlebury, P. Bullivant, N.T. Whittle, R. Savin, "An

Electrochemical Study of Zinc-Containing Epoxy Coatings on Mild Steel." Corrosion. Science >Volume 35 n° 5- p. 1319. Aout (1993)

- [136] C. Norris, J.D. Scantlenbury, M. Alexander, C.J. Broomfield and R.F. Crundwell, Quantitative Analysis of Indium and Iron at the Surface of a Commercial Al-Zn-In Sacrificial Anode', J, Surf. Interface Anal., 30, pp.170-175 (2000)
- [137] D. A. Worsley, H. N. McMurray, A. Belghazi, Determination of localised corrosion mechanisms using a scanning vibrating reference electrode technique, Chemical Communications, 1997, (024), pp.2369-2370,
- [138] Photoelectrochemical investigation of corrosion using scanning electrochemical techniques, S. Bohm, H.N. McMurray, S.M. Powell and D.A. Worsley, Electrochimica Acta, 2000 vol 45 p 2165
- [139] S.Powell, Eng.D Scanning Electrochemical Techniques for Monitoring Localised Corrosion in Organically Coated Galvanised Steels', Materials Engineering 1999

ANNEXE

ANNEXE

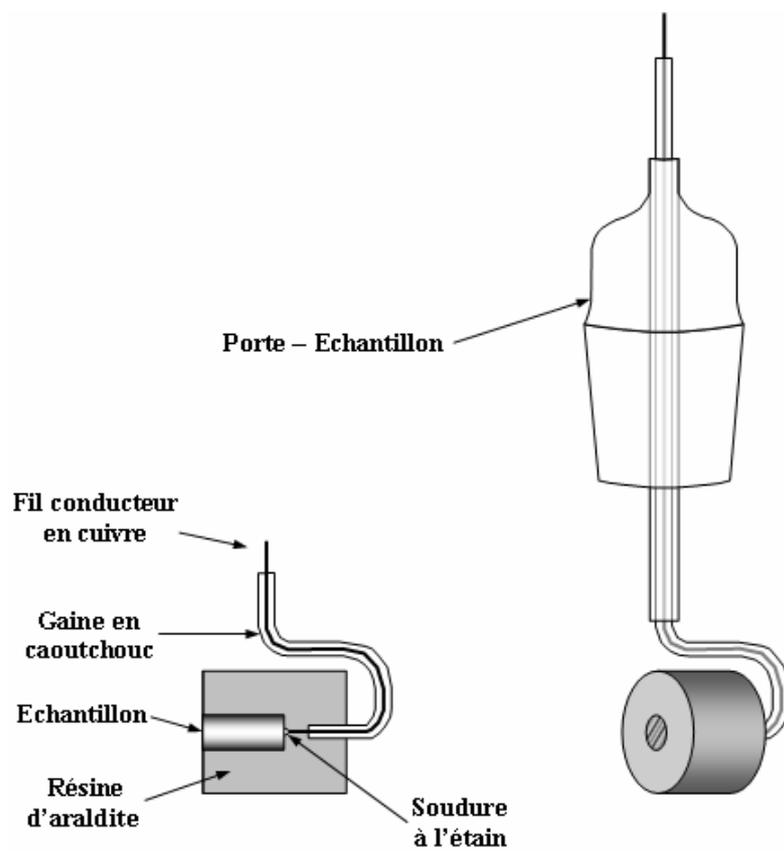


Figure 1 : Schéma de l'électrode de travail. (a) Coupe transversale de l'échantillon. (b) Illustration de l'électrode dans le porte - échantillon.

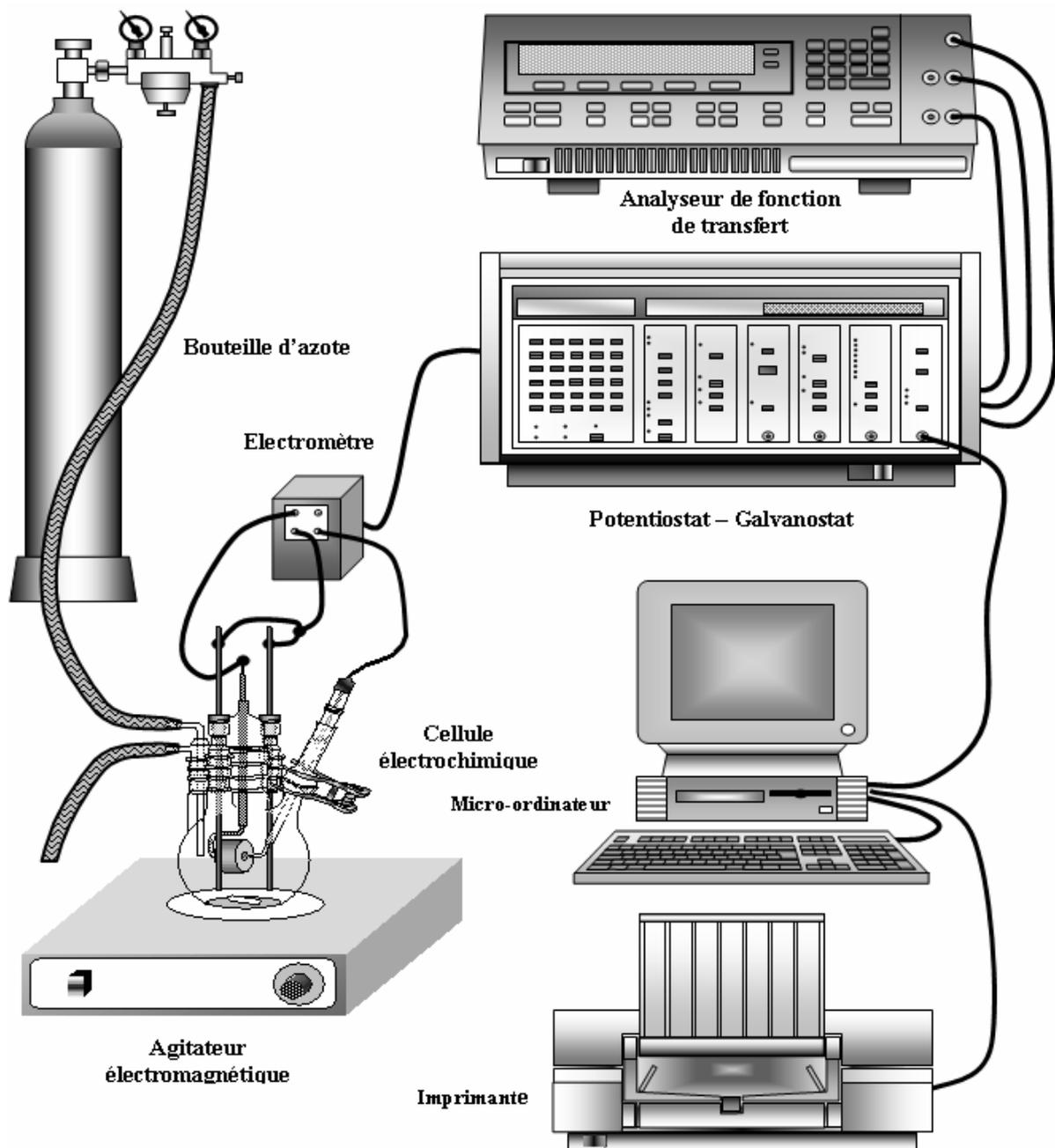


Figure 2 :Schéma du montage électrochimique utilisé.

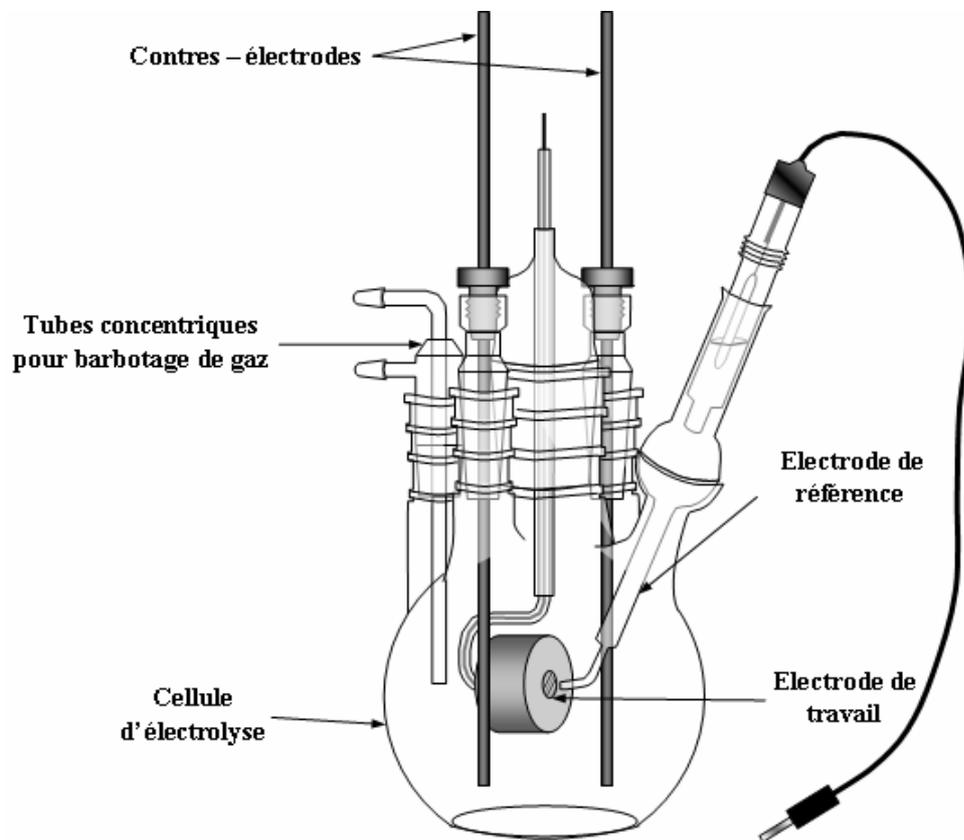


Figure 3 : Illustration schématique de la cellule électrochimique utilisée.

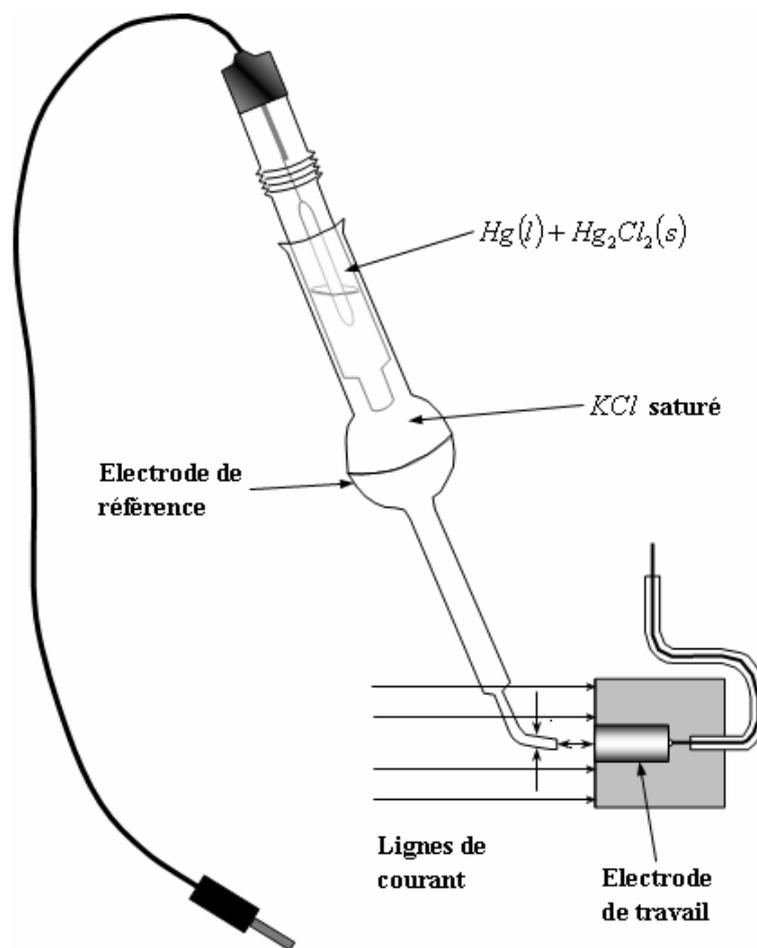


Figure 4 : Positionnement de l'électrode de référence par rapport à la surface de l'électrode de travail.

RÉSUMÉ

Les fonds des bacs de stockage pétrolier sont exposés à la corrosion. Elle est causée par l'eau décantée. Comme remède, on utilise des anodes sacrificielles en zinc. Deux échantillons de zinc, l'un prélevé du zinc d'électrolyse de Ghazaouet de première fusion (zinc A) et l'autre prélevé d'une anode sacrificielle commerciale (zinc B) ont été comparés par l'utilisation de diverses techniques d'investigations. Ces techniques sont la polarisation potentiodynamique, la polarisation cyclique et la polarisation potentiostatique, le potentiel de corrosion et l'impédance électrochimique. Les résultats obtenus ont montré l'absence de passivation. Les dépôts de corrosion sur le zinc A et le zinc B ont été analysés au MEB et par la diffraction aux rayons X. Le zinc A a subi un traitement de fusion et les matériaux C, D et E obtenus par différente cinétique de refroidissement ont été étudié par les techniques précédentes. Nous avons constatés que le matériau C refroidi par l'azote à 10 l/min est meilleur. Enfin, il a été réalisé une étude micro galvanique par l'utilisation de la technique SVET et il a été mis en évidence l'effet du courant imposé et le nombre d'anode de zinc sur la corrosion et/ou la protection de l'acier contre la corrosion..

MOTS CLES :

Zinc, anode sacrificielle, spectroscopie d'impédance électrochimique, voltampérométrie, potentiel de corrosion, acier, protection cathodique, SVET.

ABSTRACT

The bottom of the oil storage tanks are exposed to corrosion. It is caused by elutriated of water. Like remedy, we use sacrificial zinc anodes. Two zinc samples, one taken of the zinc of electrolysis of Ghazaouet factory of the first fusion (zinc A) and the other sample is sampled from an commercial sacrificial anode (zinc B). The samples were compared by the use of various techniques of investigations. These techniques are potentiodynamic polarization, cyclic polarization and potentiostatic

polarization, the potential of corrosion and the electrochemical impedance. The obtained results showed the absence of passivation. The corrosion deposits of the zinc A and the zinc B were analyzed by the MEB and by the diffraction of X-rays. The zinc A was treated by fusion and the C, D and E materials were obtained by different kinetics of cooling and were studied by the previous techniques. We noted that the material C cooled by nitrogen with 10 l/min is better. Lastly, it was carried out a micro galvanic study by the use of SVET technique and it was shown the effect of the imposed current and the numbers of the zinc anode on corrosion and/or protection of steel against the corrosion. .

KEY WORDS:

Zinc, sacrificial anode, electrochemical impedance spectroscopy, voltamperometry, potential of corrosion, steel, cathodic protection, SVET.

()
()

(,)