

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



وزارة التعليم
والبحث العلمي
P0006/05A

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Département métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CARACTERISATION DE DEUX ETATS STRUCTURAUX D'ANODES REACTIVES A BASE DE ZINC ET D'ALUMINIUM

Proposé par :

M. E. SALHI

Dirigé par :

**M. E. SALHI
Mme. M. ABBAD**

Réalisé par :

ZENDAOUI AMINE

PROMOTION
Juin 2005

E.N.P 10. avenue Hassen Badi – EL-HARRACH - ALGER

DEDICACES

C'est avec beaucoup de joie que je dédie mon "mémoire" de fin de formation d'Ingénieur à toute ma famille et à tous mes amis.

Ma gratitude à ma mère, ma chère grande mère et à mes tantes.

Avec plaisir à ma sœur, mes frères, cousins et cousines.

Remerciements

Il m'est très agréable de présenter mes vifs remerciements à tous mes enseignants de l'ENP.

Je remercie mon professeur **Monsieur "Salhi Essaid"** d'avoir bien voulu me proposer le sujet et ensuite encadré mon travail en m'apportant l'orientation et l'aide nécessaire.

Ma totale gratitude va à **Madame « Abbad Meriem »** qui m'a parrainé au niveau du centre de recherches et développement, avec le sens de la mesure fort utile à l'ingénieur.

Enfin, j'adresse ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'en apporter aide et appui dans le cadre de ce travail.

Introduction générale 1

CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE

I.1. Corrosion des métaux	3
I.1.1. Définition de la corrosion	3
I.1.2. Types de corrosion	3
I.1.2.1. Corrosion électrochimique	3
I.1.2.2. Corrosion chimique	3
I.1.3. Formes de corrosion	3
I.1.4. Facteurs influents sur la corrosion.....	6
I.2. Moyens de lutte contre la corrosion.....	7
I.2.1. Protection par revêtement	7
I.2.2. Protection électrochimique	7
I.2.2.1. Protection anodique	7
I.2.2.2. Protection cathodique	8
I.3. Aspects thermodynamique et cinétique électrochimique de la corrosion.....	9
I.3.1. Diagrammes de Pourbaix	9
I.3.2. Potentiel d'équilibre d'une électrode	10
I.3.3. Potentiel de dissolution.....	11
I.3.4. Mécanismes réactionnels de corrosion	11
I.4. Méthodes électrochimique utilisées pour l'étude de la Corrosion	14
I.4.1. Mesure du potentiel à l'abandon	14
I.4.2. Méthode de polarisation potentiodynamique	15
I.4.3. Méthode de polarisation potentiodynamique cyclique	20

I.5. Méthodes de caractérisation des produits de réactions	22
I. 5.1. Microscope électronique à balayage.....	22
I.5.2. Diffraction des rayons X	23
 CHAPITRE II : CONDITIONS EXPERIMENTALES	
II.1. Etude électrochimique	26
II.1.1. Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques.....	26
II. 2.2. Montage électrochimique	26
II.2.2.1. Cellule électrochimique	27
II.2.2.2. Les électrodes	27
II.2.2.3. la solution électrolytique.....	27
II.2. Etudes métallographiques	32
II.2.1. Préparation des échantillons pour l'examen micrographique.....	32
II.2.2. Analyse micrographique	32
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. Resultats électrochimiques.....	33
III.1.1. Etude des facteurs de reproductibilité.....	33
III.1.2. Mesure du potentiel d'abandon.....	34
III.1.3. Essais de polarisation potentiodynamique.....	36
III.1.4. Essais de polarisation potentiodynamique cyclique	42
III.2. Analyses chimique et micrographique.....	50
III.3. Résultats de la diffraction des rayons X	60
 Conclusion générale	64
 Références bibliographiques	

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la corrosion a pris depuis longtemps et surtout de nos jours une importance considérable dans la vie moderne étant donnée l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages.

La corrosion la plus fréquemment rencontrée dans le secteur industriel est celle qui affecte les ouvrages en acier au carbone. De ce fait, plusieurs études ont été réalisées sur ce sujet, permettant ainsi l'acquisition d'un capital d'expérience dans la lutte contre la corrosion. A cet effet nous pouvons envisager comme système de protection, la protection cathodique par anodes réactives à base de zinc ou d'aluminium.

Pour assurer une protection par anodes réactives il faudrait que le potentiel de l'anode soit suffisamment anodique pour fournir le débit qui permet de polariser la cathode qui constitue la structure à protéger, et ce qui permette également une consommation modérée de l'anode.

L'élaboration des anodes réactives nécessite la connaissance des méthodes de fabrication, la grande vitesse de solidification des différents alliages a son importance dans l'amélioration des performances de l'anode, en vue d'éviter la ségrégation des éléments majeurs et mineurs.

Le présent travail a pour but de mener une étude caractéristique du comportement de deux états structuraux d'anodes réactives à base de zinc et d'aluminium à travers une étude comparative entre le zinc trempé et le zinc non trempé et entre l'aluminium trempé et l'aluminium non trempé.

D'une façon générale, les qualités recherchées de l'anode sont :

- Un potentiel moyennement anodique.
- Une corrosion surfacique, uniforme et constante durant toute la durée de fonctionnement de l'anode.

L'étude est divisée en trois chapitres, dans le premier chapitre "étude théorique" nous avons rappelé les définitions de la corrosion, les différentes formes, suivies des moyens de lutte contre la corrosion, les phénomènes qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte. Et à la fin de ce chapitre il est présenté quelques notions sur les méthodes électrochimiques et les méthodes de caractérisation.

Introduction Générale

Le second chapitre traite les conditions expérimentales suivant lesquelles se sont déroulées les différents travaux. Nous y avons exposé les différentes techniques de préparation électrochimiques, ainsi que celles de la métallographie.

Au niveau du troisième chapitre, nous avons présenté et commenté les résultats liés aux différentes mesures électrochimiques ainsi que ceux liés aux méthodes de caractérisations effectuées à l'aide d'un microscope optique à balayage (MEB) et aussi à l'aide de la diffraction de rayons X.

Enfin, sur la base des résultats obtenus, on terminera par une conclusion.

CHAPITRE I

Partie théorique

I.1 : CORROSION DES METAUX :

I.1.1. DEFINITION DE LA CORROSION :

La théorie de la corrosion est basée sur le principe suivant :
" Toute cause qui tend à déplacer l'équilibre en favorisant la mise en solution du métal sous forme d'ions engendre la corrosion".

Les processus de corrosion sont des réactions hétérogènes chimiques ou électrochimiques qui se produisent à la surface de séparation du métal et le milieu ambiant ; donc la corrosion est **un mode de destruction du métal progressant par la surface**. [1]

I.1.2. : TYPES DE CORROSION :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus, chacun d'eux caractérisant un type de corrosion.

I.1.2.1. : CORROSION ELECTROCHIMIQUE:

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, un courant circule entre les anodes et les cathodes. Il est important de noter que le produit final de la corrosion se développe à une certaine distance de la zone corrodée, dans la région où se rencontrent les produits élémentaires de corrosion anodiques et cathodiques. [2]

I.1.2.2. : CORROSION CHIMIQUE :

Cette corrosion se traduit par une réaction hétérogène entre le métal et la phase gazeuse dans un milieu sec gazeux. La corrosion chimique est plus rapide que la corrosion électrochimique qui met en évidence des échanges d'électrons entre les plages anodiques et cathodiques.

I.1.3. : FORMES DE CORROSION :

On rappelle ci-après une classification des principales manifestations visibles de la corrosion en précisant que certaines sont plus ou moins reliées entre elles.

I.1.3.1 : CORROSION UNIFORME :

Ce type de corrosion affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte à une vitesse presque identique en tous ces points de contact. Les propriétés mécaniques intrinsèques du métal (limite élastique, charge de rupture, allongement, etc....) ne sont pas modifiées. [3].

I.1.3.2 : CORROSION PAR PIQURE :

Il s'agit d'une attaque très ponctuelle, généralement liée à la création d'anodes peu étendues à côté d'une large cathode (film de calamine sur l'acier au carbone, film d'oxyde de chrome sur les aciers inoxydables) A titre illustratif un cas de corrosion par piqûre est donné sur la figure (I.1).

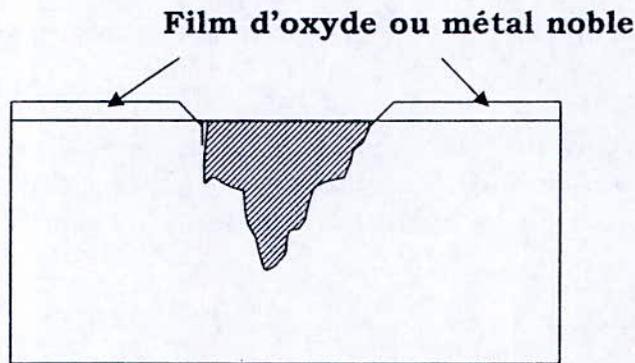


Figure (I.1) : Corrosion par piqûres.

I.1.3.3 : CORROSION INTERGRANULAIRE :

Elle se produit suite à une décohésion des grains de la structure métallique, ce qui conduit à une perte de la résistance mécanique du métal. C'est le cas des aciers inoxydables après sensibilisation par précipitation du carbure de chrome aux joints de grains [4] voir figure (I.2)

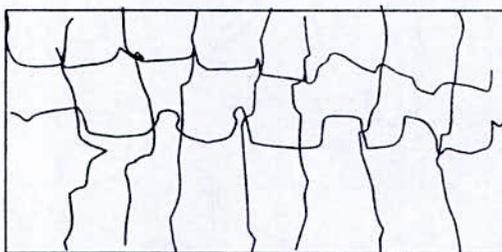


Figure (I.2) : Corrosion inter granulaire

I.1.3.4 : CORROSION CAVERNEUSE:

Elle est associée à la présence de petits "volumes" de solution corrosive stagnante, due à la présence de cavités, de surfaces jointives ou de dépôts discontinus [5]. Voir figure (I.3)

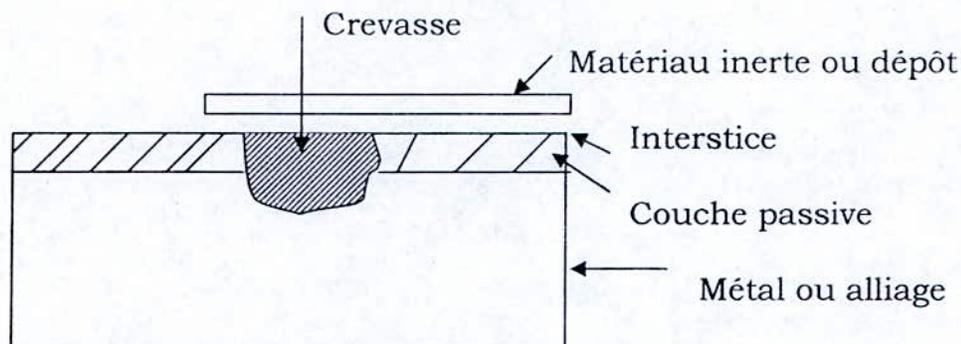


Figure (I.3): Corrosion caverneuse

I.1.3.5 : CORROSION SELECTIVE :

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse Figure (I - 4)

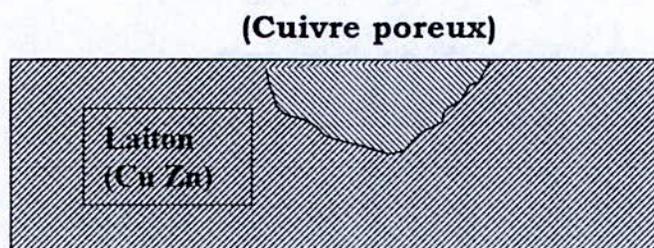


Figure (I .4): corrosion selective

I.1.3.6 : CORROSION - ERROSION

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

I.1.3.7 : CORROSION SOUS CONTRAINTES :

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique Figure (I – 5)

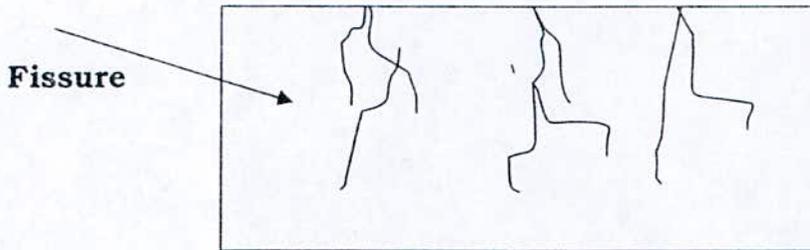


Figure (I – 5) : Corrosion sous contraintes

I.1.3.8 : CORROSION GALVANIQUE :

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant devient intensive car il se comportera comme anode. [5].

I.1.4. : LES FACTEURS INFLUANTS SUR LA CORROSION :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et sont classés en quatre groupes principaux représentés dans le (tableau n°1).

La corrosion met en jeu la présence de deux partenaires, le métal ou l'alliage et le réactif (milieu environnant) et bien sur les conditions d'emploi de ces matériaux. Le tableau n° 1 présente ces principaux facteurs :

Tableau n°1 : Principaux facteurs influents la corrosion

Facteurs définissant les modes d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendants du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage - Procédé d'élaboration - Impuretés - Traitements thermiques - Traitements mécaniques 	<ul style="list-style-type: none"> -Etat de surface -Forme des pièces - Sollicitations mécaniques - Emploi d'inhibiteurs - Procèdes d'assemblages 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tensions mécaniques - Température - Modification des revêtements protecteurs

I.2. : MOYENS DE LUTTE CONTRE LA CORROSION :

La corrosion étant le résultat de l'action entre le métal d'une part, et la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps très difficile de modifier sa nature ; seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite.

Il est plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple en utilisant un métal "noble" ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré. Cependant, le facteur économique ne peut être ignoré. L'utilisation de métaux nobles ou alliages constitue toujours une solution onéreuse.

Une première méthode de protection très souvent utilisée consiste à construire les installations en matériaux à bas prix et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif. La seconde méthode consiste à modifier le processus électrochimique de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle. C'est la protection électrochimique.

I.2.1 Protection par revêtement :

Plusieurs types de revêtement peuvent être utilisés. Ils nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base de façon à ce que le revêtement soit adhérent. On distingue les peintures, les revêtements organiques, et les revêtements métalliques.

I.2.2 Protection électrochimique :

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. Deux types de protection peuvent être envisagés : la protection anodique ou la protection cathodique.

I.2.2.1 Protection anodique :

La protection anodique consiste à maintenir le potentiel d'un alliage passivable dans un domaine de passivité stable en élevant son potentiel sous l'effet d'un courant anodique. Elle permet de diminuer la vitesse de corrosion d'un métal mais pas de l'annuler. [3]

I.2.2.2 : Protection cathodique : [6,7]

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

- La protection cathodique par courant imposé: Dans ce système on utilise un générateur extérieur de force électromotrice (f.e.m) réglable et une anode auxiliaire (figure I.6).
- La protection cathodique par anodes sacrificielle: Dans ce cas la f.e.m nécessaire à la protection provient de la différence entre la tension moyenne du métal à protéger dans le milieu corrosif, et la tension propre et plus négative d'une anode sacrificielle (figure I.7).

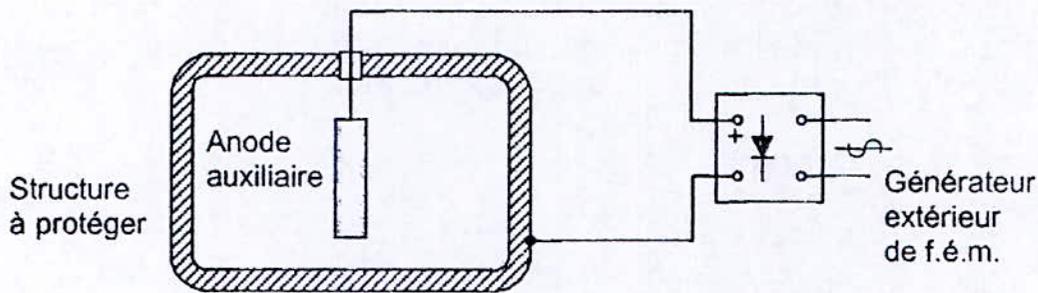


Figure I .6 : Protection cathodique par courant imposé.

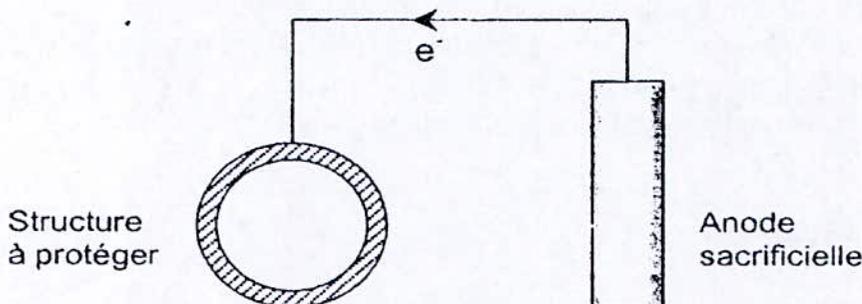


Figure I.7 : Protection par anodes sacrificielles.

I.3 ASPECT THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE DE LACORROSION :

1.3.1 Diagrammes de Pourbaix [8] :

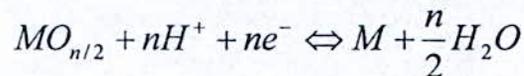
Les diagrammes de Pourbaix ont une importance capitale dans le domaine de la corrosion, puisqu'ils indiquent pour les différentes valeurs de tension et de pH les réactions qui sont possibles et celles qui sont théoriquement impossibles. Ces diagrammes permettent aussi d'affirmer que dans telle condition de pH et d'aération du milieu agressif, tel métal peut être corrodé ou immunisé, sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution.

Ces diagrammes sont obtenus en étudiant les différents équilibres correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à l'interface.

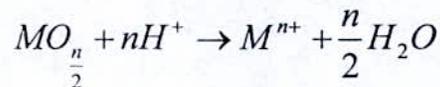
* Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions



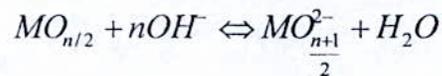
* Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde



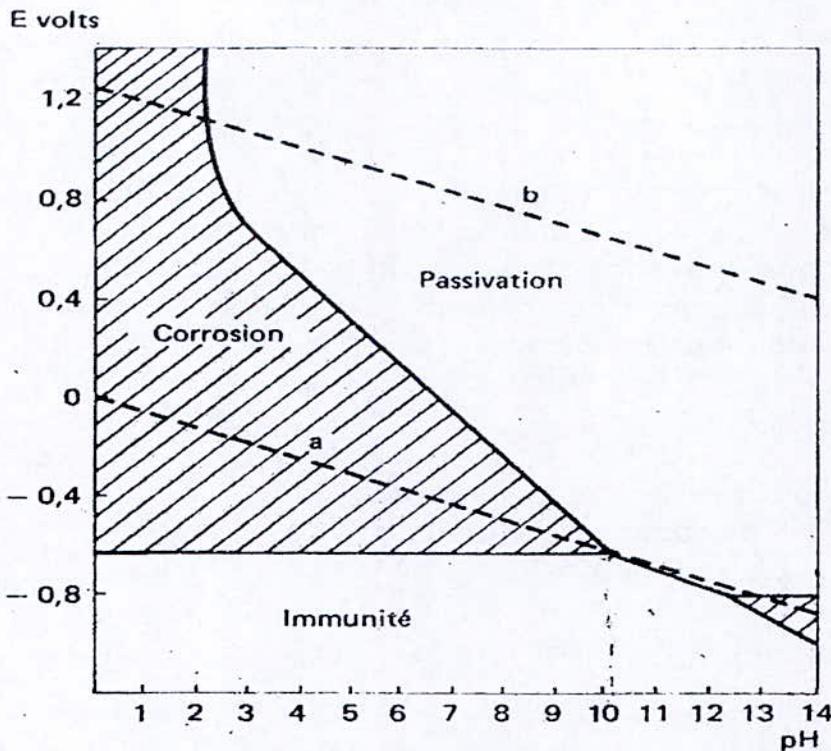
* Equilibre chimique en milieux acide entre un oxyde et des ions dissous :



* Equilibre chimique en milieux alcalins entre un oxyde et des ions dissous :



La figure (I.8) illustre le diagramme de Pourbaix :



I.3.2 Potentiel d'équilibre d'une électrode :

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) et le potentiel réversible d'une électrode représentent la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution; où à l'équilibre les deux potentiels étant constants.

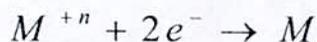
Le potentiel d'une électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car un expérimentateur ne peut mesurer qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique [3].

La thermodynamique permet de calculer en utilisant la relation de NERNST (I.1) :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log (a_M^{+n}) \quad (I.1)$$

Où :

E_{eq} (V) : Potentiel d'équilibre lié à la variation d'enthalpie libre ΔG correspondant à la réaction :



Par la relation :

$$\Delta G = - n F E_{eq}$$

E_0 (V) : Potentiel normal du métal. Il correspond au cas de l'activité a_M^{+n} des Ions du métal dans la solution égale à 1.

R : Constante des gaz parfait (J/mole.K)

T : Température (K)

N : nombre d'électrons échangés dans les réactions cathodiques et anodiques.

F : Constante de Faraday (=96500colomb/mole)

1.3.3 Potentiel de dissolution :

Quand un métal est plongé dans une solution non neutre, on constate qu'il prend spontanément un potentiel. Ce potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence, est caractéristique au métal.

Le classement des potentiels de dissolution, mesurés dans un milieu déterminé avec un ensemble de métaux et alliages, permet de constituer une série galvanique dans un milieu donné et sous des conditions déterminées (T° , P).

Dans une telle série, les métaux les plus "réactifs" sont caractérisés par les potentiels de dissolution les plus cathodiques. Alors que les plus "inertes" ont les potentiels les plus élevés [9].

1.3.4 Mécanismes réactionnels de corrosion [10,11] :

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes dont la vitesse est limitée par la réaction la plus lente (fig1.9). On distingue alors les réactions de corrosion sous contrôle anodique et les réactions de corrosion sous contrôle cathodique.

a) réaction partielle cathodique :

Cette réaction consiste en la diffusion de l'oxydant présent dans la solution vers l'interface où il réagit en acceptant des électrons. Dans certains cas cette réaction de transfert de charge est suivie par une réaction chimique hétérogène (à l'interface) ou homogène (dans la solution). Par exemple pour certains métaux les atomes d'hydrogène produisent par la réduction des protons qui sont absorbés et par le biais d'une réaction hétérogène forment des molécules d'hydrogène.

Des phénomènes de transport de masse ont donc eu lieu avant et après les réactions de transfert de charges. Ils ont une influence sur la concentration des espèces actives à l'interface. Cela conduit à l'apparition d'une zone contiguë à l'interface dans laquelle la concentration des réactifs diffère de celle de l'électrolyte. Cette zone est appelée la "couche de diffusion". L'épaisseur de cette couche dépend des conditions de convection et est comprise entre 1 et 100 μm ; donc bien supérieure à celle de la double couche électrique.

b) réaction partielle anodique :

La réaction partielle anodique est également une réaction de transfert de charges. Un atome de métal perd un ou plusieurs électrons et passe en solution sous forme hydratée ou complexée. Il diffuse ensuite dans l'électrolyte. Près de l'interface d'une électrode, la concentration d'ions métalliques engendrés par la dissolution est supérieure à celle mesurée au sein de la solution. Lorsqu'elle franchit le seuil de saturation, des produits de réaction solides précipitent sous forme de film poreux ou sous forme de films d'oxydes minces et compacts qu'on appelle films passifs. **Les propriétés de ces films contrôlent alors la vitesse de corrosion.**

De ce qui précède on distingue du point de vue cinétique trois catégories de réactions de corrosion :

- La corrosion limitée par la cinétique des réactions de transfert de charge à l'interface métal – électrolyte [3].
- La corrosion contrôlée par le transport de masse de l'oxydant ou des produits de réaction, un cas bien connu est celui de la corrosion de l'acier en milieu neutre aéré.
- La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs ; la réaction est alors sous contrôle anodique.

La figure (1.9) illustre ces différentes réactions [9].

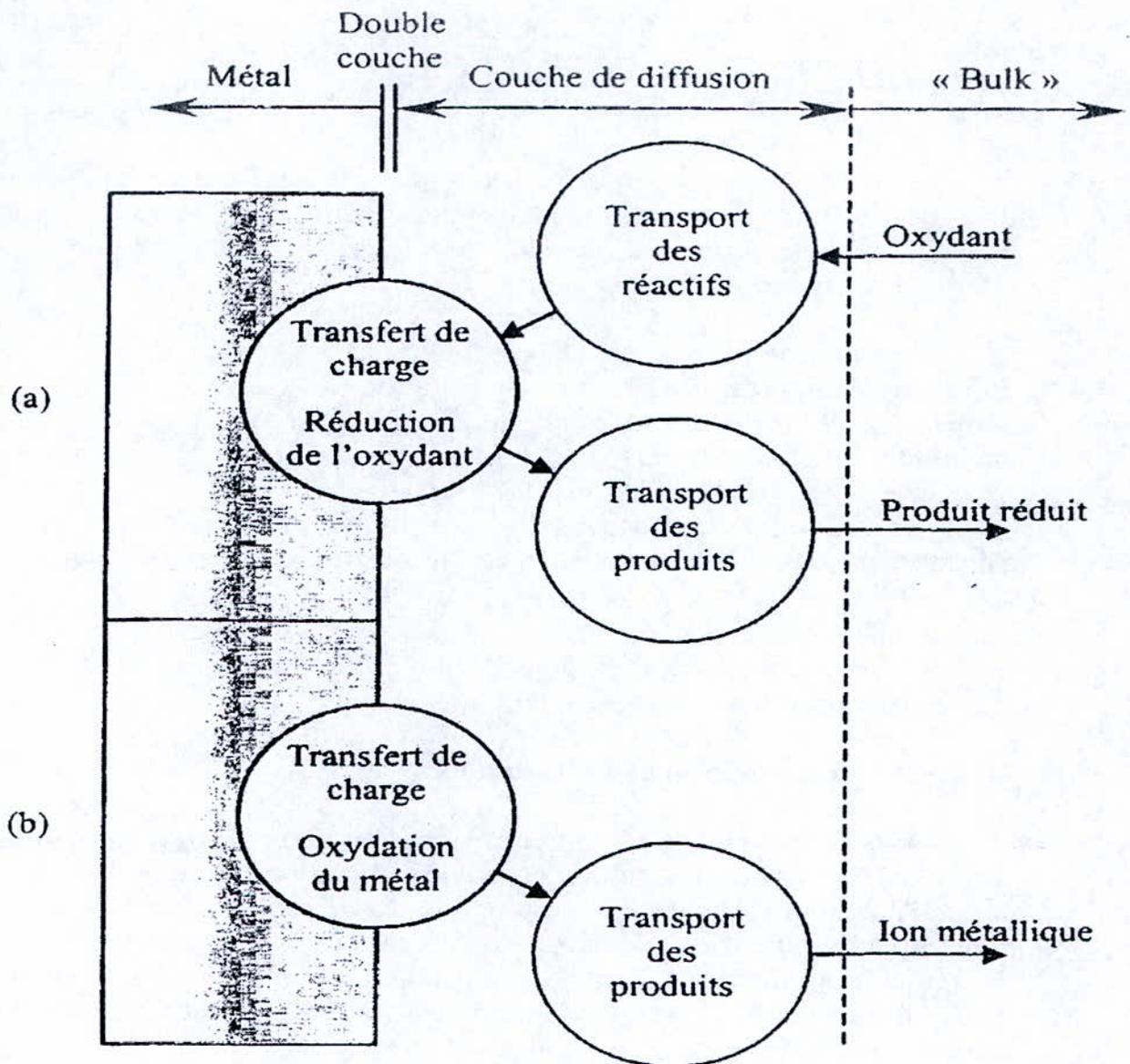


Figure I .9 : Différentes étapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.

(a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique.

I.4. : METHODES ELECTROCHIMIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DE LA CORROSION :

Ces méthodes réservées à l'étude au laboratoire, consistent à obtenir une courbe de polarisation du métal plongé dans une solution d'électrolyte choisie pour ses propriétés agressives voisines de celles du milieu corrosif auquel doit être confronté le métal.

L'exploitation de la courbe de polarisation permet de déterminer les paramètres importants tels que : le potentiel de corrosion du matériau, la densité du courant de corrosion, le temps de stabilisation du potentiel à l'abandon, la vitesse de corrosion, etc.

Dans le cadre de cette étude, sont utilisées trois méthodes principales d'étude électrochimique de la corrosion qui seront développées par la suite :

- Méthode potentiométrique.
- Voltampérométrie ou polarisation potentiodynamique.
- Polarisation potentiodynamique cyclique.

I.4.1. : Mesure du potentiel à l'abandon :

Afin de mesurer le potentiel à l'abandon de l'électrode (ou potentiel de corrosion), il est fait appel à la méthode dite potentiométrique. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$). Ce potentiel est aussi appelé "potentiel au repos" ou "potentiel en circuit ouvert" ou encore "potentiel stationnaire". En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsque aucun courant ne circule vers cette électrode de travail.

La détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Il permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la "réactivité" ou à la "passivité".

Néanmoins, ce potentiel n'est pas seulement caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature de la concentration et de la température du réactif. Il est à noter aussi que la réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal solution varie avec le temps. Cependant, ce potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

Enfin, il est relevé que ce potentiel de corrosion n'est pas stable dans le temps, car c'est une variable transitoire. En effet, la nature de la surface de l'électrode peut se modifier au cours du temps ainsi que les conditions aux interfaces telles que le pH et la concentration [12].

I.4.2. : Méthode de polarisation potentiodynamique (Voltampérométrie) [11, 13, 14, 15] :

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à balayer une gamme de potentiels du domaine anodique au domaine cathodique avec une vitesse constante du potentiel. C'est pour cela que l'analyse des relations entre l'intensité du courant (i), la tension (E) et le temps (t) à l'interface électrode/électrolyte constitue le point de départ pour toute étude du comportement électrochimique d'un matériau métallique en contact avec une solution électrolytique.

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

Pour éviter cet inconvénient, il suffit de réaliser, en une seule manipulation, la courbe (intensité – potentiel) en appliquant à l'électrode un balayage linéaire, à une vitesse constante, d'une gamme de potentiels dans le domaine désiré (figure I.12). L'expression du potentiel appliqué $E(t)$ à tout instant t est :

$$E(t) = E_i + vt$$

Où :

E_i : Potentiel initial (V)

V : Vitesse de balayage du potentiel (Vs^{-1})

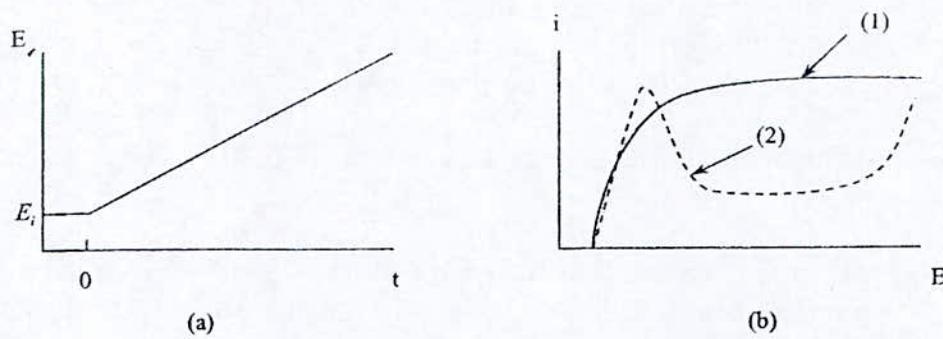
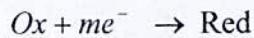
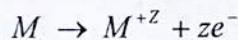


Figure I.10 : Représentation schématique d'une courbe de polarisation Potentiodynamique.

(a) potentiel appliqué. (b) courbe intensité- potentiel correspondante.

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions chimiques sont divisées en réaction d'oxydation et de réduction comme suit :



Lorsque un métal est en contact avec la solution, il acquiert un potentiel stable, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}), qui dépend du matériau et de la nature de la solution. Si on impose un potentiel (E_{imp}) différent de (E_{corr}) à l'électrode de travail on pourra alors, suivant le domaine où l'on se place, favoriser l'une des deux réactions précédentes par rapport à l'autre, ce qui conduit à un changement dans la vitesse de corrosion.

Le courant (I) qui circule à travers le système électrode- solution est relié à la surtension de transfert de charge par la relation de Butler - Volmer.

Cette relation est donnée par l'expression (I.2) comme suit:

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{2,3(E_{imp} - E_{corr})}{b_a} - \exp \frac{-2,3(E_{imp} - E_{corr})}{b_c} \right] \quad (I.2)$$

Où :

i : Densité de courant (mA/cm^2).

i_{corr} : Densité de courant d'échange (mA/cm^2).

E_{imp} : Potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mV).

b_a et b_c : Respectivement, les pentes de Tafel anodique et cathodique (V/décade).

L'équation précédente ne peut être utilisée que si la réaction électrochimique anodique n'est pas contrôlée par un phénomène de transport de matière.

La courbe globale ($I = f(E)$) ne permet pas de déterminer directement la valeur de i_{corr} puisqu'on ne peut pas tracer les courbes élémentaires anodiques et cathodiques.

La détermination de la valeur de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation (I.2) telle que la méthode de Tafel et la méthode de la résistance de polarisation.

a) Méthode de Tafel :

Cette méthode utilise les portions de la courbe [$I=f(E)$] éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire pour ($E_{\text{imp}} \gg E_{\text{corr}}$) on est au domaine anodique et pour ($E_{\text{imp}} \ll E_{\text{corr}}$) on est au domaine cathodique.

D'où :

$$i = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{2.3(E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}})}{b_a}\right) \quad (\text{I.3})$$

On prenant le logarithme, on obtient l'équation (I.4) :

$$E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.3} (\log(i) - \log(i_{\text{corr}})) \quad (\text{I.4})$$

L'équation (I.5) montre une variation linéaire de $\log(i) = f(E)$ correspondant à la loi de Tafel sous sa forme généralisée :

$$\eta = a + b \text{Log}(i) \quad (\text{I.5})$$

La détermination expérimentale des paramètres E_{imp} , E_{corr} , V_{corr} et des constantes de Tafel anodique et cathodique (b_a et b_c) se fait à partir d'une représentation potentiodynamique.

Le coefficient directeur de la droite de Tafel est « la pente de Tafel ». Sa valeur est donnée par :

$$b_a = 2.3 \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \quad (\text{I.6})$$

Le même raisonnement reste valable pour les simplifications concernant la pente cathodique :

$$b_c = 2.3 \frac{RT}{(1-\alpha_c)n_c F} \quad (I.7)$$

Les droites de Tafel permettent de visualiser la tension de transfert de charge et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodiques et cathodiques d'un matériau (figure I.11).

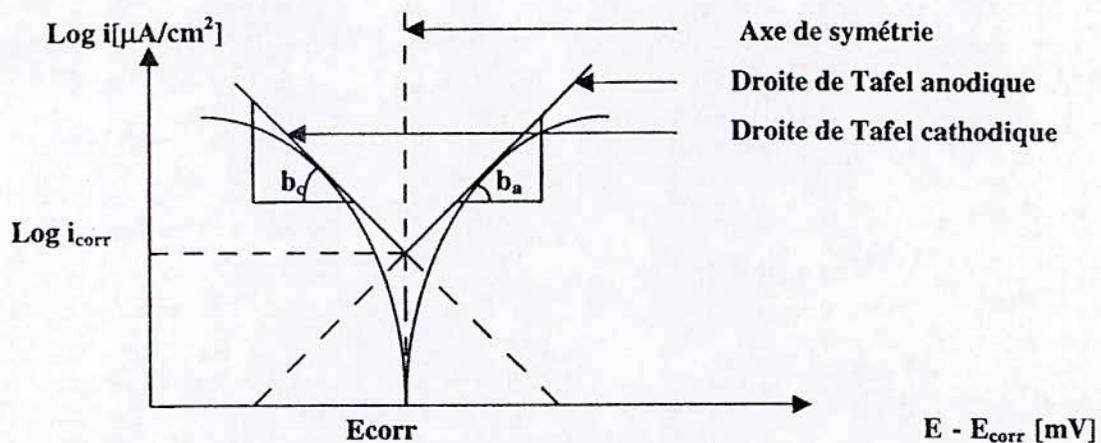


Figure I .11 : Représentation de Tafel correspondante à la courbe intensité - potentiel.

b) Méthode de la Résistance de polarisation :

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

D'après l'équation(I.2) de Butler - Volmer simplifiée, dans le cas de la corrosion, Si on pose $\zeta = E_{imp} - E_{corr}$ on aura alors :

Au voisinage de E_{corr} :

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

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

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

Donc pour $\zeta = 0$, l'équation (I.1) devient :

$$i(\zeta)_{\zeta=0} = i_{corr} \left(1 + \frac{2.3 \zeta}{b_a} - \left(1 - \frac{2.3 \zeta}{b_c} \right) \right)$$

Après réarrangement elle devient :

$$\zeta = \frac{i(\zeta)_{\zeta=0}}{2.3 i_{corr}} \cdot \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)$$

De cette équation l'expression de la résistance de polarisation s'écrira :

$$R_p = \frac{dE}{di} \Big|_{E \approx E_{CORR}} = \frac{d\zeta}{di} \Big|_{\zeta=0} = \frac{1}{2.3 i_{corr}} \cdot \frac{b_a b_c}{b_a + b_c}$$

Avec l'équation de Stern et Geary, en fonction des coefficients de Tafel et de la résistance de polarisation, pour les faibles Polarisation (<10mv) :

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

La résistance de polarisation est tirée directement de la courbe de polarisation qui, au voisinage du potentiel de corrosion, se présente comme une droite de pente R_p (figure I.12).

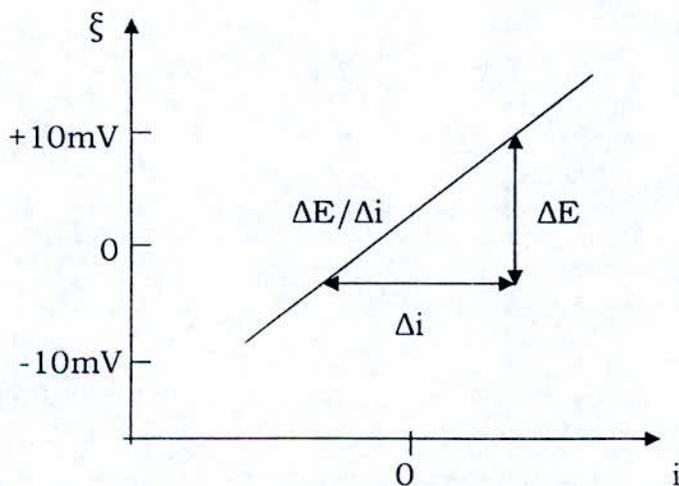


Figure I.12 : Représentation schématique de la courbe de résistance de Polarisation ($R_p = \Delta E / \Delta i$)

Pour des polarisations, dans les domaines très étendus de tension (plusieurs centaines de millivolts), les courbes anodiques et cathodiques s'écartent alors de leur linéarité, aux fortes surtensions en s'incurvant progressivement (courbe 1 de la figure I.1) cela sous-entend que le système devient sous contrôle du transfert de masse.

En effet les vitesses des réactions augmentant avec l'accroissement de la surtension, les réactifs réagissent aussitôt qu'ils arrivent à la surface de l'électrode ; leur vitesse de réaction dépend alors de la vitesse avec laquelle ils sont transportés de la solution vers l'interface électrode/électrolyte.

Une autre forme de courbes pourrait être observée à la limite du domaine de Tafel, dans le cas où la surface se couvre d'un film passif.

L'évolution du courant marque un pic puis diminue avec l'accroissement du potentiel et fini par se stabiliser dans un palier de passivation (courbe 2 de la figure I.10) ; dans ce cas la vitesse de réaction est contrôlée par les propriétés du film passif.

I.4.3 : Méthodes de polarisation potentiodynamique cyclique :

Le principe de la polarisation potentiodynamique cyclique est analogue à celui de la polarisation potentiodynamique simple. Cependant le balayage du potentiel se fait dans les deux sens aller et retour obtenu en inversant le sens du balayage à un instant $t = \lambda$ pour un potentiel d'inversion E_λ (figure I.13). La variation du potentiel appliqué en fonction du temps est :

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

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

v étant la vitesse de balayage du potentiel.

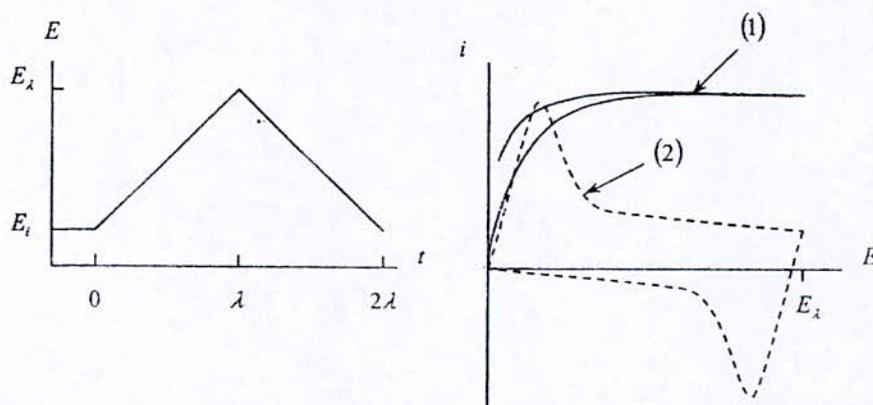


Figure I.13 : Représentation schématique d'une courbe de polarisation potentiodynamique cyclique.

(a) potentiel appliqué. (b) courbe intensité – potentiel correspondant.

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

I.5 : METHODES DE CARACTERISATION DES PRODUITS DE REACTIONS :

I.5.1 : Microscope électronique à balayage [6,16,] :

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. C'est ainsi que l'aire totale que l'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 rétro diffusés - électrons transmis - électrons Auger et rayons X. Ces rayonnements 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 balayage complet de l'écran. Ce mode de formation de l'image (pixel par pixel) est très favorable à l'enregistrement, la numérisation et le traitement de l'information.

Le schéma du principe de l'appareil est illustré sur la figure (I.14) :

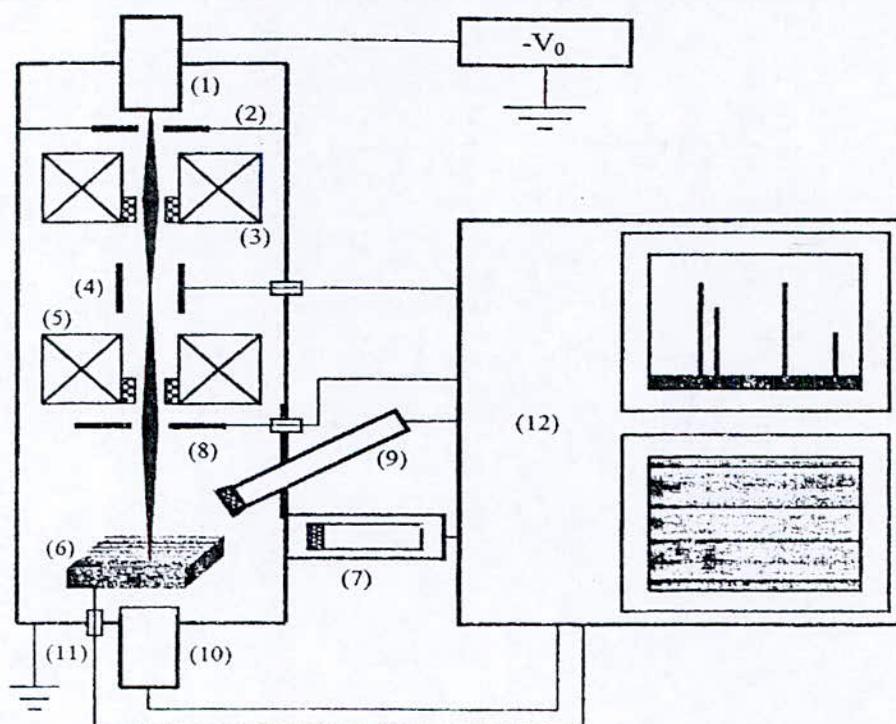


Figure I.14. : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

- (1) Canon à électrons à la tension (-V0).
- (2) Anode à la masse.
- (3) Condenseur.
- (4) Système de déflection- balayage.
- (5) Objectif.
- (6) Préparation sur porte- objet goniométrique.
- (7) Détecteur d'électrons à scintillateur.
- (8) Détecteur d'électrons rétro diffusés à semi- conducteur.
- (9) Spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie Si (Li).
- (10) Détecteur d'électrons transmis.
- (11) Mesure du courant absorbé.
- (12) Electronique de commande, d'exploitation et de visualisation des images et spectres.

I.5.2 Diffraction des rayons X [6, 17,18] :

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques (comme la lumière) mais de longueur d'onde plus courte allant de 0.1 à 10Å°. Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde du même ordre de grandeur que les distances inter atomiques dans les cristaux métalliques; c'est à dire, au voisinage de 1Å°.

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

L'interprétation de la diffraction des rayons X permet de déduire la nature du corps étudié ainsi que sa structure cristalline.

Les paramètres expérimentaux sont déterminés par la relation de Bragg qui traduit la condition de réflexion du rayon incident par les plans (hkl) comme le montre la figure (I.15).

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

Où :

- | | | |
|---|-------------|--|
| { | n : | L'ordre de réflexion, c'est un nombre entier |
| | λ : | La longueur d'onde du rayon incident (et du rayon réfléchi) |
| | d_{hkl} : | Distance inter réticulaire |
| | θ : | L'angle de Bragg, angle formé par le plan (hkl) et le rayon incident |

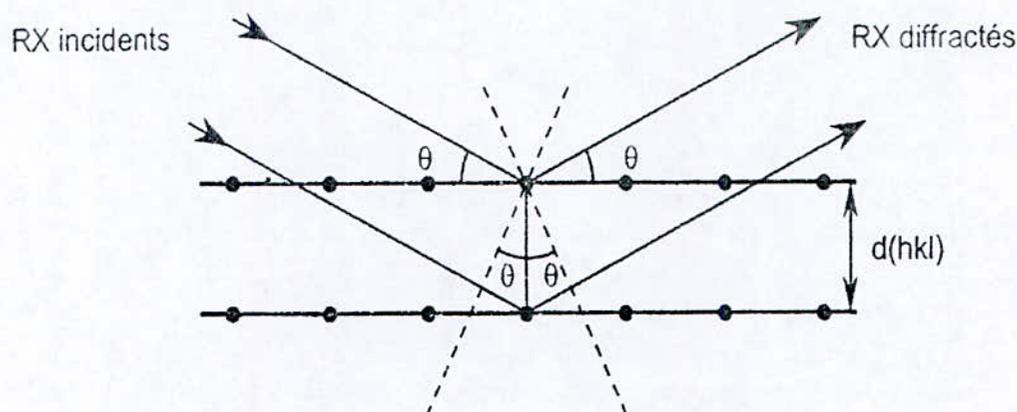


Figure I.15 : Loi de Bragg. Réflexion par deux plans consécutifs.

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

- θ fixe, λ variable (spectre continu utilisé) : méthode de Laue.
- λ fixe (raie $K\alpha$ utilisée), θ variable : méthode du cristal tournant et méthode des poudres.

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

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

Cette méthode présente des variantes. Par exemple, dans le montage de Debye – Scherrer on utilise la détection photographique où les photons X impressionnent une plaque photographique ou bien un film. On obtient ainsi des raies symétriques par rapport au point d'impact du faisceau direct. Par contre, le diffractomètre à poudre est utilisé dans les méthodes par focalisation où le film est remplacé par un détecteur de rayonnement X qui tourne sur un cercle goniométrique à une vitesse ($2w$) double de celle de l'échantillon (w) qui, placé au centre du cercle tourne sur lui-même (figure II.10). Ainsi, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve alors en position 2θ . Le signal du détecteur ainsi obtenu est amplifié puis intégré et sert à commander un enregistreur à

vitesse de défilement réglable qui nous donne par conséquent le diagramme $I(2\theta)$.

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

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

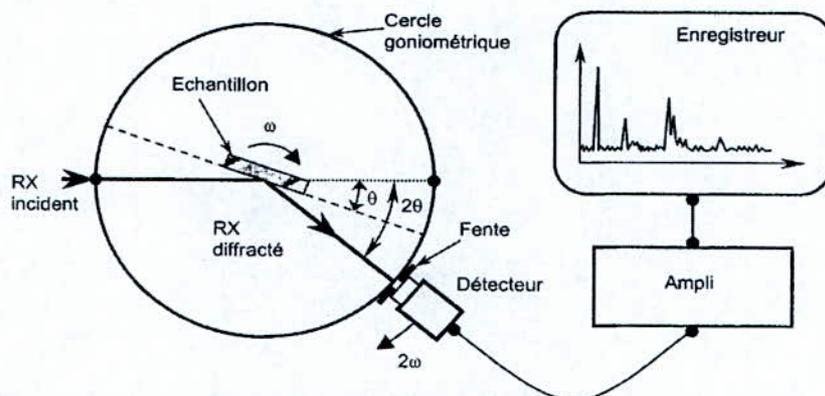


Figure I.16 : Schémas de principe du diffractomètre à poudre.

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

CHAPITRE II

Conditions expérimentales

II- CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les matériaux étudiés sont des échantillons de zinc trempé, de zinc non trempé, d'aluminium trempé et d'aluminium non trempé.

II .1 ETUDE ELECTROCHIMIQUE

II .1.1 Préparation des échantillons pour les essais électrochimiques

Les échantillons destinés aux différents essais électrochimiques ont été découpés sous forme de rectangle et de carré pour faciliter le calcul de la surface. Des fils conducteurs en cuivre ont été, par la suite, soudés à l'une des deux bases de chaque échantillon et isolés latéralement par une gaine en caoutchouc.

Des moules cylindriques en plastiques de 25mm de diamètre intérieur ayant un fond amovible ont été, utilisés pour l'enrobage à froid des électrodes dans la résine d'araldite. Cet enrobage a été réalisé de façon à laisser la section droite libre du disque à découvert pour servir comme surface de travail. Cette surface va être en contact direct avec l'électrolyte, (figure II.1).

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

II .2.2 Montage électrochimique :

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

- Un potentiostat/ galvanostat de type EG& G PARC (Edgerton Germeshausen & Grier Princeton Appeliéd Research Corporation), Modèle 273A;
- Un électromètre modèle 273A ;
- Un analyseur de fonction de transfert SOLRTRON, modèle S.I.1255
- Une cellule électrochimique en verre posée sur un agitateur électromagnétique ;
- Une bouteille d'azote ;

- Un équipement informatique comprenant un micro- ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données (EG&G PARC M352 pour les essais électrochimiques.

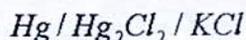
II.2.2.1 Cellule électrochimique :

La cellule utilisée dans les essais électrochimiques est un élément de la chaîne électrochimique EG& G PARC, c'est une cellule d'électrolyse en verre de conception sphérique ayant une capacité de 1000ml et munie de cinq (05) orifices destinés à accueillir l'électrode de travail, les deux contre – électrodes en graphite parallèle, l'électrode de référence et un tube en verre à deux ouvertures concentriques une pour l'entrée du gaz N₂ et le second pour désaérer employé pour le barbotage. (figureII.3).

II .2.2.2 Les électrodes :

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

- L'électrode de travail, représentée par la section droite libre de L'échantillon enrobé dans la résine (figure II.4).
- L'électrode de référence, électrode dite de calomel saturé (E.C.S) est une électrode du deuxième genre constitué d'un métal recouvert d'un sel très peu soluble de ce métal, le tout immergé dans un sel soluble de même anion



L'électrode au calomel saturé est très stable et bien reproductible, sa constitution et sa composition sont constantes, donc son potentiel est fixe, il est de 0.2412V à 25°C par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.).

II .2.3 La solution électrolytique :

La solution électrolytique utilisée dans les différents essais électrochimiques est l'eau de mer de Boumerdes.

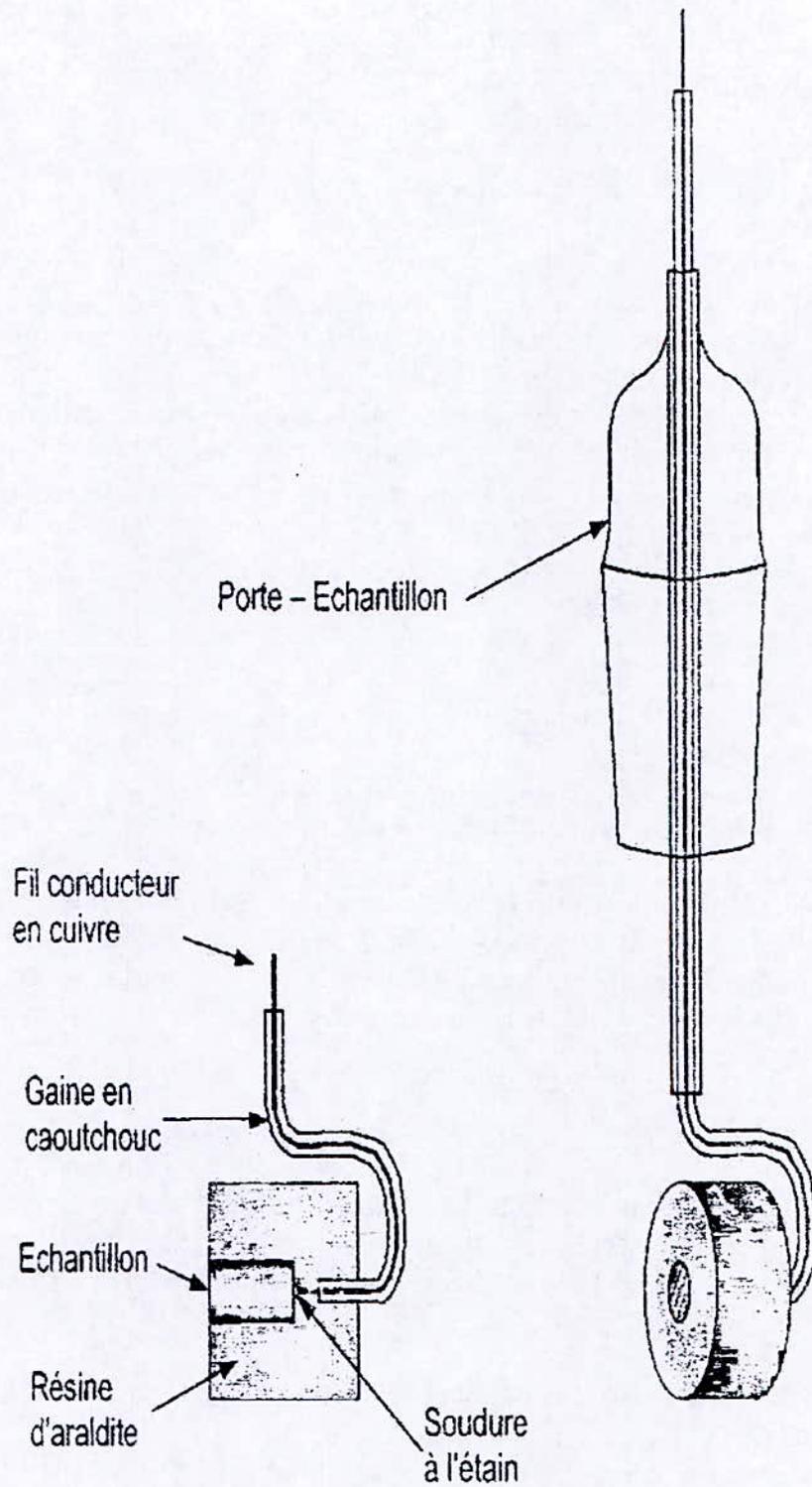


Figure II 1 : Schéma de l'électrode de travail.

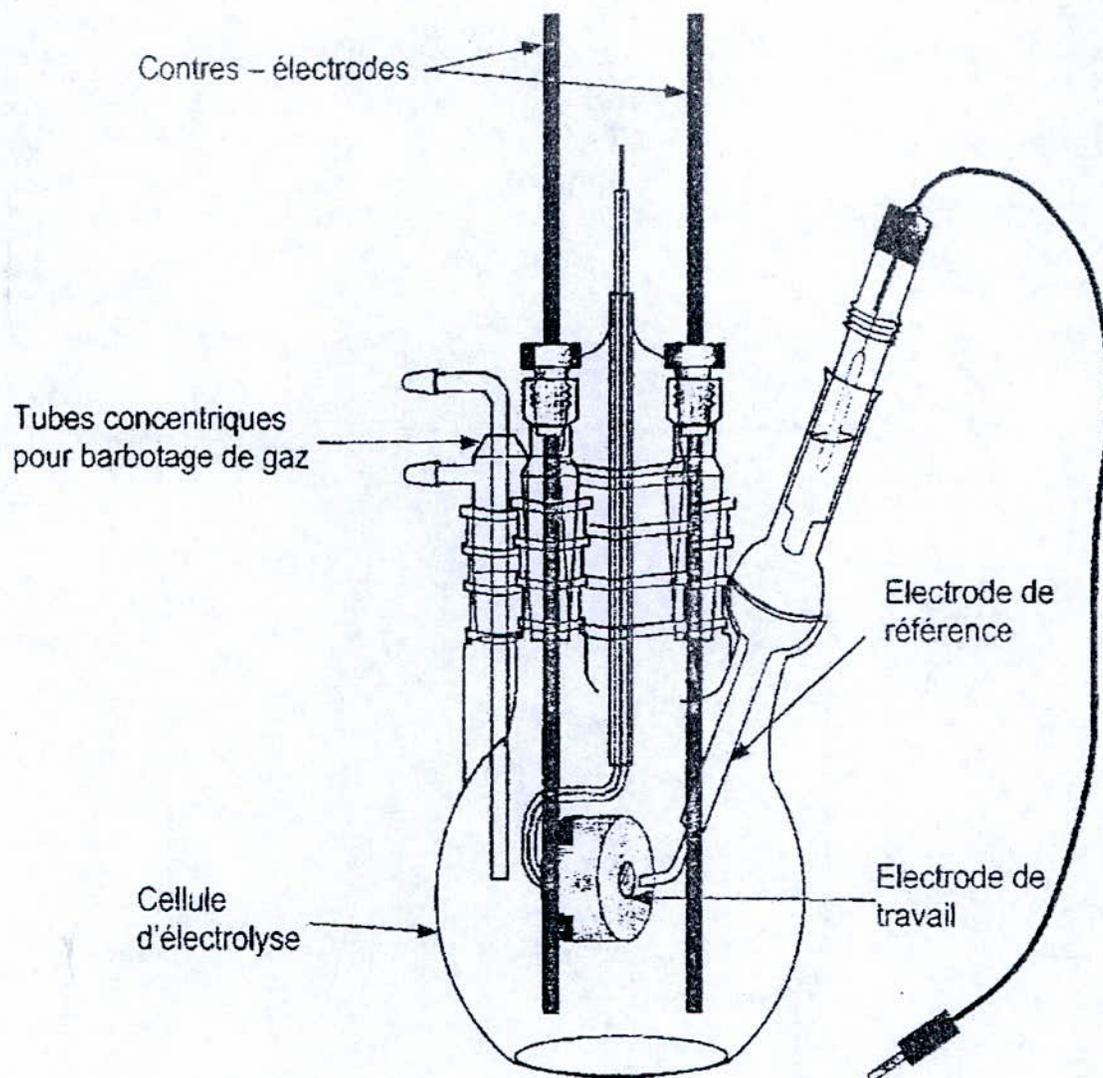


Figure II .3 : illustration schématique de la cellule électrochimique utilisée.

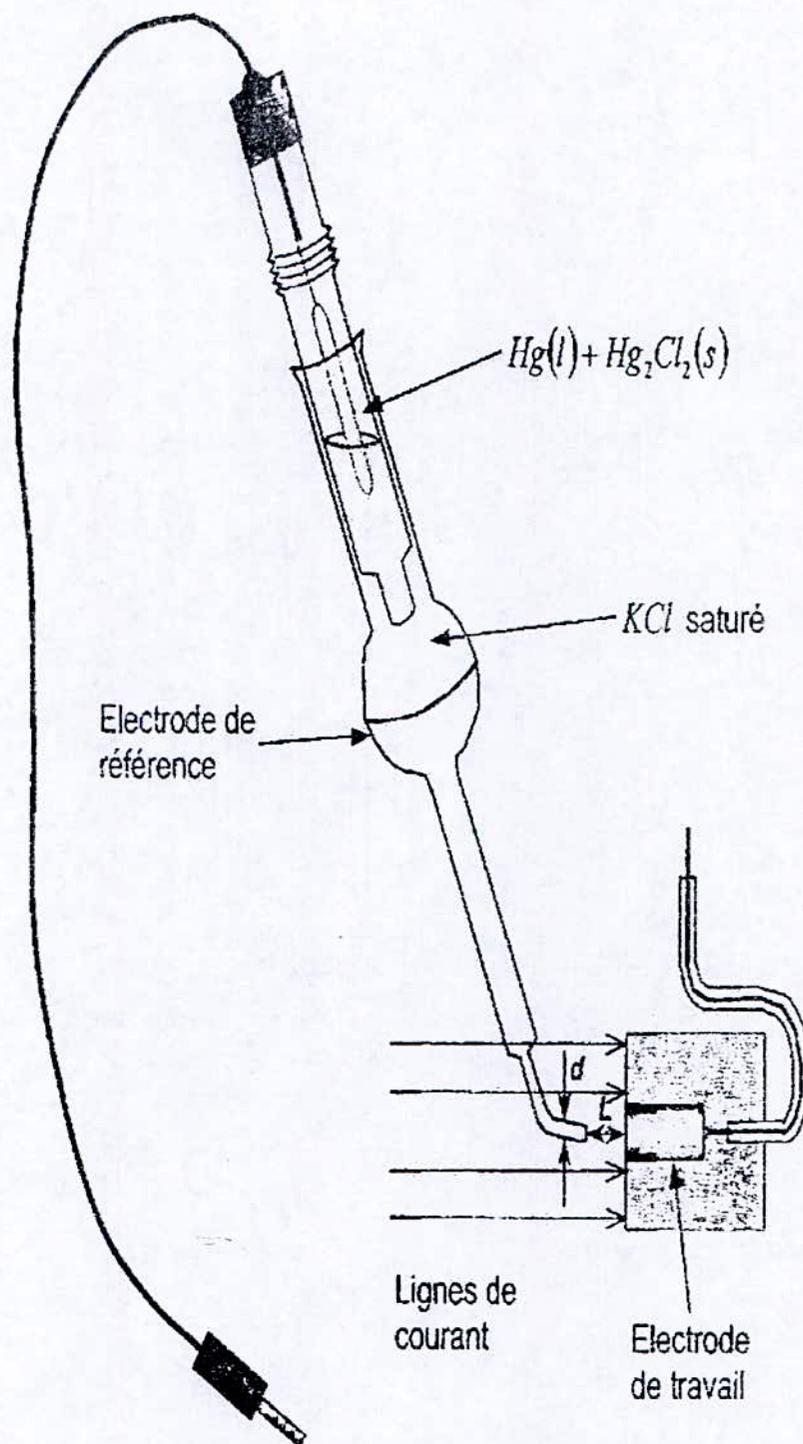


Figure II .4 : Positionnement de l'électrode de référence par rapport à la surface de l'échantillon.

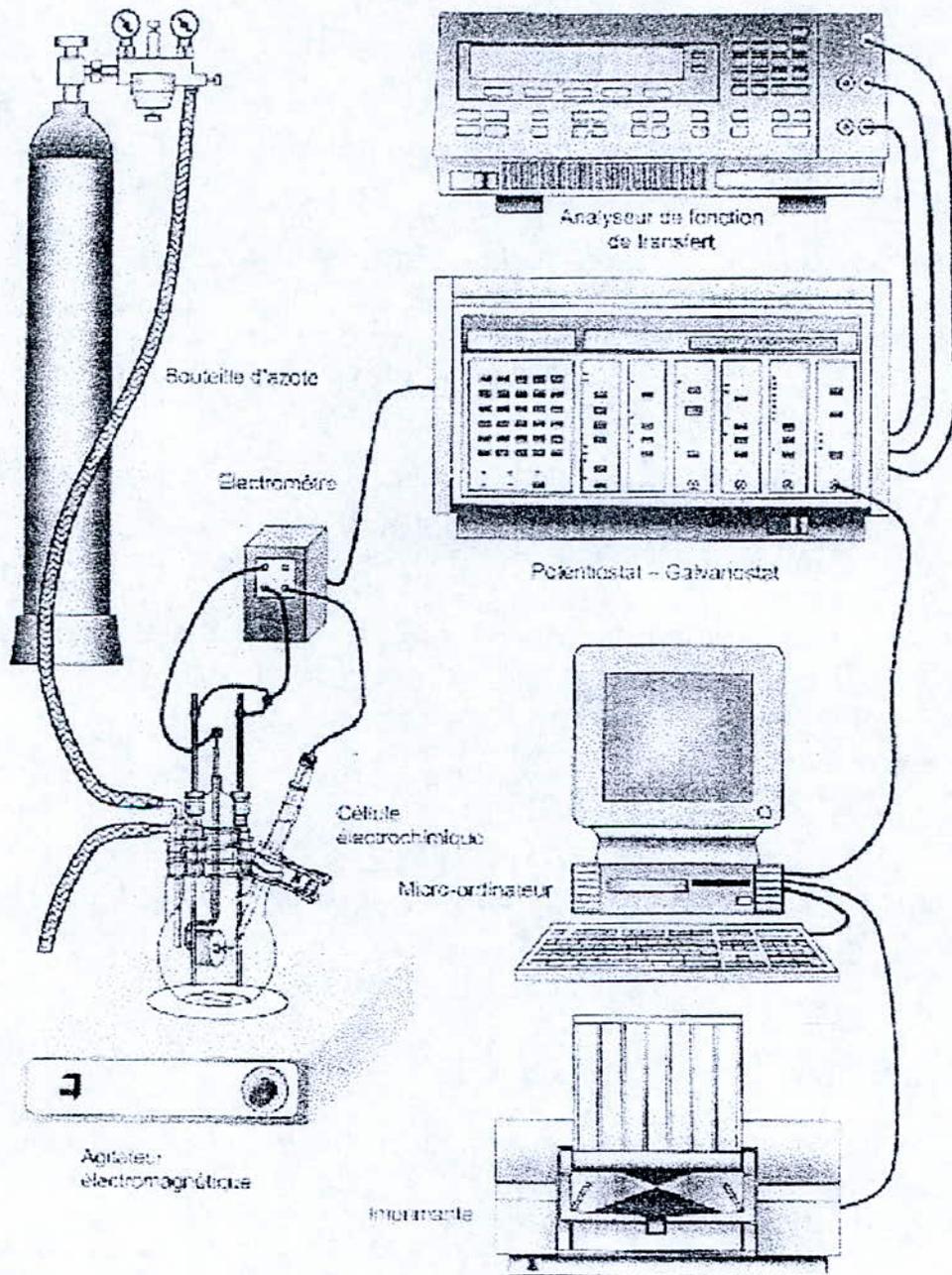


Figure II .5 : Schéma du montage électrochimique utilisé.

II.2 EXAMEN METALLOGRAPHIQUE :**II.2.1 Préparation des échantillons pour l'examen micrographique**

Les échantillons à étudier ont été découpés, avec une tronçonneuse puis enrobé dans une résine (araldite) pour faciliter leur manipulation lors du polissage manuel.

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

- Un polissage grossier à l'aide des disques de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC). Ce polissage se fait selon une granulométrie décroissante des grains de SiC qui varie de $142\mu\text{m}$ correspondant au grade 120P à $12.5\mu\text{m}$ correspondant au grade 1200P selon la norme européenne F.E.P.A.
- Un polissage fin avec des abrasifs libres qui sont des pâtes en composés de diamant ayant une granulométrie de $6\mu\text{m}$ puis de $1\mu\text{m}$, en suspension sur un tissu de polissage imbibé d'un diluant.
- Un polissage de finition très fin avec une poudre d'alumine Al_2O_3 ayant une granulométrie de $0.05\mu\text{m}$, en suspension sur un tissu en soie imbibée d'eau distillée.

Après le polissage, les échantillons ont subi des attaques chimiques.

Dans le cas du zinc l'attaque chimique s'effectue à l'aide d'un électrolyte de composition :

**II.2.2 Analyse micrographique :**

L'examen micrographique a pour but principal la mise en évidence de la structure de l'échantillon et des inclusions qui s'y trouvent lors de l'observation au microscope optique.

L'observation des échantillons est effectuée au moyen d'un microscope optique de marque LEITZ, type METALLUX3.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1 RESULTATS DE L'ETUDE ELECTROCHIMIQUES :

III.1.1 Etude des facteurs de reproductibilité :

Pour obtenir une bonne reproductibilité des tests il fallait fixer les différents paramètres concernant l'essai.

Parmi ces paramètres il y a :

a) Environnement :

C'est à dire travailler dans les mêmes conditions de pression et de température qui sont la pression atmosphérique et la température ambiante (20-25°C).

b) La solution électrolytique :

Une analyse chimique a été faite sur l'échantillon d'eau de mer de Boumerdes. Les résultats de cette analyse sont repris dans le tableau suivant :

Type	Espèce Ionique	Concentration (mg/l)
Anions	Cl^-	19004
	CO_3^-	0
	HCO_3^-	167
	SO_4^-	2522
Cations	Ca^{++}	577
	Mg^{++}	1070
	Fe^{++}	3,4
	Na^+	10200
	K^+	470
	Sr^{++}	6,4

L'analyse révèle que la solution électrolytique (eau de mer) est riche en ions chlorures ce qui rend cette dernière très conductrice ; d'autre part on remarque une grande quantité de sodium et de sulfate.

D'autres paramètres doivent être définis, pour servir de données dans le logiciel utilisé pour piloter les différents essais électrochimiques. Ces paramètres sont :

- Le temps de stabilisation du potentiel de dissolution, du métal sans potentiel imposé (potentiel d'abandon).
- La fixation de la surface de l'échantillon après l'avoir calculée.
- La fixation de la densité et la masse atomique pour chaque échantillon.

c) Protocole expérimental :

il consiste à :

- fixer le volume de la solution électrochimique à 700ml.
- Désaérer la solution électrolytique par un barbotage d'azote pendant 10 minutes avant le début de chaque essai.
- Agiter la solution à l'aide d'un agitateur électromagnétique tout au long de l'expérience.
- Faire un polissage après chaque essai
- Vérifier le potentiel de l'électrode de référence

Ensuite, nous procédons aux mesures et essais.

III.1.2 Mesure du potentiel de corrosion à l'abandon :

Le calcul du potentiel d'abandon consiste à immerger l'électrode de travail de chaque échantillon dans une solution électrolytique pendant un heure de temps et ensuite de recueillir les courbes $E=f(t)$. Le tableau (III.1) regroupe les valeurs des potentiels d'abandon obtenues à partir du suivi des courbes $E=f(t)$ représentées par les figures (III.1), (III.2).

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques relevés à partir des tracés Du potentiel de corrosion en fonction du temps des différents échantillons.

Echantillon	Temps D'immersion (en s)	Potentiel D'abandon (V/E.C.S)
Acier marin	3600	-0.700
AL Treppe	3600	-1.16
Al Non Treppe	3600	-1.30
Zn Treppe	3600	-1.09
Zn Non Treppe	3600	-1.17

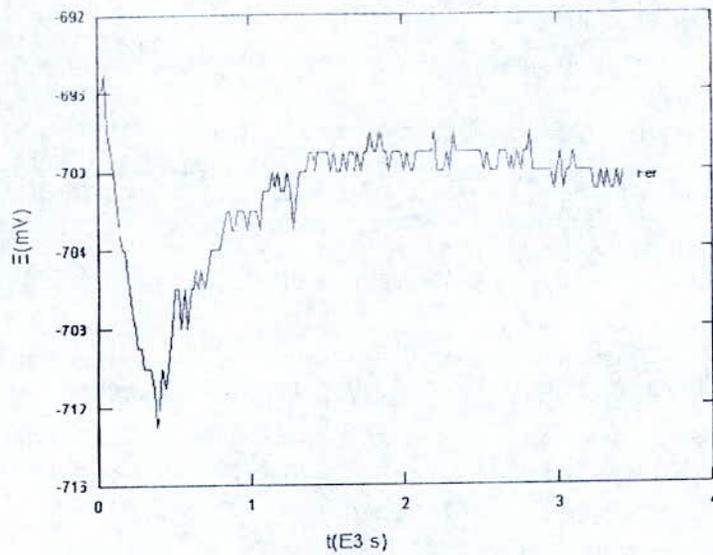


Figure III.1 : Courbe représentant l'allure du potentiel d'abandon de l'acier

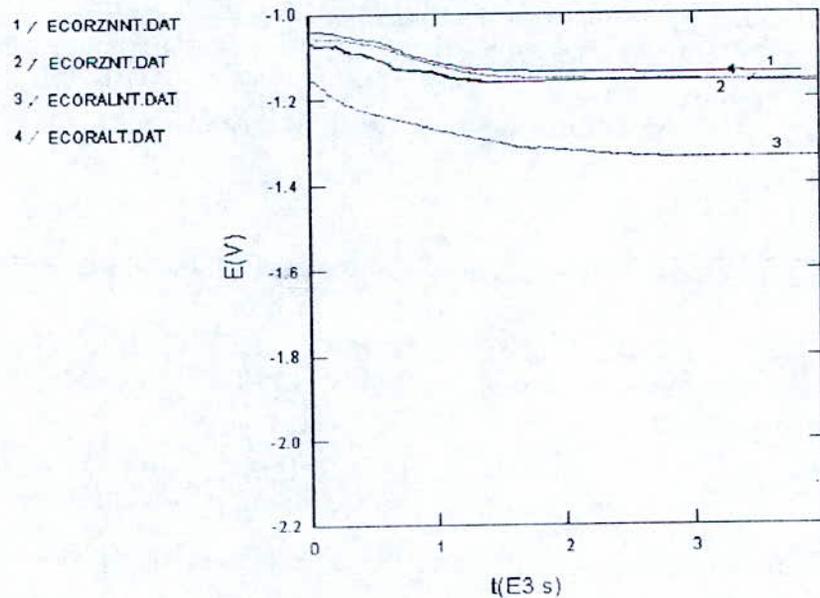


Figure III.2 : Courbes représentatives de l'allure des potentiels de corrosion des échantillons de zinc et d'aluminium.

Dans le cas des échantillons de zinc, nous constatons que le zinc non trempé atteint son potentiel d'abandon plus rapidement que le zinc trempé avec une différence de potentiel « $|\Delta E| = 0.08V/E.C.S$ ». Nous remarquons aussi d'après la figure (III.2) que le potentiel devient plus négatif, ce qui signifie que la corrosion est plus uniforme.

Pour le cas des échantillons d'aluminium nous constatons aussi que l'aluminium non trempé atteint son potentiel d'abandon plus rapidement que l'aluminium trempé et pour ce cas la différence de potentiel est de « $|\Delta E| = 0.14V/E.C.S$ ». D'après l'allure de la courbe représentée dans la figure (III.2), on a une corrosion uniforme.

Quant à l'acier, on constate qu'il a une polarisation assez rapide.

Ainsi la détermination du potentiel d'abandon, nous a permis de montrer que le zinc non trempé commence à se corroder avant le zinc trempé et que l'aluminium non trempé commence à se corroder avant l'aluminium trempé. Cela se traduit par une dissolution plus lente pour l'état trempé, ce qui explique une réduction de la ségrégation chimique et une uniformité de la corrosion par rapport à celle de l'état non trempé.

III.1.3 Essais de polarisation potentiodynamique :

L'exploitation quantitative des résultats expérimentaux se fait en premier lieu, par le relevé des différents paramètres cinétiques des réactions électrochimiques lors de la polarisation potentiodynamique. Celle-ci se fait par des méthodes de mesures simples ; seulement il faut s'assurer des conditions de validité de ces méthodes.

Il existe deux méthodes de mesures :

III.1.3.1 Méthode de résistance de polarisation linéaire :

Le tableau (III.2) rassemble les résultats des paramètres électrochimiques déterminés par la méthode de polarisation linéaire. Ces paramètres sont:

- La vitesse de corrosion V_{corr} exprimée en millimètre par an (mm/an),
- La résistance de polarisation R_p exprimée en Kohms.cm² ($K\Omega.cm^2$),
- Le potentiel de corrosion dynamique E_{corr} exprimé en millivolt par rapport à l'électrode au calomel saturée (mV/E.C.S).
- Le densité de courant de corrosion I_{corr} exprimée en micro-ampère/cm².

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques relevés à partir des courbes de polarisation linéaire des échantillons de zinc, de l'aluminium et de l'acier

Nuance du matériau	V_{corr} (mm/an)	R_p ($k\Omega.cm^2$)	E_{corr} (V/ECS)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
Zinc non trempé	0.527	0.509	-1.098	42.58
Zinc trempé	0.344	0.779	-1.055	27.86
Aluminium non trempé	0.172	3.436	-1.212	6.32
Aluminium trempé	0.151	3.436	-1.099	5.545
Acier marin	0.358	0.321	-0.700	67.58

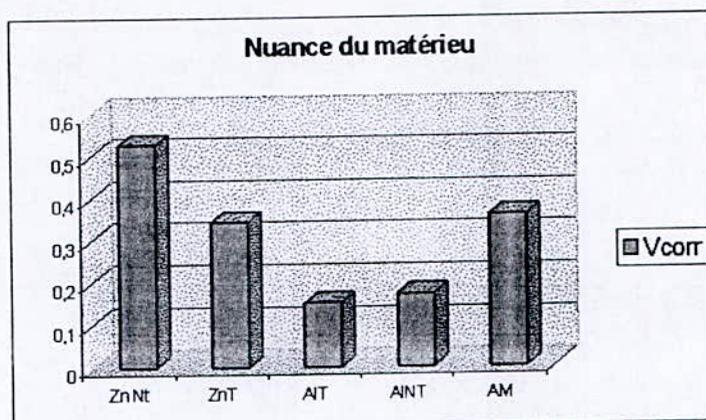
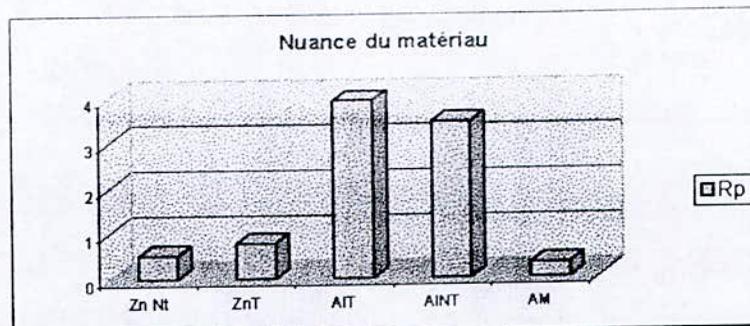
La tenue à la corrosion de ces matériaux peut être caractérisée par la vitesse de corrosion (V_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) de la manière suivante [19] :

- Le métal a une bonne tenue à la corrosion si $V_{corr} \leq 0.1 \text{ mm/an}$
- Le métal a une tenue à la corrosion moyenne si
 $0.1 \text{ mm/an} < V_{corr} \leq 0.3 \text{ mm/an}$
- Le métal a une tenue à la corrosion médiocre si
 $0.3 \text{ mm/an} < V_{corr} \leq 0.6 \text{ mm/an}$
- Le métal a une mauvaise tenue a la corrosion si $V_{corr} > 0.6 \text{ mm/an}$.

En se basant sur cette classification simple, les valeurs de V_{corr} du tableau III.2 suggèrent les faits suivants :

- a) Les deux échantillons de zinc ont une tenue médiocre à la corrosion surtout pour le zinc non trempé où celui-ci est proche des zones de mauvaise tenue à la corrosion dans le milieu marin.
- b) Les deux échantillons d'aluminium ont une tenue moyenne à la corrosion avec toutefois une meilleure tenue pour l'aluminium trempé que l'aluminium non trempé dans le milieu marin.
- c) L'échantillon de l'acier à une corrosion médiocre.

En ce qui concerne la résistance de polarisation, on remarque d'après Les résultats des tests des différents échantillons représentés dans le tableau (III.2) quelle est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. Les deux histogrammes ci-dessous montrent cette différence.



III .1.3.2. : Détermination du potentiel de corrosion par la méthode du tracé des droites de Tafel

La méthode du tracé des courbes de Tafel est une étude complémentaire à celle de la méthode de la polarisation linéaire. Les potentiels de corrosion obtenus par la méthode du tracé des droites de Tafel sont représentés dans le tableau (III.3). Les courbes relevées par cette méthode sont représentées par les figures (III.3), (III.4).

Tableau III.3 : Valeurs du potentiel de corrosion relevé par la méthode de Tafel.

Nuance du matériau	E_{corr} (mV/ECS)
Aluminium trempé	-1.055
Aluminium non trempé	-1.18
Zinc trempé	-1.045
Zinc non trempé	-1.075

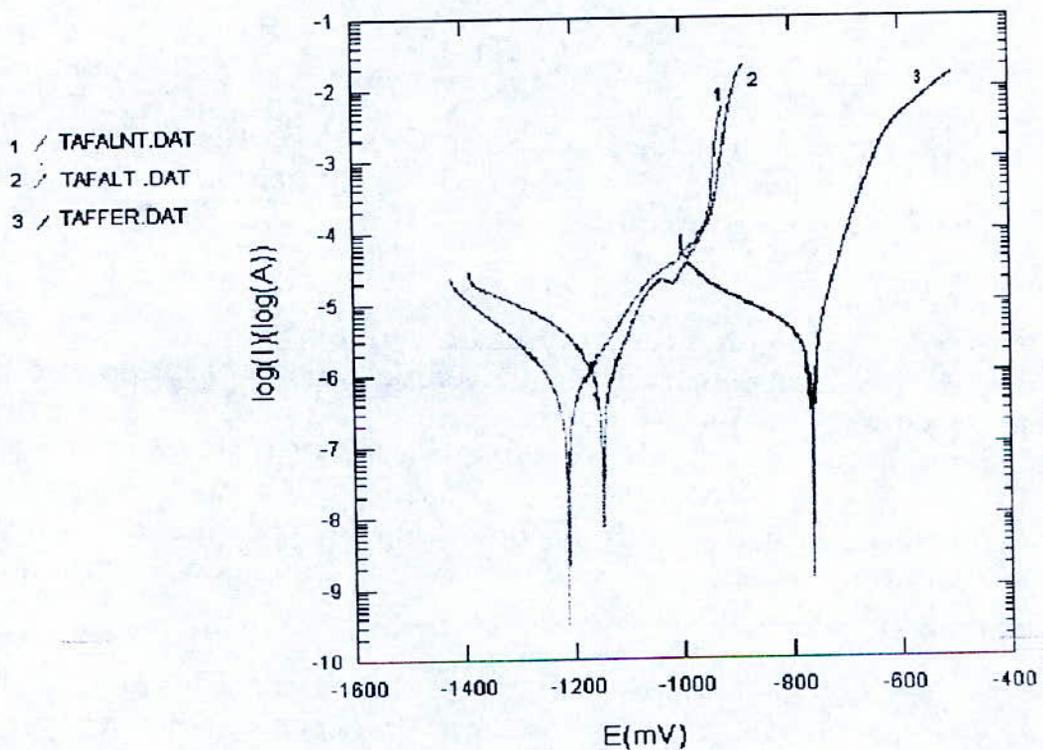


Figure III.3 : Courbes $\log(I) = f(E)$ représentatives des droites de Tafel (anodiques et cathodiques) des échantillons de l'aluminium et l'acier marin.

1 / TAFZNT.DAT
 2 / TAFZNNT.DAT
 3 / TAFFER.DAT

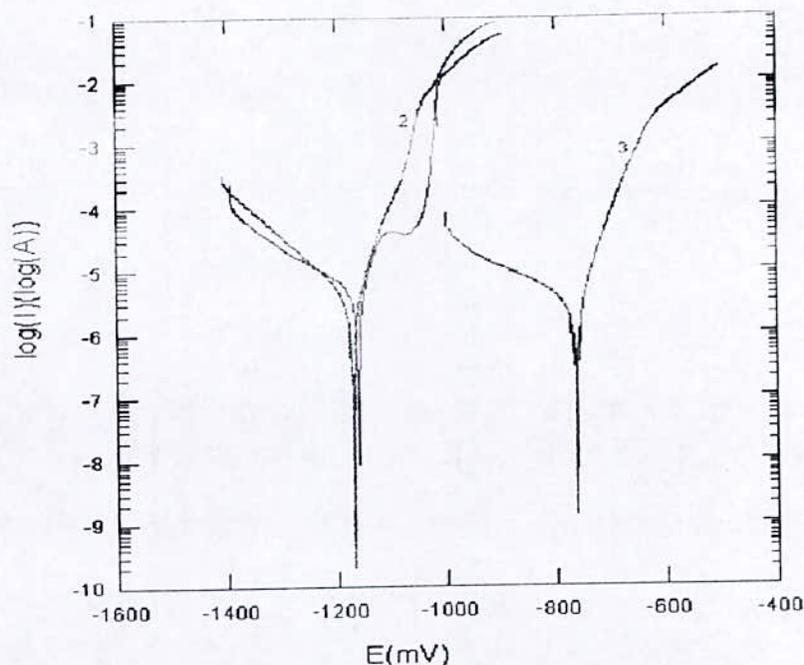


Figure III.4 : Courbe $\log(I) = f(E)$ représentatives des droites de Tafel (anodique et cathodique) des échantillons de zinc et de l'acier marin.

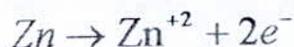
*A partir de la figure (III.4) on remarque que le pic inférieur de la courbe du zinc non trempé est démarqué vers la gauche par rapport à celui du zinc trempé. Cela prouve que ce dernier est moins électronégatif que le zinc non trempé, on peut conclure qu'il est plus résistant à la corrosion.

*A partir de la figure (III.3) on note la même constatation, à savoir que l'aluminium trempé est moins électronégatif que l'aluminium non trempé, plus résistant à la corrosion

*La lecture des courbes (III.3) et (III.4) indique que la branche cathodique du fer est inférieure aux branches anodiques du zinc cela prouve qu'il s'agit bien du cas d'une protection cathodique par anode.

En ce qui concerne, le mécanisme se déroulant à l'interface électrode - électrolyte on peut l'exprimer par les réactions électrochimiques se produisant au niveau de cette interface ; pour les quatre échantillons comme suit :

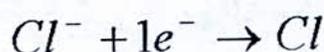
- La réaction anodique représentée par la dissolution du zinc, aluminium, suivant les réactions :



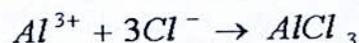
et



- La réaction cathodique correspond à une réduction. Etant donné que le milieu réactionnel est une eau de mer désaérée, la réaction électrochimique est la suivante :



Les deux réactions globales sont la somme des réactions anodiques et la réaction cathodique qui ont lieu simultanément :



En complément à ce qui précède et d'après les résultats obtenus des lectures des courbes de Tafel, nous pouvons dire que le comportement anodique des échantillons de zinc et d'aluminium confirme leurs fonctions d'anodes réactives par l'absence de passivation. De plus nous pouvons relever au cours de ces essais que l'électrolyte est devenu trouble ce qui traduit l'existence d'une dissolution continue.

La méthode du tracé des droites de Tafel confirme les résultats de la méthode de la polarisation linéaire à savoir que le zinc trempé est moins corrodable que le zinc non trempé et que l'aluminium non trempé est plus corrodable que l'aluminium trempé.

Cette méthode a permis dans les conditions fixées de déduire l'absence passivation dans les quatre échantillons ; puisque celle ci est traduit par l'absence de pic sur les courbes de polarisation.

L'absence de film de passivation sur la surface des échantillons de zinc et d'aluminium nous conduit à rechercher, dans un second temps, la nature des produits qui se forment. Ainsi nous effectuerons des essais de polarisation potentiodynamique cyclique.

III .1.3.3. : Essais de polarisation potentiodynamique cyclique :

La polarisation potentiodynamique cyclique permet d'identifier les différents phénomènes se produisant à la surface de contact de l'échantillon avec l'électrolyte.

Dans le cadre de la présente étude nous avons effectué une polarisation en huit cycles respectivement pour chacun des quatre échantillons.

L'observation dans ce type de polarisation est basée sur la différence des valeurs de courant entre le premier cycle et le huitième cycle.

La durée de chaque cycle est d'environ 1 heure 40 minutes .

D'après cette différence nous déduisons les faits suivants :

- * Lorsque $\Delta I < 0$, il se produit un phénomène de passivation du métal.
- * Lorsque, $\Delta I > 0$ il se produit un phénomène de dissolution du métal

C'est ainsi que partant des figures on peut dire que :

- 1) Les figures (III.7) et (III.8) correspondant aux échantillons de zinc montrent que la courbe représentant le huitième cycle est inférieure à celle représentant le premier cycle avec un ($\Delta I < 0$) ; alors dans ce cas on a un phénomène de passivation de nos échantillons.

De plus, on remarque d'après ces figures que les branches "aller" du premier cycle et celle du huitième cycle sont superposables par rapport aux branches "retour". Cela prouve qu'à la fin du huitième cycle on retrouve la même surface de l'échantillon comme le montre la figure (III.9).

- 2) Les figures (III.5) et (III.6) correspondant aux échantillons d'aluminium montrent que la courbe représentant le huitième cycle est supérieure à celle représentant le premier cycle avec un ($\Delta I > 0$) ; alors dans ce cas on a un phénomène de dissolution de nos échantillons.

Dans le cas des échantillons d'aluminium les branches "aller" ne sont pas superposables à celles des branches "retour", cela prouve que la valeur de la surface a changé comme le montre la figure (III.10) ci-après.

En résumé, les essais de polarisation potentiodynamique cycliques nous ont permis de déceler :

- Dans le cas du zinc, la formation et l'accumulation de couches de corrosion qui sont visiblement de nature protectrice correspondant à un phénomène de passivation. Ces couches sont plus épaisses dans le cas du zinc non trempé.
- Dans le cas des échantillons d'aluminium, la formation et l'accumulation de couches de corrosion. Ces couches sont visiblement de nature poreuse, plus marquée dans le cas de l'aluminium non trempé. La porosité de ces échantillons est due à un phénomène de « corrosion par piqûre ».

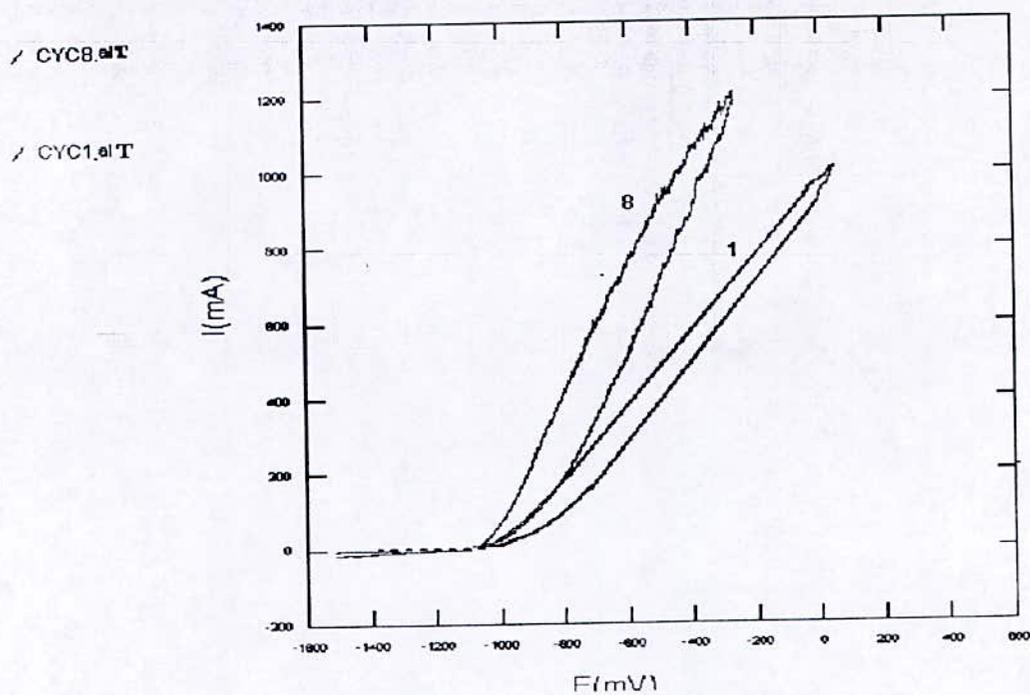
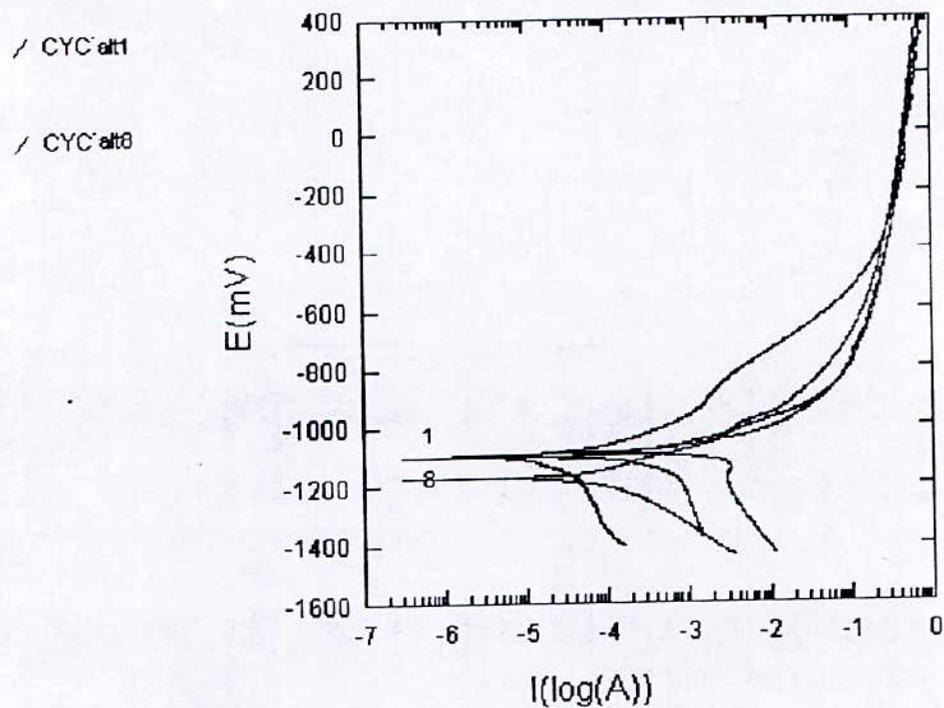


Figure III .5: Courbe représentant l'allure de la polarisation cyclique de l'aluminium trempé.

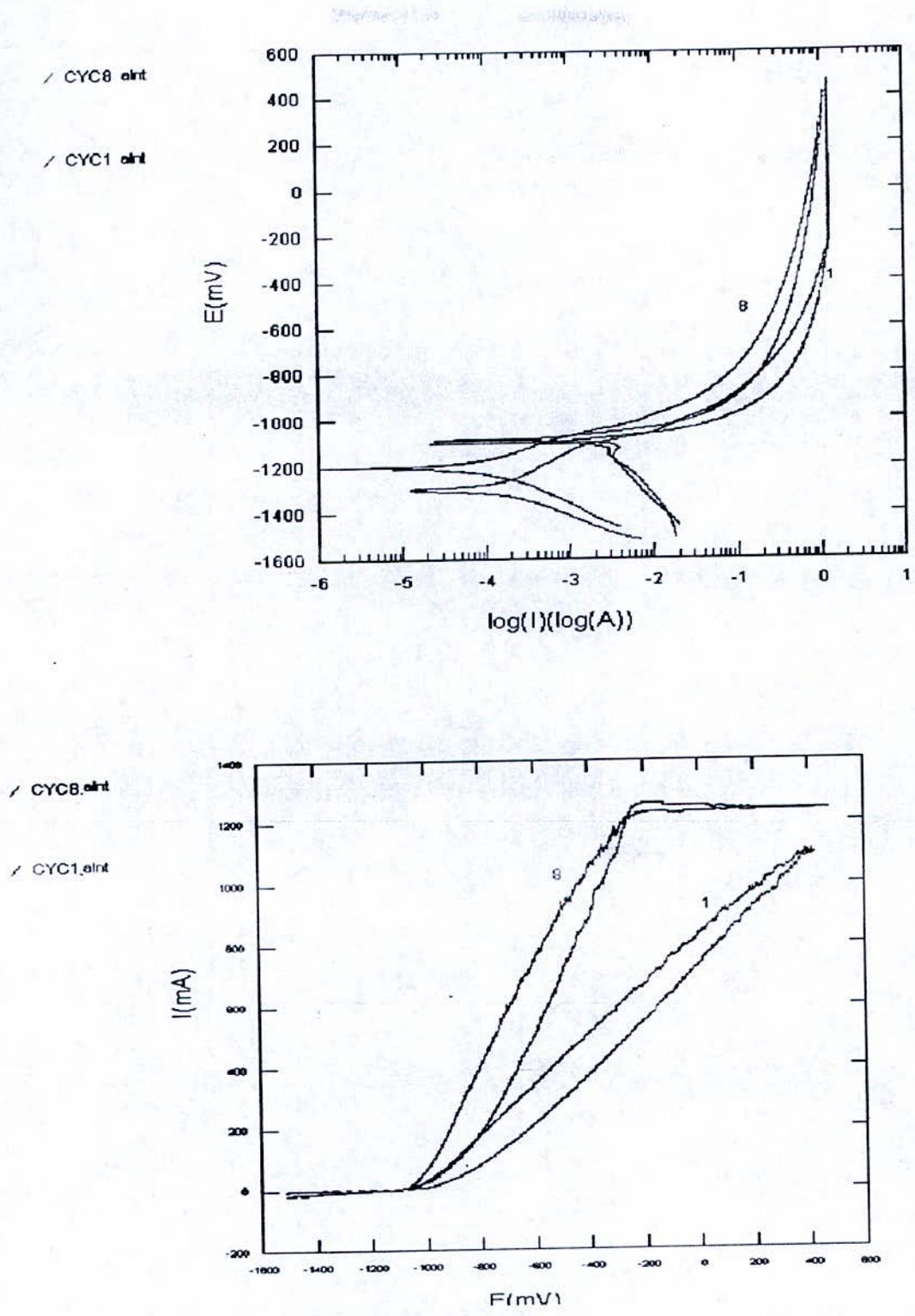


Figure III .6 : Courbe représentant l'allure de la polarisation cyclique de l'aluminium non trempé.

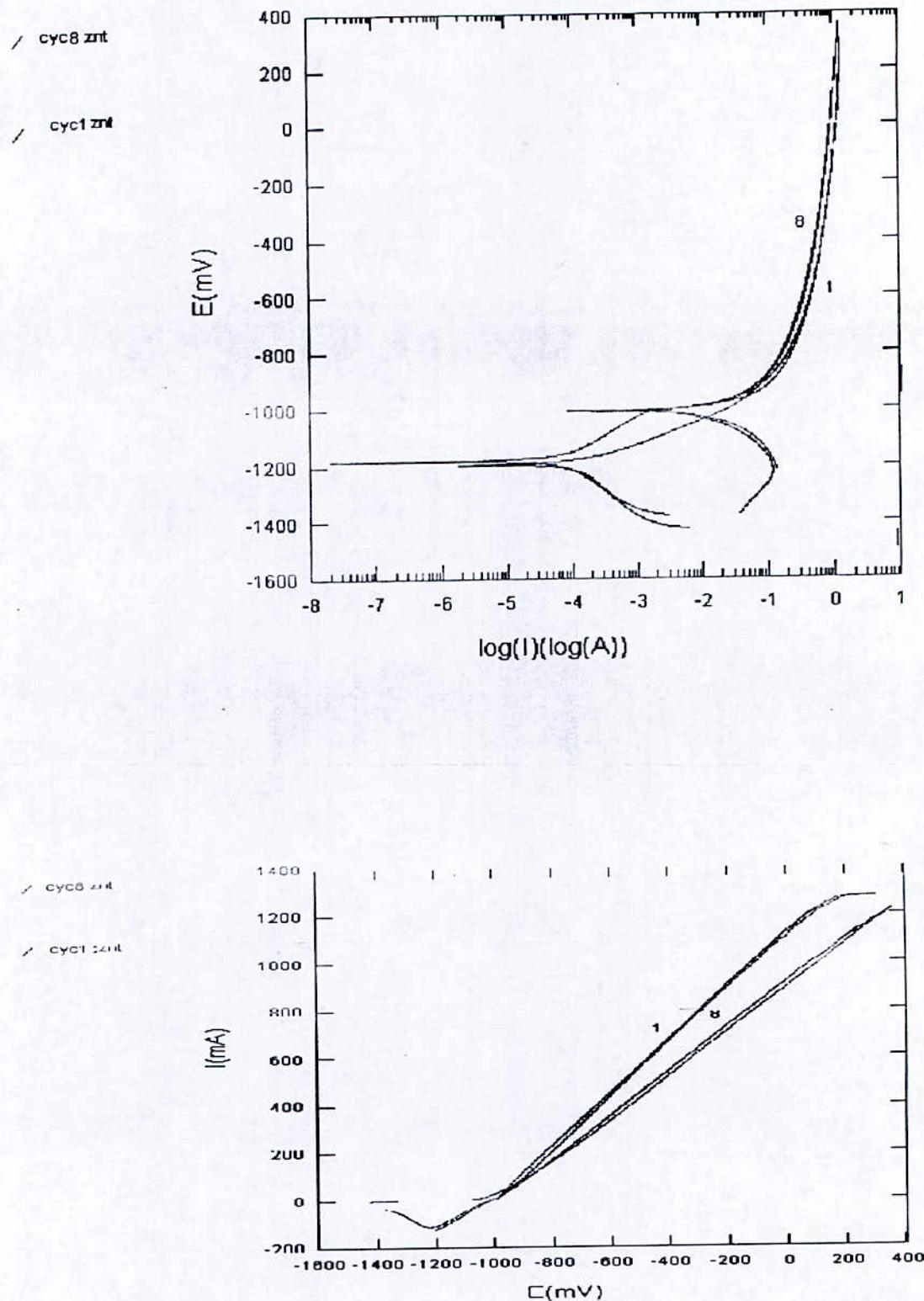
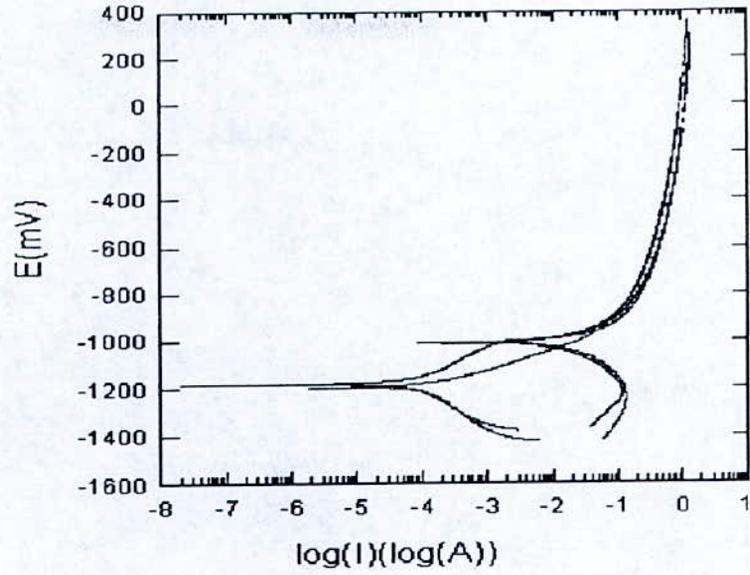


Figure III.7 : Courbe représentant l'allure de la polarisation cyclique du zinc trempé

/ 1ZNNT.DAT

/ 8ZNNT.DAT



/ 1ZNNT.DAT

/ 8ZNNT.DAT

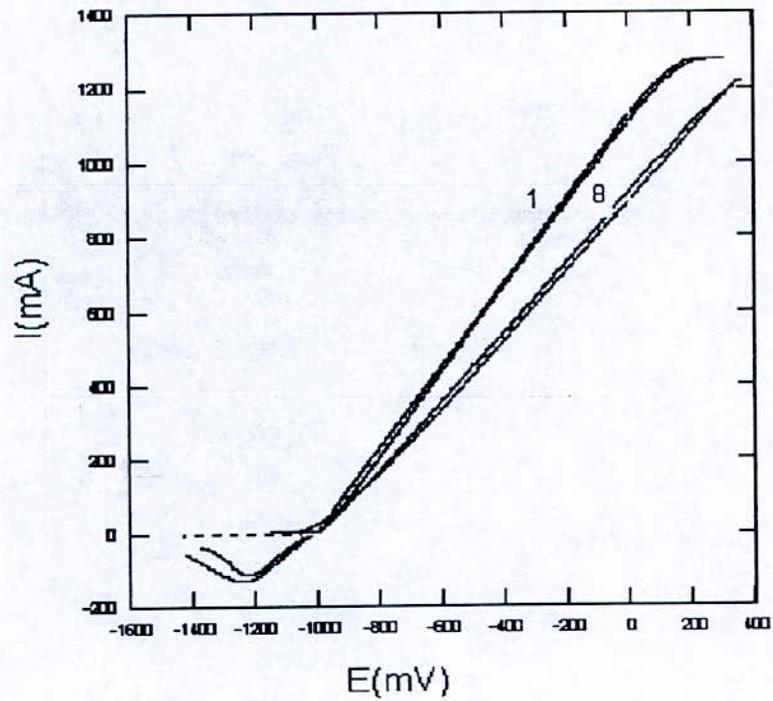
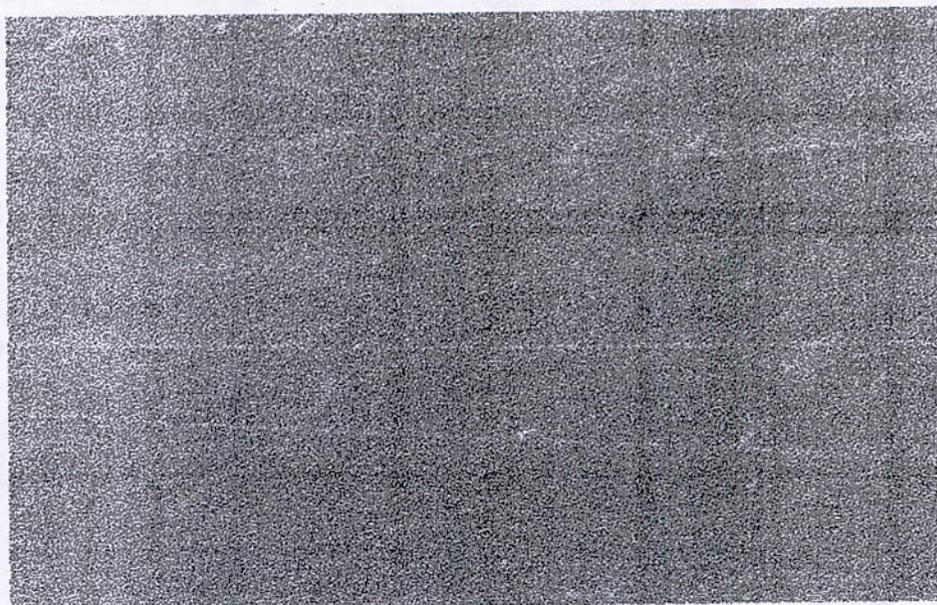


Figure (III .8) : Courbe représentant l'allure de la polarisation cyclique du zinc non trempé.

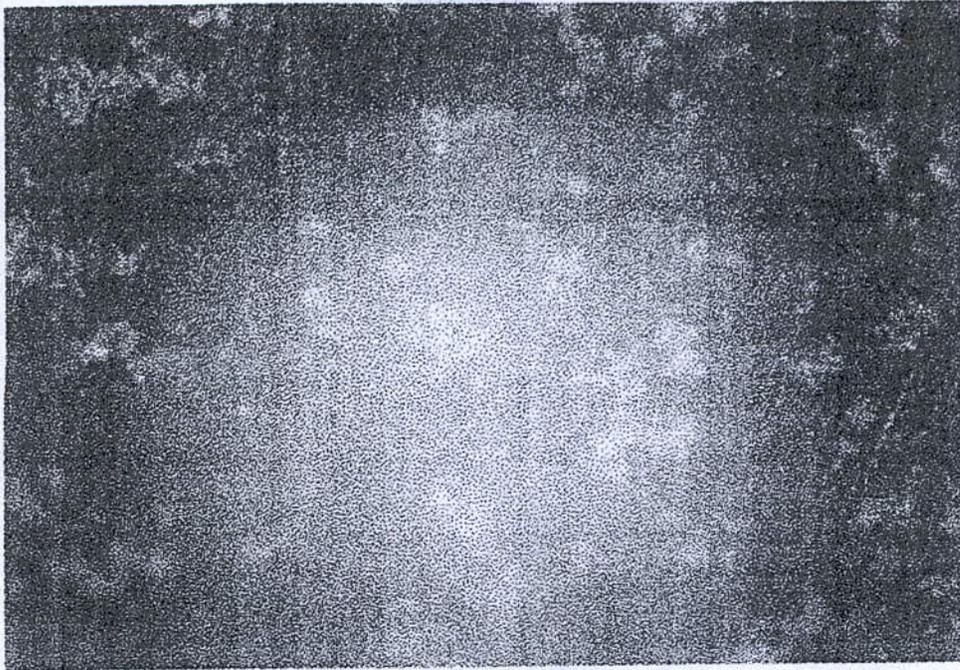


ZnT

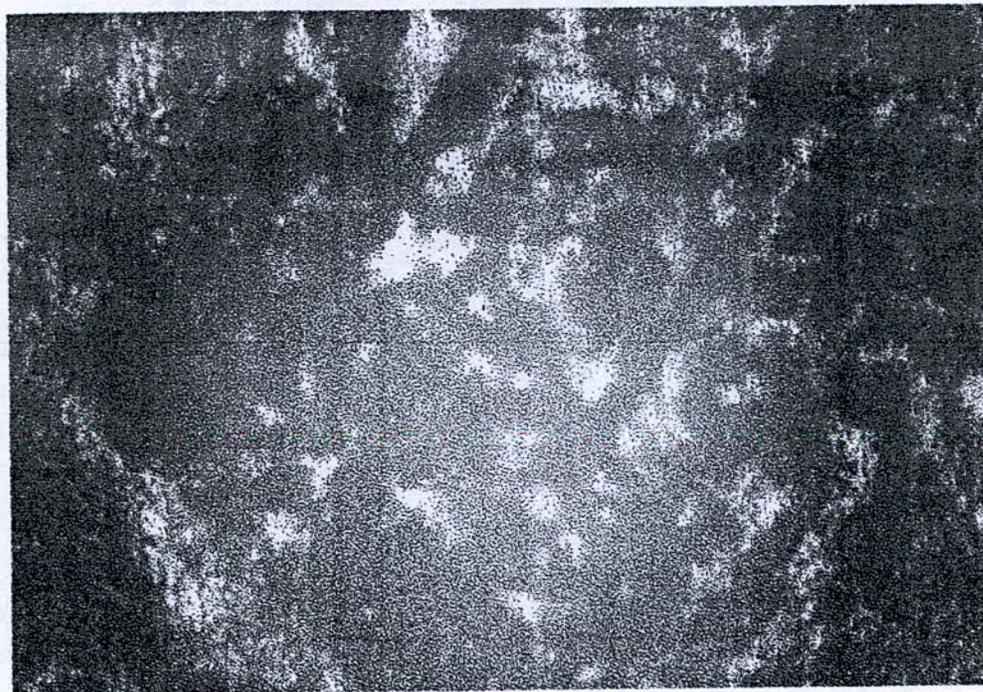


ZnNT

Figure III .9 : Figure représentant l'état de surface des deux échantillons du zinc après le huitième cycle.



AIT



AINT

Figure III.10 : Figure représentant l'état de surface des deux échantillons d'aluminium après le huitième cycle

III.2 ANALYSE CHIMIQUE ET MICROGRAPHIQUE :

L'analyse chimique issue des lingots provenant de Métanof (Ghazaouet) ne présente pas une grande variation suite aux 8 certificats d'analyse visée par le laboratoire de cette unité industrielle.

La coulée au niveau de l' ERENAV a pour but de couler les anodes de dimensions appropriées et de respecter la composition chimique indiquée selon la norme NF 05-610 avril 1992 (tableau III .4).

Tableau III.4 : *Composition chimique des anodes sacrificielles les plus utilisées selon la norme NF 05-610 avril 1992.*

Composition (%)	Zinc	Aluminium Au mercure	Aluminium à l'indium	Magnésium
Pb	0,006 max.	-	-	-
Fe	0,0014 max.	0,1 à 0,13 max.	0,1 à 0,13 max.	0,03 max.
Cd	0,04 à 0,06	-	-	-
Cu	0,005 max.	0,005max.	0,01 max.	0,02 max. -
Sn	0,01 max.	-	-	0,01 max.
Mg	0,5 max.	-	0 à 2,2	le reste
Si	-	0,1 max.	0,1 max.	0,05 max.
Ni	-	-	-	0,001 max.
Mn	-	-	-	0,5 à 1,3
Pb	-	-	-	0,01 max.
Hg	-	0,03 à 0,05	-	-
In	-	-	0,005 à 0,05	-
Al	0,1 à 0,2	Le reste	Le reste	0,01 max.
Zn	le reste	0,3 à 3	0,5 à 5	

Comme nous l'avons signalé dans la problématique (introduction), il y a lieu d'éviter ou de réduire la ségrégation majeure et mineure par l'effet d'hypertrempe (liquide solide).

Les compositions chimiques obtenues selon deux prélèvements d'anode d'alliage de zinc et un prélèvement d'alliage d'aluminium hyper trempés sont indiqués au tableau.

Cependant, l'étude a lieu sur l'alliage de zinc moins riche en aluminium, et celui du 3^{ième} alliage d'aluminium. Ainsi, les deux prélèvements sur lesquelles l'étude a eu lieu sont proches à la norme NF 05-610 avril 1992.

Les diagrammes d'équilibre (figure III .11) permettent de mettre en évidence les différentes phases existantes selon telle ou telle composition chimique.

L'alliage de zinc avec une teneur inférieure ou égale à 0,58% d'Al présente une structure ($\beta + \alpha$), dont α , à l'état d'équilibre se trouve au niveau des joints de grains qu'on élimine par une hypertrempe réduisant la ségrégation chimique en augmentant la longévité à travers une corrosion uniforme. La surface d'une anode réactive utilisée, riche en aluminium présente des cratères sont mis en évidence par un arrachement de certains grains. Ceci, se traduit par une absence d'une corrosion uniforme, une mauvaise performance dû à une ségrégation chimique au niveau des joints des grains qui est favorisé par un excès d'Al et par une solidification lente.

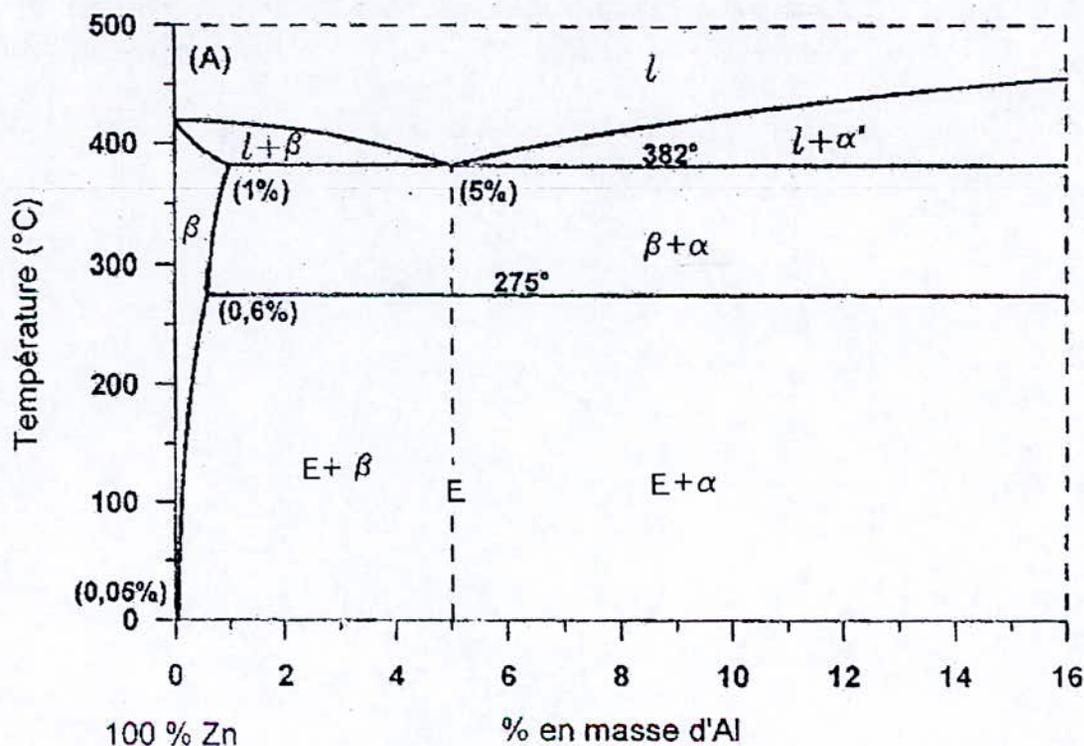


Figure III.11(a) : Diagramme d'équilibre (Zn-Al).

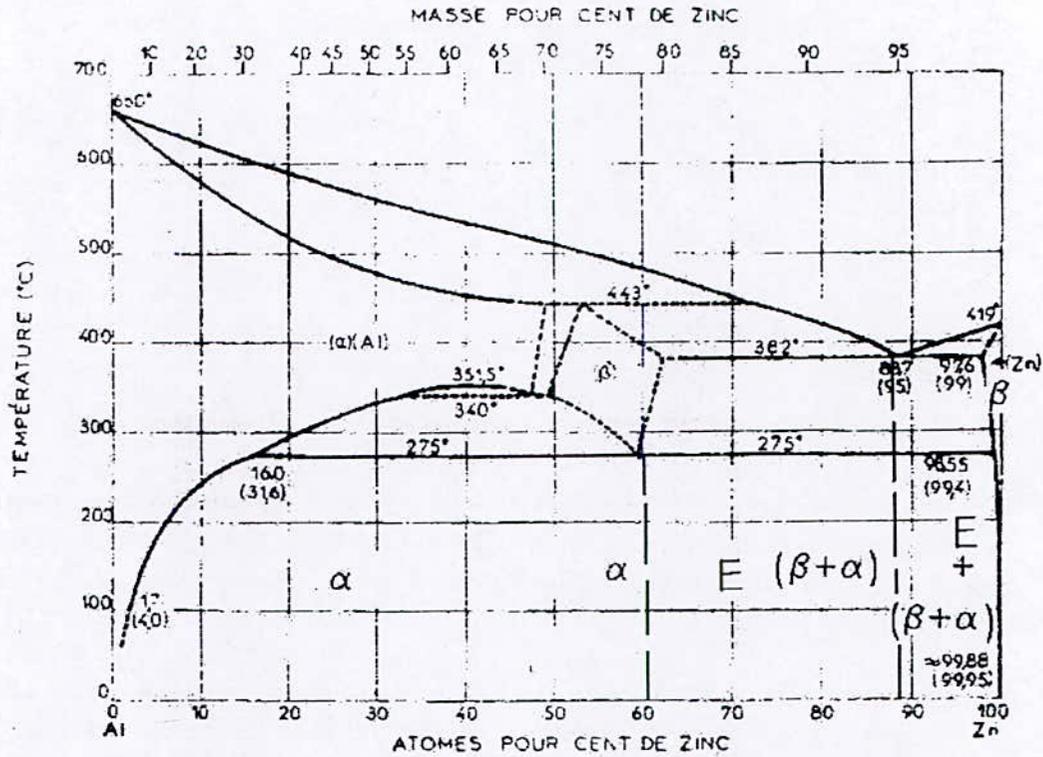
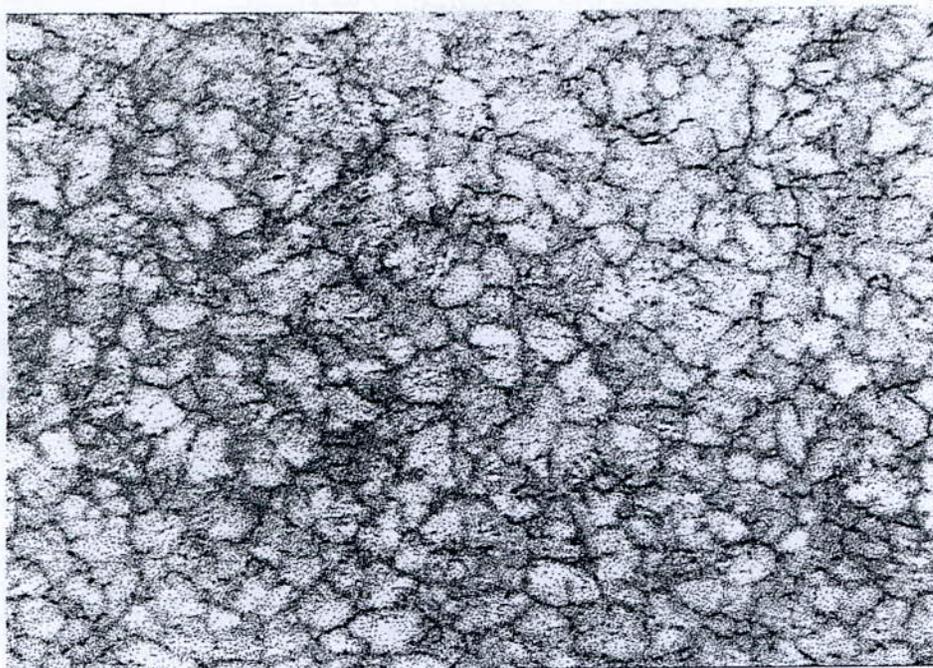
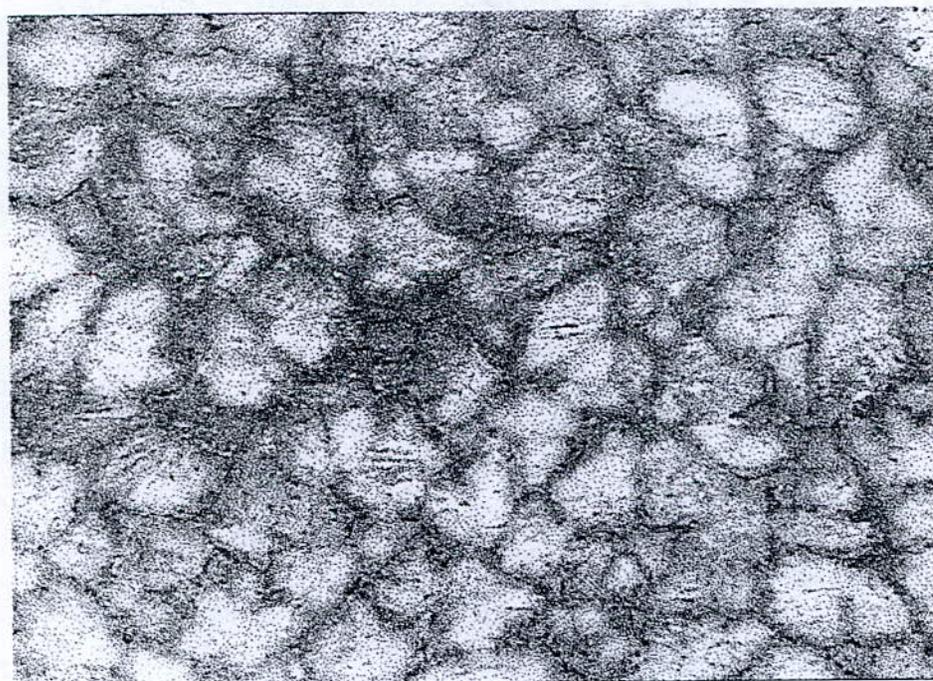


Figure III .11(b): Diagramme d'équilibre (Al-Zn)

Les photos des figures (III.12) et (III .13) sont prises au microscope optique à différents grossissements sur deux états structuraux de l'alliage de zinc comprenant 1,78% d'Al. L'effet aciculaire d'affinité du grain est plus remarqué dans après l'état trempé.



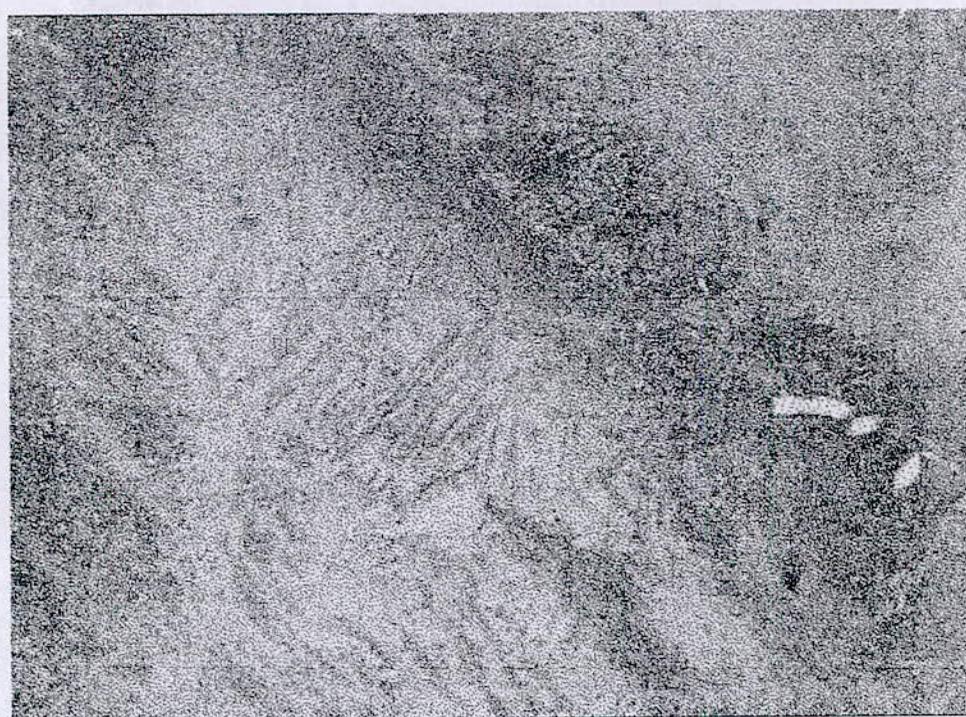
Zn NT G= 50



Zn NT G = 100

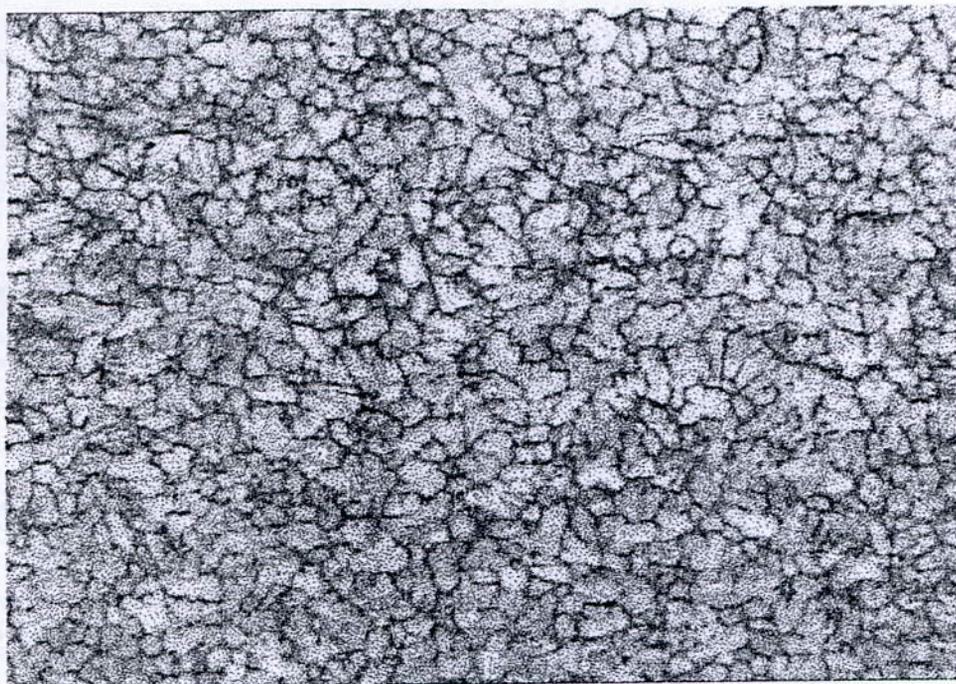


Zn NT G = 500

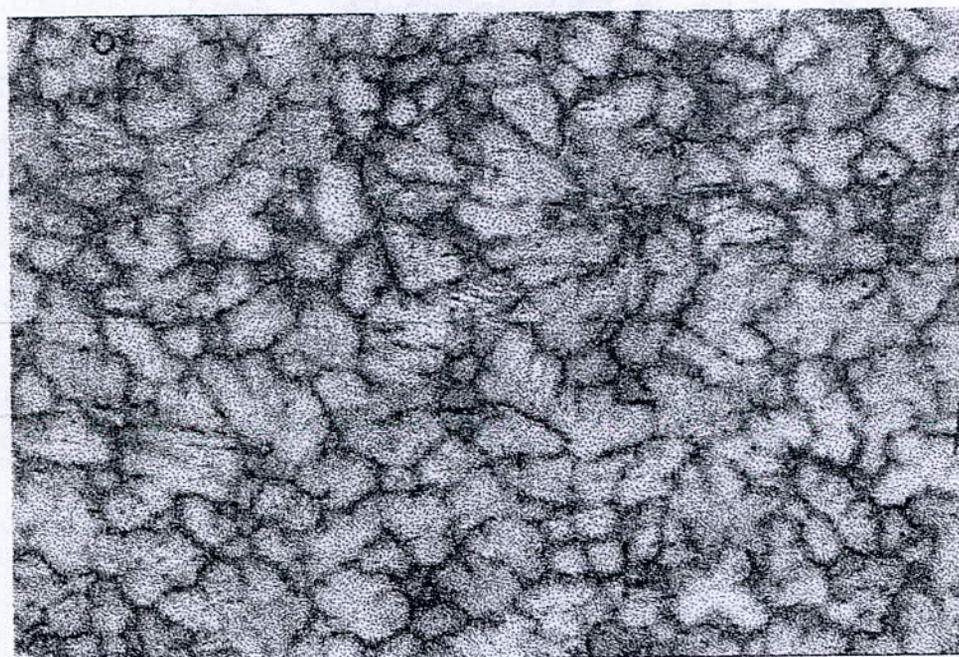


Zn NT G = 1000

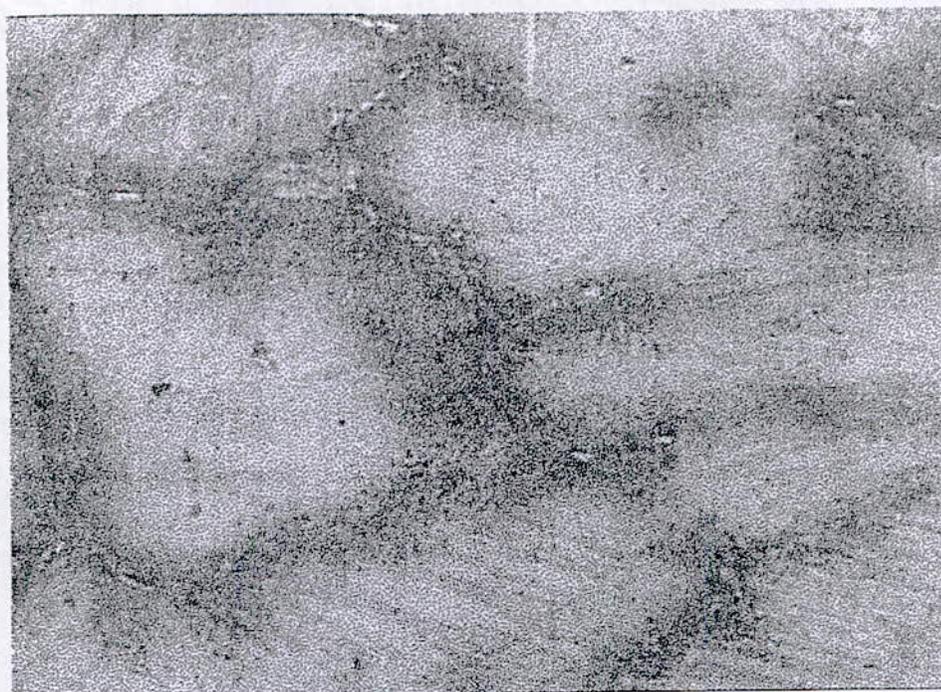
Figure III .12 : Différents grossissements de l'échantillon du zinc non trempé.



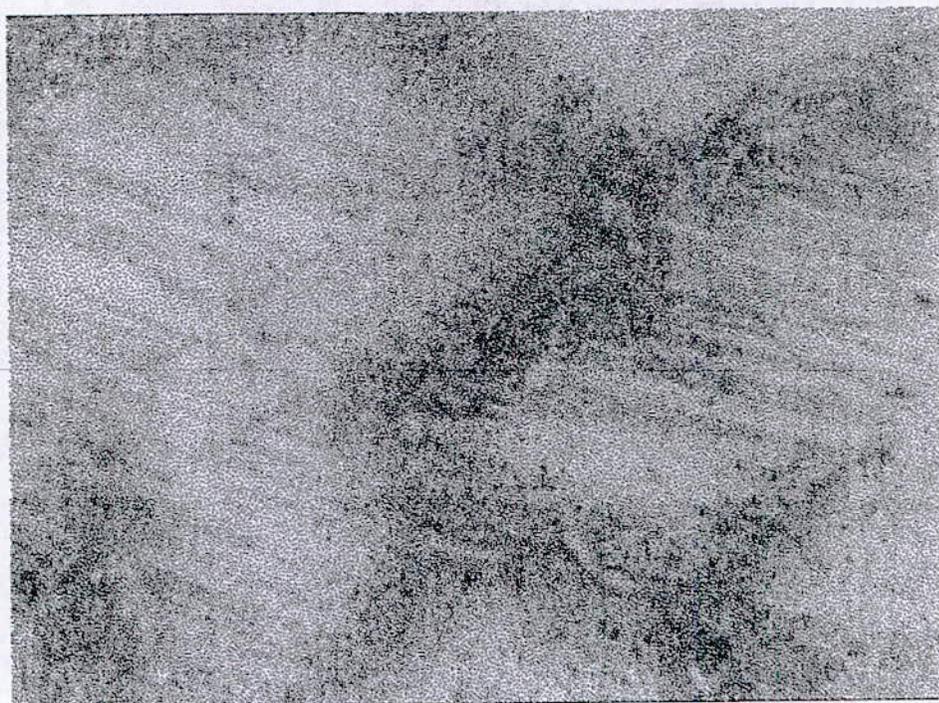
Zn T G = 50



Zn T G = 100



Zn T G = 500



Zn T G = 1000

Figure III.13 : Différents grossissements de l'échantillon du zinc trempé

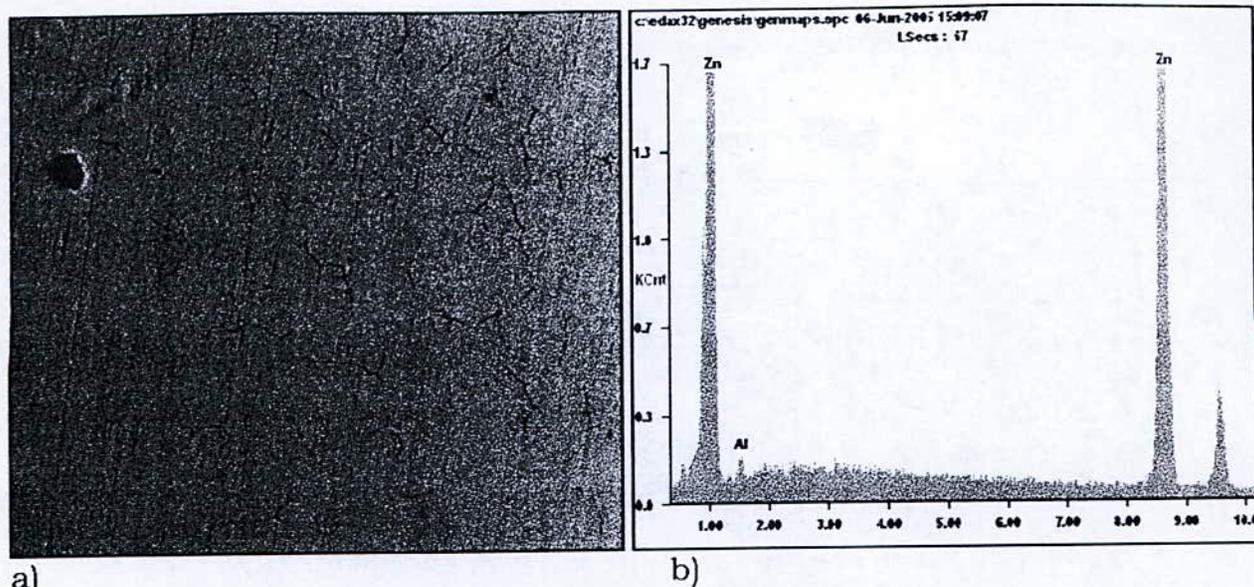
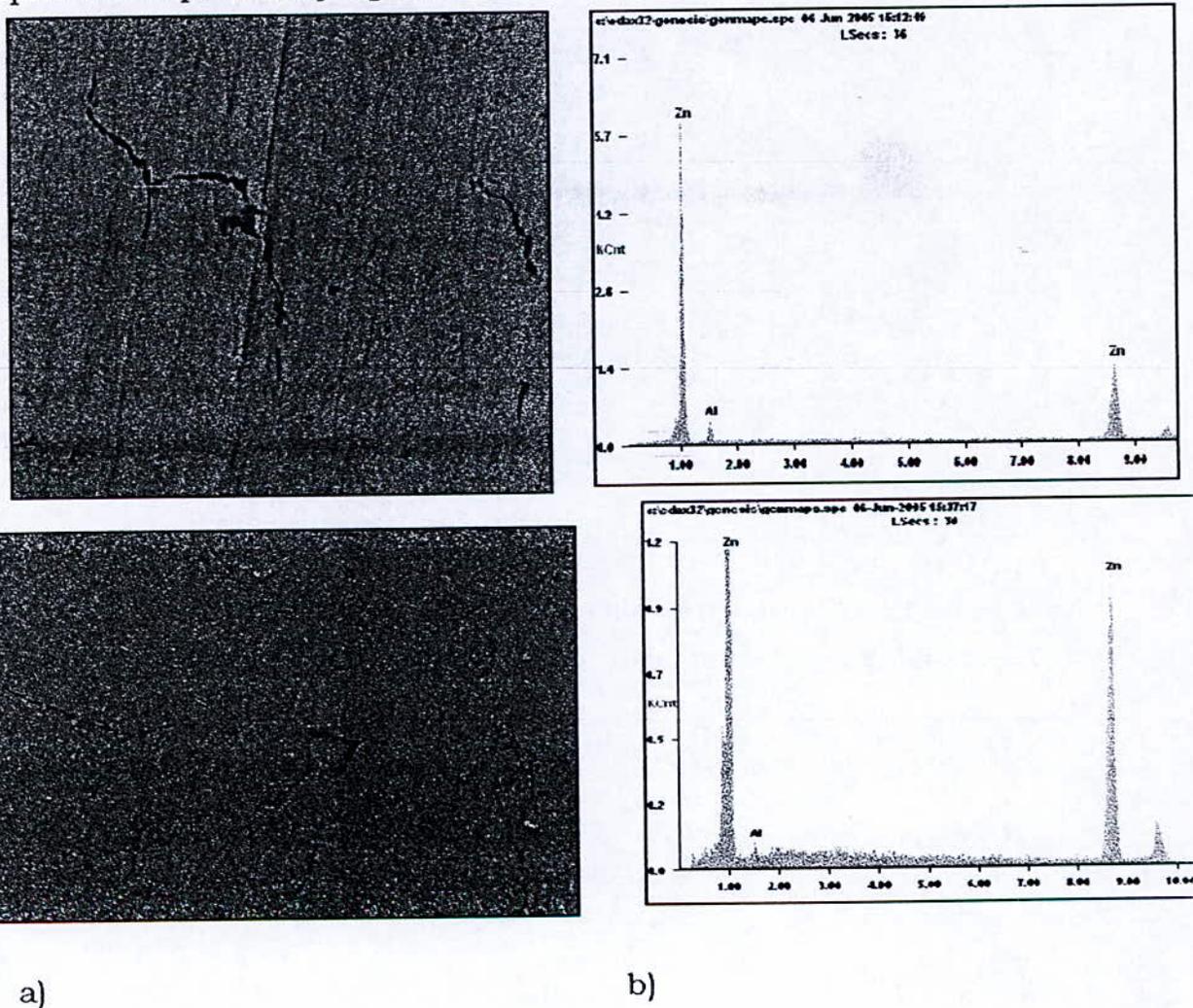


Figure III.14 (1) : Etat non trempé de l'alliage de zinc.

a) Micrographie en électron rétro diffusé

b) Spectre EDAX pour l'analyse globale

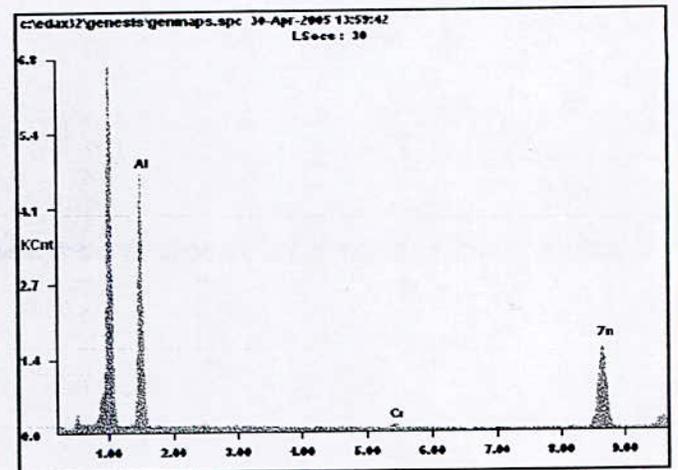
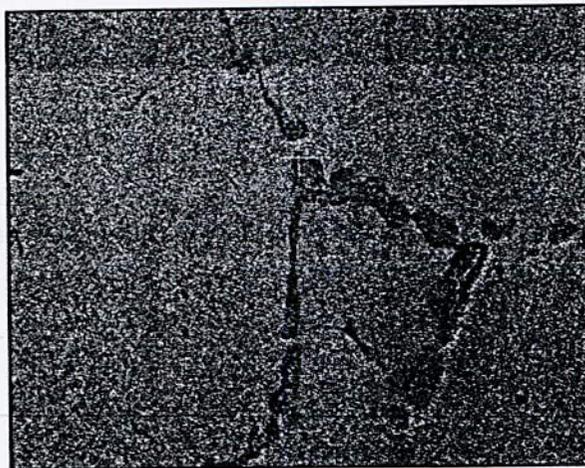
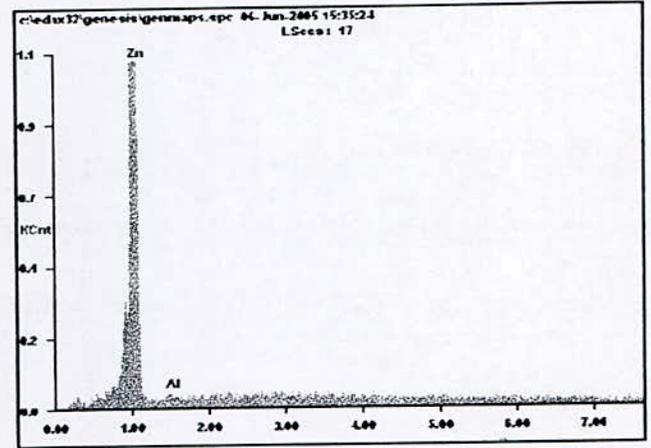
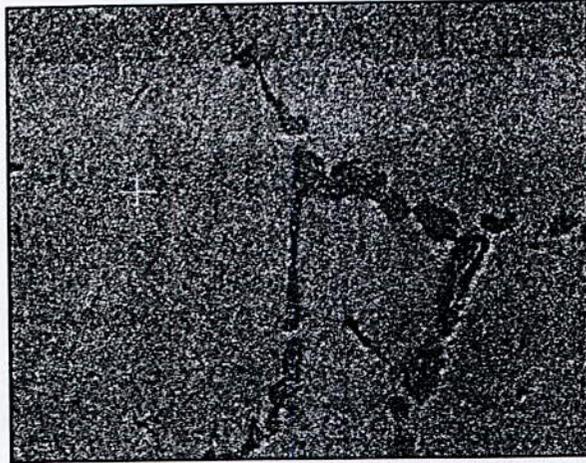


a)

b)

Figure III.14 (2) : Etat non trempé de l'alliage de zinc .

- a) Micrographie en électron rétro diffusé
- b) Spectre EDAX pour l'analyse ponctuelle dans le grain



a)

b)

Figure III .15 : Etat trempé de l'alliage de zinc.

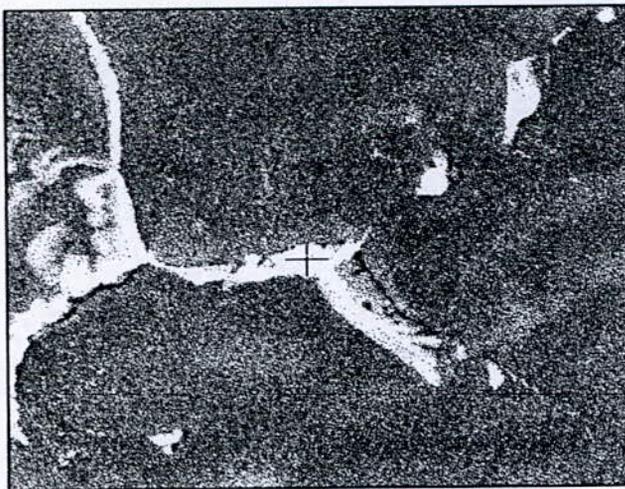
- a) Micrographie en électron rétro diffusé
- b) Spectre EDAX pour l'analyse ponctuelle dans le grain

Le tableau illustre l'ensemble des résultats d'analyse des deux éléments principaux Zn et Al en masse.

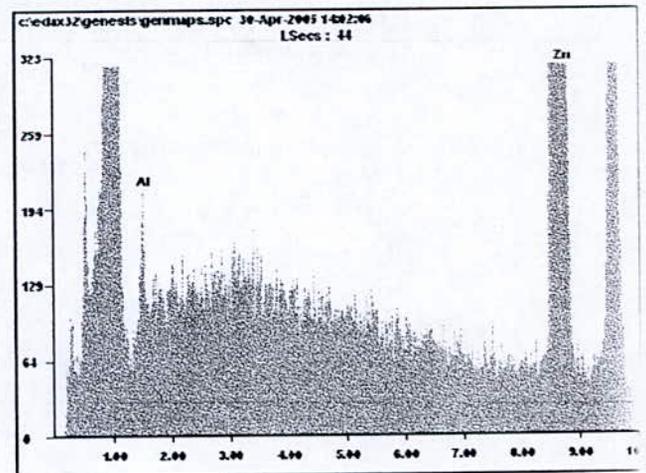
Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des différentes analyses chimiques de l'alliage de zinc non trempé et trempé.

Etat structural	Type d'analyse	% zinc	% aluminium
Alliage de Zn non trempé	Ponctuelle au joint de grain	94,18	5,82
	Ponctuelle dans le grain	98,77	1,23
Alliage de Zn trempé	Ponctuelle dans le grain	99,30	0,70
	Ponctuelle au joint de grain	98,93	1,07
Non trempé	Globale	99,22	0,78

Un deuxième prélèvement a été effectué et l'analyse est présentée dans le cas non trempé et dans le cas trempé. Dans ce cas, le taux d'aluminium est supérieur par rapport au 1^{er} prélèvement.



a)



b)

Figure III.16 : Etat trempé de l'alliage de zinc non trempé.

a) Micrographie en électrons secondaires

b) Spectre EDAX pour l'analyse ponctuelle dans le joint de grain

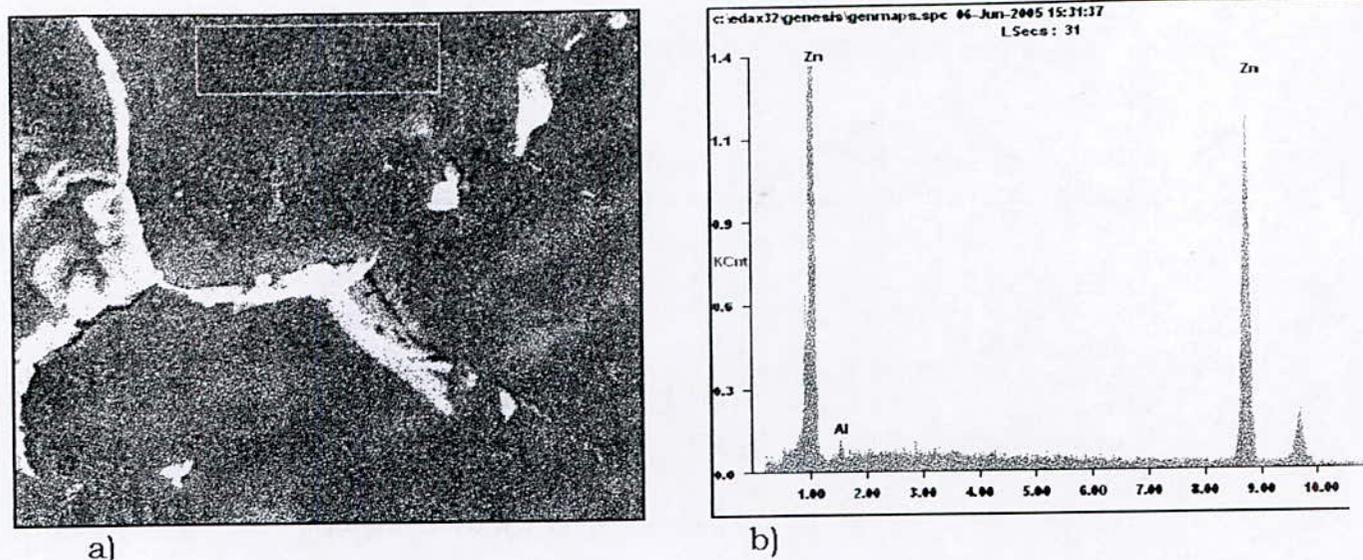


Figure (III.17) : Etat trempé de l'alliage de zinc.

- a) Micrographie en électrons secondaires
 b) Spectre EDAX pour l'analyse ponctuelle dans grain

Le tableau (III.6) illustre l'ensemble des résultats d'analyse des deux éléments principaux Zn et Al en masse pour un deuxième prélèvement ayant une teneur en aluminium supérieure à celle du 1^{er} cas.

Tableau (III.6) : Tableau récapitulatif des différentes analyses chimiques de l'alliage de zinc non trempé et trempé d'un deuxième alliage de zinc.

Etat structural	Type d'analyse	% zinc	% d'aluminium
Alliage de Zn	Ponctuelle dans le grain	99,38	0,62
Non trempé	Ponctuelle au joint de grain	64,48	35,52
Alliage de Zn	Ponctuelle dans le grain	99,31	0,69
Trempé	Ponctuelle au joint de grain	98,93	1,07

III .3 DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous présentons sur les figures de diffractions une superposition de deux diffractogrammes de rayon X. L'alliage de zinc non trempé et trempé et l'alliage d'aluminium non trempé et trempé.

Le balayage a été fait sur un angle compris entre 25 et 150° pendant 60 minutes. Les tableaux (III .7), (III.8) présentent l'ensemble des paramètres respectifs des figures présentées ci-après.

Cependant, on s'est intéressé aux raies de diffraction comprises entre 35 et 46° afin de mettre en évidence les décalages par amplification entre l'état non trempé et l'état trempé des deux alliages respectivement de zinc et d'aluminium.

Les valeurs figurant sur les tableaux récapitulent l'ensemble des valeurs mesurées et calculées. On constate effectivement que les paramètres « a » et « c » du cristal hexagonal du zinc selon la fiche ASTM n° 00-004-0831 ($a = 2,665 \text{ \AA}$ et $c = 4,947 \text{ \AA}$) et du cristal d'aluminium ($a = 4,0406 \text{ \AA}$) sont différents par rapport à ceux calculés sur les alliages de zinc ou de l'aluminium. Ceci s'explique par l'effet de substitution de l'aluminium dans le zinc et du zinc dans l'aluminium.

Il existe certes, d'autres éléments mineurs de substitution dont leur effet est plus négligeable.

A l'état trempé, on constate que les paramètres « a » et « c » augmentent dû probablement à l'effet d'insertion et de substitution et à l'ensemble de la matrice qui s'est enrichie davantage en aluminium par rapport à l'état non trempé.

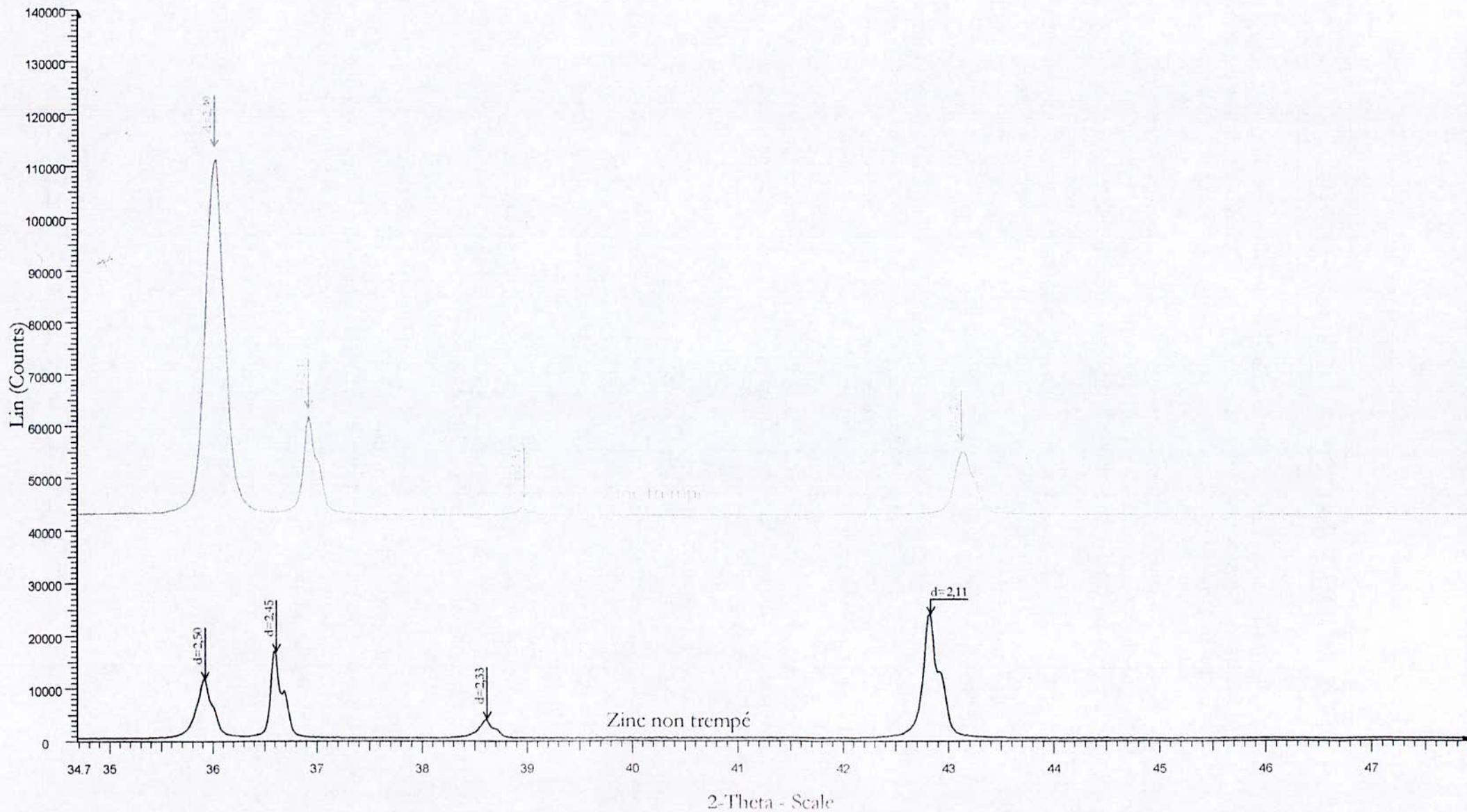
On remarque également qu'après trempe, une orientation préférentielle selon le plan (002) est mise en évidence à travers l'intensité mesurée qui est de 68,890.

Concernant l'alliage d'aluminium qui contient 7,01% de Zn et 92,99% d'Al, on constate que celui-ci n'a pas subi d'hypertrempe efficace, car probablement le refroidissement n'a pas été effectué dans la transition (liquide- solide) pour éviter la ségrégation chimique aux joints des grains.

La diffraction des rayons X et l'analyse chimique globale et ponctuelle aux joints des grains et dans le grain n'a pas présenté une différence notable entre l'état non trempé et l'état trempé.

Echantillons Zinc non trempé et trempé

Anode: Cu
Operations: Import
Anode: Cu
Operations: Y Scale Add 9099 | Y Scale Add 33513 | Import



Echantillons d'aluminium non trempé et trempé

Anode: Cu
Operations: Import
Anode: Cu
Operations: Y Scale Add 9490 | Import
00-001-1180 (D) - Aluminum -

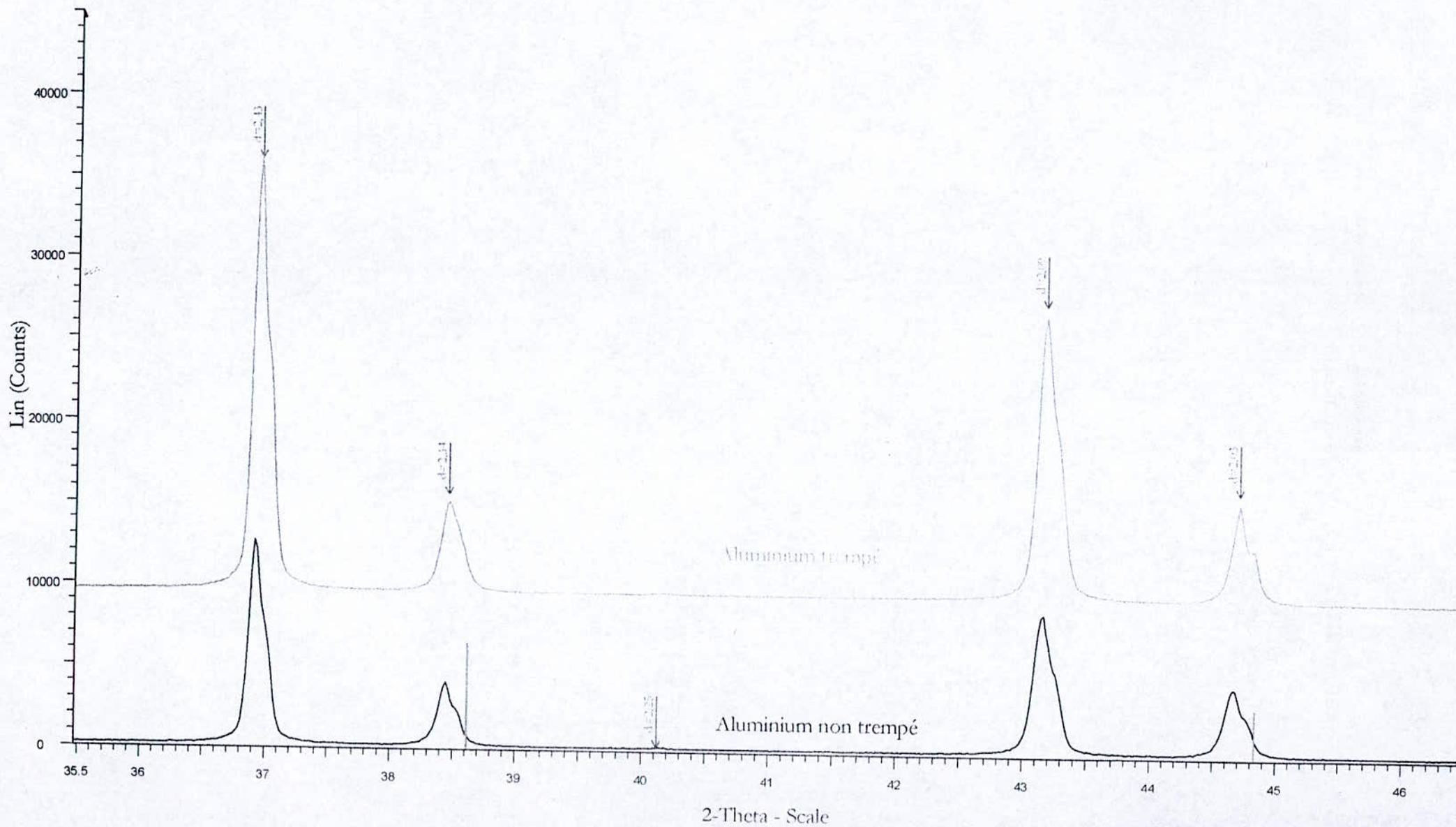


Tableau III .7 : Paramètres cristallographiques relatifs à l'alliage de zinc.**a) Etat non trempé :**

N° pic	d (A) mesuré	2 θ mesuré	Intensité mesurée	d selon la fiche ASTM	hkl	Maille cristal	du	Paramètres a et c (A)
1	2,50	35,917	11 428	2,473	(002)	hexagonal		Pour Zn (H) a=2,914 et c= 4,860
2	2,45	36,606	16 701	2,473	(200)	hexagonal		Pour Al (cfc)
3	2,33	38,616	3 772	2,33	(111)	cfc		a=4,180
4	2,11	42,843	23 779	2,11	(101)	hexagonal		

b) Etat trempé :

N° pic	d (A) mesuré	2 θ mesuré	Intensité mesurée	d selon la fiche ASTM	hkl	Maille cristal	du	Paramètres a et c (A)
1	2,49	36,003	68 890	2,473	(002)	hexagonal		Pour Zn (H) a=2,680 et c= 5,000
2	2,43	36,937	19 232	2,473	(200)	hexagonal		Pour Al (cfc)
3	2,31	38,959	1 567	2,33	(111)	cfc		a= 4,036
4	2,09	43,16	12 370	2,091	(101)	hexagonal		

Tableau III.8 : Paramètres cristallographiques relatifs à l'alliage d'aluminium.**a) Etat non trempé :**

N° pic	d (A) mesuré	2 θ mesuré	Intensité mesurée	d selon la fiche ASTM	hkl	Maille cristal	du	Paramètres a et c (A)
1	2,43	36 934	12 055	2,473	(002)	hexagonal		Pour Zn (H) a=2,659 et c= 4,980
2	2,34	38 444	3 936	2,33	(111)	cfc		Pour Al (cfc)
3	2,09	43 168	8 591	2,0910	(101)	hexagonal		a= 4,001
4	2,03	44 677	4 207	2,0200	(200)	cfc		

b) Etat trempé :

N°pic	2 θ mesuré	Intensité mesurée	d selon la fiche ASTM	hkl	Maille du cristal	Paramètres a et c (A)
1	2.43	36,938	2.473	(002)	hexagonal	Pour Zn(H) a= 2,659 c= 4.980 pour Al (cfc) a=4,001
2	2.34	38,465	2.33	(111)	cfc	
3	2.09	43,174	2.0910	(101)	hexagonal	
4	2.03	44.711	2.0200	(200)	cfc	

Pour l'alliage d'aluminium l'état trempé n'a pas présenté une différence remarquable par rapport à l'état non trempé dû certainement à une cinétique de refroidissement pas élevée au niveau de la fabrication. Le tableau ci-dessous met en évidence les décalages des principales raies de diffraction 1, 2, 3 et 4 entre l'état non trempé et l'état trempé.

Un décalage entre les deux états peut-être constaté dans le cas de l'alliage de zinc. Effectivement, en corrélation avec les résultats de l'analyse chimique aux joints des grains et dans les grains, on peut confirmer la réussite de l'effet de tempe.

Tableau III.9 : Décalage des raies de diffraction entre l'état non trempé et l'état trempé des alliages de zinc et d'aluminium.

N° pic	Alliage de zinc		Alliage d'aluminium	
	Δd	$\Delta 2\theta$	Δd	$\Delta 2\theta$
1				
2	0,01	0,086	-----	0,004
3	0,02	0,331	-----	0,021
4	0,02	0,343	-----	0,006
	0,02	0,317	-----	0,033

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'étude menée nous a permis de réaliser une caractérisation électrochimique et métallurgique, appliquée de façon comparative à deux états structuraux « trempé » et « non trempé » d'anodes réactives à base de zinc d'une part et à base d'aluminium d'autre part.

Les différentes techniques électrochimiques employées ont permis de mettre en évidence que le zinc **trempé** joue le rôle d'anode sacrificielle mieux que le zinc **non trempé**.

En complément aux techniques qui précèdent, les méthodes de caractérisation des échantillons de zinc et d'aluminium par l'emploi du microscope électronique à balayage (MEB) et l'emploi de la diffraction des rayons X, nous ont permis de mettre en évidence que l'effet d'hyper trempé a été réussi pour le cas des échantillons de zinc. La preuve nous est apportée par le constat d'une réduction de la ségrégation chimique majeure.

Par contre dans le cas des deux échantillons d'aluminium, nous considérons avoir obtenu le même résultat du fait qu'il n'y a pas de différence entre l'état trempé et non trempé. De plus, pour ces deux échantillons, on relève une corrosion par piqûres très marquée. Cet état généralement indésirable entraîne la dissolution de l'anode de façon hétérogène.

En ce qui concerne les échantillons d'aluminium, ces techniques n'apportent aucune différenciation remarquable entre les deux états, du fait qu'il n'y a pas eu de réduction de la ségrégation chimique au niveau des joints de grains telle que relevée par la diffraction des rayons X. Cette situation s'explique par le fait que l'échantillon d'aluminium n'a pas subi d'hyper trempé efficace assurant une bonne transition (liquide-solide).

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Edition Technip-PARIS, 1981.
- [2] JOHN. C. SCULLY, «corrosion et protection», 2^{ème} édition, 1987.
- [3] BERNARD, A. MICHEL. J. PH; LIBERT, J. TALBOT,
« Métallurgie général », 2^{ème} édition, 1984.
- [4] D. LANDOLT, « Traité des matériaux », volume 12, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux » presse polytechnique , CH- 1015 Lausanne, 1993.
- [5] C. FUVELLE, « Introduction à la corrosion. Forme et prévention », Centre technique des industries mécaniques, 1988.
- [6] J .BARRALIS & G.MAEDER, « Précis de métallurgie. Elaboration, structures- propriétés et normalisation », 5^{ème} édition, AFNOR-NATHON, France, 1990.
- [7] M .ROCHE, « Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers », Tome 1, 1^{er} fascicule, IFP, France, 1978.
- [8] M .POURBAIX, « Atlas of electrochemical in aqueous solution », 2nd edition, NACE, HOUSTON, TEXAS, 1974
- [9] C. DE WAAD & D.E.WILLIAMS, «Corrosion», 1^{ère} edition, 1975.
- [10] R.ROSSET, « Conduction, Processus faradiques et non faradique », Technique de l'ingénieur, Fascicule J 1804
- [11] D.R.BROWING, « Méthodes électrochimiques d'analyse », Masson & C^{ie}, Paris, 1972.
- [12] M.BOUNOUGHAZ, « Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage, université de Laval, 1993.

Références bibliographiques

- [13] D.DEVILLIRES ET M.CHEMLA, « Cinétique électrochimique : transfert de charge dans les systèmes inorganique », Technique de l'ingénieur, Fascicule K830.
- [14] A.J.BRAD ET L.R.FAULKNER, « électrochimie, principe, méthodes et application », MASSON, Paris, 1983.
- [15] J.BESSON et J .GUITTON, « manipulation d'électrochimie, introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique », MASSON, Paris1972.
- [16] B.AGINUS, « surfaces, interfaces et film minces : observation et analyse », DUNOD, France1990.
- [17] R. OUAHES, « éléments de radiocristallographie », OPU, Alger (Publié à Paris), 1984.
- [18] P.PARNIERE, « Métallographie par diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons », Techniques de l'ingénieur, Fascicule M100.
- [19] EG ET G, « Electrochemical instruments group », Princeton applied research, Application note Ac-1, 1984.
- [20] S. L. POHLMAN, R.BABOIAN, «Galvanic corrosion», Metals Handbook vol 13 (corrosion), ninth edition, third printing, ASM International, 1990.

Résumé:

Le présent travail, nous a permis de mettre en évidence l'effet d'hypertrempe sur les échantillons de zinc et d'aluminium devant servir comme anode sacrificielle. Il a été basé sur les méthodes électrochimiques et les méthodes de caractérisation métallurgique (analyse chimique et micrographique, diffraction des rayons X). Les résultats obtenus sont corrects en ce qui concerne les échantillons de zinc, par contre ils sont moins bons pour les échantillons d'aluminium.

Mots clés : Corrosion, Anodes, hypertrempe, Ségrégation chimique.

Summary:

The present work, we have permitted to put the effect of stamp for specimen of zinc and aluminium by using electrochemical methods and chemical analysis and also micrographique analysis by optical and electronic microscopique, in the end we do X rays methods. The result obtain, are accurate for a specimen of zinc but they are less and less good for specimen of aluminium.

Keys words: Corrosion, anode, stamp, chemical segregation

ملخص

حولنا من خلال هذا العمل اظها ظاهرة التبليل للعينات من الزنك والالومنيوم و مدي فعاليتها في مجال التآكل باستعمال طرق كهر وكيميائية وعن طريق التحليل الكيميائي و الكشف بالمجهر الضوئي والالكتروني وأيضا عن طريق الأشعة السينية.

النتائج المحصل عليها كانت جيدة بالنسبة للعينات الزنك بينما كانت غير مقنعة بالنسبة للعينات الالومنيوم

الكلمات المفتاحية: التآكل, الأقطاب, التبليل, تفرقة كيميائية