

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : **Métallurgie**

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet

*Contribution à l'étude de l'utilisation du Zinc et du
Magnésium comme anodes réactives pour la protection
des bacs de stockages du pétrole brut*

Proposé par :
Mr SALHI

Etudié par
Mr B.AMAROUCHENE
Mr M.R.BERRAHMOUNE

Dirigé par :
Mr M.KERKAR

PROMOTION : SEPTEMBRE 1997

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : **Métallurgie**

PROJET DE FIN D'ETUDES Sujet

*Contribution à l'étude de l'utilisation du Zinc et du
Magnésium comme anodes réactives pour la protection
des bacs de stockages du pétrole brut*

Proposé par :
Mr SALHI

Etudié par
Mr B.AMAROUCHENE
Mr M.R.BERRAHMOUNE

Dirigé par :
Mr M.KERKAR

PROMOTION : SEPTEMBRE 1997

PLAN

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

<u>I - INTRODUCTION</u>	4
<u>II - GENERALITES</u>	5
II-1 CORROSION	5
II-1-1 Définitions	5
II-1-2 Thermodynamique	5
II-1-2-1 Vulgarisation de la théorie	5
II-1-2-2 Potentiel d'une électrode	7
a) Potentiel d'équilibre	7
b) Potentiel de corrosion	7
c) Electrode de référence	7
II-1-2-3 Interprétation de fonctionnement d'une pile	11
II-1-2-4 Diagramme de POURBAIX	12
II-1-3 Facteurs de morphologie de corrosion	13
II-1-4 Cinétique électrochimique	14
II-1-4-1 Polarisation et surtension d'une électrode	14
II-1-4-2 Courbes de polarisation	16
a) Métal inattaquable	16
b) Métal corrodable	16
II-1-4-3 Surtension d'activation	17
a) Relation de BUTLER-VOLMER pour système réversible	17
b) Métal attaquant	21
II-1-4-4 Lois limites de surtensions	23
a) Approximation de TAFEL	23
b) Approximation à l'origine (Relation de STERN-GEARY)	25
II-2 PASSIVITE ET PASSIVATION	25
II-2-1 Métaux actifs , Métaux passifs	25
II-2-2 Passivation	28

II-3 PROTECTION CONTRE LA CORROSION	29
II-3-1 Choix du matériau	28
II-3-2 Choix des agencements et formes	29
II-3-3 Choix du milieu	29
II-3-4 Protection par revêtement	29
II-3-5 Protection électrochimique	31
II-3-5-1 Protection anodique	31
II-3-5-2 Protection cathodique passivante	31
II-3-5-3 Protection cathodique	31

III- METHODES ELECTROCHIMIQUES DE CARACTERISATION

<u>DES ANODES DE ZINC ET DE MAGNESIUM :</u>	33
III-1 MESURE DU POTENTIEL D'ABANDON	33
III-2 VOLTAMPEROMETRE	36
III-3 IMPEDANCE	36
III-3-1 Introduction	36
III-3-2 Notions théoriques	37
III-3-3 Circuit équivalent	38
III-3-4 Avantages et inconvénients	40

IV - PARTIE EXPERIMENTALE :

IV-1 PREPARATION DES ECHANTILLONS	41
IV-1-1 Examen métallographique	41
IV-1-2 Elaboration des électrodes de travail	41
IV-2 EQUIPEMENTS	42
IV-2-1 Métallographie	42
IV-2-2 Voltampérométrie	42
IV-2-3 Impédance	42
IV-3 CONDITIONS EXPERIMENTALES	43
IV-4 CONDITIONS OPERATOIRES	44

V- RESULTATS ET DISCUSSIONS :

V-1 CARACTERISATION CHIMIQUE	45
V-2 ETUDE METALLOGRAPHIQUE	54
V-2-1 Zinc d'Algérie	54
V-2-2 Zinc de Chine	57

V-2-3 Magnésium	60
V-3 MESURES DES POTENTIELS D'ABANDON :	64
V-3-1 Zinc d'Algérie	64
V-3-2 Zinc de Chine	65
V-3-3 Magnésium	66
V-4 ESSAI DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE :	68
V-4-1 Zinc d'Algérie	68
V-4-2 Zinc de Chine	69
V-4-3 Magnésium	71
V-5 IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES	70
V-5-a Zinc d'Algérie	73
V-5 b Zinc de Chine	85
V-5 c Magnésium	97
<u>VI - CONCLUSION</u>	109

Preambule

Ce projet de fin d'étude s'intègre dans un axe de recherche sur la corrosion interne des bacs de stockages qui a pour but de trouver un matériau adéquat pour la protection cathodique par anodes sacrificielles . Cela constitue un travail de longue haleine à commencer par l'élaboration des anodes d'une manière rigoureuse , c'est à dire obtenues à partir de matériaux convenablement épurés . Il faut ensuite faire la caractérisation chimique , métallographique , mécanique et surtout électrochimique . Après cela il faut aussi caractériser de la manière la plus complète l'acier à protéger (les bacs de stockage sont généralement conçus en acier) et enfin établir une structure couplée (acier à protéger-anode-) et lui faire subir des mesures électrochimiques pour déterminer les performances et les taux de dissolution des anodes . Dans cette présente étude , il nous a été proposé des échantillons de trois matériaux différents ainsi qu'une eau de fond d'un bac de stockage. Etant les premiers à caractériser les matériaux proposés (Zinc en provenance de Ghazaouet, Zinc en provenance de Chine et Magnésium d'origine étrangère) , notre but est d'apporter un maximum d'informations pour faciliter les travaux ultérieures permettant à nos successeurs dans ce domaine d'aller plus loin dans les recherches .

Ce qui justifie un peu mieux le titre de ce projet de fin d'études « Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection cathodique des bacs de stockage du pétrole brut ».

*I
N
T
R
O
D
U
C
T
I
O
N*

I-INTRODUCTION :

Les bacs de stockages de pétrole brut sont très sujet à la corrosion , le plus généralement au fond .

Cela est dû à la décantation qui fait qu'une eau très agressive , à la fois saline et acide (Voir annexe 1 l'analyse chimique de l'eau du bac) se dépose étant plus dense que le pétrole brut , attaquant ainsi les régions du fond interne du bac de stockage .

La protection cathodique (entre autres) par anodes sacrificielles peut remédier à cet état de fait . Mais ce type de protection impose au matériau utilisé comme anode des critères assez rigoureux du point de vue comportement électrochimique essentiellement .

Pour les trois matériaux qui nous sont proposés (Zinc d'Algérie en provenance de Ghazaouet , Zinc de Chine et Magnésium d'origine étrangère), il est nécessaire avant la caractérisation électrochimique , vu que l'on ne connaît pas l'histoire des échantillons mis à notre disposition d'être pointilleux sur l'analyse chimique et métallographique car elles peuvent déjà nous donner des informations d'une importance considérable qui peuvent valoir des explications dans le comportement électrochimique du matériau .

La caractérisation électrochimique des anodes se fera essentiellement par voltampérométrie pour localiser les domaines actifs , passifs et transpassifs selon leurs existances , ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique à différents potentiels pour apprécier la qualité des anodes et étudier les mécanismes réactionnels qui se produisent à l'interface électrode-électrolyte.

Cela ne suffit pas à juger du bon comportement d'un matériau et de l'opportunité de l'utiliser comme anode sacrificielle . Mais nous pensons que cela aidera à se faire une idée générale pour la poursuite des travaux dans ce sens .

L
W
O
A
C
A
N
M
D
A
A
L
C
M

II-GENERALITES :

II-1 CORROSION:

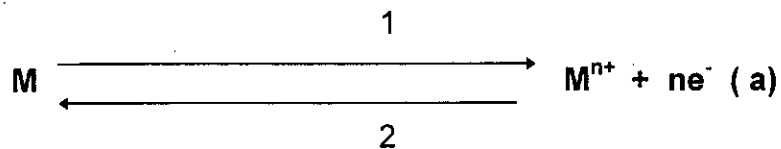
II-1-1 Définition:

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance , sous l'action de l'environnement , à retourner à leurs états originels (oxydes , sulfures , carbonates....) plus stables par rapport au milieu considéré[1].C'est donc une réaction interfaciale chimique et électrochimique irréversible impliquant la consommation d'un matériau , ou une dissolution d'une composante de l'environnement dans ce dernier[2].

II-1-2 Thermodynamique :

II-1-2-1 Vulgarisation de la théorie

Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques , dès que le métal est plongé dans un électrolyte , de passer en solution sous forme d'ions , les électrons restant à la surface du métal.



M: Métal

n: Valence du métal M

Il se forme donc à l'interface métal - solution deux couches électriques de signes contraires désignées sous le nom de double couche électrique-[fig II-1] [3].

La première couche dite couche compacte contient les particules chargées de la surface métallique et des molécules de solvant adjacentes à la surface si l'on appelle ρ le rayon minimal d'approche d'un ion solvate de la solution , le plan situé à la distance ρ de la surface , appelé plan extérieur de HELMHOLTZ , limite de la couche compacte . La seconde couche , dite couche diffuse de Gouy , est constituée d'un excès d'ions d'un signe et d'un défaut d'ions de signe opposé , par rapport à leur concentration au centre de la solution .L'épaisseur de cette couche ne dépasse pas 100 Å [fig II-2] [1].Le passage des ions M^{n+} en solution est limité dans le temps car pour quitter le métal , ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui se trouvent déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal . Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel de l'électrode .

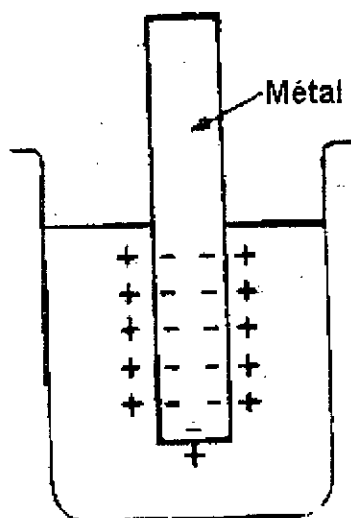


Fig II-1 : Métal plongé dans un électrolyte ; formation de la double couche

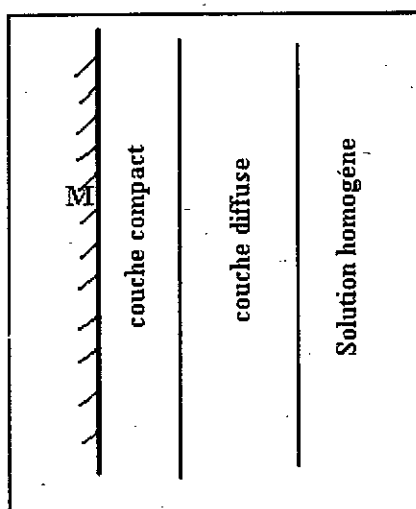


Fig II-2 : Structure de la double couche

a) *Potentiel d'équilibre :*

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels . Il est caractéristique du métal .

La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de Nernst [1] :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log } a_{M^{n+}} \quad (\text{II-1})$$

E s'exprime en volts , et il est lié à la variation d'enthalpie libre ΔG correspondant à la réaction (a) par la relation :

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{II-2})$$

E_0 est une constante appelée potentiel normal du métal . Elle correspond au cas où l'activité $a_{M^{n+}}$ des ions du métal dans la solution est égale à 1 [Voir Tableau II-1].

R est la constante des gaz parfaits , T la température (en degré Kelvin) , n la valence du métal et F la constante Faraday .

L'électrode constituée par un métal plongeant dans une solution de l'un de ses sels est une électrode réversible puisque l'interface métal - solution ne se modifie pas avec le temps (réaction a).

b) *Potentiel de dissolution ou de corrosion :*

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal - solution varie avec le temps. Cependant, le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif. C'est une grandeur complexe Il n'est pas possible de mesurer ce potentiel directement. Pour cela, on réalise une pile constituée de deux demie piles: Métal à étudier - Solution, d'une part et électrode de référence-solution d'autre part à partir de laquelle on calcule une différence de potentiel.

c) *Electrode de référence :*

Pour mesurer le potentiel d'une électrode, on utilise une électrode de référence qui est constituée de deux demie - piles de valeurs constantes, basées sur le principe qu'un métal prend un potentiel bien défini dans une solution d'électrolyte, elle aussi bien définie[3]. Cette électrode doit satisfaire les conditions suivantes [2] :

- Avoir un potentiel reproductible.

- Correspondre à une réaction bien définie du point de vue thermodynamique.
- Etre non polarisable (aux faibles intensités de courant, le potentiel ne varie pratiquement pas).
- Etre facile à utiliser.

L'électrode à hydrogène sert de référence à toutes les autres électrodes impolarisables qui sont :

- Electrode au Cuivre - Sulfate de cuivre (Cu / CuSO₄)
- Electrode à l'Argent - Chlorure d'argent (Ag / AgCl)
- Electrode au calomel saturé (Hg / HgCl / KCl)
- Electrode au Zinc

La figure(II-3) [3] indique les potentiels relatifs de ces différentes électrodes

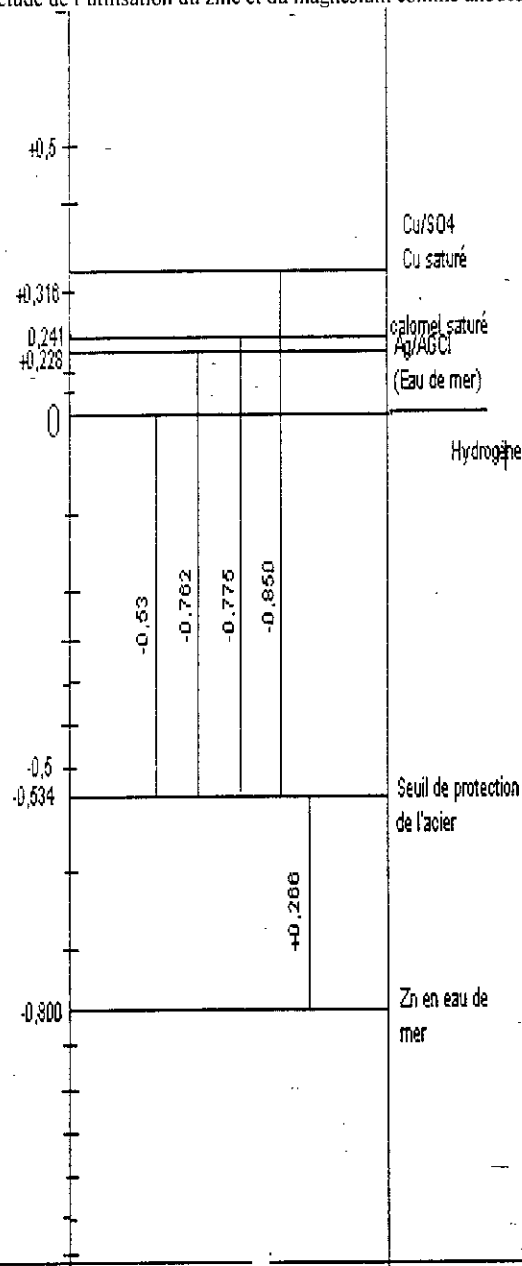


Fig II-3 **Correspondance entre électrodes de référence**
 (Seuil de protection de l'acier par rapport à ces électrodes)

TABLEAU II-1 : Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène [2]

ELECTRODE	E ₀ /V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,84
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,356
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,90
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,20
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,125
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,114
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,796
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,799
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0,915
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,188
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,52
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,83

mais qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des piles qui interviennent dans les phénomènes de corrosion.

Considérons deux métaux K et A plongés dans un électrolyte . Lorsqu'ils sont isolés électriquement l'un et l'autre , ils prennent respectivement par rapport à la solution un potentiel de dissolution E_{K_0} et E_{A_0} .

On suppose que E_{A_0} est plus négatif que E_{K_0} si l'on réunit K et A par un conducteur métallique , un courant électrique circule entre les deux métaux Fig II-4 [1]

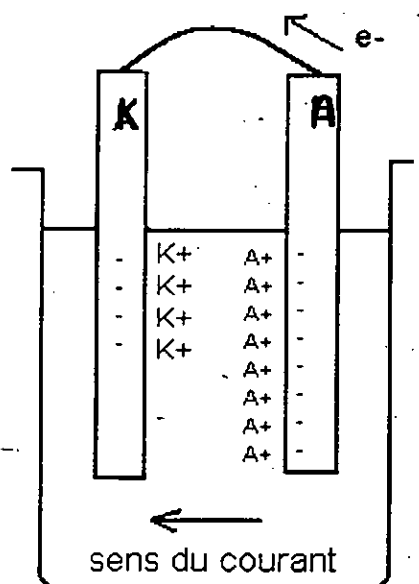


Fig II-4 : Schéma du fonctionnement d'une pile galvanique

A constitue l'anode de la pile alors que K constitue la cathode. En effet , A possède une charge négative plus élevée que celle de K .

On constate que le potentiel de la cathode devient plus négatif , E_{K_1} et celui de l'anode plus positif , E_{A_1} et ceci à cause des électrons qui vont emprunter le circuit extérieur de A vers K .

$E_{K_1} - E_{K_0}$ est appelée surtension cathodique η_K

$E_{A_0} - E_{A_1}$ Surtension anodique η_A . FigII-5 [2]

En faisant varier la valeur de l'intensité de courant de corrosion , on pourra tracer les courbes de polarisation cathodique $E_K=f(i)$ et anodique $E_A=f(i)$. On observe alors que pour une certaine valeur i_c de l'intensité , le potentiel de l'anode et celui de la cathode prennent la même valeur E_c . i_c est l'intensité de corrosion du couple A-K dans le milieu donné . E_c est le potentiel de corrosion du couple .L'intensité de corrosion i_c permet de calculer la perte de

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut poids m subit par le métal en fonction du temps . En effet , suivant la loi de FARADAY , on a la relation

$$m = \frac{A i_c t}{F n} \quad (II-3)$$

A: masse atomique du métal de valence n

t: temps

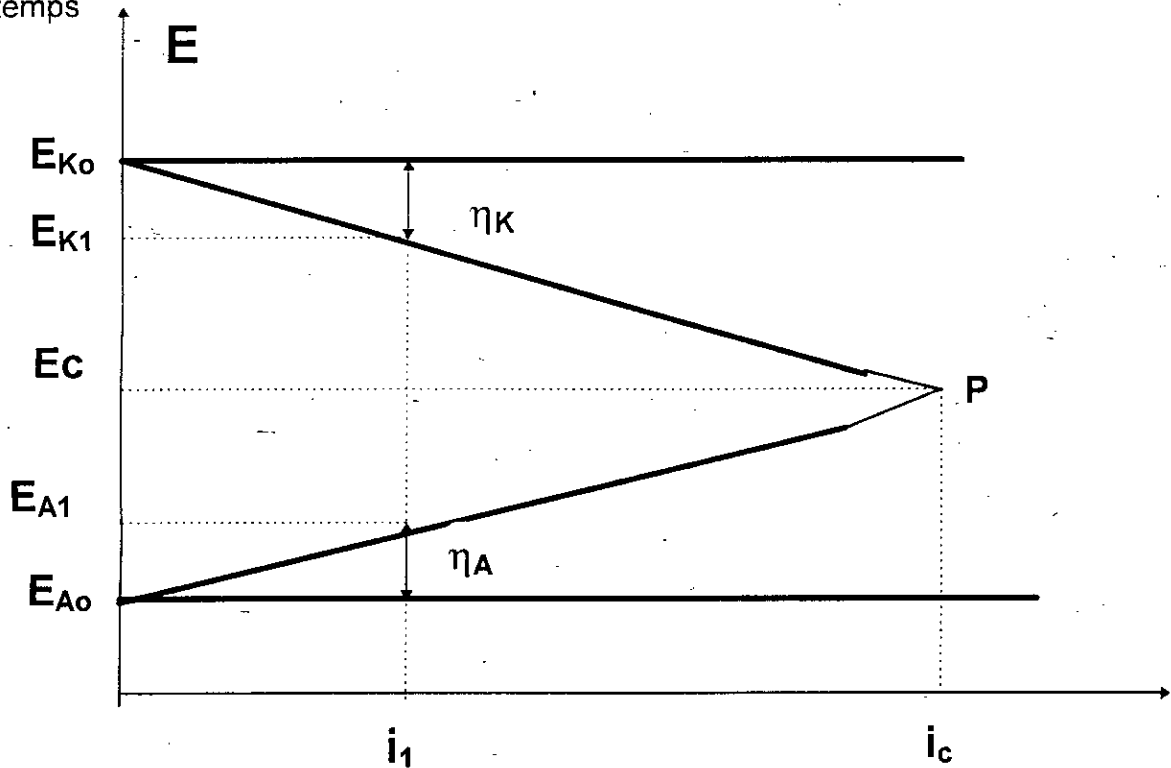


fig II-5 Courbes de polarisation (Diagramme d'Evans)

II-1-2-4 Diagramme de POURBAIX E(pH) :

La condition pour la corrosion métallique , peut évaluer quantitativement en fonction de la variation de paramètres extérieures : pH , présence d'ions complexants , présence de micro-organismes etc... Parmi ces facteurs le pH joue un rôle particulièrement important , il peut intervenir pour deux raisons :

- Il y a une influence sur la réaction acceptrice
- Il y a une influence sur la réaction donatrice (oxydation) [4]

Le diagramme de POURBAIX d'un système est la représentation isotherme de l'évolution du potentiel en fonction du pH $E=f(\text{pH})$ pour une composition déterminée , c'est à dire des concentrations molaires volumiques fixées des espèces ioniques en solution .

Il peut comporter trois (3) domaines différents [5] :

- *Un domaine de corrosion* : Les formes d'oxydation du métal sont des ions M^{n+} par exemple

- *Un domaine de passivité* : Les formes d'oxydation du métal sont des oxydes $MxOy$ qui peuvent être protecteurs.

- *Un domaine d'immunité* : La forme stable est le métal ; plus précisément la concentration molaire volumique des ions en équilibre y est inférieure à une valeur déterminée .

II-1-3 Facteurs et morphologies de la corrosion:

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs , il est important d'en dresser une liste.

La figure II-6 [2] synthétise assez bien le comportement à la corrosion d'un matériau face à une multitude de facteurs répertoriés en quatre groupes (voir tableau II-2)[1]

La résistance à la corrosion n'est donc pas une priorité intrinsèque au métal , mais plutôt une propriété de l'interface métal - milieu , d'ou la nécessité de déterminer la composition chimique et la microstructure de celle ci ainsi que son comportement électrochimique . La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe , dont les effets se manifestent , en pratique , sous une multitude d'aspect , parfois inattendus . Cependant , on rencontre régulièrement certains types de corrosion . Il en est proposé une classification en huit catégories tab(II-3)[2].

Tableau II-2 :

Facteurs définissant les modes d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Additions d'inhibiteurs - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédé d'élaboration - Impuretés - Traitements thermiques - Traitements mécaniques - Additions protectrices	- Etat de surface - Forme des pièces - Sollicitations mécaniques - Emploi d'inhibiteurs - Procédé d'assemblage	- Vieillessement - Tensions mécaniques - Température - Modification des revêtements protecteurs

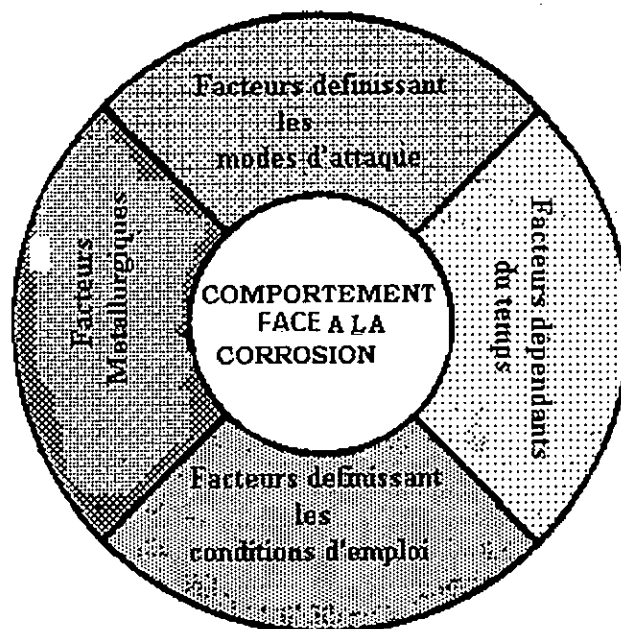


Fig II-6 Système de corrosion

Tableau II-3 : Différents types de corrosion

corrosion uniforme	perte de matière plus au moins régulière sur toute la surface
corrosion galvanique	due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux
corrosion cavernueuse	due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique
corrosion par piqûre	produite par certains anions, notamment les chlorures sur les métaux protégés par un film mince. elle induit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.
Corrosion intergranulaire	attaque sélective aux joints de grains souvent il s'agit de phase qui ont précipité lors d'un traitement thermique. Acier inox par exemple.
Corrosion sélective	oxydation d'un composant de l'alliage; conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
Corrosion érosion	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
corrosion sous contrainte	due à l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Il en résulte une fissuration du métal.

Ces huit formes sont schématisés dans la figure II-7 [2].

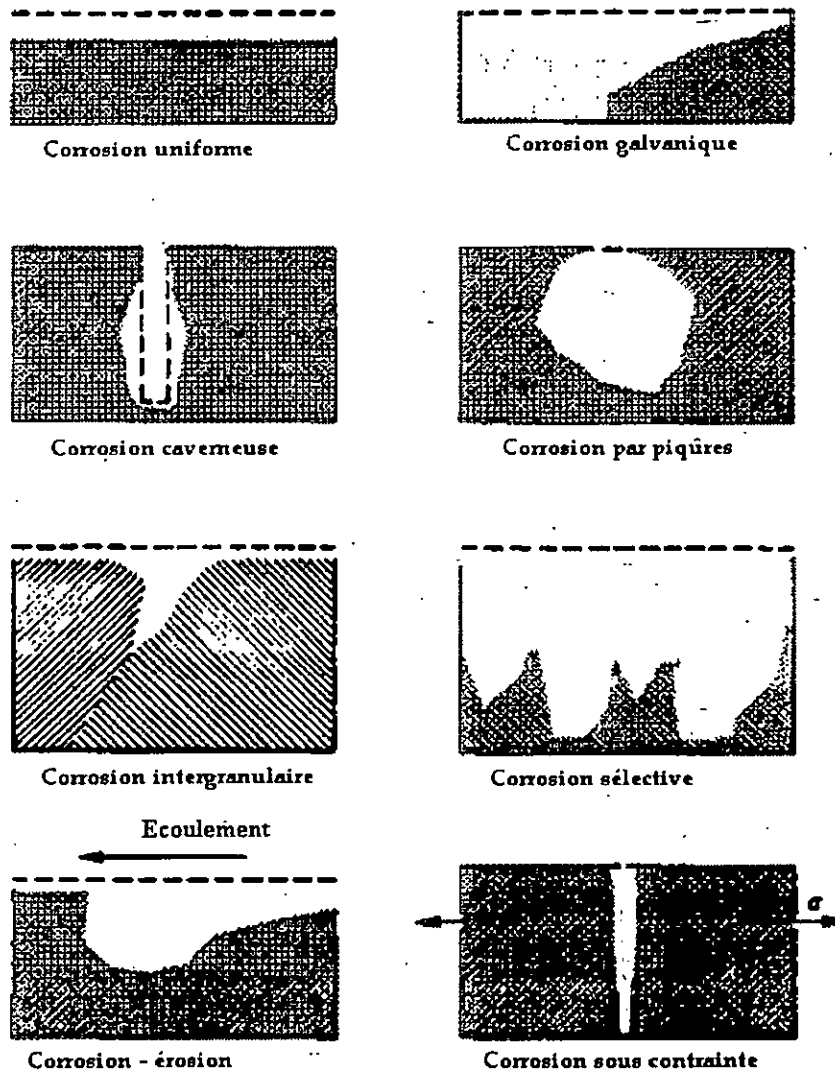


Fig II-7 Types de corrosion

II-1-4 Cinétique électrochimique:

II-1-4-1 Polarisation et surtension d'une électrode:

Si on fait passer un courant électrique dans un système constitué d'une électrode plongée dans une solution, l'électrode prend un potentiel différent du potentiel d'abandon. On dit qu'elle se polarise.

On appelle polarisation la différence :

$$\Pi = E - E_i = 0$$

(II-4)

Dans le cas d'un système réversible: $E_i = 0$ est égale à la tension thermodynamique E_{th} , ou tension de NERST, de la réaction de l'électrode.

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
 La polarisation de l'électrode prend le nom de surtension [2] :

$$\eta = E - E_{th} \quad (II-5)$$

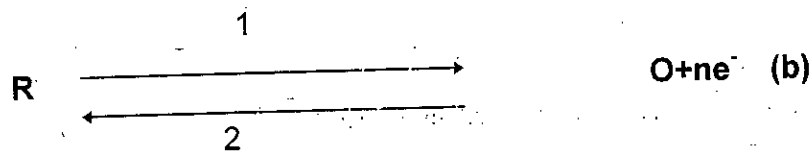
II-1-4-2 Courbes de polarisation:

Le but de la cinétique électrochimique est l'étude de la vitesse de corrosion V , donc la densité de courant i en fonction des différents paramètres qui peuvent influencer sur elle .

$$i = nFV \quad (II-6)$$

Donc, pour être renseigné sur la vitesse d'une réaction électrochimique, il faut, étudier la variation de la densité de courant en fonction de la tension ou réciproquement . Ces variations sont représentées par des courbes $E = f(i)$, $i = f(E)$ dites courbes de polarisation .

a) *Métal inattaquable:*



Si on impose à l'électrode un potentiel E différent du potentiel à l'équilibre , la réaction se produit dans le sens 1 ou 2 suivant le sens de passage du courant . On peut alors tracer les courbes (fig II-8)[6].

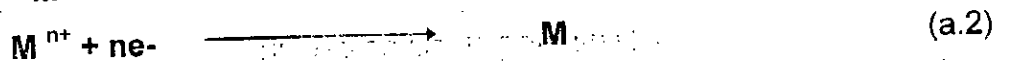
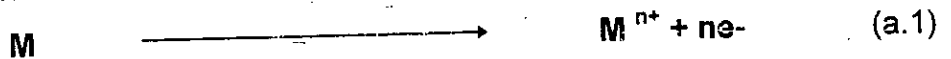
On peut définir pour les deux réactions des seuils de potentiel E_a et E_c .

La courbe globale est obtenue en faisant varier le potentiel de façon continue du domaine cathodique au domaine anodique . L'expérience permet de mesurer le courant global I qui traverse l'électrode.

b) *Métal corrodable :*

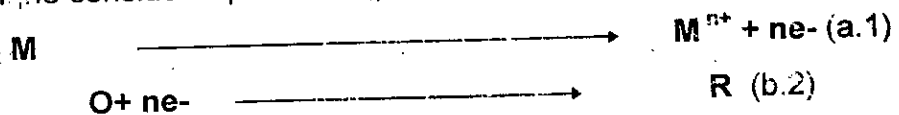
Supposons maintenant que le métal M qui constitue l'électrode à étudier soit corrodable à la réaction globale (b) . Il convient d'ajouter la réaction correspondante à l'équilibre (a).

Si on fait varier le potentiel appliqué au métal étudié , on obtiendra les courbes élémentaires correspondantes aux réactions :



La courbe globale dépend de la position relative des 4 courbes élémentaires [7] .

En général , on ne considère que les deux réactions élémentaires :

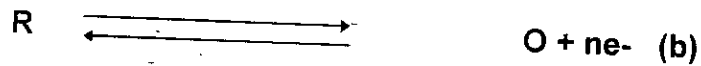


Les deux autres pouvant être négligées fig II-9 [6]

Cette théorie conduit à la vitesse d'un processus électrochimique dans le cas où c'est le transfert d'électrons qui règle seul la vitesse du processus global . Un tel régime cinétique est dit régime de "transfert électronique" ou "régime d'activation"[6]

a) Relation de Butter-Volmer (système REDOX) :

Soit le système redox :



qui se déroule sur une électrode constituée par un métal inattaquable , les courants anodiques et cathodiques sont donnés par les relations suivantes[6]:

$$i_a = nF\vec{K} [R] \quad (II-7) \quad n: \text{valence}$$

$$i_c = nF\overleftarrow{K} [O] \quad (II-8) \quad F: \text{constante de FARADAY}$$

\vec{K} et \overleftarrow{K} : Constantes de vitesse

Les constantes de vitesse \vec{K} et \overleftarrow{K} peuvent être exprimées sous la forme :

$$\vec{K} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_O^+}{RT}\right) \quad (II-9)$$

$$\overleftarrow{K} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad (II-10)$$

ΔG_O^+ et ΔG_R^0 : Enthalpies libres d'activation

h : Constante de planck

T : Température en Kelvin

R : constante des gaz parfaits

K : R/N constante de Boltzman

N : Nombre d'Avogadro

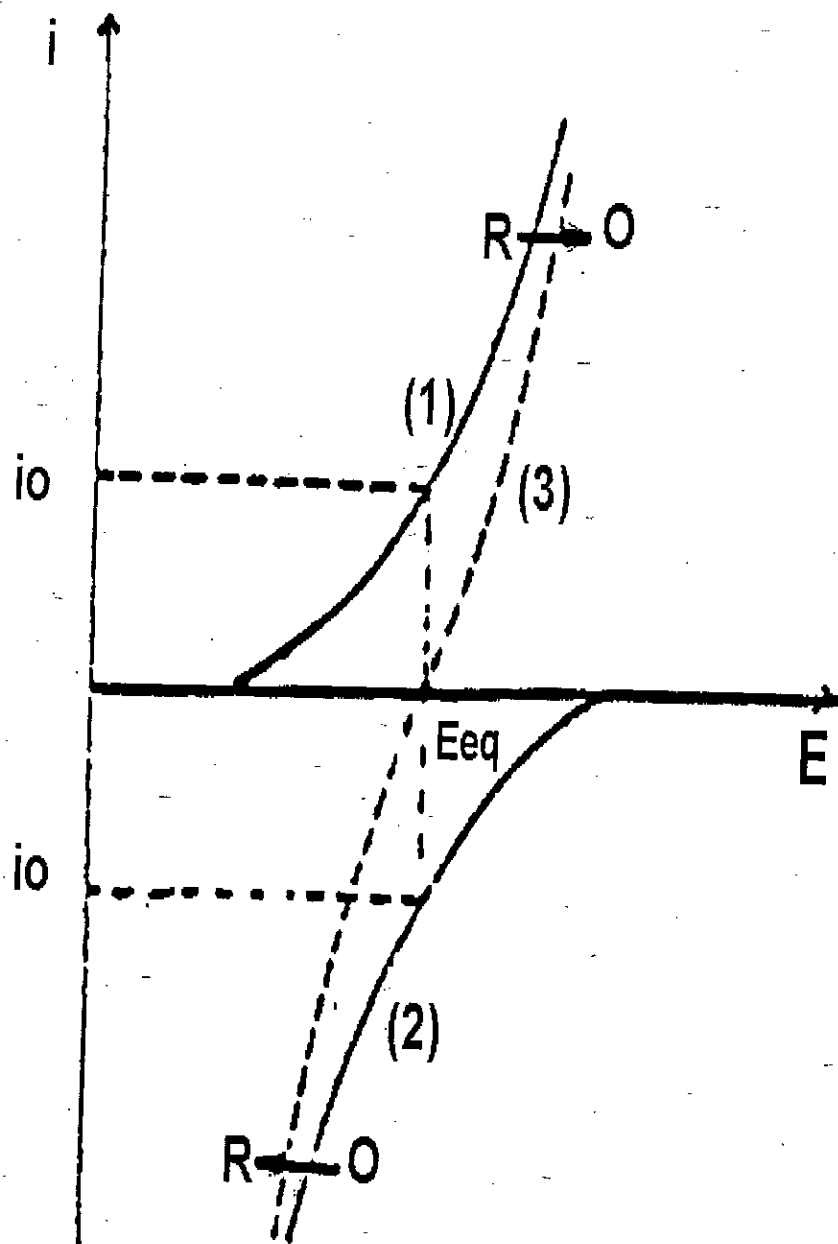


Fig II-8: Courbes de polarisation
(1) Courbe élémentaire anodique
(2) courbe élémentaire cathodique
(3) courbe globale

$i_a = f(E_{anode}) = \text{courbe élémentaire anodique}$

$i_c = f(E_{cathode}) = \text{courbe élémentaire cathodique}$

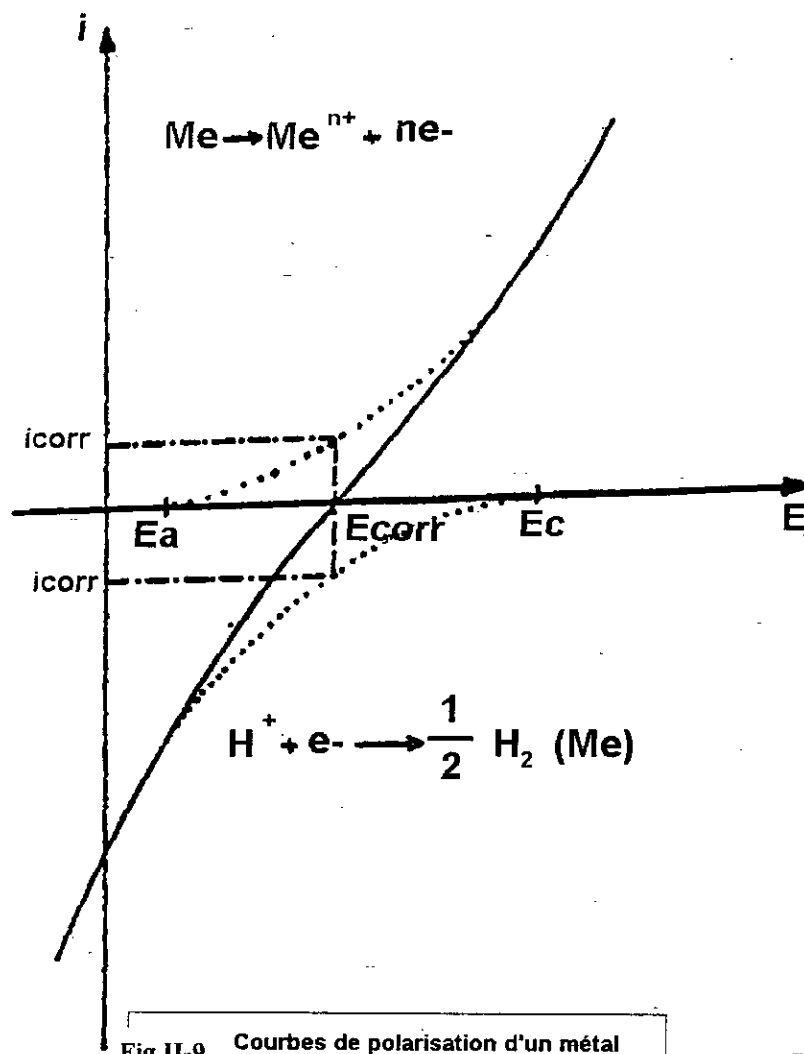


Fig II-9 Courbes de polarisation d'un métal corrodable en milieu acide

On peut donc écrire :

$$i_a = nF \frac{KT}{h} [R] \exp\left(\frac{-\Delta G_0^+}{RT}\right) \quad (\text{II-11})$$

$$i_c = nF \frac{KT}{h} [O] \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad (\text{II-12})$$

La réaction électrochimique considérée ici implique un transfert de charge à travers la barrière de potentiel E existant dans la double couche. Le transfert de charge implique la mise en jeu d'une énergie électrique qui peut diminuer ou accroître, l'énergie d'activation ΔG - suivant le sens de transfert[2][5] :

$$\Delta G_o^- = \Delta G_o - \alpha nFE \quad (\text{II-13})$$

$$\Delta G_R^- = \Delta G_R + \beta nFE \quad (\text{II-14})$$

α : Coefficient de transfert anodique

β : Coefficient de transfert cathodique

$\alpha + \beta = 1$ dans un système réversible.

Les courants i_a et i_c s'écrivent alors :

$$i_a = nF \frac{KT}{h} [R] \exp\left(\frac{-\Delta G_o}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \quad (\text{II-15})$$

$$i_c = nF \frac{KT}{h} [O] \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right) \quad (\text{II-16})$$

En posant :

$$K_o^- = nF \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_o}{RT}\right) \quad (\text{II-17})$$

$$K_R^- = nF \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{RT}\right) \quad (\text{II-18})$$

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
on obtient :

$$i_a = nFK_O \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \quad (II-19)$$

$$i_c = nFK_R \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right) \quad (II-20)$$

d'où :

$$i = nF\left[K_O \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right) - K_R \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right)\right] \quad (II-21)$$

Compte tenu que :

$$i_a = |i_c| = i_0$$

$$i_0 = nFK_O[R] \exp\left(\frac{+\alpha nF}{RT} E_{th}\right) \quad (II-22)$$

$$i_0 = nFK_R[O] \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E_{th}\right] \quad (II-23)$$

E_{th} : Tension thermodynamique

(II-21) Devient :

$$i = i_0 \left[\exp\left[\frac{\alpha nF(E-E_{th})}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\beta nF(E-E_{th})}{RT}\right] \right] \quad (II-24)$$

En tenant compte de la définition de la surtension la relation (II-21) devient :

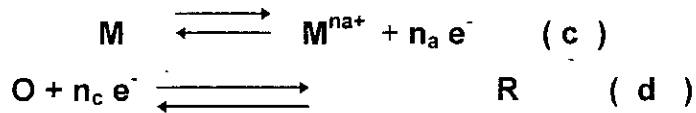
$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta nF}{rt}\right) \right] \quad (II-25)$$

Relation de BUTLER-VOLMER

b) Métal attaquable :

Reprenons l'exemple du paragraphe (II-2-b) . Un métal M est plongé dans une solution agressive (corrosive) .

Les réactions qui se déroulent à l'intérieur s'écrivent :



Si les réactions (c) et (d) sont régies par la vitesse de transfert de charge, la relation de BUTLER VOLMER peut être transposée [6] :

$$i_a = nFK_a \exp\left(\frac{\alpha_A n_A F}{RT} E\right) \quad (II-26)$$

$$i_c = nFK_c \exp\left(\frac{-(1-\alpha_c)n_c F}{RT} E\right) \quad (II-27)$$

α_A : coefficient de transfert anodique

α_c : coefficient de transfert cathodique

A l'état stationnaire :

$$i_a = |i_c| = i_{\text{corrosion}}$$

= courant de corrosion

$$E_{(i=0)} = E_{\text{corr}} = \text{Potentiel de corrosion}$$

$$\eta = E - E_{\text{corr}}$$

on a donc :

$$i_{\text{corr}} = nFK_A [R] \exp\left(\frac{\alpha_A n_A F E_{\text{corr}}}{RT}\right) \quad (II-28)$$

$$i_{\text{corr}} = nFK_c [O] \exp\left(\frac{-(1-\alpha_c)n_c F E_{\text{corr}}}{RT}\right) \quad (II-29)$$

d'ou

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha_A n_A F}{RT} \eta\right) \quad (II-30)$$

$$i_a = -i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha_c)n_c F}{RT} \eta\right) \quad (II-31)$$

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
Par conséquent le courant global est :

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n_A F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha_c) n_c}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II-32})$$

II-1-4-4 Lois limites de la surtension

Considérons les deux cas limites , celui des fortes surtensions et celui des faibles surtensions , dans le cas ou on a corrosion.

a) *Approximation de TAFEL* :

dans le cas d'une forte polarisation , l'un des terme de la relation de BUTLER- VOLMER peut être négligé devant l'autre[2]:

si $\eta \gg 0$;

$$i = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha_A n_A F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II-33})$$

si $\eta \ll 0$:

$$i = i_{corr} \exp\left(\frac{-(1-\alpha_c) n_c F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II-34})$$

d'où : si $\eta \gg 0$

$$\eta = \frac{-2,3RT}{\alpha_A n_A F} \log i_{corr} + \frac{2,3RT}{\alpha_A n_A F} \log i \quad (\text{II-35})$$

ou alors : $\eta \ll 0$

$$\eta = \frac{-2,3RT}{(1-\alpha_c) n_c F} \log i_{corr} - \frac{2,3RT}{(1-\alpha_c) n_c F} \log |i| \quad (\text{II-36})$$

Ces deux dernières expressions sont de la forme :

$$\eta = a + b \text{ Log } i$$

a,b sont des constantes.

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
 Les courbes $\eta = a + b \log i$ sont dites les droites de TAFEL de pente b [fig II-10][6]

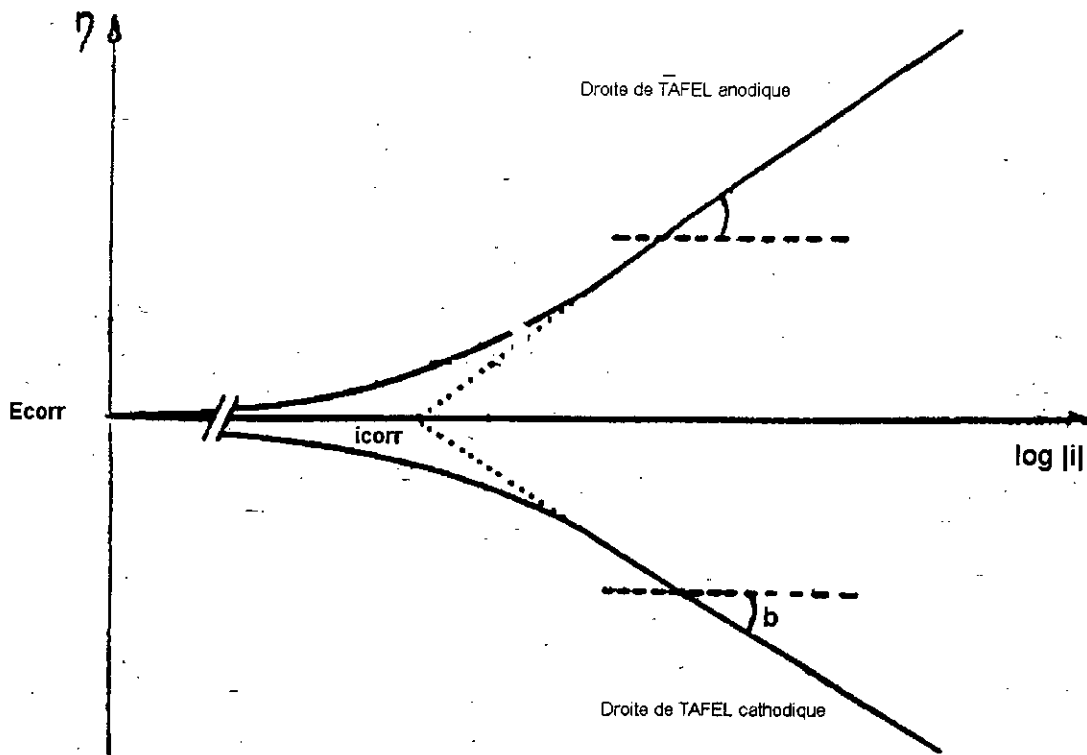


Fig II-10 Courbes de TAFEL

$$b_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a n_A F} \quad (\text{pente de TAFEL anodique}) \quad (II-37)$$

$$b_c = \frac{2,3RT}{(1 - \alpha_c) n_c F} \quad (\text{pente de TAFEL cathodique}) \quad (II-38)$$

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
 b) Approximation à l'origine :

L'équation (32) s'écrit en fonction de b_a et b_c comme suit [2]:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,3}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{2,3}{b_c} \eta\right) \right] \quad (II-39)$$

$\eta = \Delta E$ est infiniment petit, on peut donc faire un développement limite au premier ordre:

$$\Delta i = i_{corr} \left[\left(1 + \frac{2,3\Delta E}{b_a}\right) - \left(1 - \frac{2,3\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (II-40)$$

soit :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{2,3 i_{corr}} \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c)} = R_p \quad (II-41)$$

Relation de STERN-GEARY

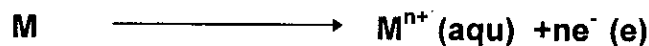
R_p a les dimensions d'une résistance. C'est la résistance de polarisation de l'électrode, elle correspond à la pente de la courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion (voir fig II-12)[1].

II-2 PASSIVITE ET PASSIVATION :

II-2-1 Métaux actifs et métaux passifs :

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs, qui conservent un contact direct avec la solution.

La dissolution d'un métal actif (dissolution active), implique un transfert de charge à l'interface métal - électrolyte. Des ions solubles, hydratés ou complexes, se forment et passent dans la solution.



La cinétique de réaction obéit généralement à l'équation de BUTLER VOLMER. La densité de courant partiel anodique augmente donc de façon monotone avec le potentiel.

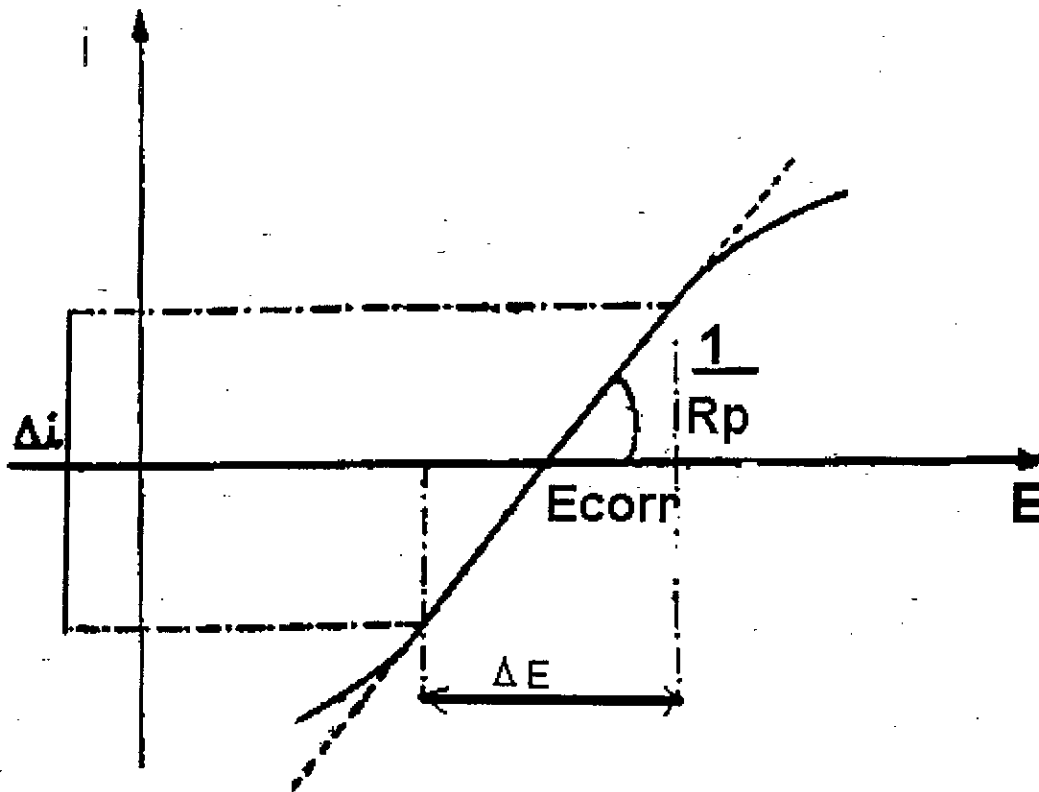
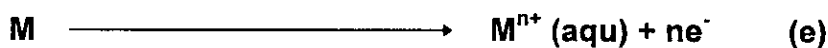
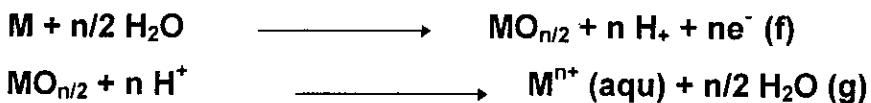


Fig II-11 : Courbe de polarisation linéaire

Lorsqu'un métal passif se dissout (dissolution passive), les cations formés à l'interface métal - électrolyte migrent à travers le film passif jusqu'à l'interface (film - électrolyte) . Là ils se dissolvent dans la solution , sous forme hydratée :



Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
 Si l'équation stoechiométrique globale (e) est identique pour les dissolutions actives et passive . Le nombre de charge n diffère cependant quelquefois , comme le montre les exemples du tableau II-4[2]:

Tableau II-4 : Nombre de charge pendant la dissolution active et passive de quelques métaux

Métal	dissolution active	dissolution passive
FER	Fe^{2+}	Fe^{3+}
NICKEL	Ni^{2+}	Ni^{2+}
CHROME	Cr^{2+}	Cr^{3+}

Grâce à la présence du film passif , la dissolution passive qui correspond à un certain potentiel est plus lente que la dissolution active . Elle dépend entre autres , des propriétés du film , notamment de sa solubilité dans l'électrolyte .

Les fig (II-12 et II-13) représentent la courbe de polarisation d'un métal passivable[2].

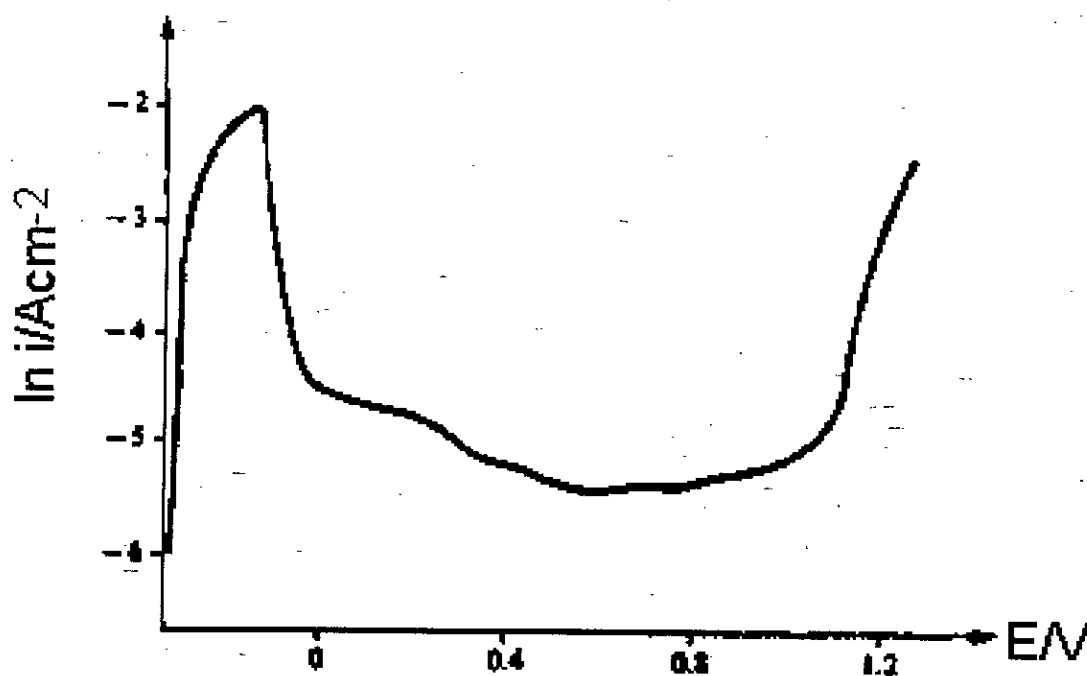


Fig II-12 Courbe de polarisation d'un alliage Fe-17Cr dans 0,5 M H₂SO₄ Vitesse balayage de potentiel 0,02V/min

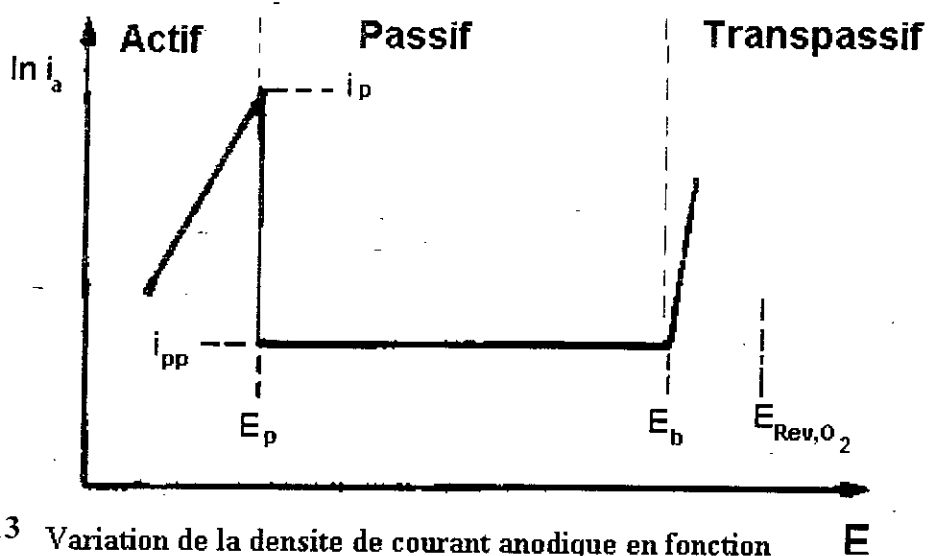


Fig II-13 Variation de la densité de courant anodique en fonction du potentiel pour un matériau passivable.

Elle comporte 3 zones

- 1) zone I : Domaine actif du métal
- 2) zone II : domaine passif du métal
- 3) zone III : domaine transpassif

Remarque : A l'inverse des domaines actifs et passifs, l'état de surface du métal dans le domaine transpassif n'est pas unique, parcequ'il peut y avoir ou non un film d'oxyde superficiel [6].

E_p : potentiel de passivation

i_p : Densité de courant de passivation

i_{pp} : Densité de courant passif

E_b : Potentiel de transpassivation

II-2-2 Passivation :

La passivation d'un métal n'a lieu que si son potentiel dépasse le potentiel de passivation : $E > E_p$. On peut atteindre cette condition de deux façons pour un métal passivable :

a) *Par polarisation anodique (ou passivation imposée)* :

dans un milieu peu oxydant, le potentiel de corrosion se situe dans le métal, il faut lui imposer un potentiel anodique $E > E_p$.

b) *Par polarisation spontanée (ou passivation chimique)* :

dans un milieu oxydant le potentiel de corrosion E_{corr} est supérieur au potentiel de passivation. Il se forme dès l'immersion du métal dans l'électrolyte un oxyde qui sera responsable de la passivation[4][7].

II-3 PROTECTION CONTRE LA CORROSION:

La connaissance approfondie du mécanisme de la corrosion a permis parallèlement de développer des techniques d'anticorrosion qui garantissent une certaine durée de vie à la structure à protéger, pour un coût minimal, comprenant aussi bien, les frais d'investissement que d'entretien. La protection contre la corrosion se fait selon divers critères généralement inhérents les uns aux autres.

II-3-1 Choix des matériaux :

Le comportement à la corrosion est un critère qui bien que déterminant demeure insuffisant pour conclure sur l'utilisabilité d'un matériau pour une quelconque fonction.

II-3-2 Choix des agencements et des formes:

La forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante.

L'ingénieur constructeur doit porter une attention particulière à la conception, il doit éviter tout facteur pouvant favoriser la corrosion (éliminer les contacts entre métaux différents pour éviter une corrosion galvanique, rechercher les formes simples pour faciliter l'entretien ultérieur,)[8].

II-3-3 Choix du milieu :

Il est possible de lutter contre la corrosion en modifiant le milieu .

Les modifications peuvent consister en une :

- Diminution de la température.
- Modification de la concentration.
- Elimination des oxydants (oxygène,....)[9]

ces modifications ne sont pas toujours possibles, car les paramètres physico-chimiques comme la température et le pH sont souvent imposés. Cependant, on peut quand même jouer sur la vitesse de corrosion en ajoutant des additifs chimiques à faibles concentrations qui ont un effet d'inhibition et que l'on appelle inhibiteurs de corrosion. Ils sont soit cathodiques (ils freinent la réaction cathodique en empêchant les oxydants d'atteindre la surface à protéger), soit anodiques (ils contiennent des agents oxydants et nécessitent une teneur considérable en oxygène, freinant ainsi la réaction anodique) ou mixtes(anodiques et cathodiques).

II-3-4 Protection par revêtement:

Cela consiste à créer une barrière aussi parfaite que possible entre le milieu agressif et le métal.- Revêtement chimique: Formation de film par oxydation ou phosphatation.

- Revêtement organique : Les bitumes (pour les structures enterrées), les revêtements polyémériques (thermoplastes, caoutchoucs, peintures,....etc).
- revêtement métallique: obtenu par différentes techniques: Electrodeposition, déposition chimique, immersion dans un métal liquide, déposition en phase gazeuse et métallisation[9][10].

II-3-5 Protection électrochimique:

Le principe consiste à modifier le comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif par l'intermédiaire d'un courant électrique.

II-3-5-1 Protection anodique :

Elle consiste à maintenir le potentiel d'un métal passivable dans un domaine de passivité stable en élevant le potentiel sous l'effet d'un faible courant anodique. Elle est réalisée au moyen de dispositifs à courants imposés, elle nécessite un réglage et un contrôle permanent du potentiel du métal à protéger.

II-3-5-2 Protection cathodique passivante:

Elle consiste à protéger des métaux passivables par une polarisation cathodique qui déplace leurs potentiels d'un domaine transpassif à un domaine passif[2].

II-3-5-3 Protection cathodique:

C'est la protection la plus largement utilisée. Elle consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour le porter dans sa zone d'immunité (voir chap II-1-2-4).

La modification du potentiel s'obtient par l'addition d'un courant continu selon la loi d'OHM :

$$E = R I \quad (II-42)$$

E = Potentiel

R= Résistance

I = Intensité du courant

La résistance est une constante ,les deux paramètres contrôlant la protection cathodique sont le potentiel de Protection et la densité de courant i_{prot} .

a) Potentiel de protection:

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} , la vitesse de corrosion ne peut dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable[9] . On peut donc

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
protéger un métal en lui imposant un potentiel

$$E \leq E_{\text{Prot}}$$

$$E_{\text{prot}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (\text{II-43})$$

E^0 : Potentiel standard du métal à protéger

T : température (°K)

R : Constante des gaz parfaits

n : Valence

F : constante de FARADAY = 96500

C = concentration des ions de l'espèce à protéger dans l'électrolyte

A. une T = 25°C et C = 10⁻⁶

$$E_{\text{prot}} = E^0 - \frac{0,354}{n} \quad (\text{II-44})$$

b) Courant de protection:

Le courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection correspond au courant de protection I_{prot} . Sa valeur dépend de la surface à protéger

A et de la densité du courant de protection i_{prot} [9]

$$I_{\text{prot}} = i_{\text{prot}} A \quad (\text{II-45})$$

La densité du courant de protection i_{prot} équivaut à la densité du courant cathodique i_c car la densité du courant anodique est relativement négligeable au potentiel de protection. On détermine ainsi la valeur de i_{prot} à partir de l'équation de BUTLER-VOLMER (voir II-1-4-3)

$$i_{\text{prot}} = -i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}}}{b_c}\right) \quad (\text{II-46})$$

c) Protection par courant imposé:

Le principe de cette méthode consiste à faire passer un courant dans une pile constituée par le métal à protéger placé à la cathode et une anode inerte (c'est une masse en matériau conducteur d'électricité dont le rôle est d'injecter le courant de protection dans le milieu où se trouve la structure à protéger). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu. Cela implique l'utilisation d'un redresseur, qui est un appareil qui doit fournir en permanence et pour une longue durée le courant de protection.

d) Protection cathodique par anodes sacrificielles:

Cela consiste à abaisser le potentiel d'un métal par rapport à l'électrolyte et ceci en l'associant à un métal plus électronégatif que lui ; dans le milieu considéré. On crée ainsi une pile dont la structure à protéger est la cathode (fig II-14)[3].

En connectant deux matériaux où l'un est plus électronégatif que l'autre, la structure ainsi formée va prendre un potentiel moyen d'une valeur médiane par rapport aux potentiels des deux matériaux.

Pour pouvoir protéger une structure par cette méthode, il est impératif[3] :

- De mettre un nombre suffisant d'anodes pour que le potentiel moyen de l'ensemble atteigne le potentiel de protection.
- Que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement à la structure à protéger.
- Que la surface à protéger et l'anode soient plongées dans le même milieu électrolytique.
- Que la taille des anodes soit adaptée à la surface de la structure à protéger.

III-METHODES ELECTROCHIMIQUES POUR LA CARACTERISATION DES ANODES DE ZINC ET DE MAGNESIUM :

Pour qualifier le comportement corrosif d'un matériau vis à vis d'un milieu déterminé, on peut utiliser diverses méthodes électrochimiques. elles se regroupent dans trois catégories suivant les paramètres mesurés :

- Mesure du potentiel
- Mesure du courant
- Mesure d'impédance électrochimique

III-1 MESURE DU POTENTIEL D'ABANDON :

Pour mesurer ce potentiel, on fait appel à la méthode potentiométrique qui consiste à suivre l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps. Ce potentiel est aussi appelé potentiel de repos ou potentiel en circuit ouvert. C'est la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsqu'aucun courant ne circule de ou vers cette électrode. La

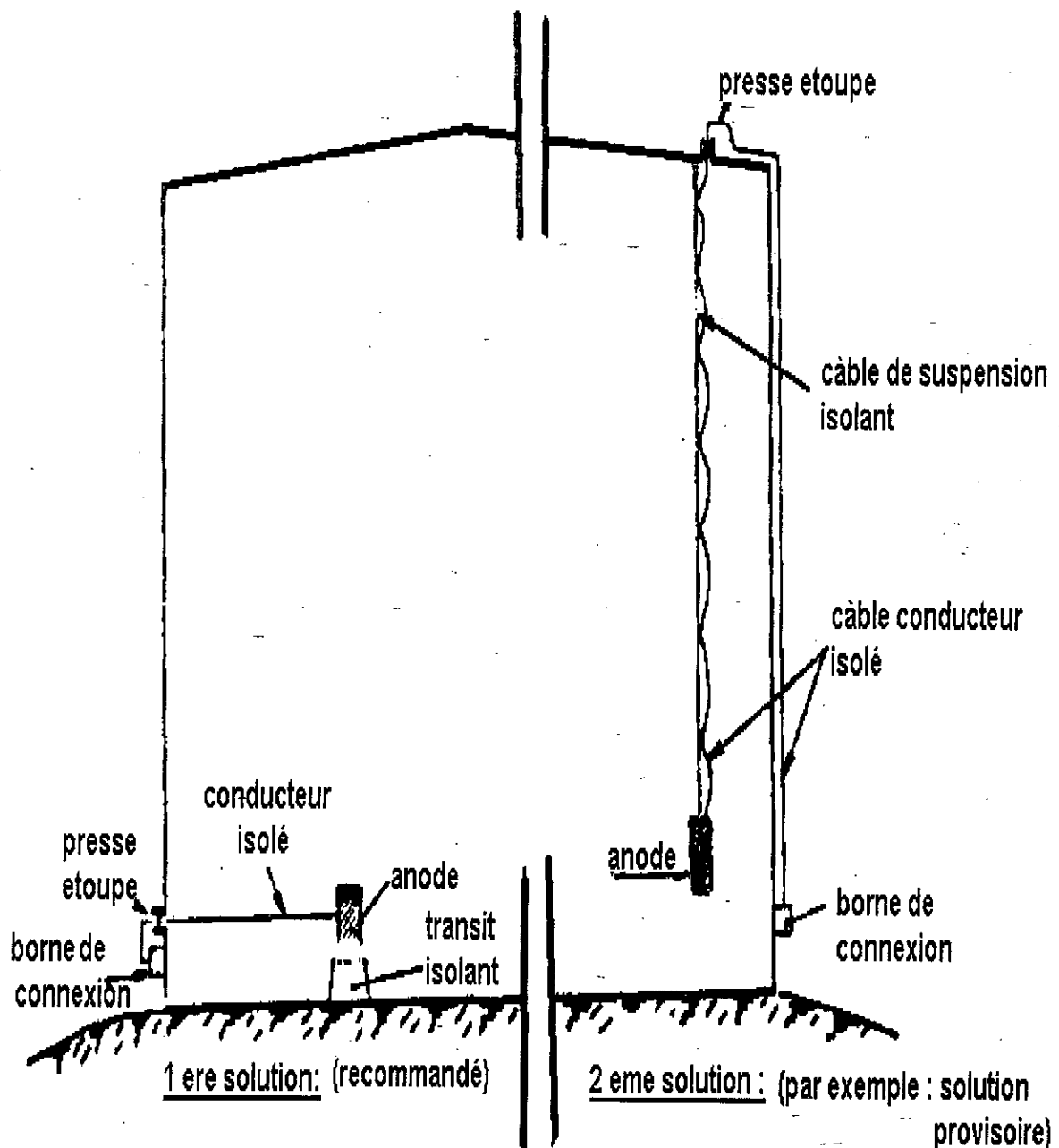


Fig II-14 Schéma d'insallation d'une anode sacrificielle dans un bac de stockage

détermination de cette tension 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. Néanmoins, ce potentiel n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration, de la température du réactif mais aussi de l'état de surface du métal . La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal - solution varie avec le temps.

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
Cependant, le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion d'un métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

C'est une grandeur complexe mais très sensible qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des micro - piles locales qui interviennent dans les phénomènes de corrosion .

Les courbes potentiel - temps peuvent présenter quatre (4) aspects dont les allures sont regroupées dans la figure III-1[1] $E=f(t)$:

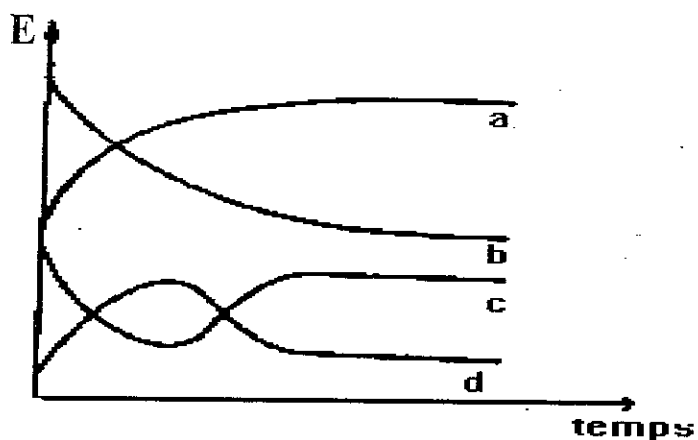


FIG III-1 : Principales formes des courbes potentiel-temps

Le potentiel de corrosion n'est pas stable dans le temps , 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 (pH , concentrations) ; d'ou les différentes évolutions possibles :

- Il y a passivation lorsque le métal s'oxyde en donnant des produits insolubles se déposant à la surface du métal et le protégeant petit à petit

- On parle d'attaque continue lorsque les produits de l'oxydation sont des ions métalliques solubles .

- Nous trouvons aussi une succession de ces deux phénomènes selon que la couche se forme tardivement ou qu'elle soit détruite .

Les potentiels à l'abandon des métaux ne peuvent que donner une tendance et ne révèlent rien sur la vitesse de corrosion , et sur les mécanismes électrochimiques en traçant des courbes de polarisation afin d'évaluer la vitesse des réactions à l'électrode [1][11].

III-2 VOLTAMPEROMETRIE :

Les mesures de potentiels et de courant permettent de comprendre le ou les mécanismes se déroulant à l'interface électrode - solution . Lorsqu'un courant i circule entre l'électrode et la contre électrode , le potentiel E appliqué diffère de celui mesuré à l'équilibre E_{eq} . La différence

entre les deux potentiels donne ce qu'on appelle surtension [voir chapitre II-1-4] η .

Pour une densité de courant donnée , la surtension η représentée comme indiqué précédemment la somme de plusieurs surtensions reliées au différents processus réactionnels (surtension de transfert , de-masse de transfert de charge...)[12].

La voltampérométrie consiste à balayer une gamme de potentiel avec une vitesse constante [13][14]:

$$E(t) = E_{(t=0)} + \lambda t \quad (III-1)$$

$E(t=0)$: potentiel initial ou potentiel d'abandon

λ : vitesse de balayage du potentiel exprimées en mV/s

t : temps en secondes

Le courant mesuré dépend de la vitesse de balayage : $I=F(t,\lambda)$.

La courbe expérimentale $I=f(t,\lambda)$ s'appelle *voltamogramme* [12] .

III-3 IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE:

Lorsqu'on impose à une électrode, en équilibre, une tension sinusoïdale de fréquence (ω) la réponse enregistrée est un courant sinusoïdal déphasé d'un angle (θ) par rapport à la tension.

L'électrode résiste au passage du courant sinusoïdal par une impédance complexe qui est en partie ohmique et en partie capacitive. L'impédance Z de l'interface électrode-solution dépend de l'intensité du courant d'échange, de la capacitance de la couche diffuse de la phase liquide et de la fréquence (ω) de la tension électrique sinusoïdale.

La polarisation réduit la conductivité électrique du système et les propriétés à l'interface métal - solution change aussi. Le comportement électrochimique du système électrode - solution est évalué par des mesures électrochimiques et électriques.

L'impédance électrochimique est l'une des méthodes que l'ont utilise pour la caractérisation des propriétés des matériaux et de leurs interfaces. Cette technique qui connaît une vulgarisation générale repose sur l'application d'un signal électrique alternatif de faible amplitude en courant ou en tension sur l'électrode et de l'enregistrement de la réponse de ce signal.

La tension alternative d'excitation produit un courant déphasé, ce qui permet de calculer l'impédance du système.

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
 En principe, les mêmes éléments du montage électrochimique habituel sont utilisés pour les mesures d'impédance. La méthode est attrayante, particulièrement en présence de solutions de haute résistivité[15].

III-3.1 Notions théoriques

L'impédance (Z) représente le rapport entre le courant et le potentiel, comme défini par la loi d'Ohm.

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega) \quad (\text{III-2})$$

et $\omega = 2\pi f$ (rad s⁻¹) et f, la fréquence angulaire en Hertz (HZ)

Lorsque la fréquence tend vers zéro (f=0), la valeur de l'impédance Z devient égale à la résistance pure

$$Z=R \quad (\text{III-3})$$

Lorsqu'un signal sinusoïdal (courant ou tension) est appliqué, la réponse à ce signal (tension ou courant) est obtenue avec un angle de déphasage (θ)

$$E = E_0 \text{Sin}(\omega t) \quad (\text{III-4})$$

E₀ est l'amplitude du signal, ω est la fréquence angulaire et t, est le temps en seconde.

La réponse à ce signal est donc:

$$I = I_0 \text{Sin}(\omega t + \theta) \quad (\text{III-5})$$

θ est l'angle de déphasage entre la tension et le courant et I₀, l'amplitude du signal résultant

L'impédance est une qualité vectorielle caractérisée par le module |Z| et une direction θ

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m(\omega) \quad (\text{III-6})$$

L'impédance peut être représentée dans le plan cartésien ou polaire

Dans le plan cartésien

$$Z = Z' - j Z'' \quad (\text{III-7})$$

ou j est le nombre imaginaire : = (-1)^{1/2}

Dans le plan polaire, le module de l'impédance |Z| est exprimé par la relation suivante:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (\text{III-8})$$

$$\theta = \text{arc tan } I_m(Z) / R_e(Z) \quad (\text{III-9})$$

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\theta} \quad (\text{III-10})$$

$$\text{avec } e^{j\theta} = \cos \theta + j \sin \theta \quad (\text{III-11})$$

L'impédance Z, est composée de deux parties, une partie réelle soit, Z' et l'autre imaginaire Z''. L'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est résistive. Elle est capacitive (réactive) en présence d'un condensateur. Elle est inductive lorsque le circuit contient une bobine.

$$R_e(z) = Z' = |Z| \cos \theta \quad (III-12)$$

$$I_m(Z) = Z'' = |Z| \sin \theta \quad (III-13)$$

Impédance résistive, $Z' = R$ et $Z'' = 0$

Impédance capacitive, $Z' = 0$ et $Z'' = 1 / -j\omega C$

Impédance réactive, $Z' = 0$ et $Z'' = j\omega L$

Le vecteur est caractérisé par le module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de déphasage θ ou par la partie réelle et l'imaginaire de l'impédance (Z' et Z'') projetées sur l'axe des X et l'axe des Y respectivement.

Les impédances des éléments branchés en série s'additionnent et lorsque le branchement est en parallèle, on additionne l'inverse des impédances[16]

$$Z = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad (III-14)$$

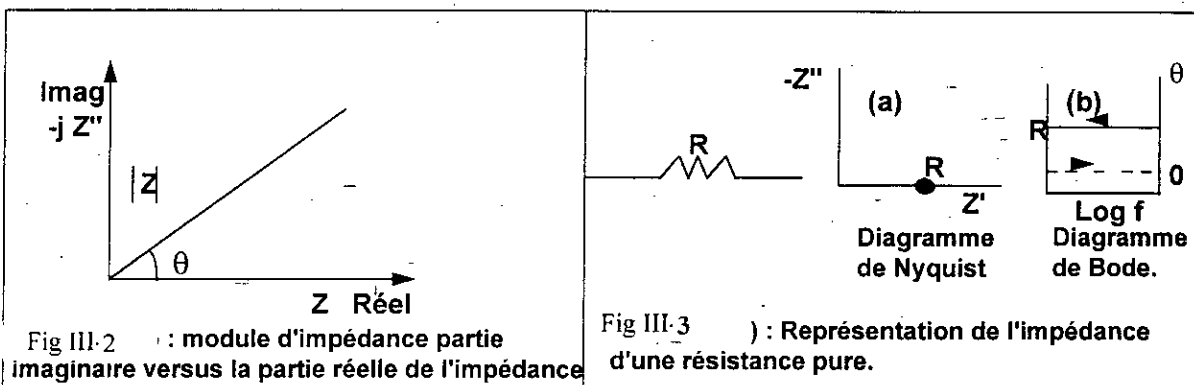
$$1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2 + \dots + 1/Z_n \quad (III-15)$$

III-3.3 Circuit électrique équivalent

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

$$Z = R \quad (III-16) \quad \text{et} \quad \theta = 0 \quad (III-17)$$

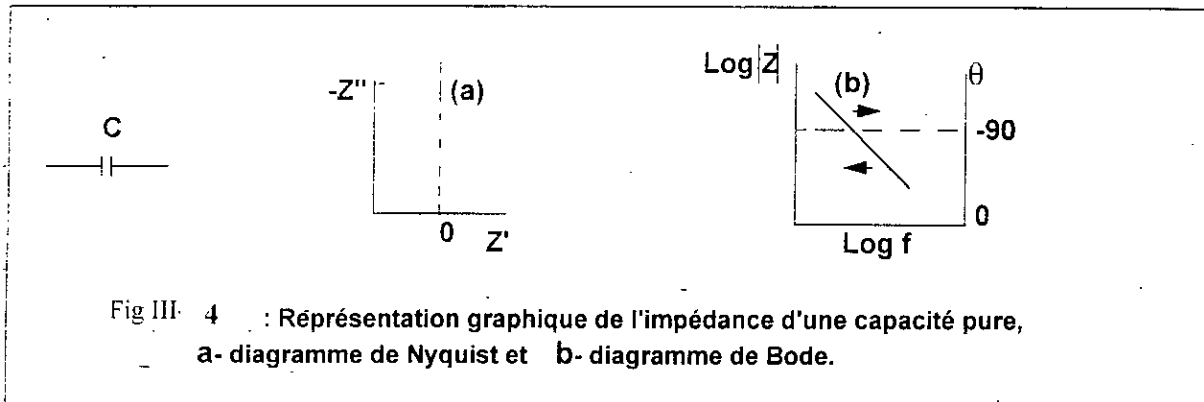
Sur le diagramme de Nyquist, l'impédance d'un circuit constitué d'une résistance pure est représentée par un point sur l'axe des réels et est invariable avec l'évolution de la fréquence. La représentation de Bode montre que le logarithme du module de l'impédance $|Z|$ reste parallèle à l'axe du logarithme de la fréquence, $\log f$, et l'angle de déphasage demeure égal à θ [voir figure III-2 et III-3][17].



Dans le cas d'une cellule substituée à une capacité pure (C) voir figure III-4 l'angle de déphasage vaut -90° et l'impédance Z est exprimée par la relation suivante[16] :

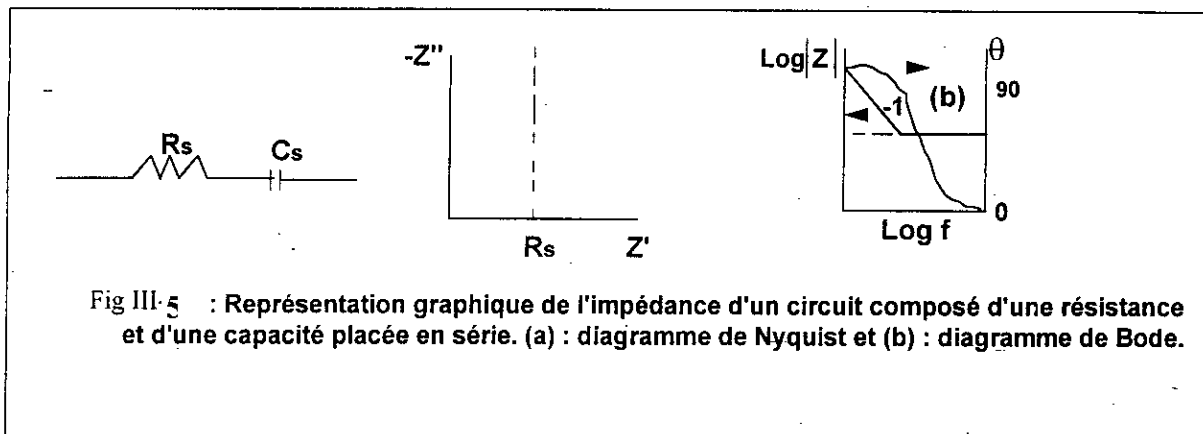
$$Z = 1 / -j\omega C \quad (III-18)$$

Elle 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



Les figures III-2 ,III-3 et III-4[17] 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 placée en série, le diagramme d'impédance est celui représenté dans la figure III-5[17].



Dans ce cas, l'impédance est exprimée par la relation suivante[16]:

$$Z = R_s + 1 / -j\omega c_s \quad (\text{III-19})$$

alors $Z' = R_s$ (III-20) et $Z'' = 1 / -j\omega c_s$ (III-21)

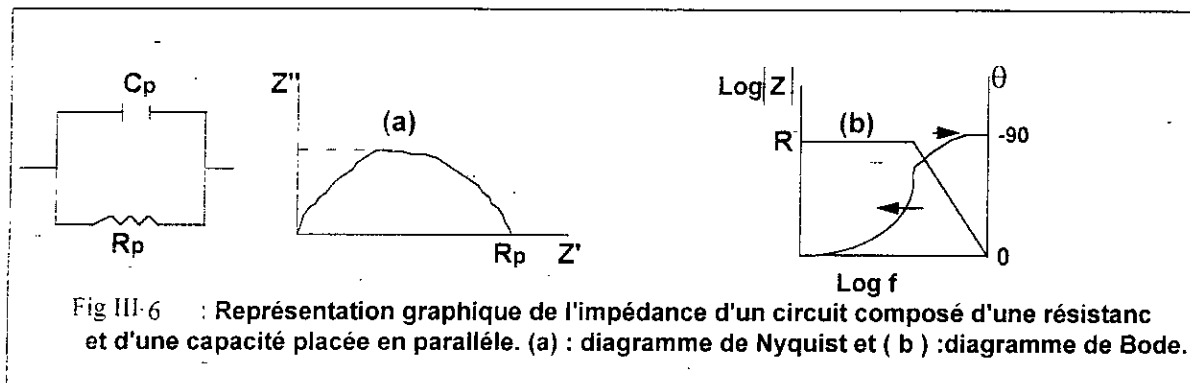
En fonction de la fréquence, l'angle de déphasage θ peut prendre toutes les valeurs situées entre 0 et -90° .

Dans le cas d'un circuit électrique équivalent composé d'une résistance (R_p) et une capacité (C_p) placées en parallèle, le diagramme d'impédance est différent (figure III-6)[17].

L'impédance est donnée par la relation suivante [16]:

$$1/Z = 1/R_p + 1 / (1 - j\omega c_s) \quad (\text{III-22})$$

ie $Z = R_p / 1 - j\omega c_p R_p \quad (\text{III-23})$



III-3.4 Avantages et inconvénients:

L'impédance électrochimique est devenue 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[18]. Les analyses de l'impédance électrochimique sont basées sur le ou les circuits électriques équivalents prévisionnels et appropriés[19].

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

W R R W A C M 3 2 L A 2 W

A P A L C W

IV- PARTIE EXPERIMENTALE :

IV-1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

IV-1-1 Examen métallographique :

Les échantillons étudiés sont découpés sur deux plans , coupe transversale et coupe longitudinale à l'aide d'une tronçonneuse type LECO-CM-12 .

Les éprouvettes découpées sont ensuite enrobées dans une résine thermodurcissable constitué d'Araldite et de durcisseur , les proportions étant de 5/6 d'Araldite et de 1/6 de durcisseur (en volume).

L'enrobage est réalisé dans des moules en plastique . On laisse durcir à l'air ambiant pendant 24 heures . Les éprouvettes enrobées dans la résine sont polies en deux étapes:

Pré-polissage :

Sur une polisseuse mécanique , les éprouvettes enrobées sont polies sur du papier abrasif de granulométries : 120 , 240 , 620 , 800 , 1200 ,.

Polissage de finition :

Le polissage de finition est effectué pour éliminer toute trace de prépolissage . Pour cela , on utilise deux solutions d'Alumine (5 et 0,5 μ) et on fait tourner l'échantillon dans le sens contraire de rotation de la polisseuse et cela sans trop appuyer.

A la fin du polissage , les échantillons sont rincés avec de l'eau puis nettoyés dans un bain à ultrason . Ensuite , ils sont rincés puis séchés et prêt pour l'analyse .

IV-1-2 Elaboration des électrodes de travail :

Les éprouvettes sont découpées à l'atelier de mécanique .Elles ont une forme circulaire de diamètre de un (1) centimètre pour les éprouvettes de Magnésium et de Zinc de Chine , et de diamètre de 0,8 centimètre pour les éprouvettes du Zinc d'Algérie. L'extrémité de chaque éprouvette est soudée à un fil électrique . L'éprouvette et le fil soudé sont enrobés dans une résine thermodurcissable . Le polissage mécanique est réalisé de la même manière que précédemment . A la fin du polissage , l'électrode est lavée à grande eau , rincée avec de l'acétone puis avec de l'eau distillée pour une utilisation immédiate . Le schéma de l'électrode de travail est présenté dans la figure IV-1 .

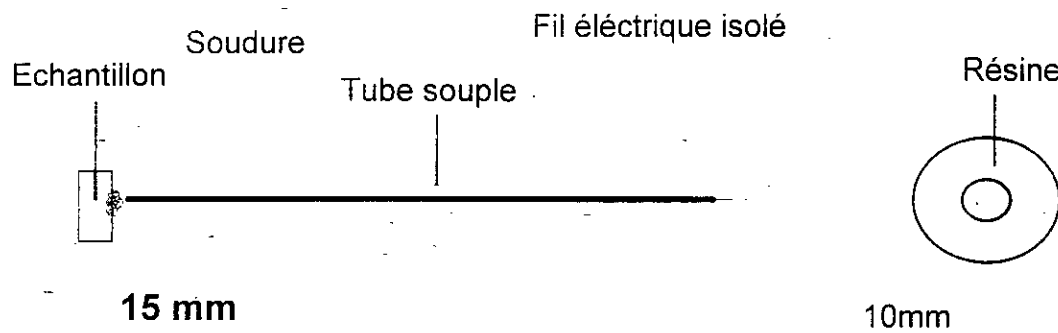


Fig. IV-1 Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée lors des essais électrochimiques.

IV-2 EQUIPEMENTS :

IV-2-1 Métallographie :

Microscope optique (metallux 3) de Leika
Microduromètre Leika

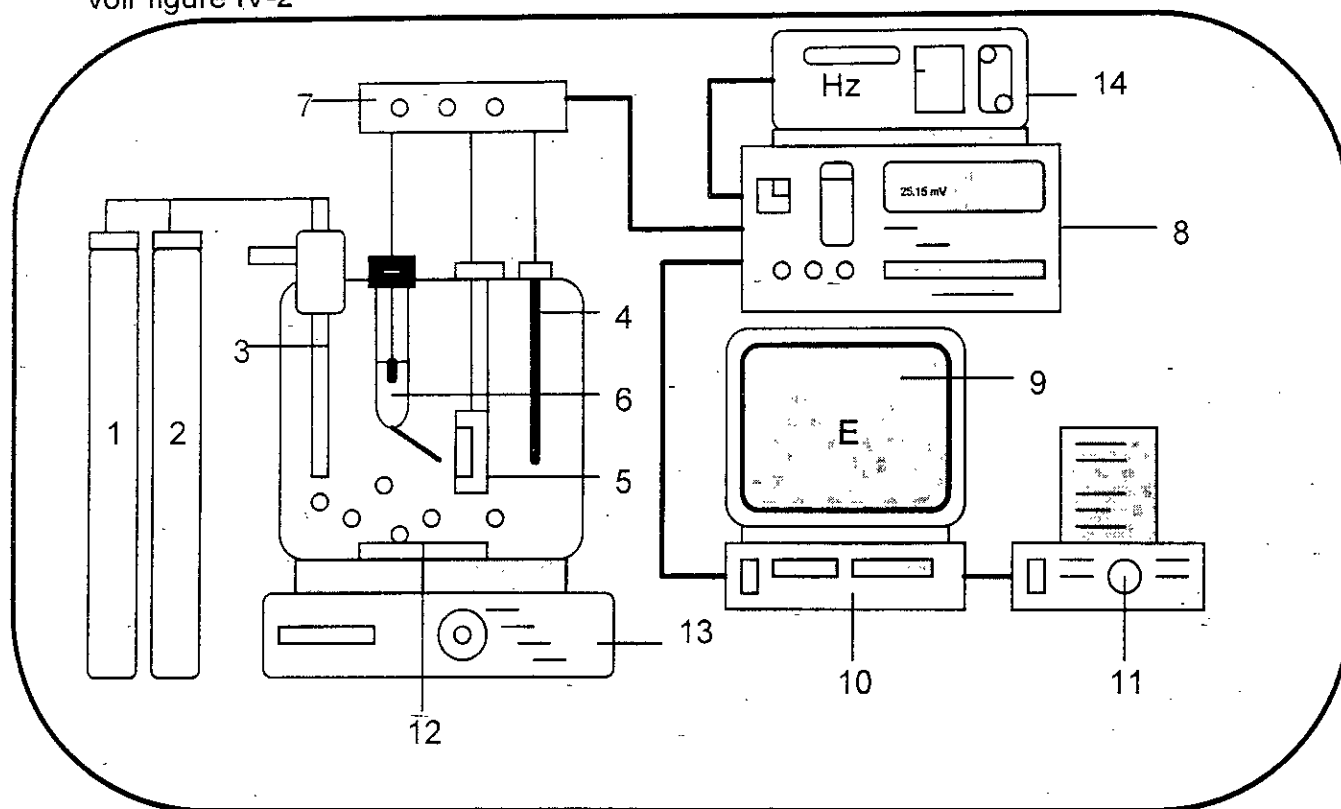
IV-2-2 Voltampérométrie :

- Un potentiostat/ Galvanostat (PARC 273)
- Un micro ordinateur IBM / PS2
- Un logiciel (M342C1) Pour l'acquisition et le traitement des données
- Une cellule électrochimique
- Trois électrodes (travail , référence et auxiliaire)

IV-2-3 Impédance :

- Un analyseur de fréquence SOLARTRON 1255
- Un micro ordinateur HP
- Deux logiciels (Zplot , Zview) pour l'acquisition et le traitement des données
- Une cellule électrochimique
- Trois électrodes (travail , référence et auxiliaire)

voir figure IV-2



- | | |
|----------------------------------|------------------------------|
| 1 - Bouteille d'azote | 8 - Potentiostat-Galvanostat |
| 2 - Bouteille de CO ₂ | 9 - Ecran |
| 3 - Barboteur | 10 - Unité centrale |
| 4 - Electrode auxiliaire | 11 - Imprimante |
| 5 - Electrode de travail | 12 - Barreau magnétique |
| 6 - Electrode de référence | 13 - Agitateur |
| 7 - Electromètre | 14 - Analyseur de fréquence |

Fig. IV-2- Représentation simplifiée d'une chaîne de mesures électrochimiques.

IV-3 CONDITIONS EXPERIMENTALES :

Pour les essais potentiodynamiques, le choix de la vitesse de balayage du potentiel dépend de la cinétique de la réaction du système électrochimique. Cette vitesse doit être fixée de façon à obtenir une courbe sans fluctuations importantes.

Des essais préliminaires nous ont permis de choisir une vitesse de balayage de **0,2 mV/s**. Des vitesses plus grandes nous ont faussé la lecture des courbes obtenues.

Pour le tracé des courbes potentiodynamiques, nous avons travaillé dans un domaine de (-250 à 1000 mV) par rapport au potentiel de corrosion.

- Les mesures d'impédances sont effectuées à différents potentiels :
 - Potentiel de corrosion
 - Aux potentiels imposés :
 - Pour le Zinc d'Algérie : -0,950 ; -1,100 V/E.C.S
 - Pour le Zinc de Chine : -0,950 ; -1,100 V/E.C.S
 - Pour le Magnésium : -1,500 ; -1,700 V/E.C.S
- La gamme de fréquence utilisée varie de 100 KHz à 0,01 Hz
- L'amplitude du signal est de 10 mV

IV-4 CONDITIONS OPERATOIRES :

Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau IV-1 :

Tableau IV-1 : Conditions opératoires

pH	3,07
T(°C)	Ambiante
Barbotage	N ₂ , CO ₂
Agitation	Moyenne
Nature du milieu	Acide et salin
Electrode de référence	Electrode à Calomel saturé (ECS)
Contre électrode	En graphite
Surface active de l'électrode	0,79 cm ² pour le Zinc de Chine 0,79 cm ² pour le Magnésium 0,50 cm ² pour le Zinc d'Algérie

Remarque: L'électrode de référence utilisée est une électrode à calomel saturé et qui est d'ailleurs la plus employée en pratique pour sa bonne reproductibilité et de son emploi commode.

Son potentiel à 25°C est :

$$E_{Hg} = E_{H_2} + 0,24 \text{ V (IV-1)}$$

V - RESULTATS ET DISCUSSION :

V-1 CARACTERISATION CHIMIQUE :

La caractérisation chimique des échantillons a été faite au Haut Commissariat à la Recherche au laboratoire des Rayons X par la méthode de fluorescence X .

Les échantillons envoyés ont été préparés au laboratoire de mécanique sous forme de cylindre et sous forme de copeaux . Les résultats obtenus sont sous forme de fiches techniques [tableaux V-1-1,V-1-2,V-1-3].

On voit d'après les tableaux V-1-1 et V-1-2 que :

- Le Zinc d' Algérie contient deux éléments importants : **Zinc $98,8\% \pm 2,3\%$** et

Aluminium : $1,06\% \pm 0,05\%$

Les autres éléments sont à l'état de traces.

- Le zinc de chine contient en plus du **Zinc : $99,2\% \pm 2,3\%$**

de l'Aluminium : $0,58\% \pm 0,03\%$

du Fer : $0,073\% \pm 0,006\%$

du Plomb : $0,016 \pm 0,003\%$

Ces proportions sont exprimées en pourcentages massiques.

Les résultats de l'analyse chimique des deux échantillons de Zinc proposés portent à discussion :

En effet ,l'élaboration du Zinc est obtenu généralement par hydrométallurgie par conséquent l'affinage final se faisant par électrolyse dans des cellules à cathode en aluminium . Le Zinc se dépose à la cathode tandis que les impuretés restent en solution. Théoriquement , il est possible d'obtenir du zinc très pur ($99,9999\%$)[20] .

Tableaux V-1-1**Composition chimique du Zinc d'Algérie**

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> <u>Z</u>	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Sodium	11	Na	<	
Magnésium	12	Mg	<	
Aluminium	13	Al	1,06	0,05
Silicium	14	Si	<2e	
Phosphate	15	P	<2e	
Soufre	16	S	0,008	0,002
Solonium	16	So		
Chlore	17	Cl	0,037	0,003
Argon	18	Ar	<	
Potassium	19	K	0,0043	0,0004
Calcium	20	Ca	0,0099	0,0009
Scandium	21	Sc		
Titan	22	Ti	0,0066	0,0006
Vanadium	23	V	<2e	
Chrome	24	Cr	<2e	
Manganèse	25	Mn	<	
Fer	26	Fe	<	
Cobalt	27	Co	<	
Nickel	28	Ni	<	
Cuivre	29	Cu	<2e	
Zinc	30	Zn	98,8	2,3
Gallium	31	Ga	<	
Germanium	32	Ge	0,008	0,004
Arsenic	33	As	<	
Sélénium	34	Se	<	
Brome	35	Br	<	
Rubidium	37	Rb	<	
Strontium	38	Sr	<2e	
Yttrium	39	Y	<	
Zirconium	40	Zr	<	
Niobium	41	Nb	<	
Molybdène	42	Mo	<2e	
Ruthénium	44	Ru	<	
Rhodium	45	Rh	<	
Palladium	46	Pd	<2e	
Argent	47	Ag	<	
Cadmium	48	Cd	<	
Indium	49	In	<2e	
Etain	50	Sn	<2e	
Antimoine	51	Sb	<2e	
Tellure	52	Te	<	
Iode	53	I	<2e	
Césium	55	Cs	<2e	
Baryum	56	Ba	<2e	
Lutécium	71	Lu	0,073	0,090
Hafnium	72	Hf	<	
Tantale	73	Ta	<	
Tungstène	74	W	<2e	
Rhénium	75	Re	<	
Osmium	76	Os	<	
Iridium	77	Ir	<	
Platine	78	Pt	<2e	
Or	79	Au	<	
Mercure	80	Hg	0,014	0,005
Thallium	81	Tl	<	
Plomb	82	Pb	<	

Bismuth	83	Bi	<	
Thorium	90	Th	<2e	
Uranium	92	U	<2e	

- Eléments légers -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> Z	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Béryllium	4	Be		
Bore	5	B		
Carbone	6	C		
Azote	7	N		
Oxygène	8	O		
Fluor	9	F		

- Eléments nobles -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> Z	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Ruthénium	44	Ru	<	
Rhodium	45	Rh	<	
Palladium	46	Pd	<2e	
Argent	47	Ag	<	
Rhénium	75	Re	<	
Osmium	76	Os	<	
Iridium	77	Ir	<	
Platine	78	Pt	<2e	
Or	79	Au	<	

- Lanthanides -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> Z	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Lanthane	57	La	<	
Cérium	58	Ce	<	
Praséodyme	59	Pr	<2e	
Néodyme	60	Nd	<2e	
Samarium	62	Sm	<2e	
Europium	63	Eu	<2e	
Gadolinium	64	Gd	<	
Terbium	65	Tb	<	
Dysprosium	66	Dy	<2e	
Holmium	67	Ho	<2e	
Erbium	68	Er	<2e	
Thulium	69	Tm	0,018	0,006
Ytterbium	70	Yb	<2e	
Lutécium	71	Lu	<	

< signifie que la concentration est inférieure à 10 ppm

<2e signifie que la concentration est inférieure à deux fois l'erreur standard

Tableaux V-1-2**Composition chimique du Zinc de Chine**

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> <u>Z</u>	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Sodium	11	Na	<	
Magnésium	12	Mg	<	
Aluminium	13	Al	0,58	0,03
Silicium	14	Si	<	
Phosphate	15	P	<2e	
Soufre	16	S	<2e	
Solonium	16	So		
Chlore	17	Cl	0,033	0,003
Argon	18	Ar	<	
Potassium	19	K	0,0048	0,0005
Calcium	20	Ca	0,011	0,001
Scandium	21	Sc		
Titan	22	Ti	0,0078	0,0007
Vanadium	23	V	<2e	
Chrome	24	Cr	<	
Manganèse	25	Mn	<	
Fer	26	Fe	0,073	0,006
Cobalt	27	Co	<2e	
Nickel	28	Ni	<	
Cuivre	29	Cu	<	
Zinc	30	Zn	99,2	2,3
Gallium	31	Ga	<	
Germanium	32	Ge	<2e	
Arsenic	33	As	<2e	
Sélénium	34	Se	<	
Brome	35	Br	<	
Rubidium	37	Rb	<	
Strontium	38	Sr	<	
Yttrium	39	Y	0,003	0,001
Zirconium	40	Zr	<	
Niobium	41	Nb	<2e	
Molybdène	42	Mo	<2e	
Ruthénium	44	Ru	<2e	
Rhodium	45	Rh	<	
Palladium	46	Pd	<	
Argent	47	Ag	<2e	
Cadmium	48	Cd	<2e	
Indium	49	In	<	
Etain	50	Sn	<	
Antimoine	51	Sb	<	
Tellure	52	Te	<	
Iode	53	I	<2e	
Césium	55	Cs	<	
Baryum	56	Ba	<2e	
Lutécium	71	Lu	0,048	0,089
Hafnium	72	Hf	<	
Tantale	73	Ta	<	
Tungstène	74	W	<2e	
Rhénium	75	Re	<	
Osmium	76	Os	<	
Iridium	77	Ir	<	
Platine	78	Pt	<	
Or	79	Au	<	
Mercure	80	Hg	<2e	
Thallium	81	Tl	<	

Contribution à l'étude de l'utilisation du zinc et du magnésium comme anodes réactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut

Plomb	82	Pb	0,016	0,003
Bismuth	83	Bi	<	
Thorium	90	Th	<2e	
Uranium	92	U	<	

- Eléments légers -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> Z	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Béryllium	4	Be		
Bore	5	B		
Carbone	6	C		
Azote	7	N		
Oxygène	8	O		
Fluor	9	F		

- Eléments nobles -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> Z	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Ruthénium	44	Ru	<2e	
Rhodium	45	Rh	<	
Palladium	46	Pd	<	
Argent	47	Ag	<2e	
Rhénium	75	Re	<	
Osmium	76	Os	<	
Iridium	77	Ir	<	
Platine	78	Pt	<	
Or	79	Au	<	

- Lanthanides -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> Z	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Lanthane	57	La	<	
Cérium	58	Ce	<	
Praséodyme	59	Pr	<	
Néodyme	60	Nd	<	
Samarium	62	Sm	<2e	
Europium	63	Eu	<	
Gadolinium	64	Gd	<	
Terbium	65	Tb	<	
Dysprosium	66	Dy	<2e	
Holmium	67	Ho	<2e	
Erbium	68	Er	<2e	
Thulium	69	Tm	0,015	0,006
Ytterbium	70	Yb	<2e	
Lutécium	71	Lu	<	

< signifie que la concentration est inférieure à 10 ppm

<2e signifie que la concentration est inférieure à deux fois l'erreur standard

Tableaux V-1-3**Composition chimique de l'alliage du Magnésium**

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> Z	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Sodium	11	Na	<	
Magnésium	12	Mg	91,3	0,1
Aluminium	13	Al	5,8	0,1
Silicium	14	Si	<	
Phosphate	15	P	<2e	
Soufre	16	S	0,020	0,002
Solonium	16	So		
Chlore	17	Cl	0,029	0,003
Argon	18	Ar	<	
Potassium	19	K	<	
Calcium	20	Ca	0,0089	0,0008
Scandium	21	Sc		
Titan	22	Ti	0,0020	0,0002
Vanadium	23	V	<	
Chrome	24	Cr	0,0018	0,0008
Manganèse	25	Mn	0,30	0,02
Fer	26	Fe	<	
Cobalt	27	Co	<	
Nickel	28	Ni	<	
Cuivre	29	Cu	0,0017	0,0007
Zinc	30	Zn	2,40	0,07
Gallium	31	Ga	<	
Germanium	32	Ge	<	
Arsenic	33	As	<	
Sélénium	34	Se	<	
Brome	35	Br	<	
Rubidium	37	Rb	<	
Strontium	38	Sr	<	
Yttrium	39	Y	<	
Zirconium	40	Zr	<	
Niobium	41	Nb	<	
Molybdène	42	Mo	<2e	
Ruthénium	44	Ru	<	
Rhodium	45	Rh	<	
Palladium	46	Pd	<	
Argent	47	Ag	<	
cadmium	48	Cd	<	
Indium	49	In	<2e	
Etain	50	Sn	<	
Antimoine	51	Sb	<2e	
Tellure	52	Te	<	
Iode	53	I	<	
Césium	55	Cs	0,005	0,002
Baryum	56	Ba	0,007	0,002
Lutécium	71	Lu	0,015	0,034
Hafnium	72	Hf	<	
Tantale	73	Ta	<	
Tungstène	74	W	<2e	
Rhénium	75	Re	<2e	
Osmium	76	Os	<	
Iridium	77	Ir	<2e	
Platine	78	Pt	<	
Or	79	Au	<	
Mercure	80	Hg	<	

Thallium	81	Tl	<	
Plomb	82	Pb	<	
Bismuth	83	Bi	<	
Thorium	90	Th	<	
Uranium	92	U	<	

- Eléments légers -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> <u>Z</u>	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Béryllium	4	Be		
Bore	5	B		
Carbone	6	C		
Azote	7	N		
Oxygène	8	O		
Fluor	9	F		

- Eléments nobles -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> <u>Z</u>	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Ruthénium	44	Ru	<	
Rhodium	45	Rh	<	
Palladium	46	Pd	<	
Argent	47	Ag	<	
Rhénium	75	Re	<2e	
Osmium	76	Os	<	
Iridium	77	Ir	<2 ^c	
Platine	78	Pt	<	
Or	79	Au	<	

- Lanthanides -

<u>Elément</u>	<u>Nombre atomique</u> <u>Z</u>	<u>Symbole</u>	<u>% Massique</u>	<u>Erreur standard</u>
Lanthane	57	La	<	
Cérium	58	Ce	<	
Praséodyme	59	Pr	<2e	
Néodyme	60	Nd	<2e	
Samarium	62	Sm	<	
Europium	63	Eu	<2e	
Gadolinium	64	Gd	<2e	
Terbium	65	Tb	<	
Dysprosium	66	Dy	<2e	
Holmium	67	Ho	<	
Erbium	68	Er	<	
Thulium	69	Tm	<	
Ytterbium	70	Yb	<	
Lutécium	71	Lu	<	

< signifie que la concentration est inférieure à 10 ppm

<2e signifie que la concentration est inférieure à deux fois l'erreur standard

En consultant la bibliographie[21] sur ce sujet , nous avons remarqué l'absence des deux zinc proposés dans les normalisations (AFNOR et ASM) car soit le Zinc est très-pur ou alors il est allié à l'aluminium mais à des pourcentages de ce dernier supérieurs à 3 %.

Dans notre cas , nous ne savons pas si cet état de fait est du à une erreur d'élaboration ou non vu que nous ne connaissons pas l'histoire de nos échantillons .

En toute état de cause , ce que l'on peut dire sur l'addition de l'aluminium c'est qu'il améliore la coulabilité du zinc , il altère la tendance du zinc à dissoudre le fer vu la bonne solubilité de ce dernier dans le zinc et il modifie la structure dendritique du brut de coulée pour une structure equiaxiale[5] .

Pour ce qui est de l'impureté qui est le fer dans le zinc de Chine , il peut avoir des effets importants sur le comportement électrochimique . Le fer peut avoir un effet passivant s'il est en solution solide dans le zinc . Etant plus électropositif , lors de la dissolution du zinc il peut former des boues à la surface des anodes et ainsi empêcher le passage du courant [22].

En ce qui concerne l'élément d'addition qui est le plomb toujours dans le cas du zinc de Chine , Même à des teneurs très petites ($> 0,004\%$) le plomb peut jouer un rôle dans le comportement électrochimique . Dans des matériaux à base de zinc ou il y a présence d'aluminium , le plomb se dépose au joints de grains et il peut causer ainsi une corrosion intergranulaire [22] .

Propriétés du Zinc pur[21] : (99,99 \longrightarrow 99,9999%)

- Densité 7,13 g/cm³ à 20°C

- Masse atomique 65,38

- Résistivité électrique 59,16 $\eta \cdot \Omega \cdot m$ à 20°C

Potentiel de corrosion -1,018 V/E.C.S dans une solution aérée à 3% NaCl à 20°C

Magnésium :

On voit d'après le tableau V-1-3 que :

Le magnésium contient quatre éléments importants :

-%Mg = 91,3 \pm 0,1%

-%Al = 5,8 \pm 0,1%

-%Zn = 2,4 \pm 0,07%

-%Mn = 0,3 \pm 0,02%

-Le reste est à état de trace.

En consultant la bibliographie [21][22] on a trouvé que notre échantillon correspondait presque parfaitement à un groupe d'alliage ternaire (Mg,Al,Zn) normalisé selon les normes ASM comme suit ; AZ63F tel que :

- A : premier élément d'alliage qui l'aluminium
- Z : Deuxième élément d'alliage qui est le zinc
- 6 : Pourcentage théorique du premier élément d'alliage
- 3 : Pourcentage théorique du second élément d'alliage
- F : « As fabricated » Brut de coulée (il n'a subit aucun traitement thermique).

Ce groupe d'alliage a la composition chimique suivante :

Aluminium	5,3 à 6,7 %
Zinc	2,5 à 3,5 %
Manganèse	0,15 % Minimum
Cuivre	0,25 % Maximum
Silicium	0,30 % Maximum
Nickel	0,01 % Maximum
Autres	0,3 % Maximum
Magnésium	Le reste

Mis à part le pourcentage du zinc de notre échantillon qui est légèrement inférieur au pourcentage du zinc dans le groupe d'alliage AZ 63F , on peut dire que notre échantillon répond aux critères de ce groupe .

Comparaison entre les propriétés de l'alliage AZ63F et le Magnésium pur[21] :

Propriétés de l'alliage AZ63F :

- Densité 1,83 g/cm³ à 20°C
- Résistivité électrique 115 η . Ω .m à 20°C
- Potentiel de corrosion -1,57 V/E.C.S dans une solution aérée à 3% NaCl à 20°C

Propriétés du Magnésium pur : (99,0 \longleftrightarrow 99,95%)

- Densité 1,73 g/cm³ à 20°C
- Résistivité électrique 44,5 η . Ω .m à 20°C
- Potentiel de corrosion -1,63 V/E.C.S dans une solution aérée à 3% NaCl à 20°C
- Masse atomique 24,312

On voit que la densité et le potentiel de corrosion de cet alliage sont légèrement supérieurs à celle du magnésium pur.

V-2 ETUDE METALLOGRAPHIQUE :

V-2-1 Zinc d'Algérie :

L'analyse chimique a révélé la présence d'une quantité non négligeable d'aluminium. On peut donc assimiler notre échantillon comme un alliage hypoeutéctique (Zn-Al). L'observation microscopique a nécessité une attaque par un réactif à base d'acide chromique de composition suivante : 20g CrO_3 ; 1,5 g Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O , Théoriquement le plus convenable pour ce genre d'alliage[22].

On remarque la mise en évidence d'une structure granulaire equiaxiale due à l'addition de l'Aluminium ; ainsi que des zones de grains contrastées du clair au foncé [photo 1].



Photo1 : Zinc d'Algérie grossissement 200

attaque : 20 g CrO_3 ; 1,5 g Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O

On constate aussi surtout à des grossissements importants que l'état de surfaces , après les polissages successifs reste de qualité très moyenne . Cet état de fait est dû à la grande ductilité du Zinc [photo 2-3].

L'identification de la ou les phases en présence nous a conduit à l'étude d'un refroidissement d'un alliage Zn-Al (98,8% Zn ; 1,06 % Al) sur le diagramme d'équilibre binaire [voir figure V-1][23].

Aux environs de 415 °C le liquide commence à se solidifier en une phase β riche en Zinc jusqu'à une température voisine de 390 °C à partir de laquelle il y a une présence quasi totale la phase β . A 290 °C , la phase β s'enrichit encore en Zinc par la formation d'une phase α' métastable riche en Aluminium . A 277 °C une réaction eutéctoïde se produit :

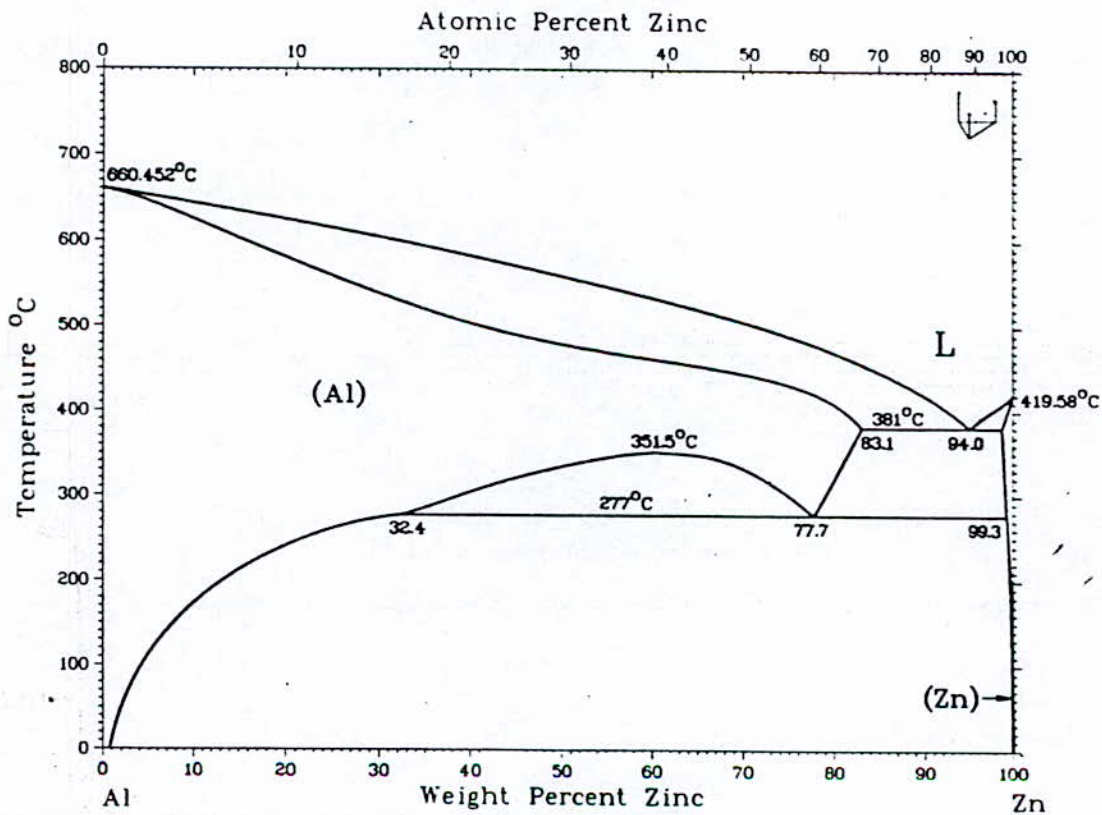
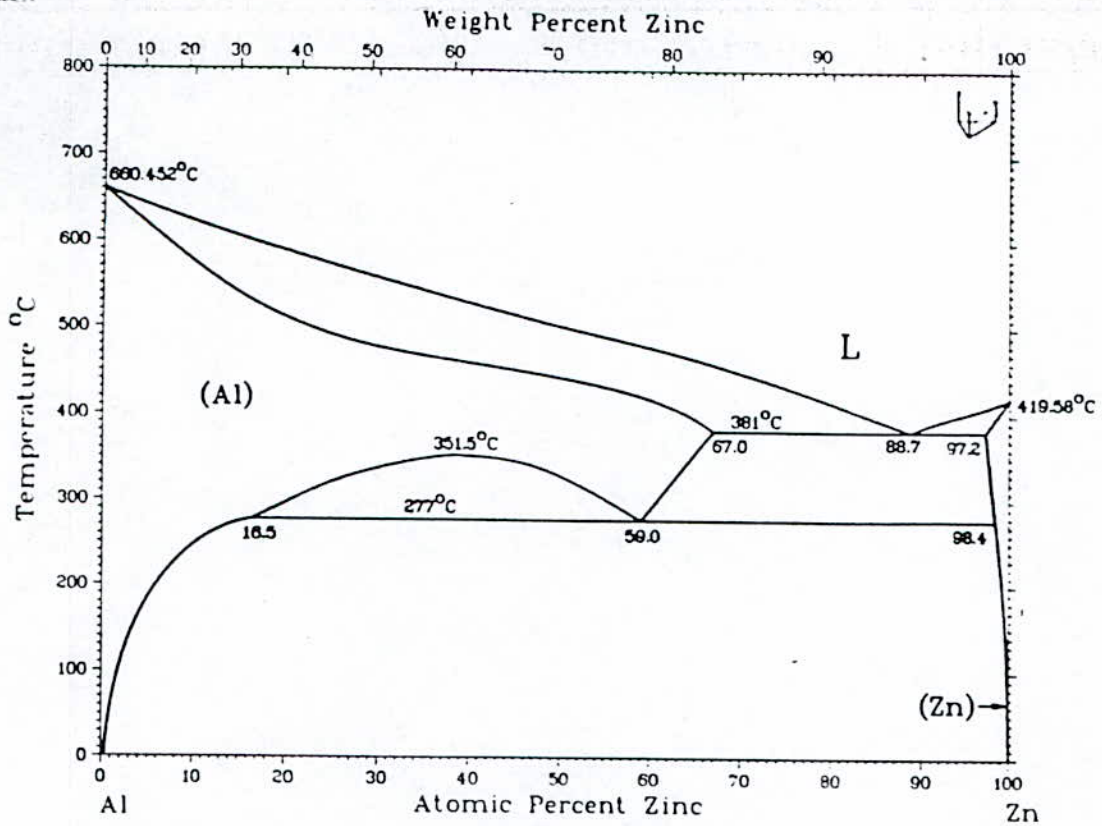


Figure V-1 : Diagramme binaire Al-Zn



Photo2 : Zinc d'Algérie grossissement 500

attaque : 20 g CrO₃ ; 1,5 g Na₂SO₄ ; 100 ml H₂O

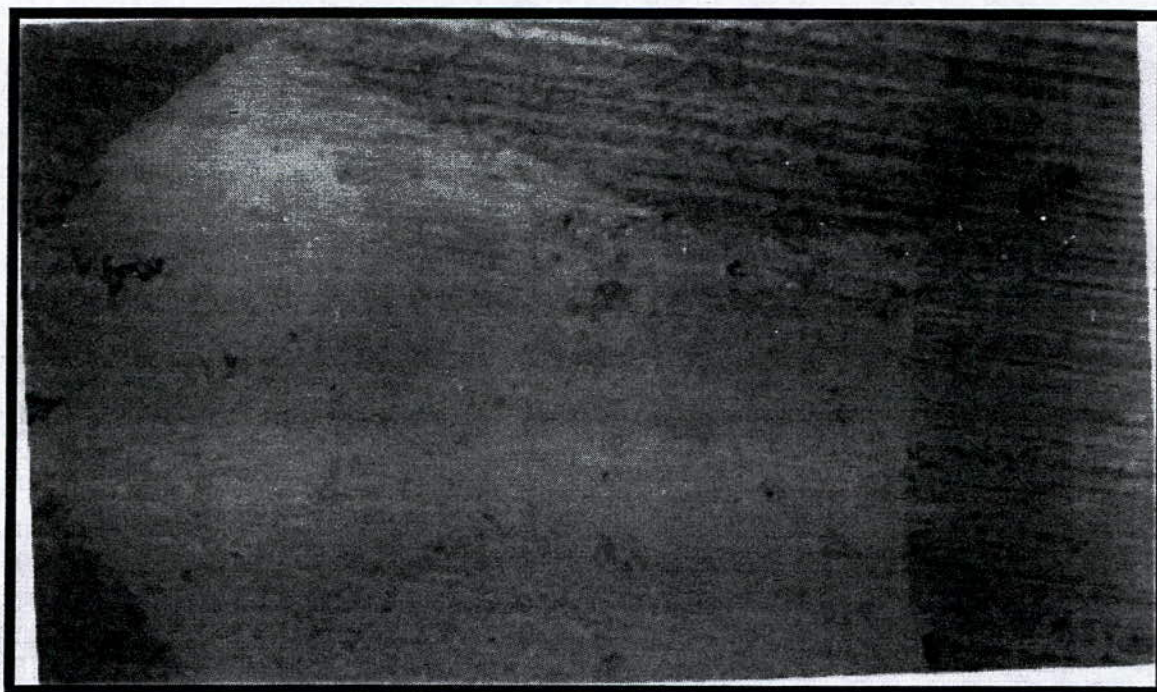


Photo3: Zinc d'Algérie grossissement 500

attaque : 20 g CrO₃ ; 1,5 g Na₂SO₄ ; 100 ml H₂O



Elle nous donne la formation d'un constituant eutectoïde composé de deux phases :

- Une phase α riche en Aluminium
- Une phase β riche en Zinc

Mais à température ambiante, la phase β riche en Zinc est largement prédominante par rapport au reste vu la teneur en Zinc qui est très importante comparée à celle de l'Aluminium. C'est à dire que les proportions sont telles que mis à part la phase β , le reste est trop minoritaire pour pouvoir être distingué.

Les essais de microdureté ont confirmé que nous devons être en présence d'une phase β riche en Zinc, car les résultats ont donné une dureté minimale de 51 HV pour les zones claires et de 58 HV pour les zones les plus foncées. Vu que l'échelle Vickers des duretés est très sensible et très précise, une différence de 7HV pourrait ne pas constituer un écart trop important. Le contraste établit entre différents grains pourrait être du soit à l'orientation de ces derniers, soit aux différents degrés de solubilité en Aluminium dans la phase β [photo 2-3-4].

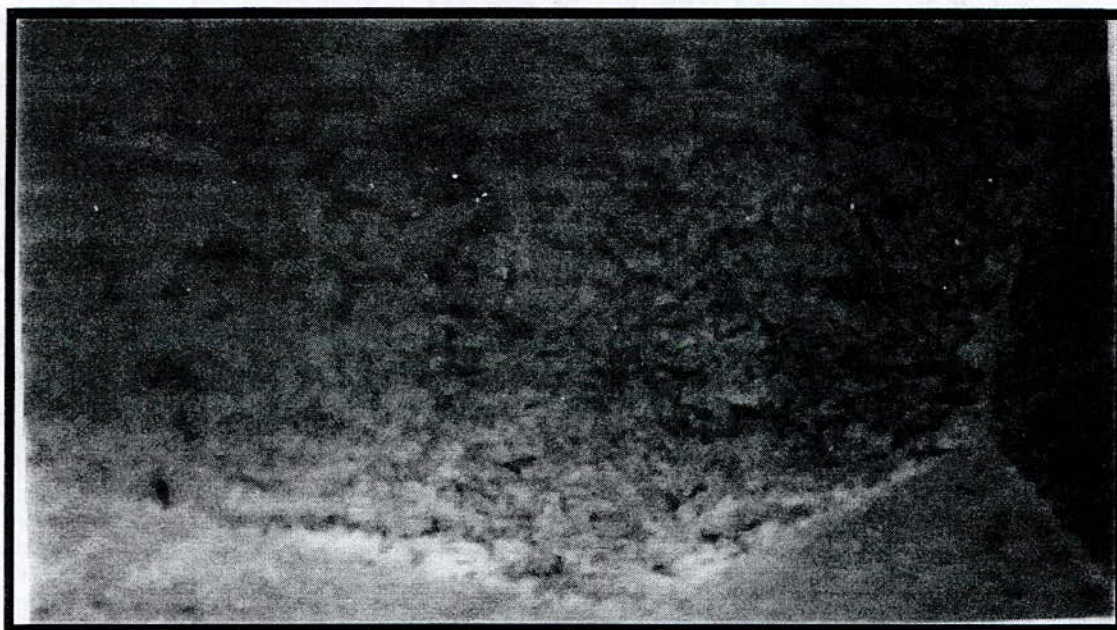


Photo4 : Zinc d'Algérie grossissement 1000

attaque : 20 g CrO_3 ; 1,5 g Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O

V-2-2 Zinc de Chine:

L'analyse chimique a révélé la présence de : 0,58% d'Aluminium ; 0,073% de Fer et de 0,016 % de plomb.

L'observation microscopique à nécessité une attaque par le même réactif que pour le Zinc d'Algérie.

On remarque la forme équiaxiale des grains [photo 5] due aussi à l'addition d'Aluminium au Zinc , ainsi qu'un contraste établi entre différentes zones de grains [photo 6].

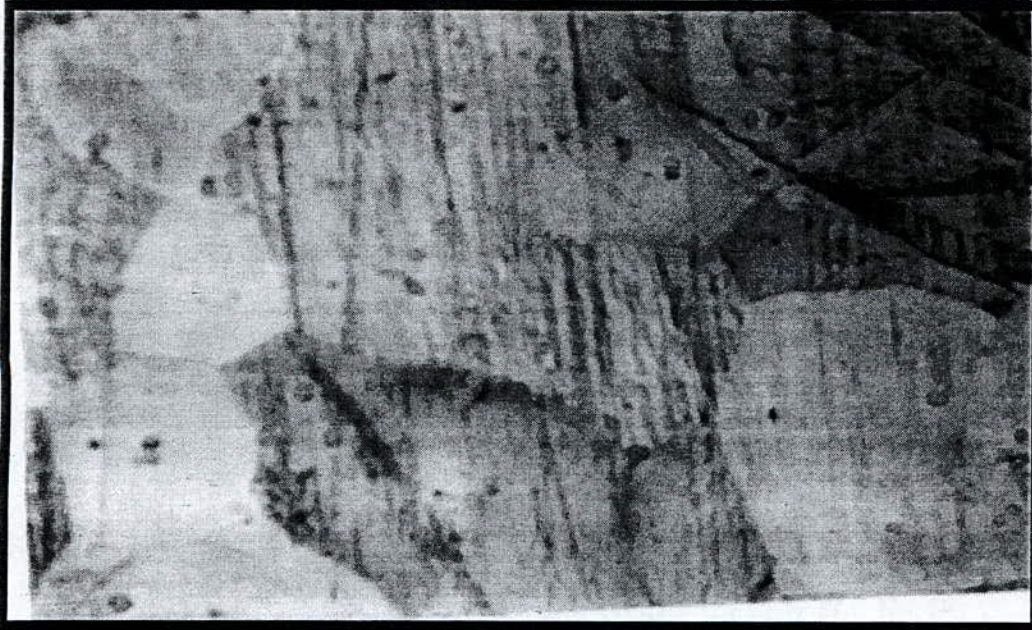


Photo5: Zinc de Chine grossissement 200

attaque : 20 g CrO_3 ; 1,5 g Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O

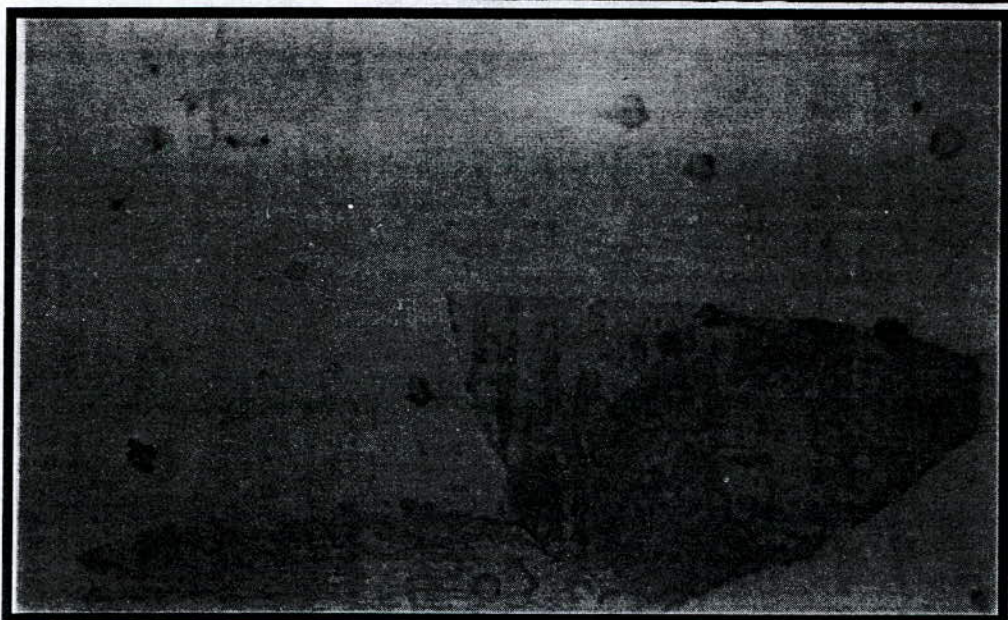


Photo6 : Zinc de Chine grossissement 500

attaque : 20 g CrO_3 ; 1,5 g Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O

On constate aussi la présence d'îlots assez bien mis en évidence sur les photos 7 et 8 . Les joints de grains sont par endroit plus au moins prononcés.



Photo7 : Zinc de Chine grossissement 1000

attaque : 20 g CrO_3 ; 1,5 g Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O

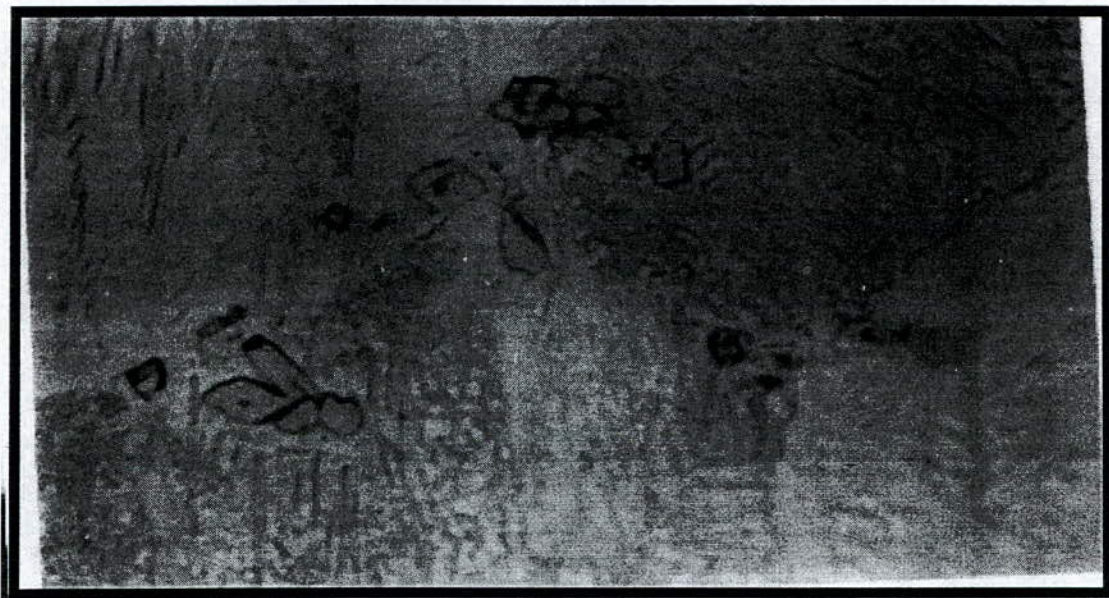


Photo8: Zinc de Chine grossissement 1000

attaque : 20 g CrO_3 ; 1,5 g Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O

Les îlots sont le résultat de la présence du Fer dans un alliage Zn-Al . Ce sont des composés intermétalliques binaires FeAl_3 d'une teneur de 6,6% en Fer [22]. Le plomb pour cause de sa très faible solubilité dans le Zinc se précipite aux joints de grains ce qui peut accentuer la corrosion intergranulaire .

En étudiant le refroidissement d'un alliage Zn-Al à 99,2% Zinc et 0,58% Aluminium , contrairement au Zinc d'Algérie nous n'avons pas de réaction Eutectoïde et par conséquent pas de constituant eutectoïde mais une phase α stable et riche en Aluminium . A température ambiante les proportions sont telles que la phase β riche en Zinc est quasi majoritaire et il ne nous est pas possible de distinguer la phase α .

Le contraste serait aussi donc dû à différents degrés de solubilité en Aluminium dans la solution solide homogène β riche en Zinc et/ou une différence d'orientation des grains[22].

V-2-3 Magnésium :

L'analyse chimique a révélé comme principaux additifs l'Aluminium et le Zinc.

Théoriquement quand la teneur en zinc ne dépasse pas le tiers (1/3) de celle de l' Aluminium ce dernier forme avec le magnésium un composé intermétallique binaire(Mg₁₇ Al₁₂) , dans le cas contraire on aura formation de composés intermétallique ternaires Mg₃₂ (Al,Zn)₄₉ en plus des composés (Mg₁₇ Al₁₂) , comme montrés dans le diagramme ternaire (Mg,Al,Zn) figure V-2 [24].

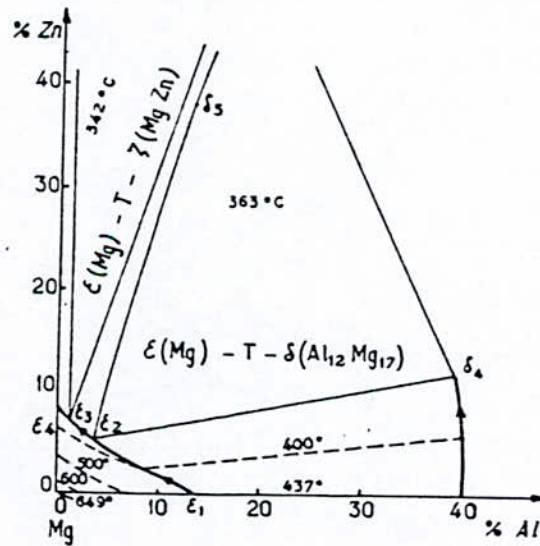


Figure V-2 :Diagramme ternaire Mg-Al-Zn

Pour l'observation au microscope optique nous avons fait deux attaques successives:

- La première attaque a vu l'utilisation d'un réactif à base d'acide fluoridrique à 5% , il noircit le composé intermétallique binaire ($Mg_{17} Al_{12}$) et laisse sa couleur initiale au composé ternaire $Mg_{32} (Al,Zn)_{49}$.

- La seconde attaque se fait par un réactif à base d'acide picrique de composition : 0,6 g d'acide picrique , 10 ml d'ethanol à 95% ; 90 ml H_2O . Il sépare les deux composés intermétallique (binaire et ternaire) de la matrice en assombrissant cette dernière modérément [22].

Selon SHMID [24] elle est constituée (la matrice) de deux structures cristalline , l'une homogène composée de la solution solide (δ) , l'autre hétérogène composée de la solution solide (δ) et de l'eutectique lui même formé par la solution solide et la combinaison $Mg_{17} Al_{12}$. L'observation micrographique nous révèle comme prévu la matrice en gris clair , les composés intermétallique binaires $Mg_{17}Al_{12}$ en noir et les composés intermétallique ternaires $Mg_{32} (Al,Zn)_{49}$ sous forme d'îlots de couleur blanche .

Toutes les photos prises révèlent la même microstructure à différents grossissement sauf qu'a gros grossissement (500 et 1000) [voir photo 10-11-12-13]. On remarque aux abords des zones noires des plages moins foncées ou l'on distingue par endroit des étendues lamellaires . Ce sont en fait les composés intermétallique binaire $Mg_{17}Al_{12}$ qui ont précipité sous forme lamellaire autour d'autres composants massifs ($Mg_{17}Al_{12}$) .

Les îlots blancs (composés intermétalliques ternaires $Mg_{32} (Al,Zn)_{49}$) se trouvent toujours au coeur des régions foncée (Mg_{17},Al_{12})[voir 9-10-11-12-13] distinguer sur la photo 11 un eutectique définit précédemment comme étant formé par la solution solide homogène δ et par des composés $Mg_{17}Al_{12}$ (lamellaires).

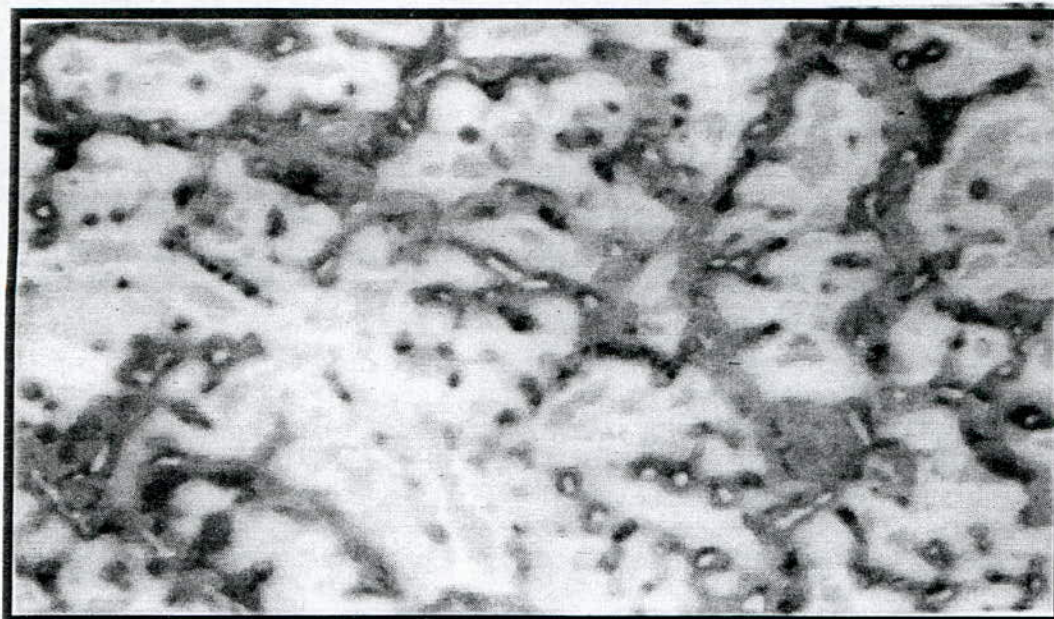


Photo 9 : Magnésium grossissement 200

1^{ère} Attaque : acide fluoridrique 5%

2^{ème} Attaque : 0,6 g acide picrique ; 10 ml ethanol 95% ;90 ml H₂O



Photo 10 : Magnésium grossissement 500

1^{ère} Attaque : acide fluoridrique 5%

2^{ème} Attaque : 0,6 g acide picrique ; 10 ml ethanol 95% ;90 ml H₂O

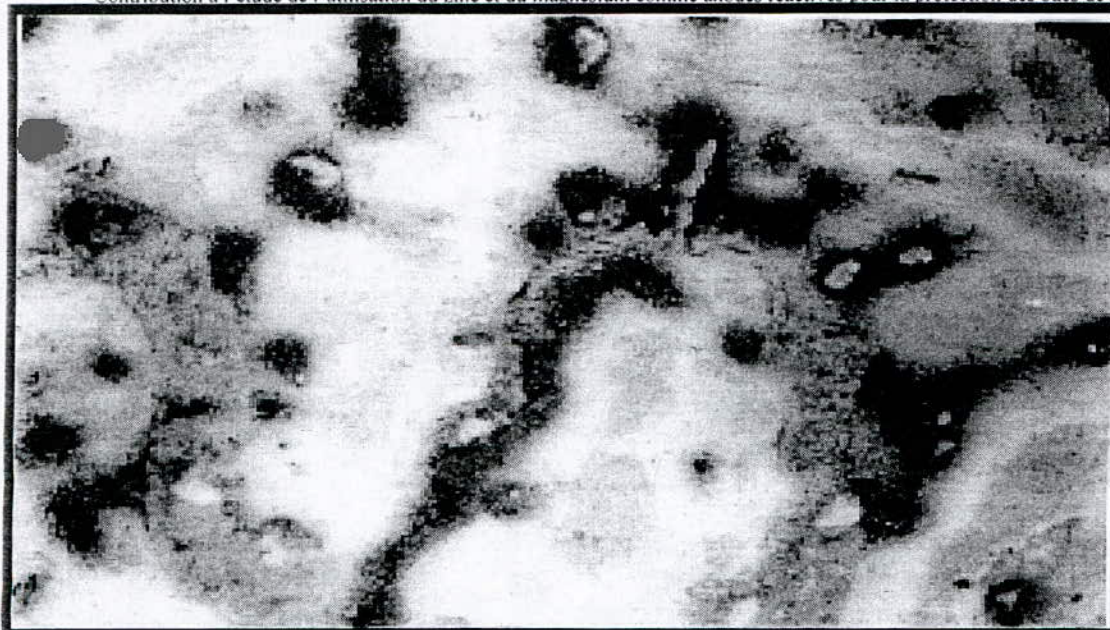


Photo 11 : Magnésium grossissement 500

1^{ere} Attaque : acide fluoridrique 5%

2^{eme} Attaque : 0,6 g acide picrique ; 10 ml ethanol 95% ;90 ml H₂O



Photo 12: Magnésium grossissement 1000

1^{ere} Attaque : acide fluoridrique 5%

2^{eme} Attaque : 0,6 g acide picrique ; 10 ml ethanol 95% ;90 ml H₂O



Photo 13: Magnésium grossissement 1000

1^{ère} Attaque : acide fluoridrique 5%

2^{ème} Attaque : 0,6 g acide picrique ; 10 ml ethanol 95% ;90 ml H₂O

V-3-MESURE DES POTENTIELS D'ABANDON :

V-3-1 Zinc d'Algérie :

L'observation de l'évolution du potentiel d'abandon du Zinc d'Algérie en fonction du temps nous révèle une attaque continue du métal :



En effet le potentiel ne cesse d'évoluer vers des valeurs négatives et par conséquent devient moins noble .

On constate la stabilisation du potentiel à partir de 4600 secondes environs courbe V-3-1 à une valeur proche de -1066 mV

Remarque : la stabilisation du potentiel peut être considérée quand le potentiel oscille entre des valeurs proches de 40 mV [19].

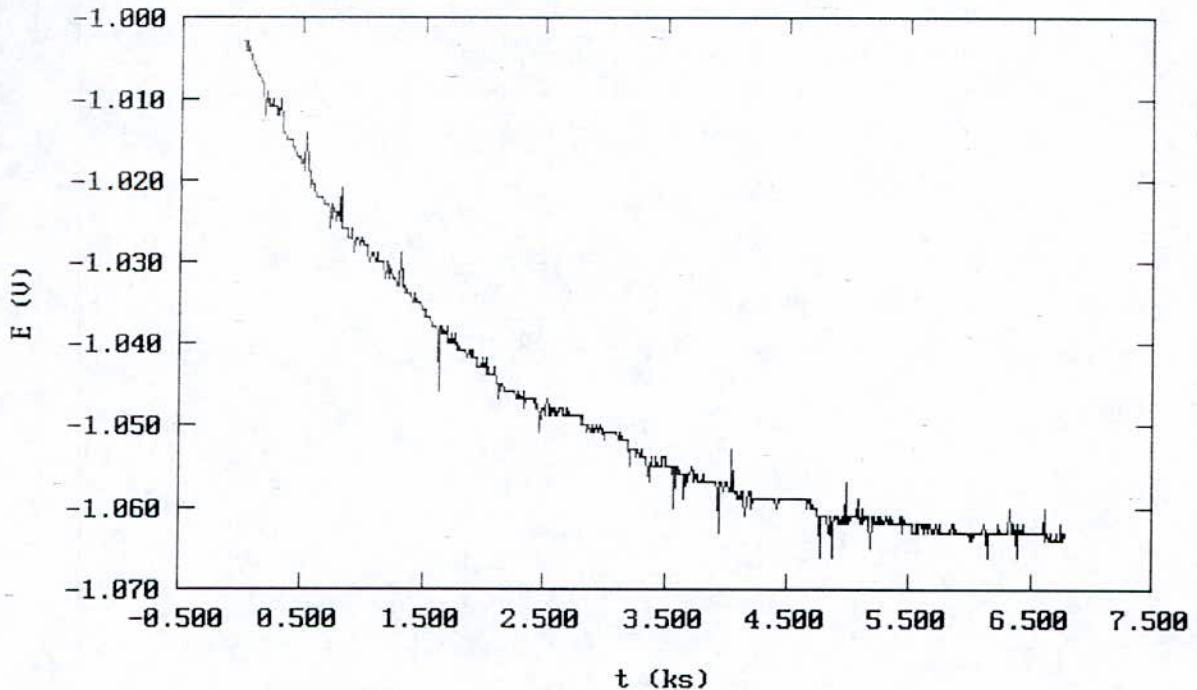
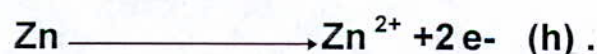


Figure V-3-1 : Evolution du potentiel de corrosion du zinc d'Algérie en fonction du temps

V-3-2 Zinc de Chine:

On observe une double évolution du potentiel en fonction du temps . Jusqu'à 900 secondes environs le potentiel se déplace vers des valeurs positives (il s'anoblit) , à partir de 900 seconde sa valeur diminue progressivement puis se stabilise après 4000 secondes environs à une valeur voisine de -1027 mV voir courbe V-3-2.

Ce comportement est dû d'abord à la formation d'une couche protectrice qui se développe jusqu'à 900 secondes après l'immersion de l'échantillon qui est ensuite détruite progressivement, le métal est alors mis à nu :



La stabilisation du potentiel a lieu quant la solution est sursaturé en ions Zn^{2+} .

Remarque : On peut pour l'instant rien conclure sur les déplacements du potentiel pour le Zinc d'Algérie et pour le Zinc de Chine. Le fait que le potentiel de dissolution du Zinc d'Algérie se

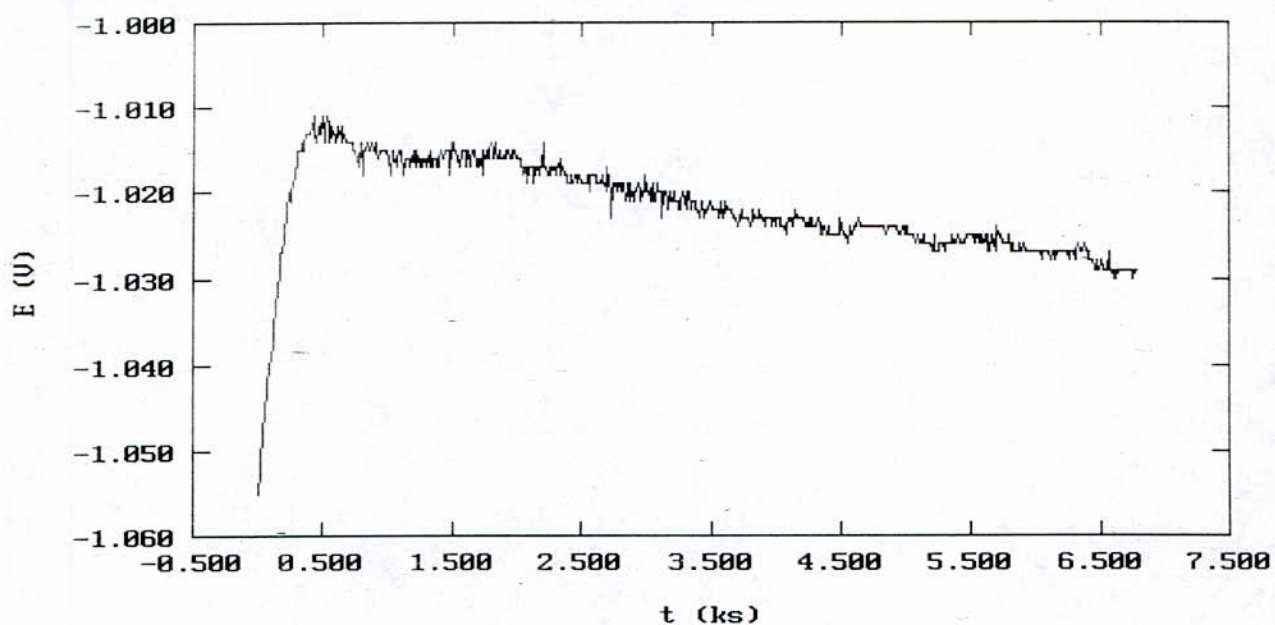


Figure V-3-2 : Evolution du potentiel de corrosion du zinc de Chine en fonction du temps

déplace vers des valeurs moins nobles ou qu'apparemment le Zinc de Chine a tendance à former

et développer une couche protectrice avant de la détruire ne signifie nullement que le second est plus résistant à la corrosion que le premier .

Pour une conclusion de ce type il faudrait comparer les intensités de courants de corrosion . C'est pour cela que nous sommes conduit à faire des essais potentiodynamiques pour voir l'évolution du courant en fonction du potentiel . Nous ne retiendrons que les valeurs finales des potentiels de dissolution .

V-3-3 Magnésium :

La courbe du potentiel en fonction du temps pour le Magnésium est croissante c'est à dire que le potentiel s'anoblit au fur et à mesure à partir d'environ 3500 secondes il se stabilise à une valeur avoisinant -1560 mV.

Contribution à l'étude de l'utilisation du Zinc et du magnésium comme anodes reactives pour la protection des bacs de stockages du pétrole brut
 L'allure de la courbe est due au fait que la magnésium a tendance à former des couches protectrices qui se développent avec le temps ; jusqu'à environ 3500 secondes à partir d'ou il y a stabilisation (voir courbe V-3-3).

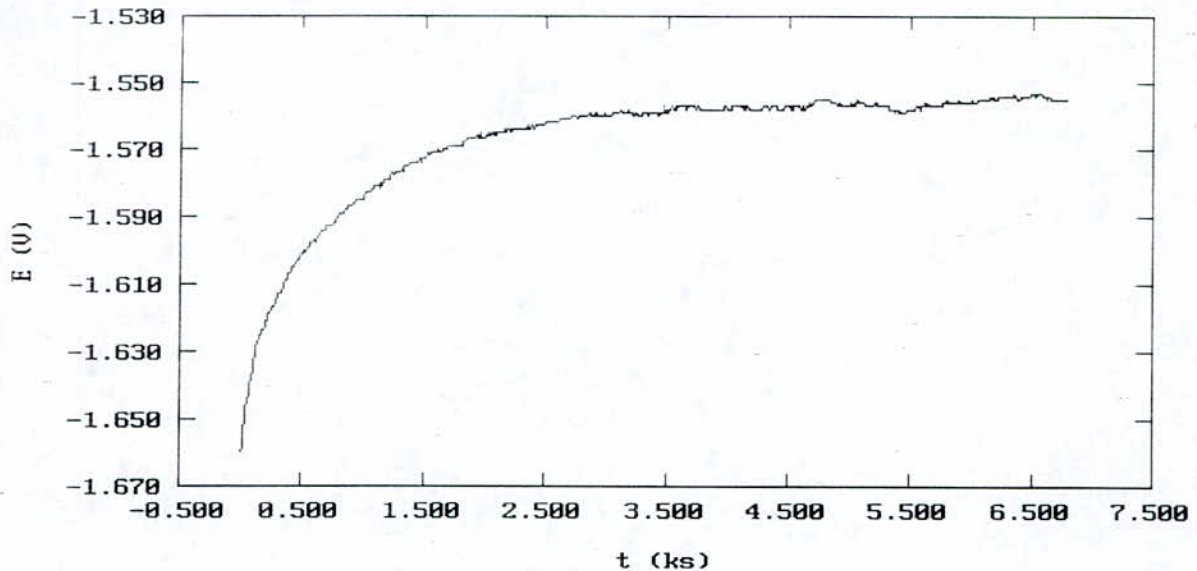


Figure V-3-3 : Evolution du potentiel de corrosion du magnésium en fonction du temps

Le tableau (V-3) résume les opérations de mesures des potentiels d'abandon pour le Zinc d'Algérie, Le Zinc de Chine et le magnésium.

Tableau V-3 :

ECHANTILLON	POTENTIEL DE DISSOLUTION (en V/E.C.S)	TEMPS DE STABILISATION (en secondes)
Zinc d'Algérie	-1,066 ± 0,04	4600
Zinc de Chine	-1,027 ± 0,04	4000
Magnésium	-1,560 ± 0,04	3500

Conclusion :

Nous pouvons classer nos trois échantillons dans l'ordre de leur electronegativité décroissante :

- Magnésium
- Zinc d'Algérie
- Zinc de chine

Comme nous l'avons précisé précédemment nous devons faire des essais de polarisation potentiodynamique sur les trois échantillons dans le but d'avoir plus d'information sur leurs résistance à la corrosion (nous sommes dans notre cas intéressé par leur tendance à se corroder.

V-4 Essais de polarisation potentiodynamique :

Les courbes des potentiels en fonction de la densité de courant nous donne des informations précieuses sur le comportement de nos matériaux face à la corrosion dans leurs milieu d'utilisation .

L'électrolyte utilisé lors des essais électrochimiques étant un échantillon d'une eau de bac de stockage qui a pour principale caractéristique d'être très agressive (à la fois saline et acide [voir annexe 1]) de pH= 3,07 . Il contient à la fois les agents oxydants à très forte mobilité (anions Cl^-) ainsi qu'une concentration élevé en cations d'hydrogène (H^+) qui par leurs déplacements favorisent la corrosion [25] .

V-4-1 Zinc d'Algérie (figure V-4-1) :

Résultats : Après un temps de 4500 s nécessaire pour stabiliser le système à potentiel de corrosion . L'enregistrement de la courbe depuis ($E_{corr}-0,250$ V jusqu'à $E_{corr}+1$ V) a donné les résultats suivants :

- de -1,32 V à -1,07 V , nous sommes en présence d'une branche cathodique , domaine dans lequel le système est parcouru par un courant cathodique qui a un rôle protecteur .
- De -1,07 V à -0,07V , c'est une branche anodique ou on observe une augmentation très prononcée de la valeur de la densité de courant en fonction du potentiel jusqu'à environ 1Ampère ou l'on remarque une stabilisation.

Discussions : Il nous importe plus dans cet essai le comportement du zinc d'Algérie au potentiel anodique . L'évolution prononcée et continue de la densité de courant vers des valeurs toujours plus grandes nous révèle une dissolution de l'électrode de travail ainsi que la formation d'un produit de corrosion insoluble visible à la fin de l'expérience après le retrait de échantillon sous forme d'une couche noirâtre poreuse.

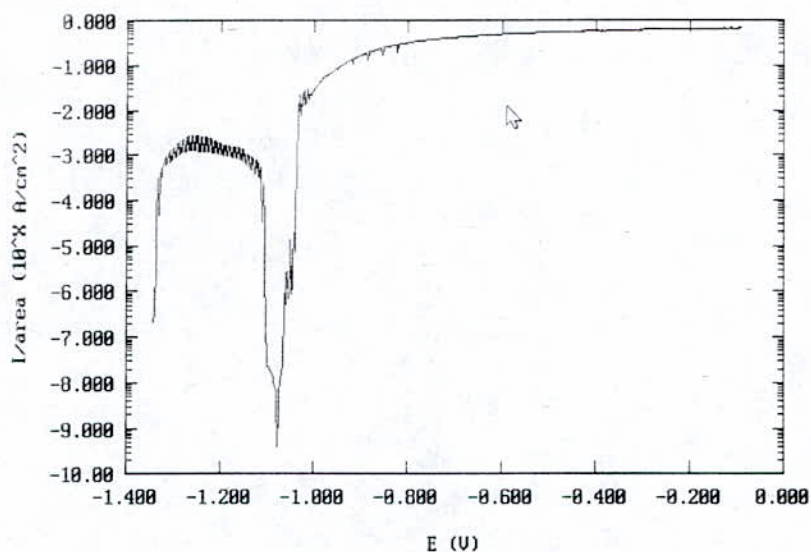


Fig V-4-1 : Courbe de polarisation potentiodynamique du zinc d'Algérie

V-4-2 Zinc de Chine (Figure V-4-2) :

De la même façon que pour le zinc d'Algérie un temps de 4000 s est nécessaire pour stabiliser le système au potentiel de corrosion . L'enregistrement de la courbe de polarisation potentiodynamique du zinc de Chine Fig V-4-2 depuis $E_{\text{corr}}-0,250\text{V}$ jusqu'à $E_{\text{corr}}+1\text{ V}$ a donné les résultats suivants :

- De -1,28 V jusqu'à -1,03 V : nous sommes en présence d'une branche cathodique dans lequel un courant cathodique parcourt le système .
- De -1,03 V jusqu'à -0,03V : c'est une branche anodique ou l'on observe une augmentation très prononcée de la valeur de la densité de courant en fonction du potentiel jusqu'au environ de 1 ampère ou l'on remarque une stabilisation.

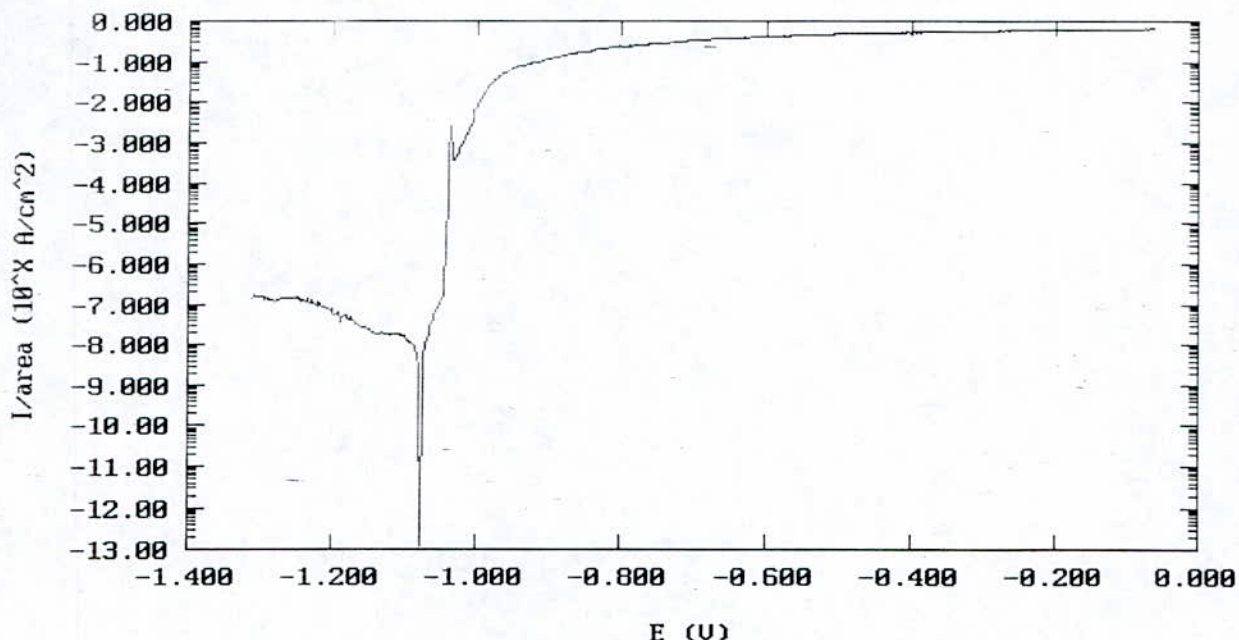


Fig V-4-2 : Courbe de polarisation potentiodynamique du zinc de Chine

Discussions : tout comme le zinc d'Algérie , le zinc de Chine se révèle être corrodable dans l'électrolyte et montre à la fin de l'essai une couche noirâtre poreuse.

Remarque importante : bien qu'ils nous dispensent des informations intéressantes , les essais de polarisation potentiodynamique nous sont d'une exploitation limitée.

En effet il nous a pas été possible de calculer la vitesse de corrosion des deux matériaux pour cause de la lenteur des réactions anodiques et cathodiques aux environs du potentiel de corrosion (révélé par l'allure presque verticale des branches anodiques et cathodiques [13]).

Les résultats nous donnent une très faible valeur de la vitesse de corrosion pour les deux matériaux de l'ordre de 10^{-3} mm/an ; or qu'à la fin des essais de polarisation potentiodynamique, une perte de matière était plus qu'évidente sur les électrodes des deux matériaux , ce qui nous a permis de conclure que les résultats des calcul de la vitesse de corrosion était faussés .

La raison de cet état de fait est due a la formation aux environs du potentiel de corrosion d'une couche adhérente non conductrice qui se dissout a des potentiels anodiques .

Pour confirmer ce phénomène il nous faut entamer des essais d'impédance a différents potentiels imposés.

V-4-3 Magnésium (figure V-4-3)

Résultats : après un temps de 3500 s pour stabiliser le système au potentiel de corrosion l'enregistrement de la courbe de polarisation potentiodynamique a mis en évidence deux branches :

- Branche cathodique de -1,81 V jusqu'à -1,56 V domaine ou le système est parcouru par un courant cathodique à rôle protecteur
- Branche anodique de -1,56 V jusqu'à 0,56 V montre une augmentation prononcée de la densité de courant vers les valeurs supérieures , puis une stabilisation

Discussion : l'allure de la courbe de polarisation potentiodynamique nous montre une dissolution continue de l'électrode de Magnésium . Mais à la fin de l'essai , après le retrait de échantillon nous avons pu observer des cavités de formes

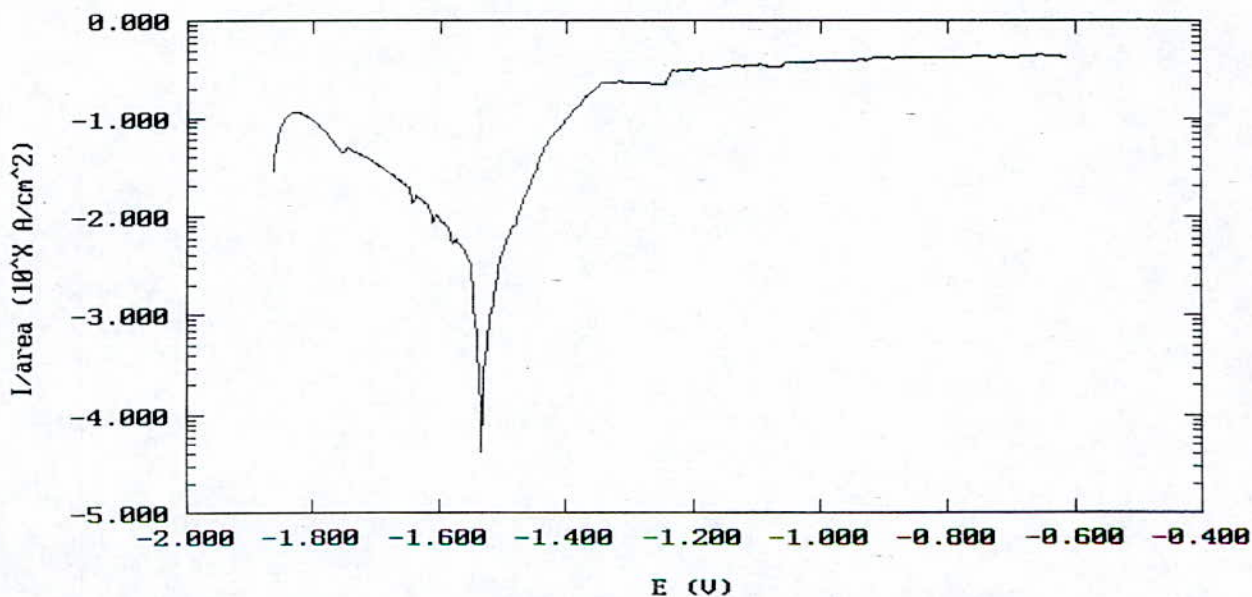


Fig V-4-3 : Courbe de polarisation potentiodynamique du Magnésium

elliptiques qui issues de la corrosion sélective de la matrice préférentiellement au composés intermétalliques binaires $Mg_{17} Al_{12}$ [voir étude micrographique ChapV-2]

Remarque : Le calcul de la vitesse de corrosion du magnésium est aussi faussé. Mais dans ce cas cela est du à la forme de corrosion (par piqûre ouverte[26]) qui ne permet pas d'obtenir des résultats à partir des courbes de Tafel ou même à partir des résistances de polarisation . De ce fait des essais d'impédances à potentiel imposés sont nécessaires aussi pour le magnésium .

V-5 IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES :

Les essais de polarisation potentiodynamique n'ont pas donné la satisfaction escomptée , vu que leur exploitation est limitée , pour les raisons décrites précédemment . C'est pour cela que nous avons eu recours à la méthode d'impédance électrochimique pour avoir plus d'informations sur nos trois échantillons .

Nous avons opté pour l'étude des impédances à potentiels imposés . Tout d'abord à circuit ouvert , c'est à dire au potentiel de corrosion pour nous assurer de l'existence d'une couche non conductrice pour les zincs d'Algérie et de Chine et éventuellement pour le magnésium . Ensuite on impose aux échantillons des potentiels anodiques pour vérifier qu'effectivement la couche non conductrice disparaît à potentiel moins nobles et qu'il y a dissolution effective , puis à potentiels cathodiques à titre comparatifs et informatifs .

Le domaine de fréquence utilisé est situé entre 10^5 Hz et 10^{-2} Hz , l'amplitude du signal est de 10 mV . Les spectres d'impédances sont représentés par le diagramme de Nyquist (Partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de la partie réelle Z') et par les diagrammes de Bode , soit du module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence , soit de l'angle de déphasage en fonction du logarithme de la fréquence .

Le diagramme de Nyquist correspond à la représentation de l'impédance dans le plan complexe . Pour une fréquence donnée , l'impédance d'un système est représentée par la relation :

$$Z = Z' - jZ'' \quad (\text{III-7})$$

L'angle de déphasage est donné par la relation :

$$\theta = \arctan I_m(Z)/R_e(Z) \quad (\text{III-9})$$

Dans le cas où l'on étudie 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 mesures. 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 [2].

V-5-a Zinc d'Algérie :

a) à circuit ouvert : (potentiel de corrosion)

La figure V-5 a1 représente les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode au potentiel de corrosion après différents temps d'immersion (0,5h; 2h ;4h ;8h ;12h ;24h) .

Nous remarquons que la forme des diagrammes ne changeait pas avec le temps .

Les diagrammes de Nyquist montrent une boucle capacitive à haute fréquence d'allure d'arc de cercle ainsi que l'amorce d'une boucle capacitive à basse fréquence. Théoriquement, la boucle capacitive à haute fréquence aurait dû avoir l'allure d'un demi-cercle[2] . Mais une inhomogénéité à la surface de l'électrode probablement due à la formation d'une couche adhérente issue du produit de corrosion, pourrait être responsable de la modification de l'allure de la boucle [27] . Cet état de fait peut être aussi observé sur les diagrammes de Bode où nous remarquons la dispersion de la constante de temps (évolution lente de l'angle de déphasage θ en fonction du logarithme de la fréquence f) . Le tableau V-5 a1 nous donne les valeurs de la résistance au transfert de charge, de la capacité de la double couche ainsi que la résistance de l'électrolyte en fonction du temps .

Tableau V-5 a1

Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu F.cm^{-2})$	$R_s(\Omega)$
0,5	163,51	82,3	3,48
2	206,74	63,5	6,22
4	319,42	53,8	9,56
8	327,74	20,3	22,62
12	296,93	24,6	2,11
24	145,22	82,5	0,35

Nous remarquons que la résistance au transfert de charge est assez importante même après un court temps d'immersion (0,5 h), elle augmente conséquemment après huit heures d'immersion pour ensuite diminuer. Cet état de fait signifierait que la réaction anodique globale :



est d'abord ralentie, puis libérée graduellement à partir de huit heures d'immersion, comme

nous le montre les diagrammes de Nyquist , les boucles capacitives à basse fréquence révèlent l'existence d'un phénomène d'adsorption des espèces présentes dans la solution à l'interface électrode/électrolyte[6] . La capacité de la double couche quant à elle diminue puis commence à augmenter après huit heures d'immersion.La résistance de la solution reste une valeur qui n'influe pas trop sur La forme des diagrammes de Bode et de Nyquist . Elle dépend essentiellement de la distance existant entre le capillaire de l'électrode de référence et l'électrode de travail ainsi que de la conductivité de la solution[28] .

De l'essai d'impédance du zinc d'Algérie nous pouvons conclure de l'existence d'une couche adhérente peu conductrice électriquement vu la valeur importante de la résistance au transfert de charge , ce qui confirme les conclusions des essais de polarisation potentiodynamiques .

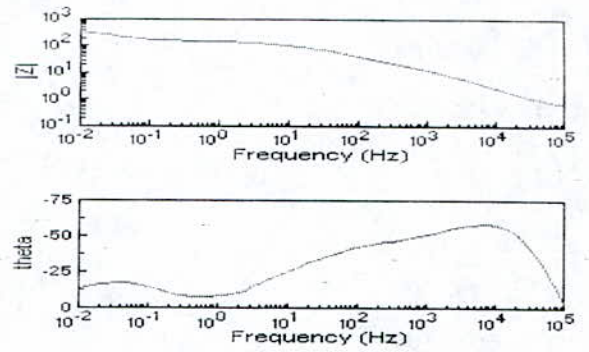
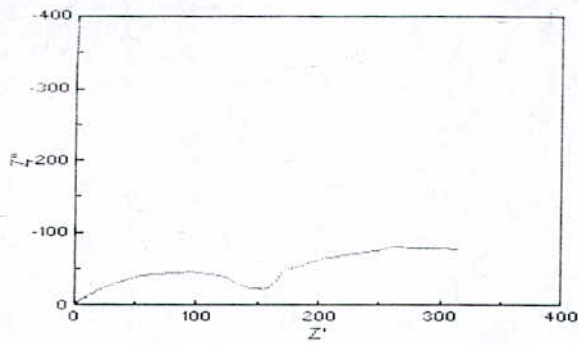
Nous avons donc eu recours aux essais d'impédance à potentiel imposé anodique pour étudier l'existence de la couche (ou du film) cité ci-dessus .

Courbes des essais d'impédance du Zinc d'Algérie à circuit ouvert

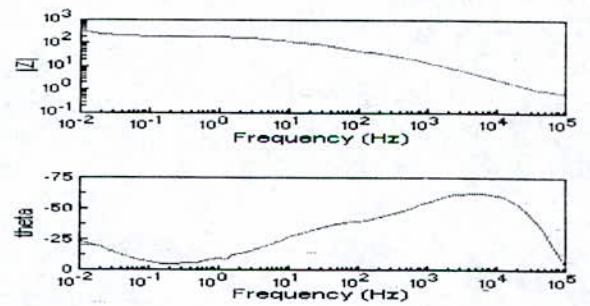
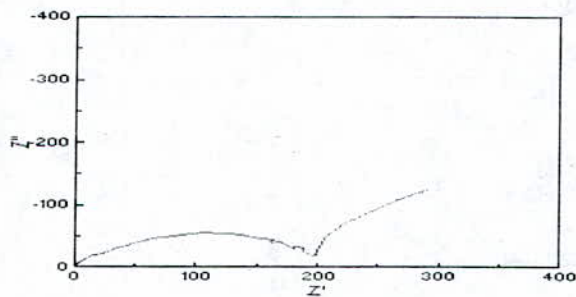
Diagrammes de Nyquist

Diagrammes de Bode

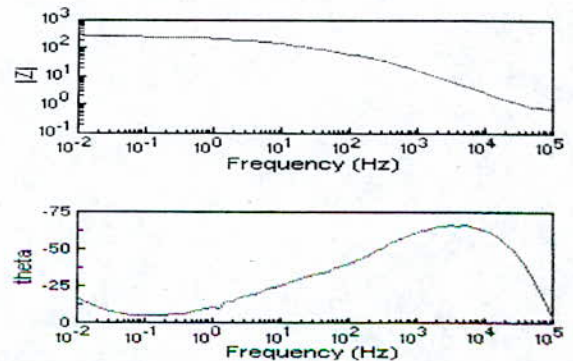
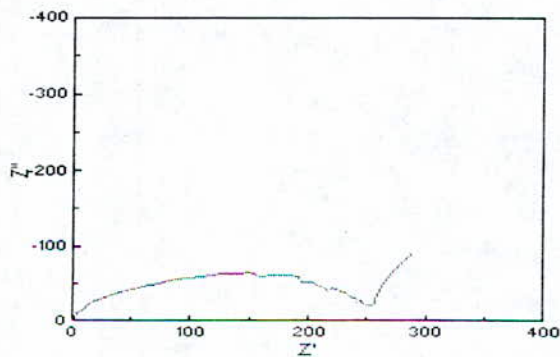
$t = 0,5 \text{ h}$



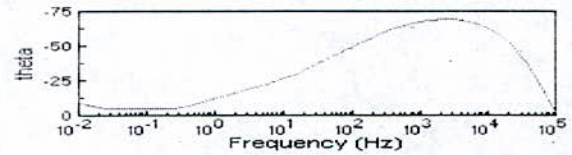
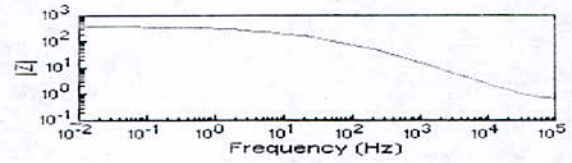
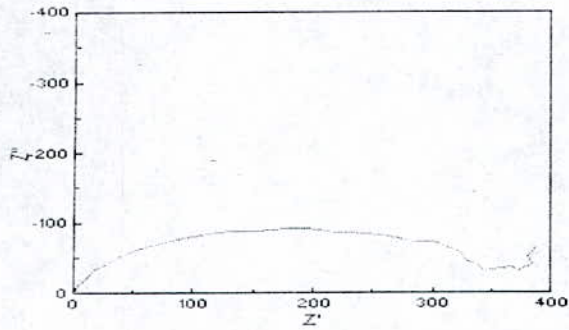
$t = 2 \text{ h}$



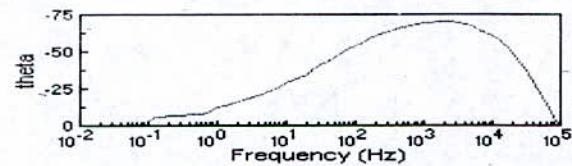
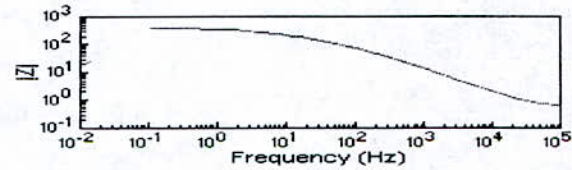
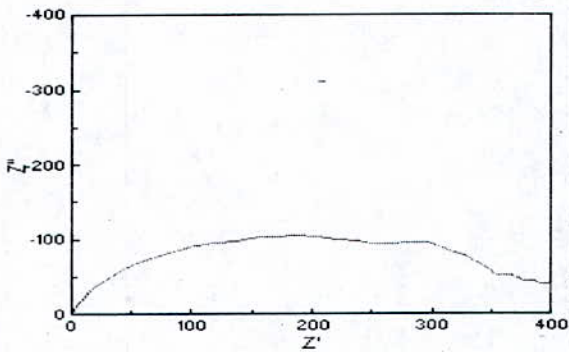
$t = 4 \text{ h}$



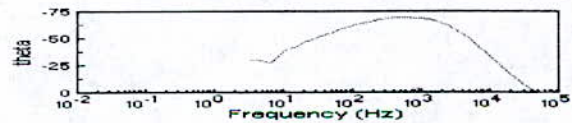
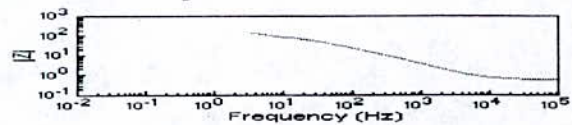
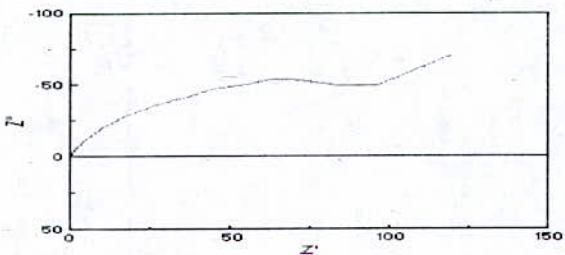
$t = 8 \text{ h}$

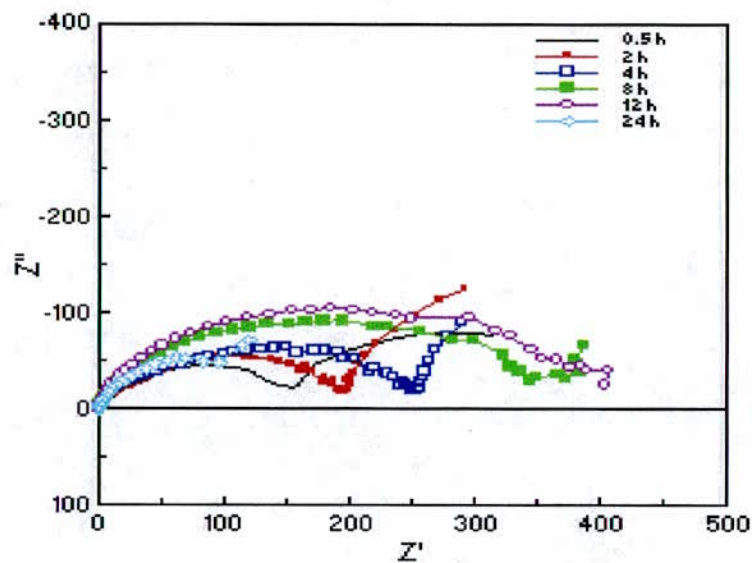


$t = 12 \text{ h}$

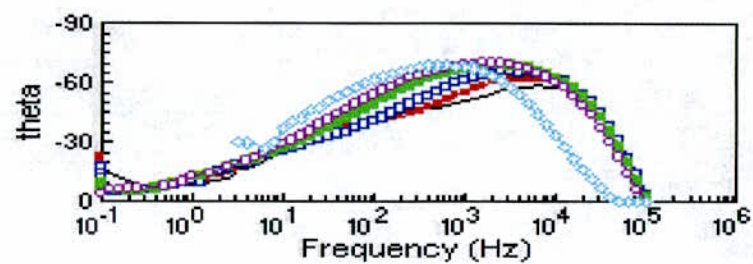
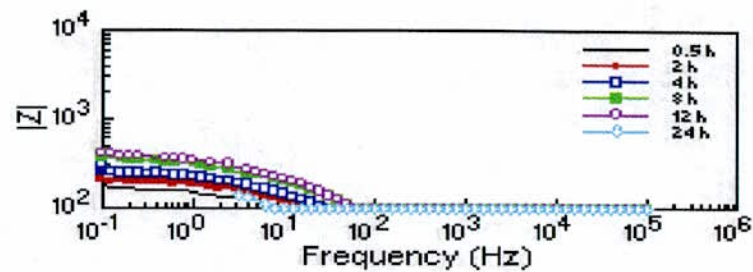


$t = 24 \text{ h}$





Diagrammes de Nyquist



Diagrammes de Bode

Figure V-5 a1 : Courbes d'impédances du zinc d'Algérie au Potentiel de corrosion

- 44 -

b) A potentiel imposé anodique $E = -0,95 \text{ V}$:

La figure V-5 a2 représente les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode à potentiel imposé anodique $E = -0,95 \text{ V}$ pour les temps d'immersion : 0,5h ; 1h ; 2h ; 3h ; 4h ; 6h ; 10h ; 14h.

La forme des diagrammes ne changent pas avec le temps . Nous remarquons sur les diagrammes de Nyquist une boucle capacitive à haute fréquence , à basses fréquences il n'a pas été possible d'enregistrer des courbes à cause de fluctuations trop importantes qui faussent totalement leurs lecture .

Le tableau V-5 a2 nous donne les valeurs de la résistance au transfert de charge à différents temps d'immersion ainsi que celles de la capacité et de la résistance de la solution .

Tableau V-5 a2

Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu\text{F}.\text{cm}^{-2})$	$R_s(\Omega)$
0,5	0,26	954	0,65
1	0,49	1090	0,67
2	0,48	1170	0,71
3	0,50	1100	0,76
4	0,49	1180	0,80
6	0,70	976	0,86
10	0,86	648	0,99
14	1,01	431	1,12

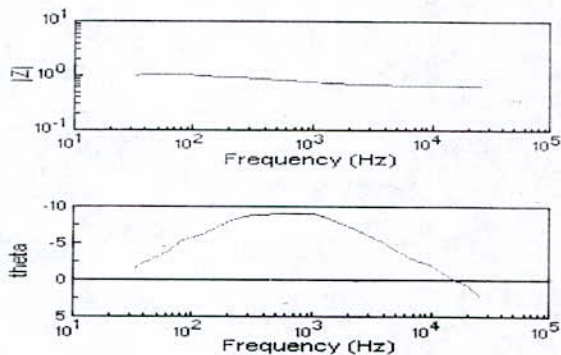
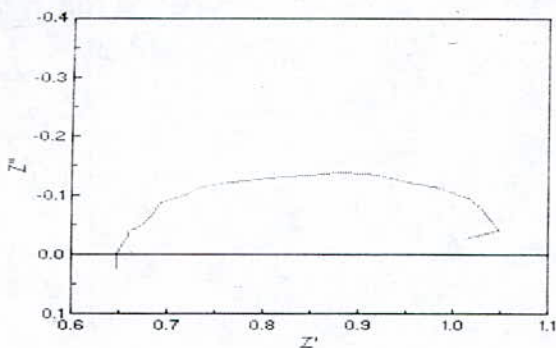
La résistance au transfert de charge reste pratiquement stable (entre 0,26 ohm et 1,01 ohm) et très petite , ce qui signifie qu'il n y a pas d'opposition importante au passage du courant . Comparativement aux valeurs de la résistance au transfert de charge à potentiel de corrosion , nous pouvons conclure que la couche protectrice formée est détruite à potentiel anodique .

Courbes des essais d'impédance sur le Zinc d'Algérie à potentiel imposé anodique $E = -0,95$ V

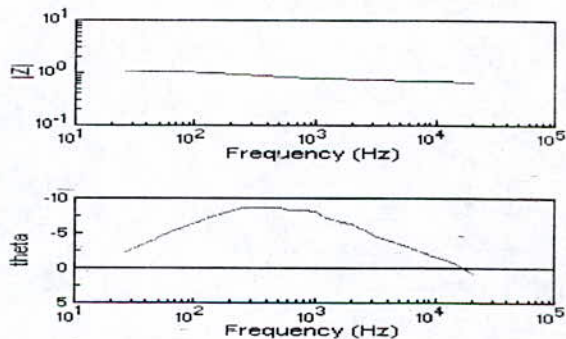
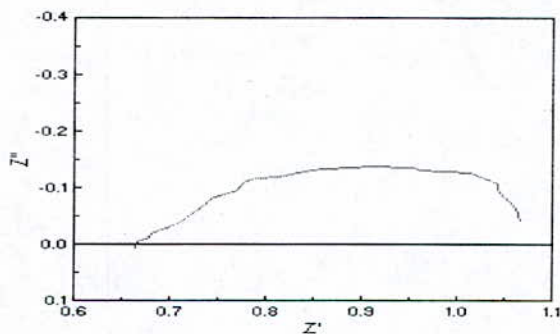
Diagrammes de Nyquist

Diagrammes de Bode

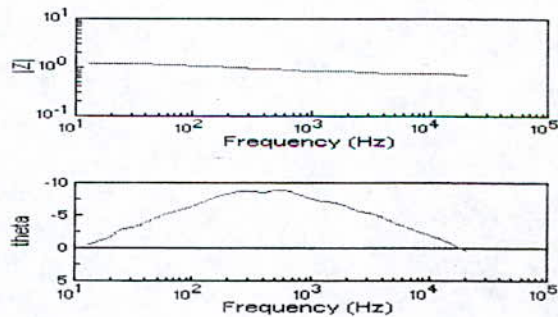
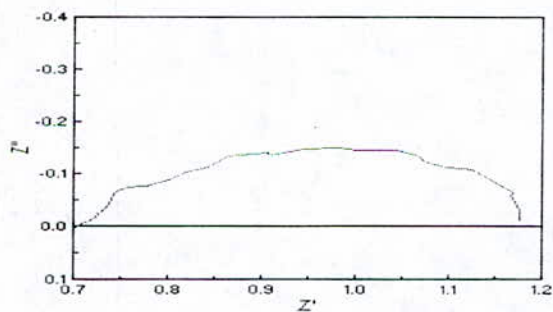
$t = 0,5$ h



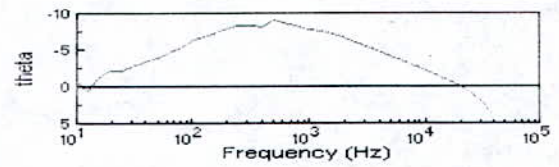
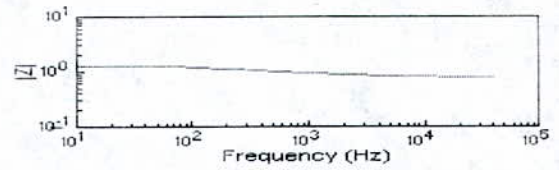
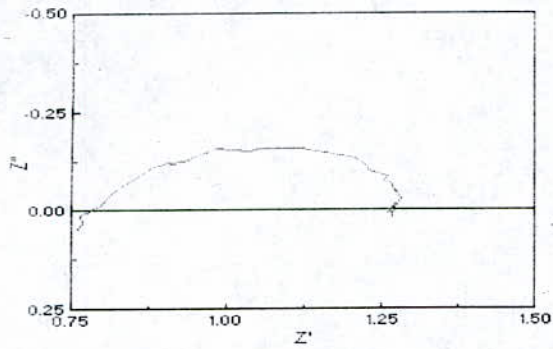
$t = 1$ h



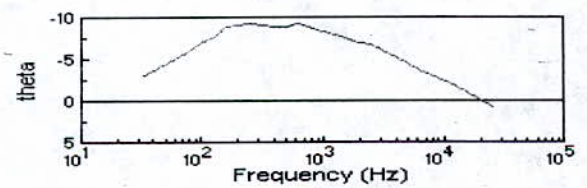
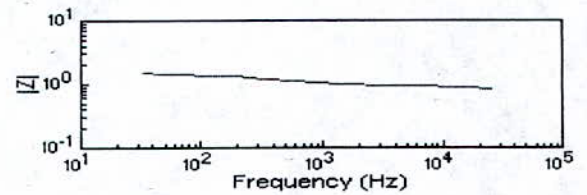
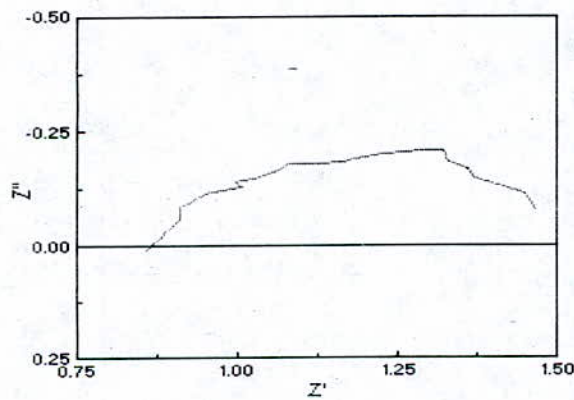
$t = 2$ h



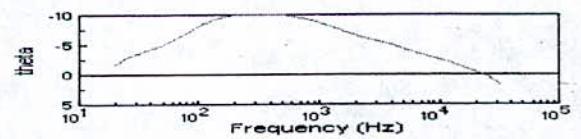
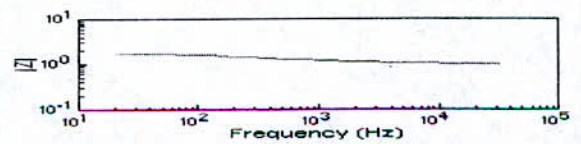
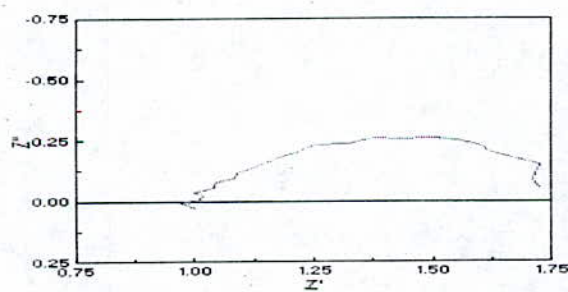
$t = 4 \text{ h}$



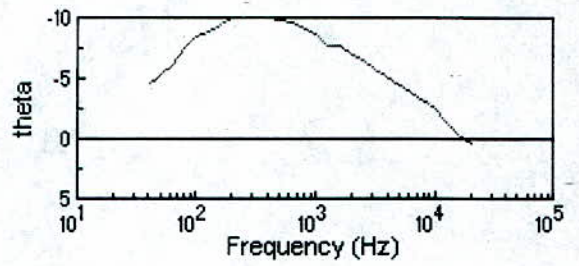
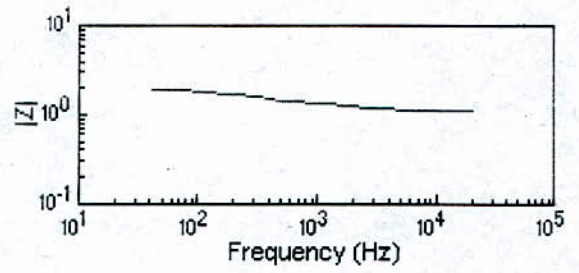
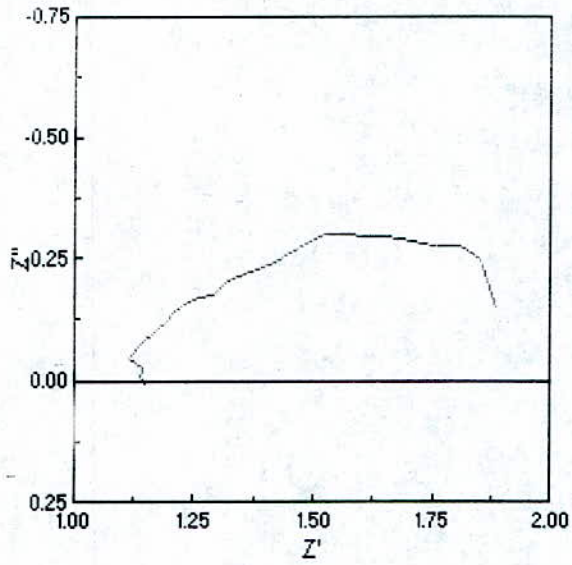
$t = 6 \text{ h}$

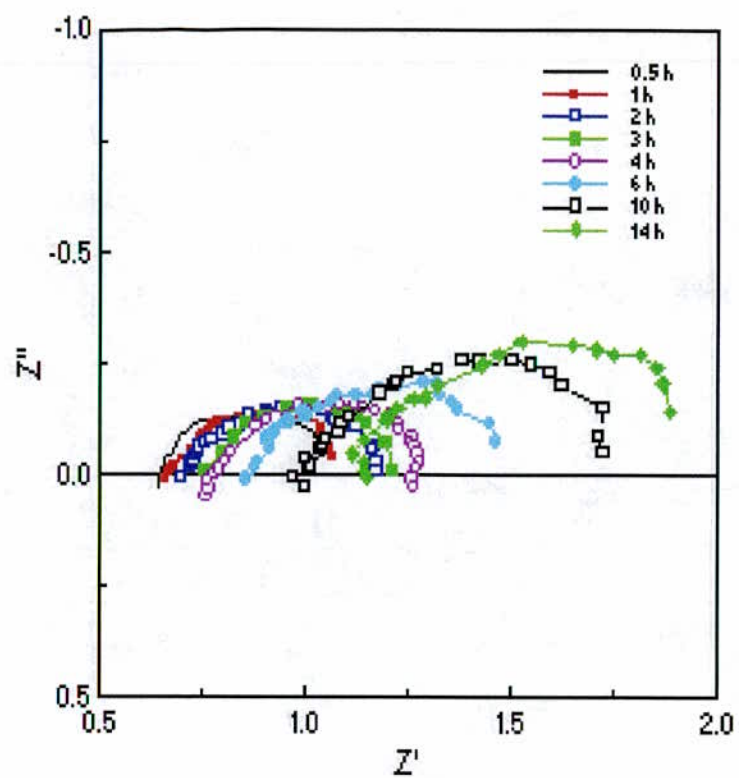


$t = 10 \text{ h}$

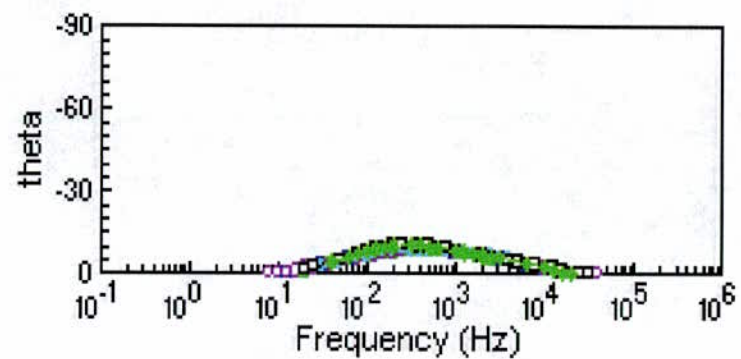
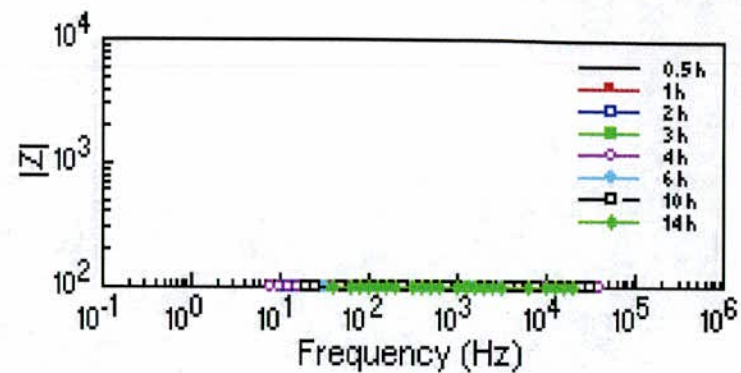


$t = 14 \text{ h}$





Diagrammes de Nyquist



Diagrammes de Bode

Figure V-5 a2 : Courbes d'impédance du zinc d'Algérie à potentiel imposé anodique $E = -0,95 \text{ V}$

c) A potentiel cathodique $E = -1,1 \text{ V}$:

La figure V-5-a3 représente les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode à potentiel imposé cathodique $E = -1,1 \text{ V}$ à différents temps d'immersion : 0h ; 0,5h ; 1h ; 1,5h ; 2h.

Le tableau V-5-a3 montre l'évolution de la résistance au transfert de charge , de la capacité et de la résistance de l'électrolyte en fonction du temps .

Tableau V-5 a3

Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu\text{F}.\text{cm}^{-2})$	$R_s(\Omega)$
0	53,78	1240	0,74
0,5	65,59	620	0,60
1	42,55	1270	0,82
1,5	18,06	4420	0,71
2	8,62	1160	0,73

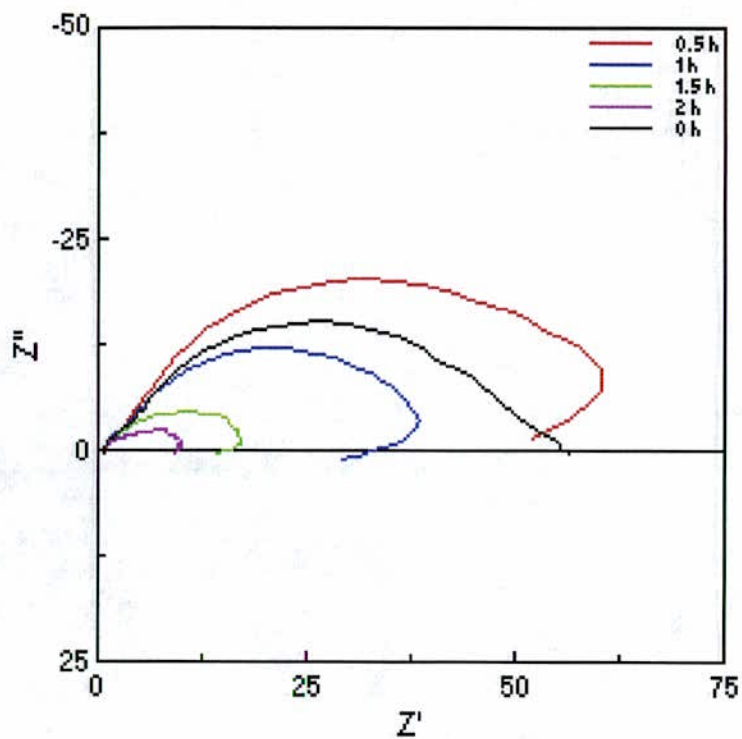
La mesure instantanée à $t=0\text{h}$ de la valeur de résistance au transfert de charge montre qu'il ya déjà formation d'une couche protectrice (probablement à l'air libre vu l'affinité du zinc pour l'oxygène[29].

A potentiel cathodique la réaction de réduction :

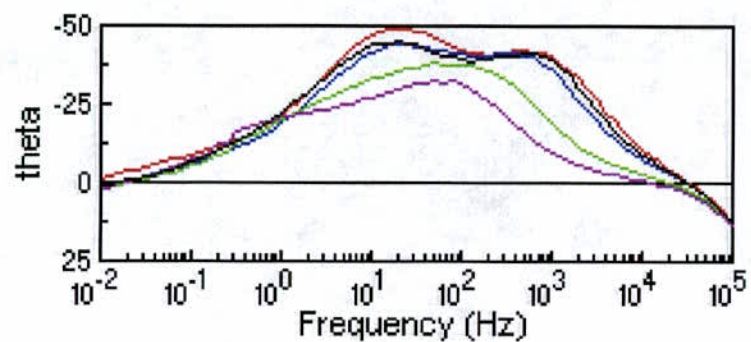
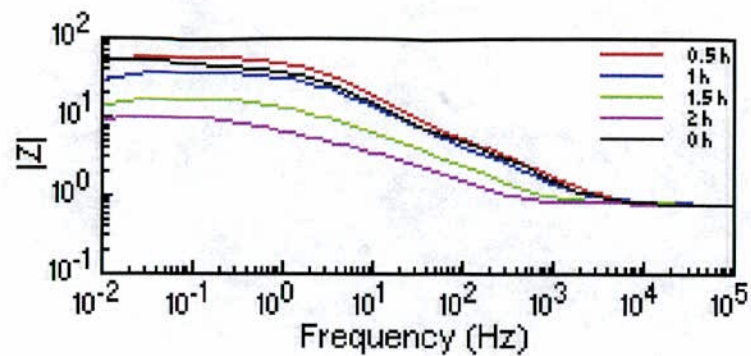


est favorisée . Après 0,5 heures la valeur de résistance au transfert de charge augmente . Cela est probablement dû à la formation de bulles de gaz d'hydrogène issues de l'adsorption de ce dernier à la surface de l'électrode , qui empêche en un premier temps le passage du courant . A partir de 0,5 heures la résistance au transfert de charge diminue et la valeur de la capacité augmente , ce qui montre que le passage du courant se fait plus facilement détruisant ainsi progressivement la couche d'oxyde formée préalablement.

- 84 -



Diagrammes de Nyquist



Diagrammes de Bode

Figure V-5 a3 : Courbes d'impédance du Zinc d'algérie à Potentiel imposé cathodique $E = -1,1$ V

a) A Circuit ouvert :(potentiel de corrosion) :

La figure V-5-b1 représente les diagrammes de Nyquist et de Bode à potentiel de corrosion du zinc de Chine à différents temps d'immersion : 0,5h ;2h ;4h ;8h ;12h ;24h.

La forme des diagrammes n'évolue pas avec le temps d'immersion . Les diagrammes de Nyquist révèlent clairement une boucle capacitive à haute fréquences.

Le tableau V-5-b1 nous donne les valeurs de la résistance au transfert de charge en fonction du temps d'immersion .

Tableau V-5 b1

Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu F.cm^{-2})$	$R_s(\Omega)$
0,5	721,92	7,93	14,03
2	1073,41	5,43	29,03
4	1241,70	4,71	33,22
8	1590,29	3,52	24,76
12	1638,92	3,49	27,12
24	1447,52	4,09	32,67

On remarque qu'elles sont comparativement au zinc d'Algérie , très élevées . Après 0,5heures d'immersion elle vaut 721,92 ohm , elle augmente jusqu'à 1638,92 ohm après 12 heures d'immersion pour ensuite diminuer après 24 heures .

Il est bon aussi de remarquer que les valeurs de la capacité sont nettement inférieures pour le zinc de chine que pour le zinc d'Algérie .

Contrairement au zinc d'Algérie , les diagrammes de Nyquist du zinc de Chine ne font pas apparaître l'amorce d'une boucle capacitive à basse fréquence . Cela peut signifier que le phénomène d'adsorption des espèces en solution est moins présent .

L'évolution de la résistance au transfert de charge en fonction du temps d'immersion pour le zinc de Chine et pour le zinc d'Algérie peut nous laisser penser que la nature des couches protectrices formées à potentiel de corrosion sont différentes pour les deux matériaux .

Pour le Zinc d'Algérie , la résistance au transfert de charge commence à diminuer après 8 heures d'immersion contre 12 heures pour le zinc de Chine .

Le film protecteur devrait donc être moins conducteur pour le zinc de chine que pour le zinc d'Algérie . Cela pourrait s'expliquer par le fait que la porosité soit plus importante pour la couche protectrice du zinc d'Algérie [28].

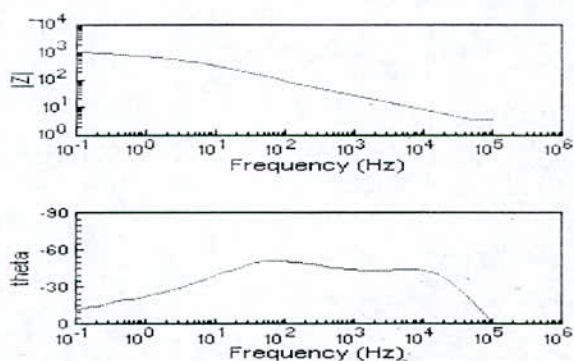
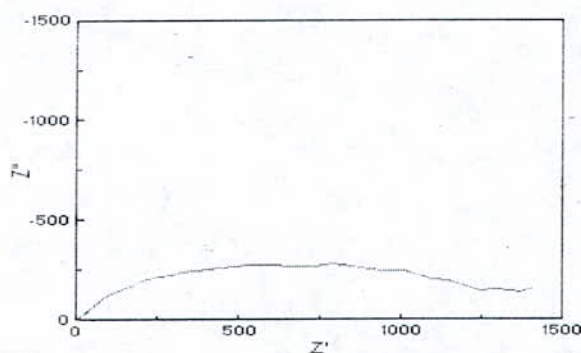
Courbes des essais d'impédance sur le Zinc de Chine à circuit

ouvert

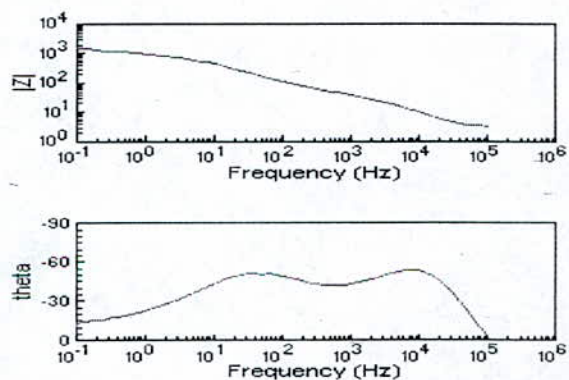
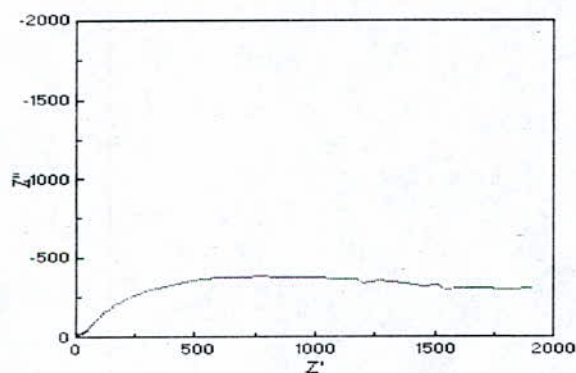
Diagrammes de Nyquist

Diagrammes de Bode

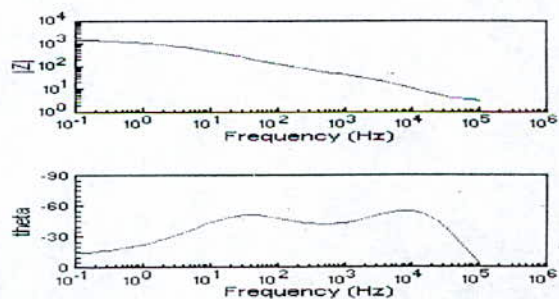
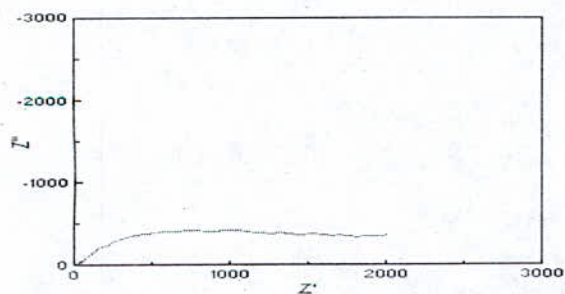
$t = 0,5 \text{ h}$



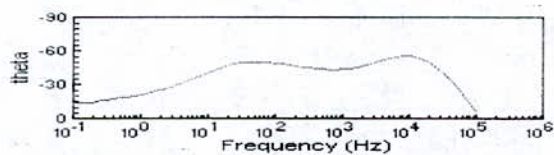
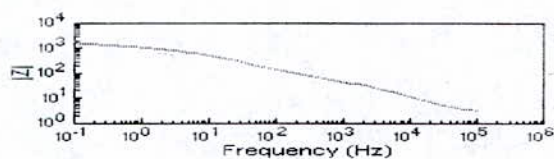
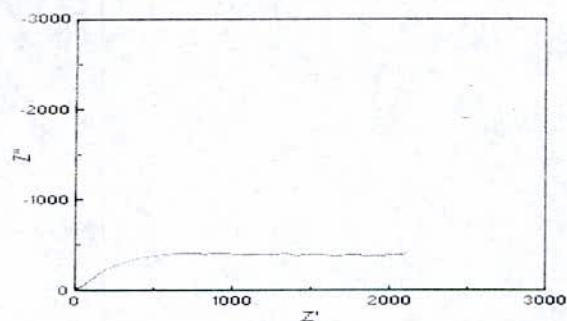
$t = 2 \text{ h}$



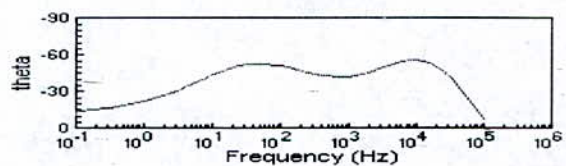
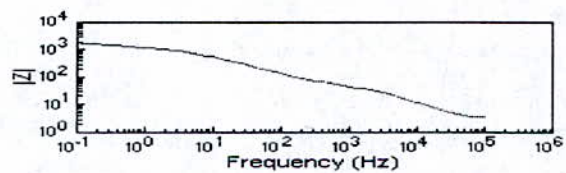
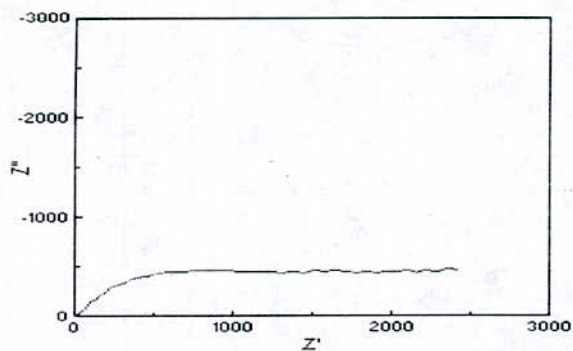
$t = 4 \text{ h}$



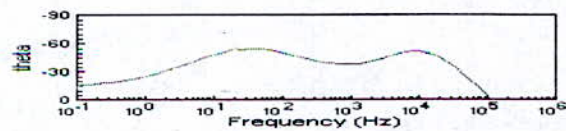
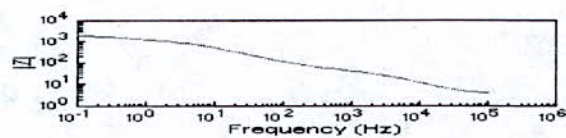
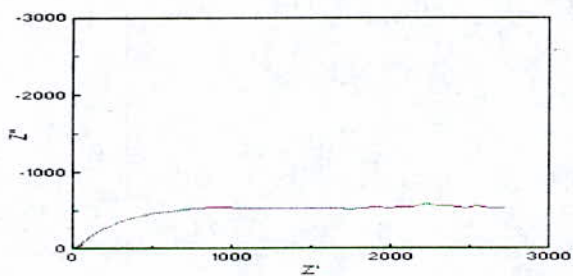
t = 8 h

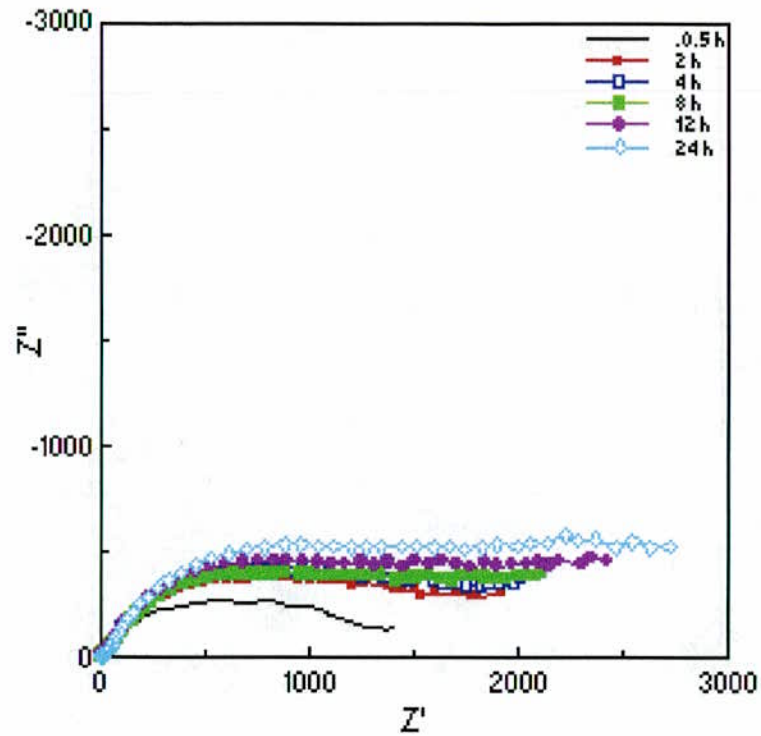


t = 12 h

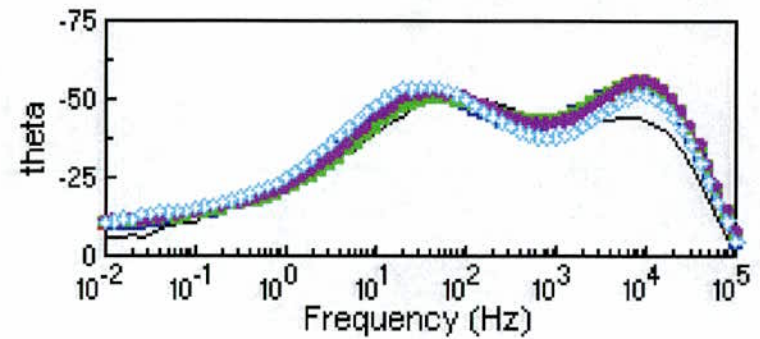
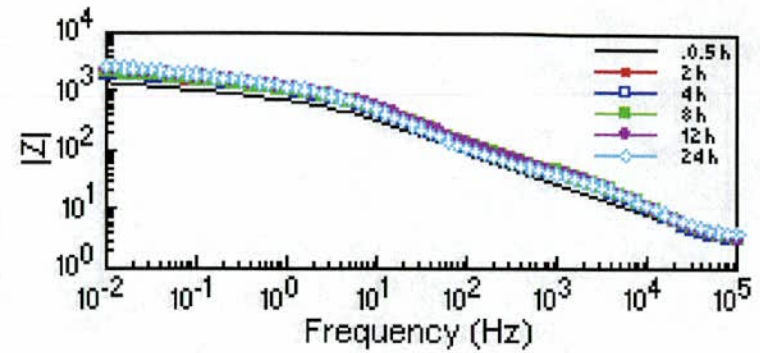


t = 24 h





Diagrammes de Nyquist



Diagrammes de Bode

Figure V-5 b 1 : Courbes d'impédance du Zinc de Chine au potentiel de corrosion

b) A potentiel anodique : $E = -0,95 \text{ V}$

La figure V-5-b2 représente des diagrammes d'impédance de Nyquist et Bode à potentiel imposé anodique $E = -0,95 \text{ V}$ pour les temps d'immersion : 0,5h ; 1h ; 2h ; 3h ; 4h ; 6h ; 10h ; 14h

Le tableau V-5-b2 nous donne les valeurs de la résistance au transfert de charge, de la capacité et de résistance de l'électrolyte en fonction du temps d'immersion.

Tableau V-5 b2

Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu\text{F.cm}^{-2})$	$R_s(\Omega)$
0,5	0,39	478	0,62
1	0,33	359	0,62
2	0,26	459	0,70
3	0,32	438	0,76
4	0,28	157	0,85
6	0,14	823	0,97
10	0,17	528	1,24
14	0,19	615	1,48

Les valeurs de la résistance au transfert de charge sont très faibles (entre 0,39 ohm et 0,14 ohm). Cela signifie donc la destruction du film protecteur à potentiel largement anodique.

La réaction d'oxydation globale du métal :



étant favorisée, il y a donc un excès d'ions Zn^{2+} qui passent en solution. Cela explique l'augmentation notable de la capacité [27].

Comparativement au zinc d'Algérie à potentiel anodique, les valeurs de la résistance au transfert de charge du zinc de Chine ont été beaucoup plus réduites par rapport à celles au potentiel de corrosion (de 1073,41 ohm après 2 heures d'immersion à potentiel de corrosion jusqu'à 0,26 ohm à potentiel anodique pour le zinc de Chine et de 206,74 ohm au potentiel de corrosion jusqu'à 0,48 ohm à potentiel anodique pour le zinc d'Algérie).

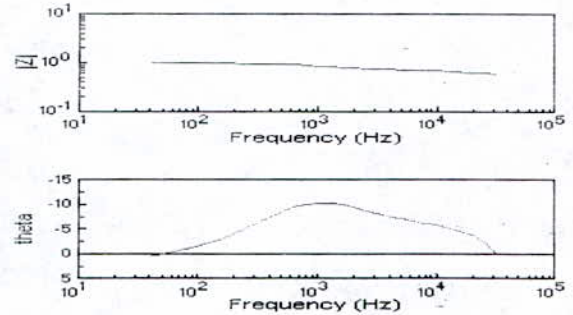
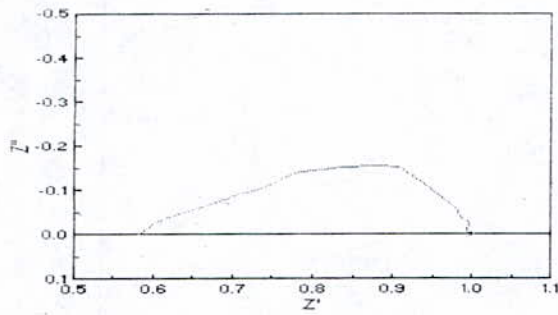
Cela pourrait signifier que la couche protectrice est moins adhérente pour le zinc de Chine que pour le zinc d'Algérie. Car pour une plus faible surtension anodique ($\eta_a = 0,032 \text{ V}$ pour le zinc de Chine et $\eta_a = 0,071 \text{ V}$ pour le zinc d'Algérie) la résistance au transfert de charge a plus diminué pour le zinc de Chine.

Courbes des essais d'impédance du Zinc de Chine à potentiel imposé anodique $E = -0,95 \text{ V}$

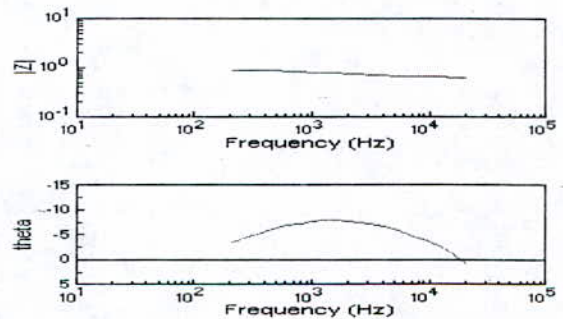
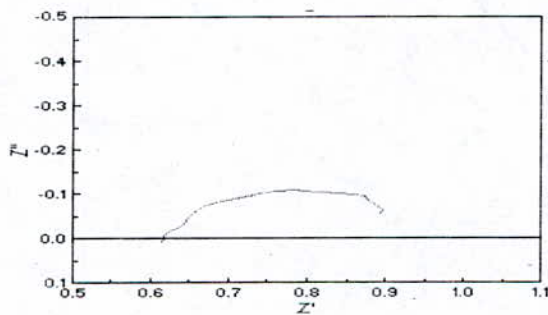
Diagrammes de Nyquist

Diagrammes de Bode

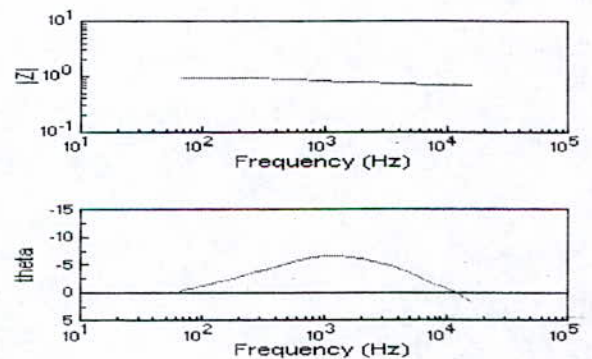
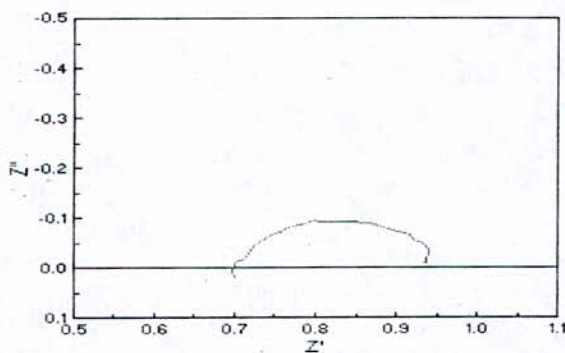
$t = 0,5 \text{ h}$



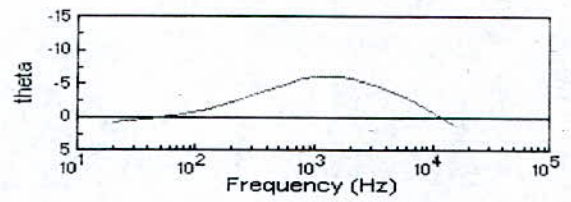
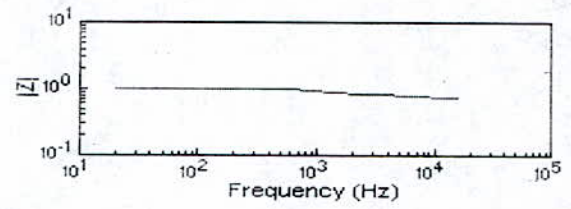
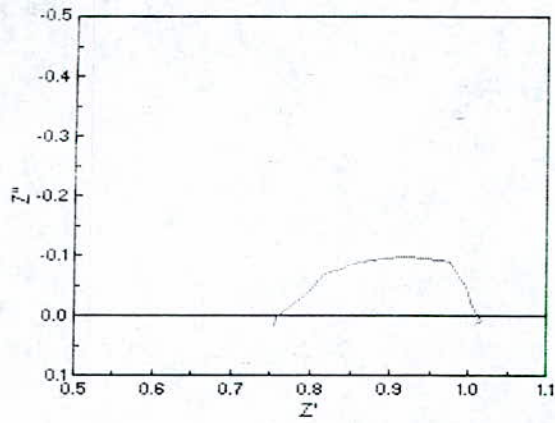
$t = 1 \text{ h}$



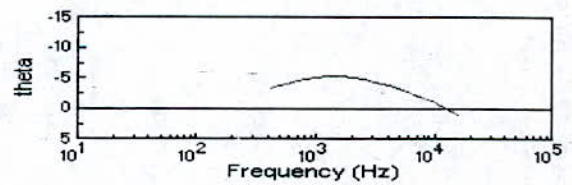
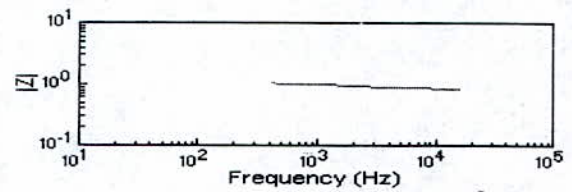
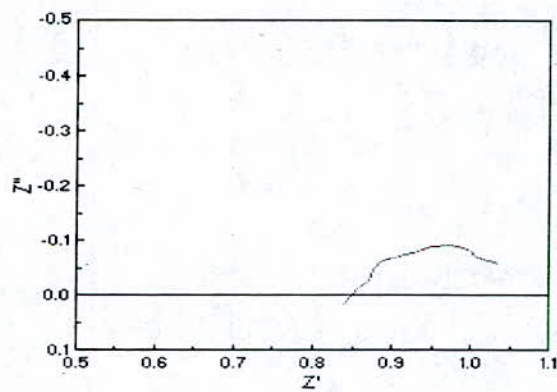
$t = 2 \text{ h}$



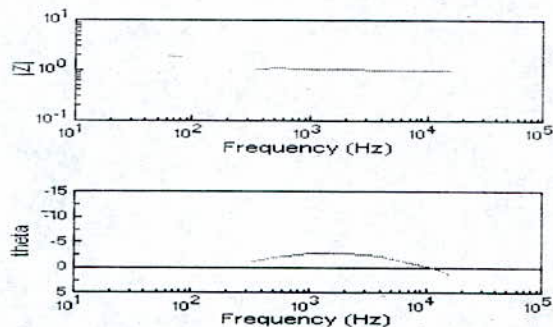
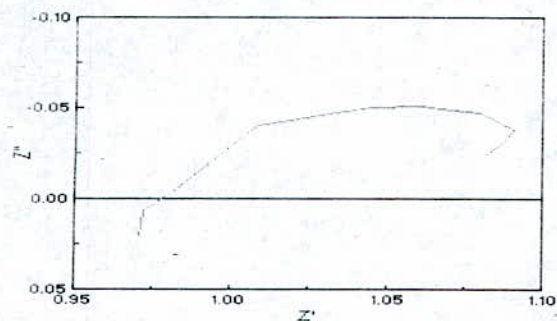
$t = 3 \text{ h}$



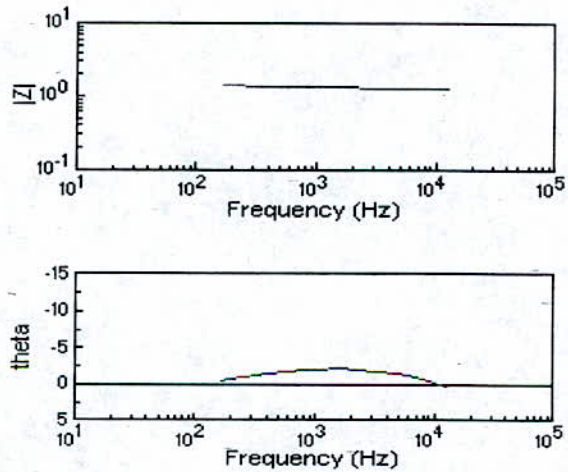
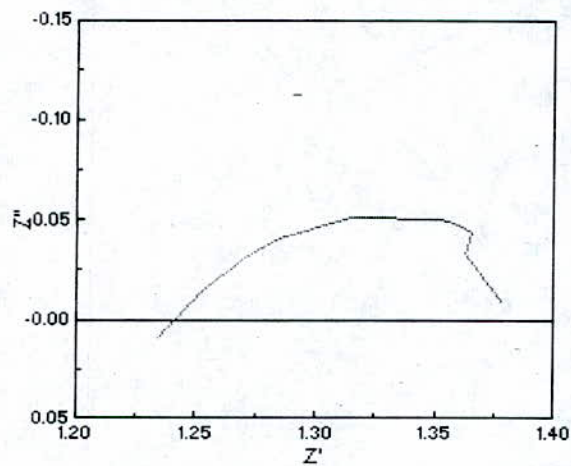
$t = 4 \text{ h}$



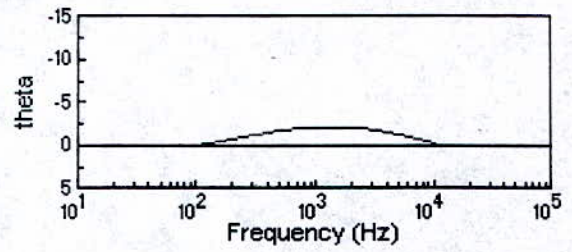
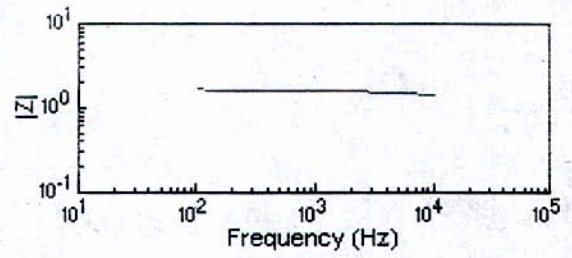
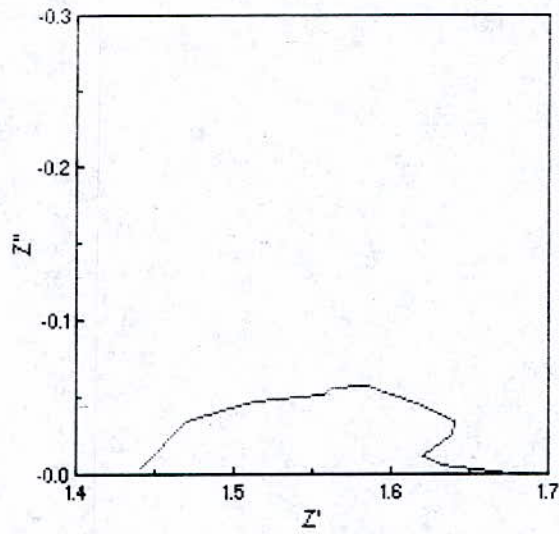
$t = 6 \text{ h}$



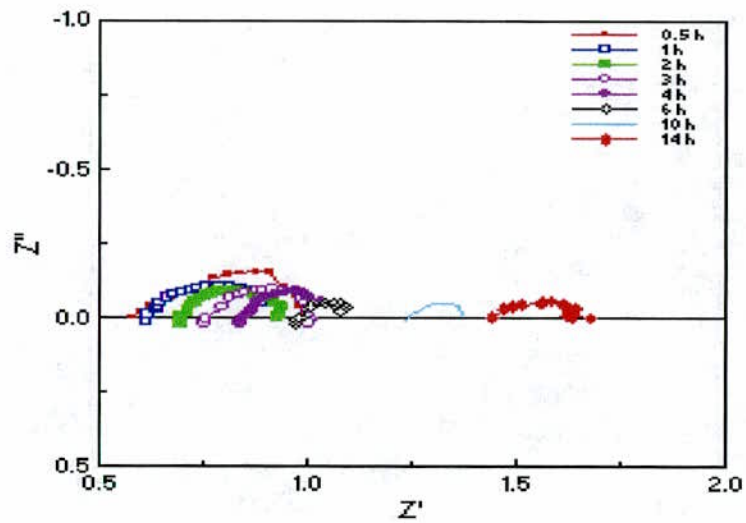
$t = 10 \text{ h}$



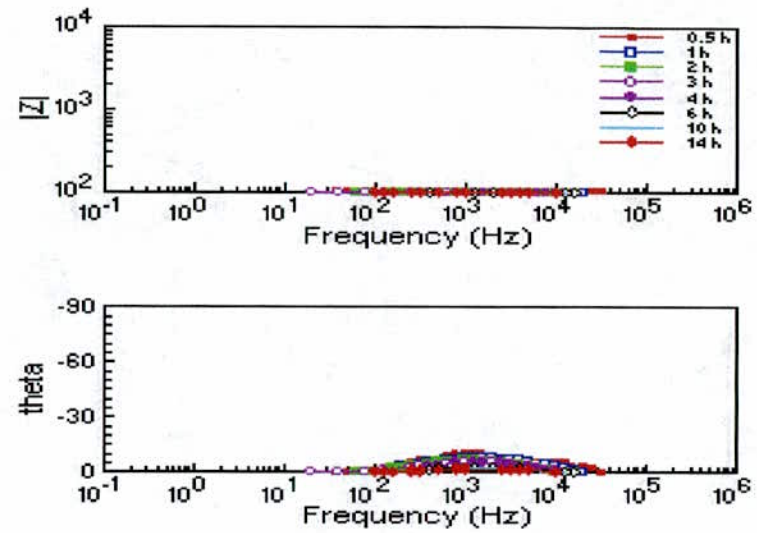
$t = 14 \text{ h}$



-h6-



Diagrammes de Nyquist



Diagrammes de Bode

Figure V-5 b2 : Courbes d'impédance du Zinc de Chine à potentiel $E = -0,95$ V

c) A potentiel cathodique $E = -1,1 \text{ V}$:

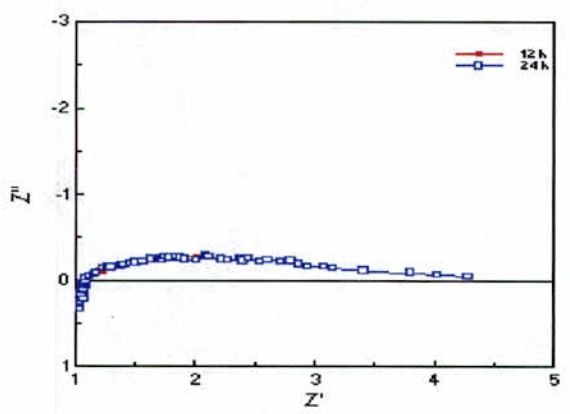
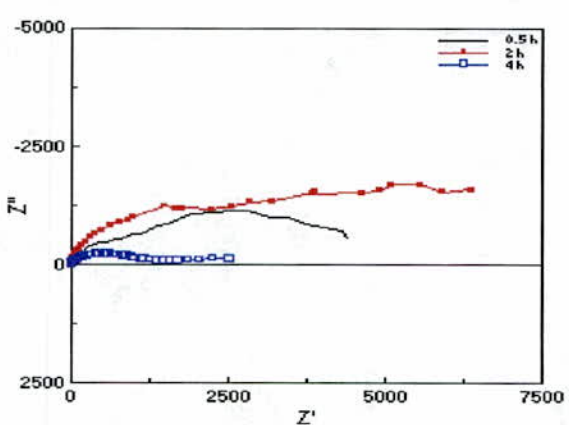
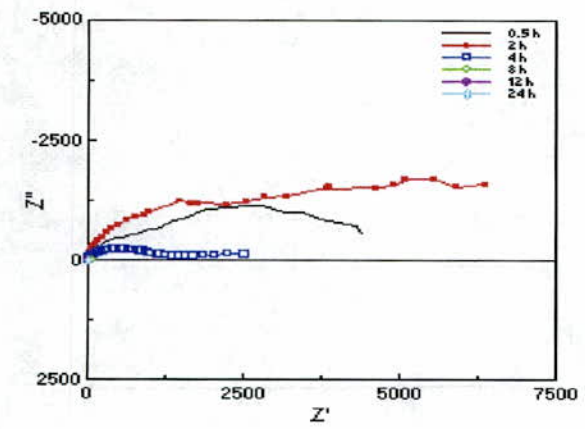
La figure V-5-b3 représente les diagrammes d'impédance de Nyquist et Bode à potentiel imposé cathodique $E = -1,1 \text{ V}$ à différents temps d'immersion : 0,5h ; 2h ; 4h ; 8h ; 12h ; 24h.

Le tableau V-5-b3 donne évolution de la résistance au transfert de charge, de la capacité et de la résistance de solution en fonction du temps d'immersion.

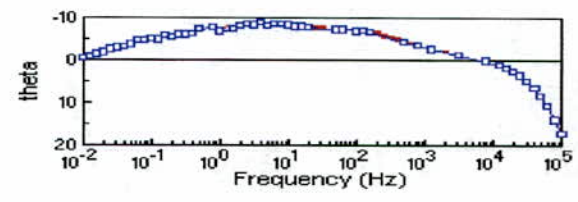
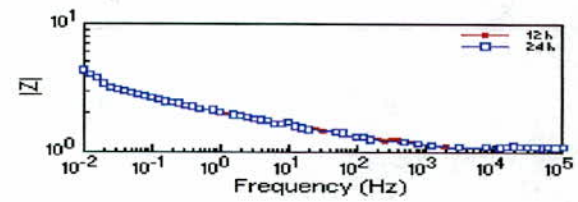
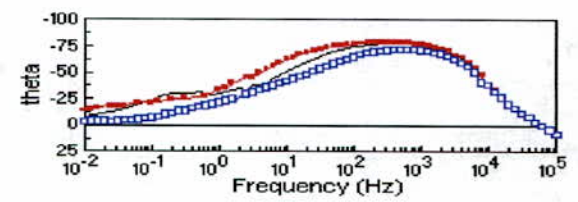
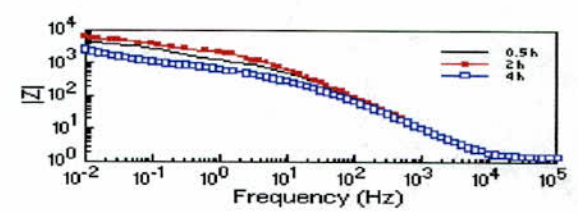
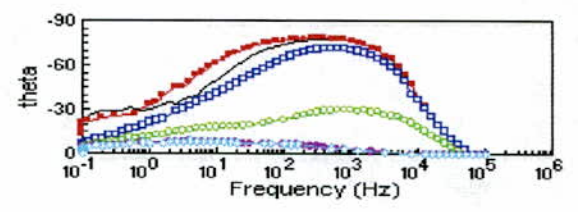
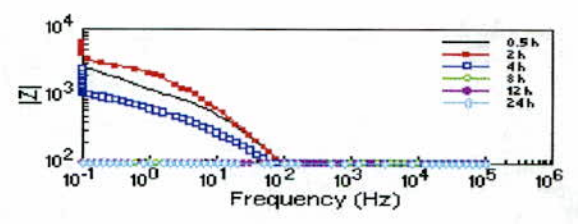
Tableau V-5 b3

Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu\text{F}.\text{cm}^{-2})$	$R_s(\Omega)$
0,5	922,66	8,54	0,78
2	1876,01	6,70	0,75
4	517,16	29	0,16
8	14,13	346	1,16
12	1,93	56000	1,02
24	1,42	28300	1,07

De la même façon que pour le zinc d'Algérie on peut constater par valeur de la résistance au transfert de charge à $t = 0,5 \text{ h}$ ($R_t = 922,6 \text{ ohm}$) que la couche protectrice est très probablement une couche d'oxyde formée à l'air libre. La résistance diminue à partir de 0,5 h d'immersion pour des raisons similaires à celles vu avec le zinc d'Algérie.



Diagrammes de Nyquist



Diagrammes de Bode

Figure V-5 b3 : Courbes des essais d'impédance sur le Zinc de Chine à potentiel imposé cathodique $E = - 1,1 V$

V-5-c) Magnésium :

a) A circuit ouvert(à potentiel de corrosion) :

La figure V-5-c1 représente les diagrammes d'impédance du magnésium à potentiel de corrosion à différents temps d'immersion :0,5h ;2h ;4h ;8h ;12h ;24h.

Sur les diagrammes de Nyquist on distingue trois boucles . Une boucle capacitive à haute fréquence , une boucle capacitive à basse fréquence et une boucle inductive à basse fréquence.

La boucle capacitive à haute fréquence définit le phénomène de transfert de charge suivant la réaction globale anodique [2] :



La boucle capacitive à basse fréquence décrit un phénomène de diffusion des espèces adsorbées[27].

La boucle inductive à basse fréquence découle directement de la boucle capacitive à basse fréquence c'est à dire de l'implantation d'espèces de solution (par adsorption).

La présence de la boucle inductive à basse fréquence est discutée en terme de morphologie de corrosion en général et plus précisément en termes de corrosion par piqûre (ouvertes ou fermées)[30].

Le tableau V-5-c1 nous donne l'évolution de la résistance au transfert de charge , de la capacité de la double couche et de la résistance de la solution en fonction du temps d'immersion .

Tableau V-5 c1

Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu\text{F}.\text{cm}^{-2})$	$R_s(\Omega)$
0,5	13,91	11,5	3,94
2	15,29	14,7	7,04
4	19,94	22,9	8,49
8	21,33	25,3	7,39
12	19,74	29,3	7,52
24	21,36	25,3	7,24

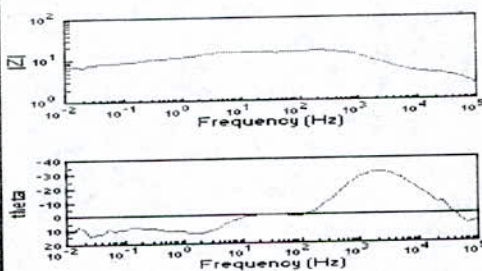
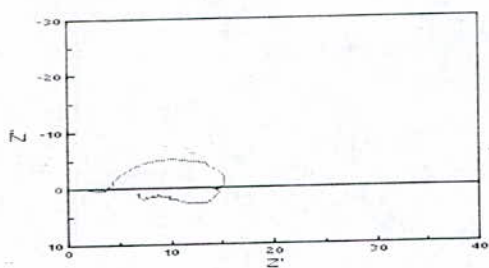
La première constatation faite est la confirmation de la bonne dissolution du magnésium dans le milieu considéré que l'on avait observé lors des expériences . En effet la valeur maximale de la résistance au transfert de charge ne dépasse pas 21,36 ohms. Elle reste très inférieure à celles trouvée pour le zinc d'Algérie et le zinc de Chine.

Magnesium essai d'impédance à circuit ouvert

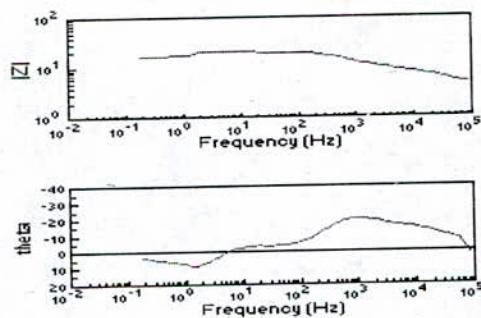
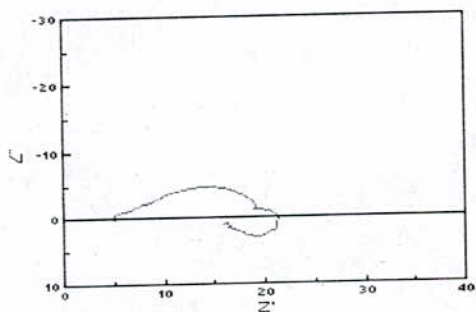
Diagrammes de Nyquist

Diagrammes de Bode

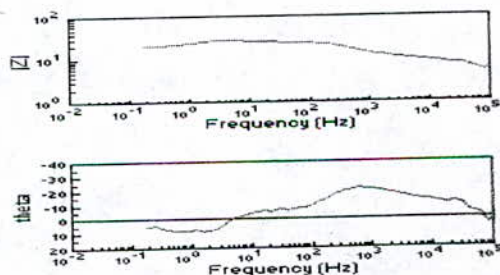
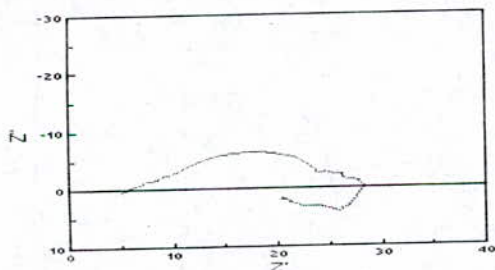
$t = 0,5 \text{ h}$



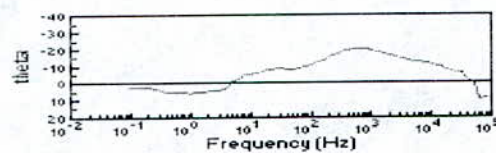
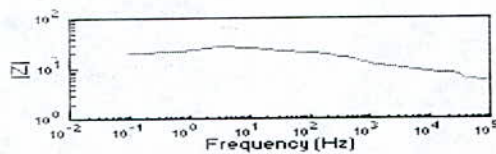
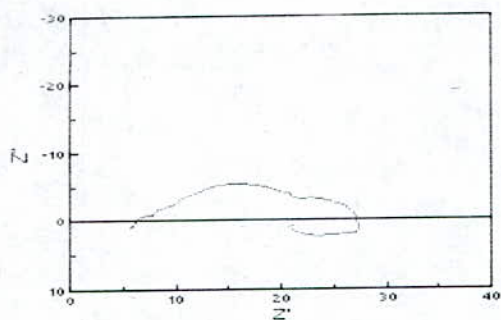
$t = 2 \text{ h}$



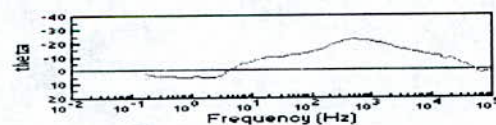
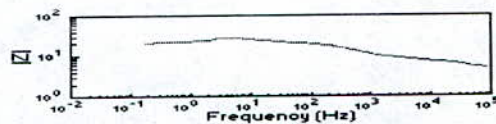
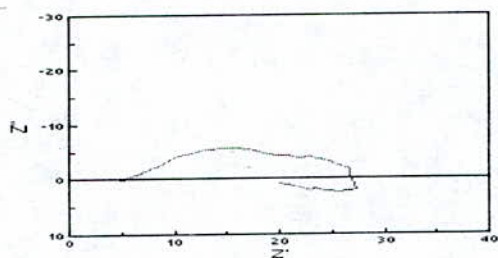
$t = 4 \text{ h}$



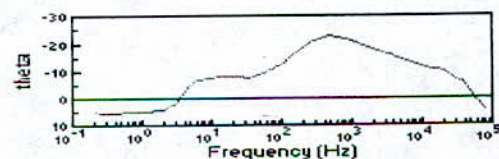
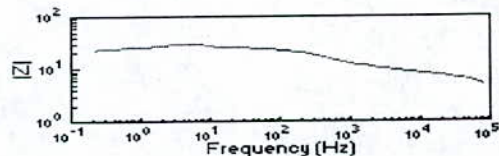
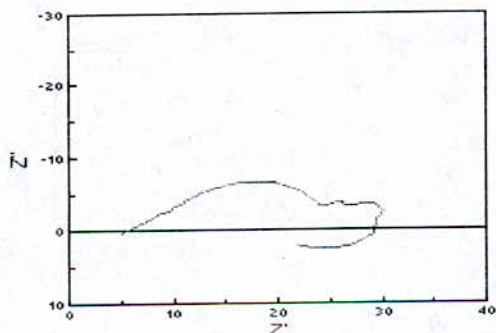
$t = 8 \text{ h}$

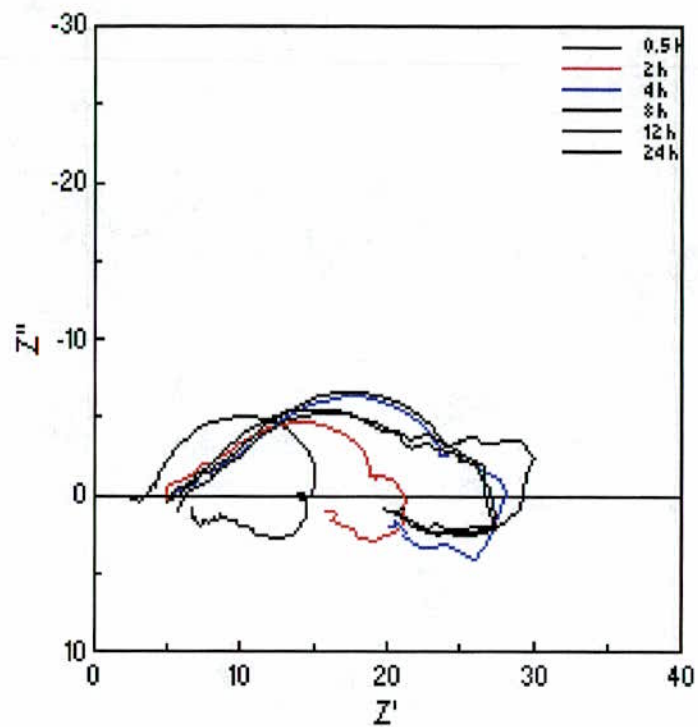


$t = 12 \text{ h}$

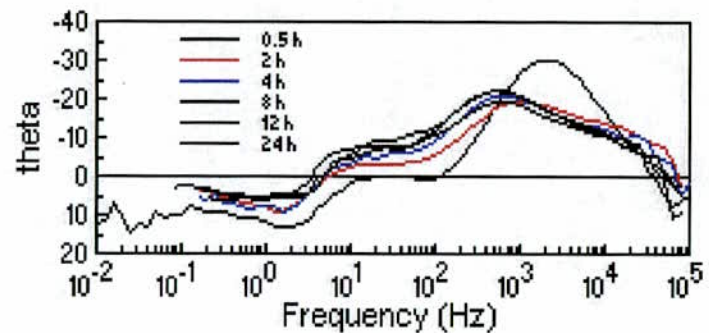
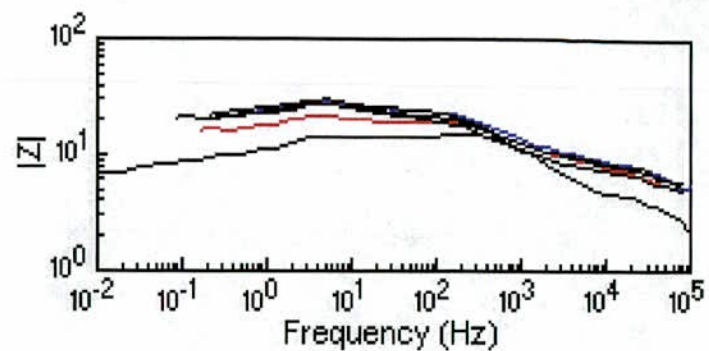


$t = 24 \text{ h}$





Diagrammes de Nyquist



Diagrammes de Bode

Figure V-5 c1 : Courbes d'impédance du magnésium à circuit ouvert (potentiel de corrosion)

On constate aussi que la résistance au transfert de charge n'évolue pas beaucoup avec le temps d'immersion. Elle augmente jusqu'à 19,94 ohms après 4 heures d'immersion pour ensuite relativement se stabiliser ..

b) A potentiel anodique $E = -1,5 \text{ V}$:

La figure V-5-c2 représente les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode à potentiel anodique imposé $E = -1,5 \text{ V}$ à différents temps d'immersion : 1h ; 2h ; 3h ; 4h ; 6h ; 10h ; 14h.

Le potentiel imposé implique le passage d'un courant favorisant la réaction anodique globale :



ce qui explique les valeurs de la résistance au transfert de charge qui ont considérablement diminué par rapport aux essais d'impédance à circuit ouvert (voir tableau V-5-c2).

Tableau V-5 c2

Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_s(\Omega)$
1	2,87	66,7	5,48
2	2,79	87,7	5,22
3	3,32	71,8	4,76
4	2,68	91,7	4,88
6	3,84	82,1	5,03
10	4,20	75,5	5,03
14	4,98	50,6	5,34

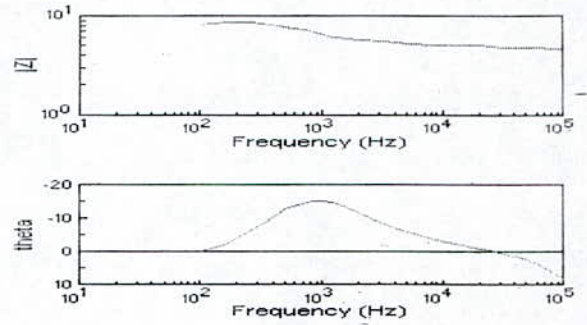
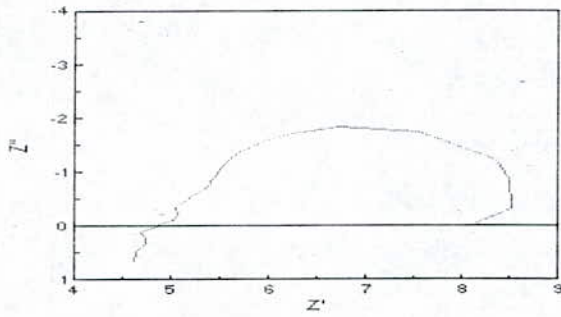
On remarque aussi l'augmentation des valeurs de la capacité en fonction du temps d'immersion. Cela s'explique aussi par l'accélération de la réaction d'oxydation qui fait qu'il y a un surplus d'ions métalliques qui passent en solution .

Courbes des essais d'impédances sur le magnésium , à Potentiel imposé anodique $E = -1,5 \text{ V}$

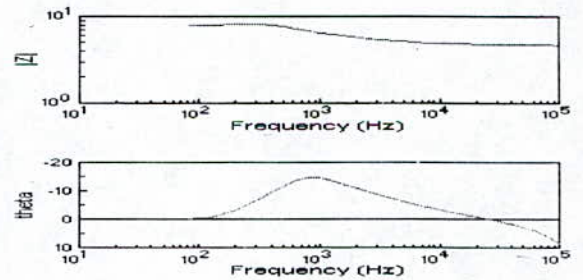
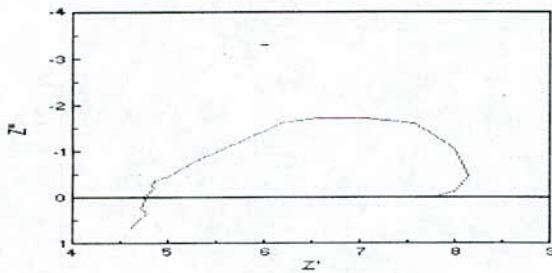
Diagrammes de Nyquist

Diagrammes de Bode

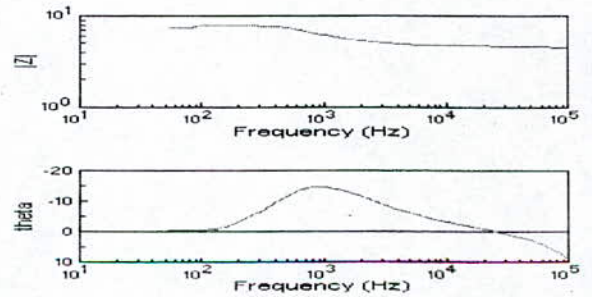
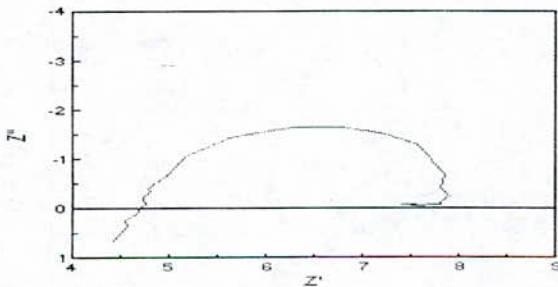
$t = 1 \text{ h}$



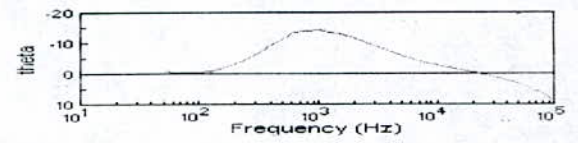
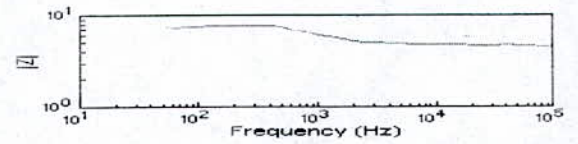
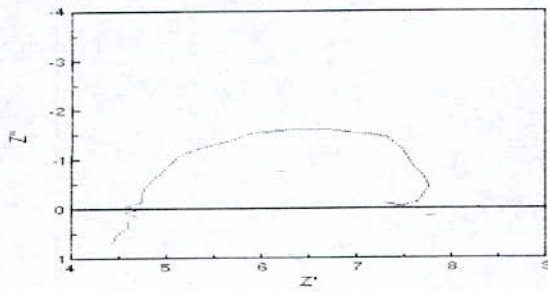
$t = 2 \text{ h}$



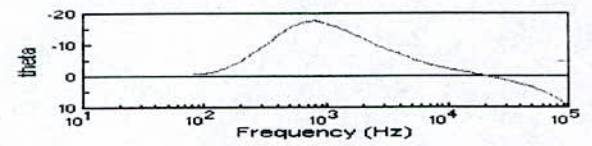
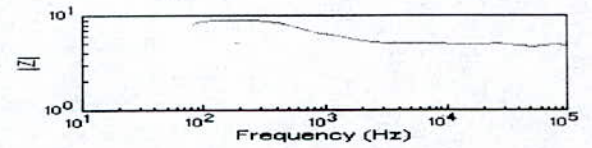
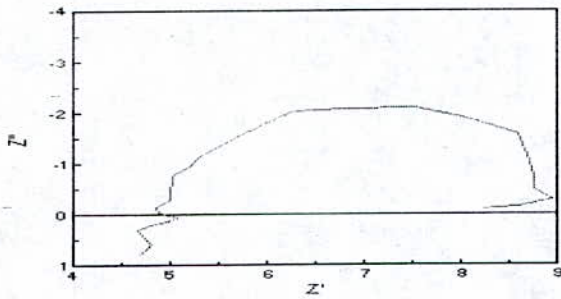
$t = 3 \text{ h}$



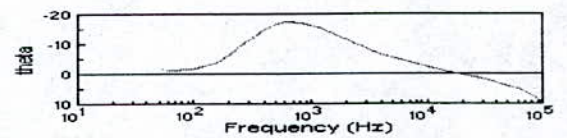
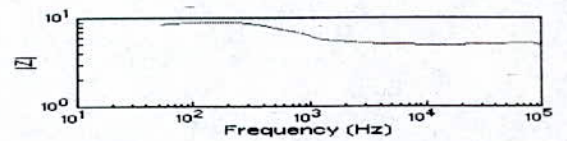
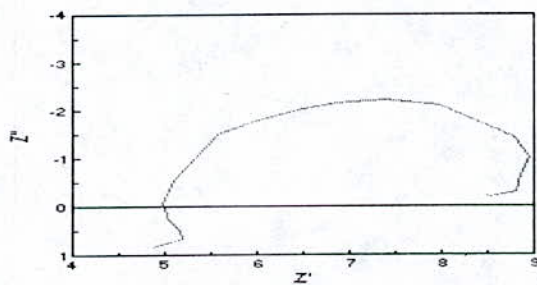
$t = 4 \text{ h}$



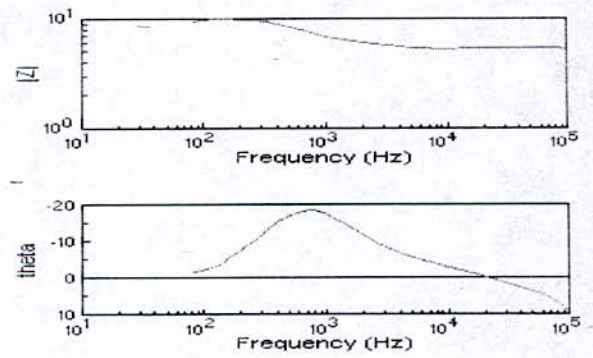
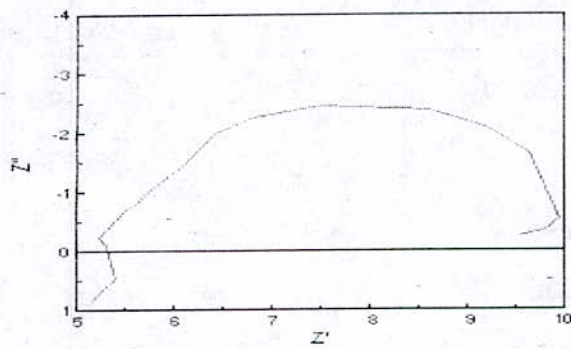
$t = 6 \text{ h}$

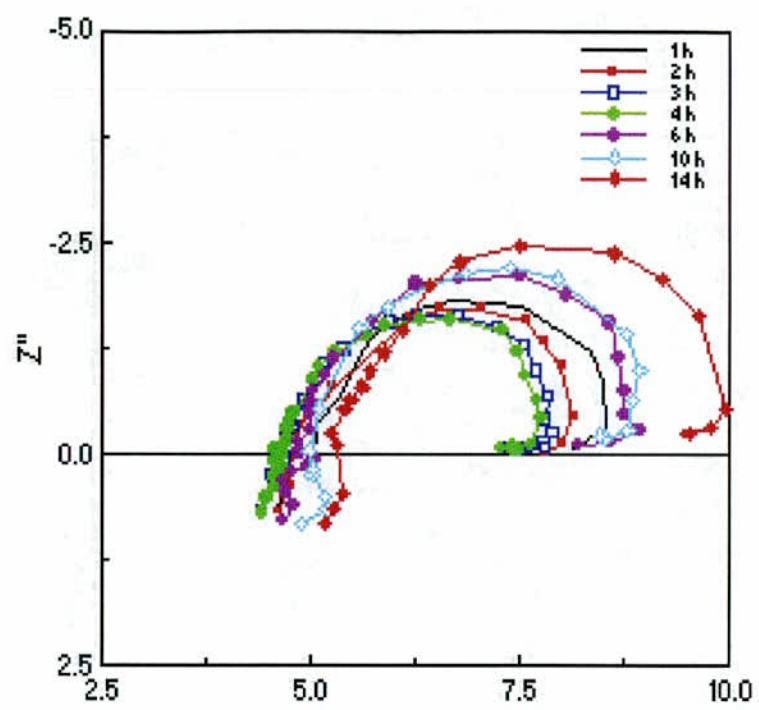


$t = 10 \text{ h}$

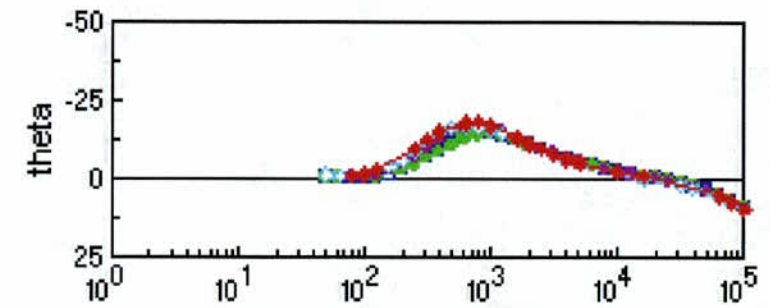
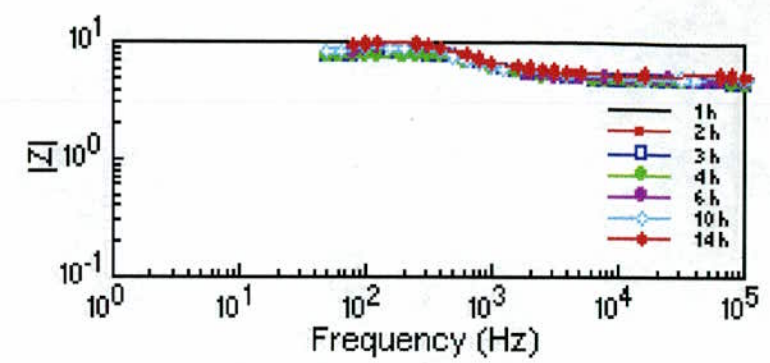


$t = 14 \text{ h}$





Diagrammes de Nyquist



Diagrammes de Bode

Figure V-5 c2 : Courbes d'impédance du magnésium à potentiel imposé anodique $E = -1,5$ V

- 105 -

C)A potentiel cathodique E=-1,7 V :

La figure V-5-c3 représente les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode à potentiel cathodique E=-1,7 V à différents temps d'immersion : 0h ; 1h ; 1,5h ; 2h. Le tableau V-5-c3 nous révèle la valeur de la résistance au transfert de charge juste à l'immersion de l'électrode .

Tableau V-5 c3

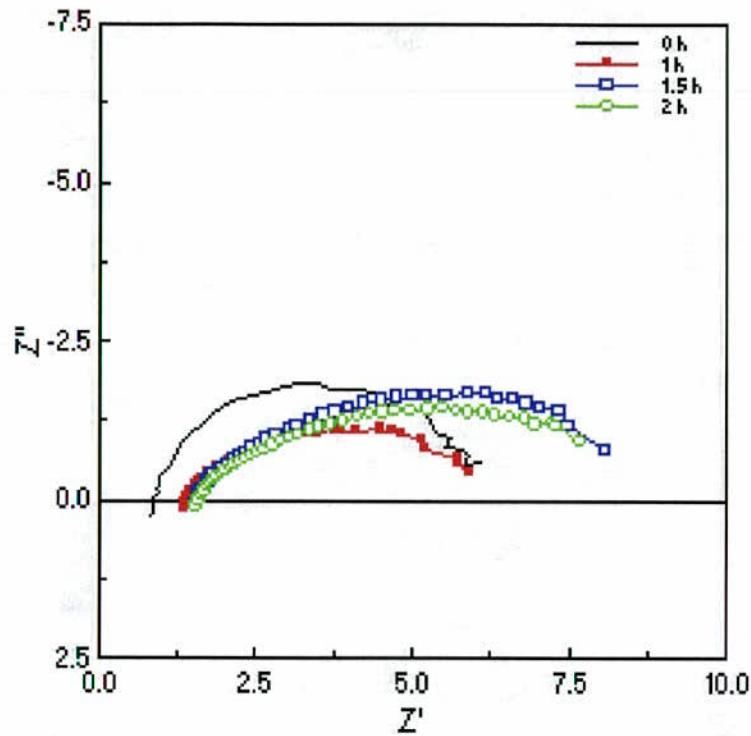
Temps(Heures)	$R_t(\Omega)$	$C(\mu F.cm^{-2})$	$R_s(\Omega)$
0	5,41	68,6	0,81
1	5,10	147	1,34
1,5	7,79	149	1,49
2	7,75	168	1,40

On remarque que sa valeur n'est pas très importante (5,41ohms).

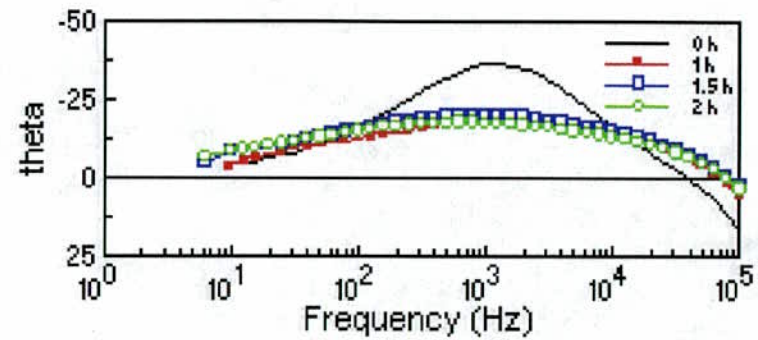
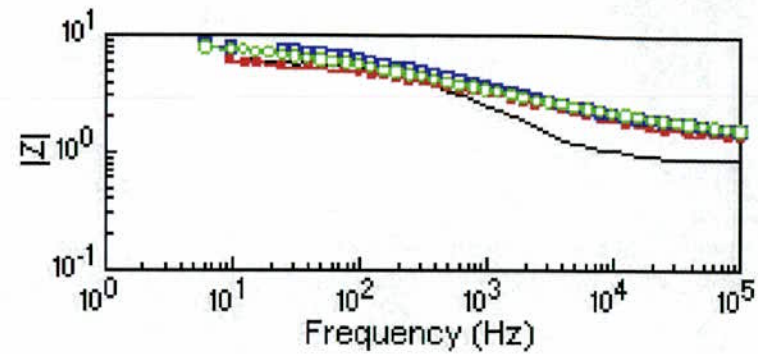
Cela peut signifier que la couche protectrice préalablement formée (probablement à l'air libre) est beaucoup plus conductrice ou qu'elle est moins importante que celles observées sur les zinc d'Algérie et de chine .

Remarque : Les résultats expérimentaux des essais d'impédance à circuit ouvert , à potentiel anodique et à potentiel cathodique (les valeurs de résistance au transfert de charge , de la capacité de la double couche et de la résistance de la solution) ont été vérifié en simulant des circuits électriques équivalents pour la comparaison des résultats . En ce qui nous concerne l'erreur trouvée entre les valeurs pratiques et théoriques (circuit équivalent) sont de l'ordre de 10% au maximum confirmant ainsi la reproductibilité des résultats des essais .

- 407 -



Diagrammes de Nyquist

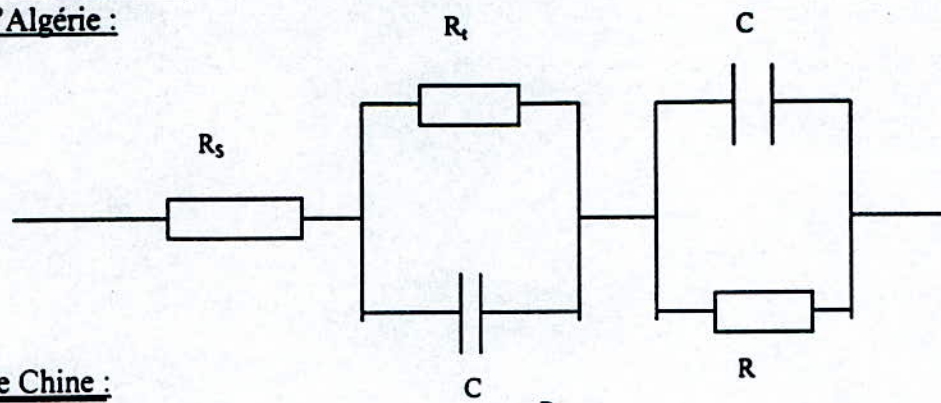


Diagrammes de Bode

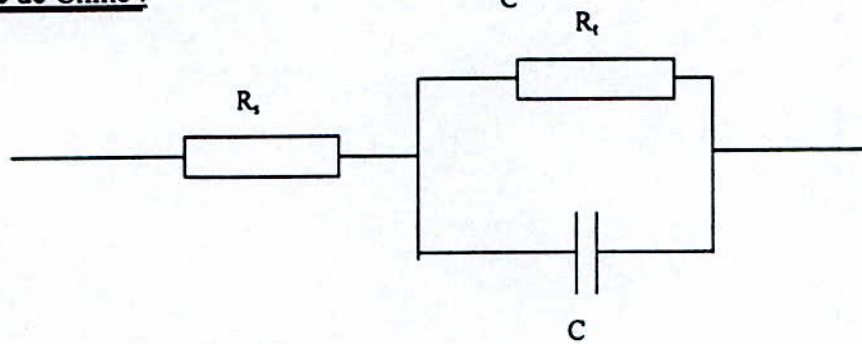
Figure V-5 c3 : Courbes d'impédance du magnésium à potentiel imposé cathodique $E = -1,7 \text{ V}$

Circuits equivalents :

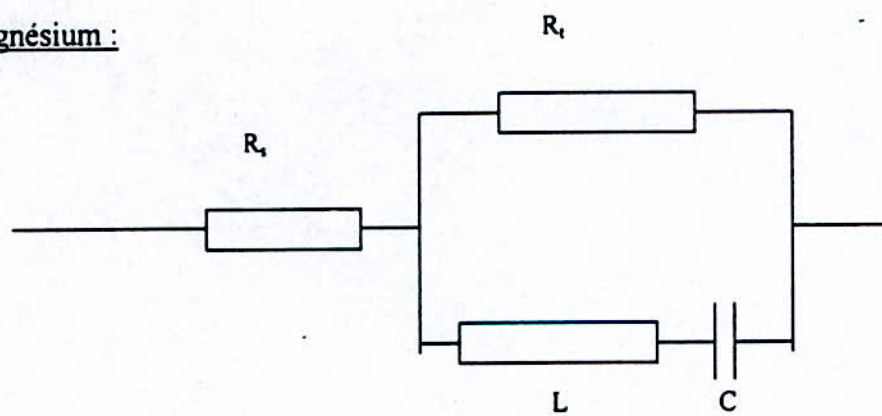
Zinc d'Algérie :



Zinc de Chine :



Magnésium :



CONVERSION

VI- CONCLUSION :

Nous ne pouvons à l'issue de cette étude porter un jugement final sur la possibilité d'utiliser les matériaux proposés comme anodes sacrificielles .

Mais nous pouvons dire qu'à ce stade de recherche le comportement électrochimique des échantillons utilisés ne montre aucun inconvénient .

En effet les essais de polarisation potentiodynamiques révèlent que le zinc d'Algérie, le zinc de Chine et le magnésium ne se passivaient pas et que dès qu'ils étaient portés à des potentiels supérieurs à leurs potentiels de corrosion (ce qui sera le cas dans une structure couplée anode - Acier à protéger), ils se dissolvaient activement.

Les essais d'impédance ont confirmé que les trois matériaux sont recevables pour être utilisés comme anodes en nous donnant des informations plus précises sur les comportements électrochimiques .

Au vu du travail effectué il nous est pas encore possible de faire un choix sur les matériaux étudiés . Pour cela il faudrait en plus de la caractérisation électrochimique de la structure couplée (acier à protéger - anode) faire sur chacun des matériaux des essais de voltampérométrie cyclique pour étudier la réactivité de chaque anode et obtenir des renseignements sur la cinétique de dissolution anodique .

Il serait bon aussi de caractériser les couches protectrices formées sur le zinc d'Algérie et de Chine à potentiel de corrosion . La connaissance de la nature et de la composition de ces couches protectrices nous permettrait de découvrir plus précisément de quelle manière elles se forment.

Nous espérons avoir été les plus informatifs possible pour rendre la tâche plus aisée à ceux qui seront appelé à approfondir les recherches afin d'aboutir à un choix technico-economique optimum.

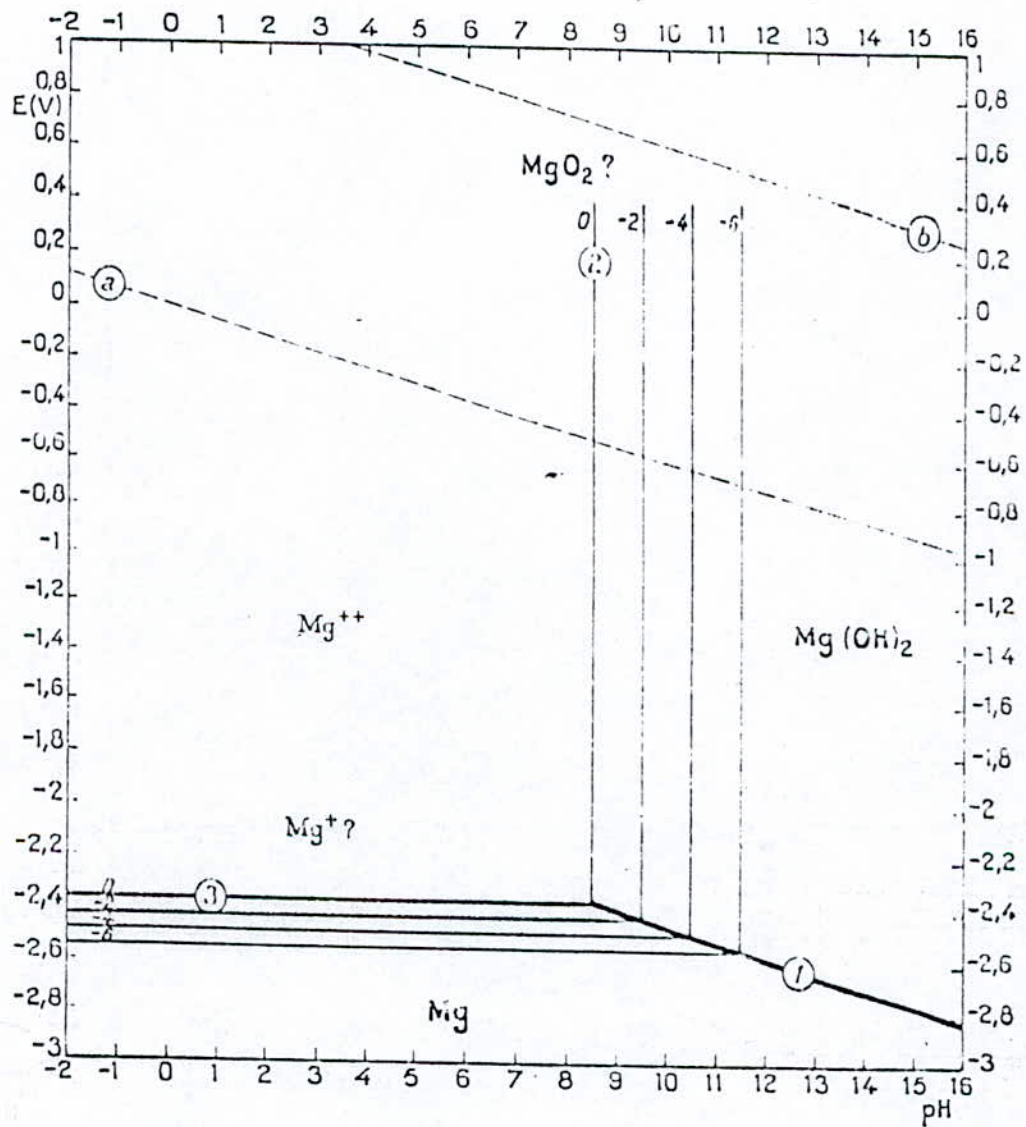
ANNEXES

Annexe 1 : Analyse de l'eau MRK du bac Q6

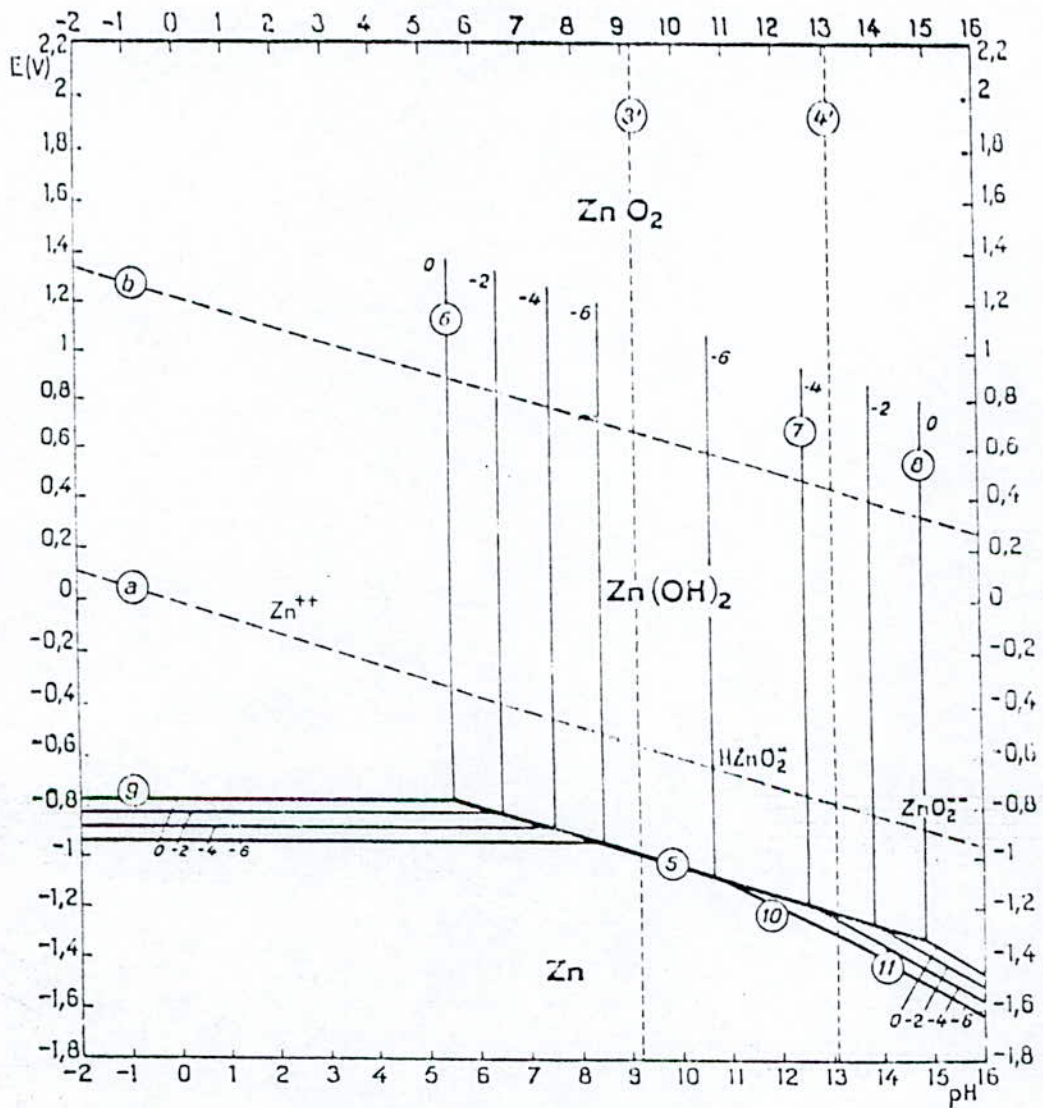
parametres	Echantillons	Solution
Ph		3,07
Ca ²⁺ (mg/l)		11540
Mg ²⁺ (mg/l)		3356
Fe ²⁺ (mg/l)		196
Na ⁺ (mg/l)		25760
K ⁺ (mg/l)		1050
Cl ⁻ (mg/l)		73481
HCO ₃ ⁻ (mg/l)		0
SO ₄ ²⁻ (mg/l)		2,5

EAU MRK : NO₃⁻ → 1,9 mg/l
 No₂⁻ → 165 mg/l

Annexe 2 : Diagramme d'équilibres tension - pH du système Magnésium-Eau, à 25°C (Figure établie en considérant l'hydroxyde $Mg(OH)_2$).



Annexe 3 : Diagramme d'équilibres tension - pH du système Zinc-Eau, à 25°C (Figure établie en considérant l'hydroxyde $Zn(OH)_2$).



McCLOSKEY PARTS

- 1 BENARD-J ; MICHEL-A ; PHILIBER-J ;TALBOT-J ;Métallurgie générale,ed.Masson et Cie ,PP 324-384 ,(1969)
- 2 LANDOLT-D ;Traité des matériaux,V12,1^{ère} édition, ed.Presses polytechniques et universitaires Romandes ,PP 13-176,(1993)
- 3 C.S.R.P.P.G.N,La protection cathodique,ed.Technip ,PP3-48,(1986)
- 4 POURBAIX-M ;Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C,ed.Gauthier-Villard et cie,PP29,132,406,(1963)
- 5 BARRALIS-J ;MAEDER-G ;Precis de métallurgie ,ed.NATHAN ,(1990)
- 6 KERMICHE-M ;Cinétique électrochimique,Ext,Deuxième école maghrébine,Tome 1,(1993)
- 7 UHLIG-H ;Corrosion et protection,ed.Dunod,PP 182-198,(1970)
- 8 LAMOUREUX-J.J ;Precis de corrosion,ed.Masson et Cie,(1994)
- 9 LAROUCELLE-L ;Protection contre la corrosion ,ed.Presse universitaires de France,(1976)
- 10 MAURIN-E ;Manuel d'anti-corrosion,Tome 1, 2^{ème} édition ,Eyrolles,(1964)
- 11 AKIMOV ;Théories et méthodes d'essai de la corrosion des métaux , ed.Dunod,(1957)
- 12 BARD-A ;FAULKNER ;Electrochemical methods-Fundamental and application,ed.Wiley,PP 249-253,(1980)
- 13 BESSON-J ;GUITTON-J ;Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique ,ed.Masson et cie
- 14 Maurin-E ;Manuel d'anti-corrosion ,tome 2,2^{ème} édition,Eyrolles ,(1964)
- 15 GABRIELLI-C ;Identification of electrochemical processes by frequency response analysis,Technical report,N.4,Chapter 2,(1983)

- 16 MacDONALD-D.D,transient techniques in electrochemistry , Plenum press,NewYork,PP 229-272, (1977)
- 17 BOUNOUGHAZ-M ;Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du selenium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'electroaffinage,Université de LAVAL,PP 20,21,22, (1993)
- 18 Seully-J.C ;The fundamentals of corrosion,3rd Edition ,PP 125-129 ,(1990)
- 19 WALTER-G.W ;A review of impedance plot methods used corrosion performance analysis of painted metals , Corrosion science ,V.26N.9, PP 681-703,(1986)
- 20 CHAUSSIN-C ;HILLY-G ;Métallurgie Tome1,ed.Dunod,(1976)
- 21 Metals Handbook ;Vol 2, Properties and selections non ferrous alloys and special materials , ed.A.S.M , PP 455-543
- 22 Metals Handbook ; Vol 9 ;Metallography and microstructures , ed.A.S.M , PP 425 -497
- 23 MASSALKI-T.B ;Binary alloy phase diagrammes , ed.A.S.M ,Tome 1,PP 184-188
- 24 PASCAL-P ; Nouveau traité de chimie minérale , ed.Masson and cie, Tome XX ,Fascicule 1^{er} , PP674
- 25 LAQUE ;COPSON ; Corrosion resistance of metals and alloys , Secon ed , REINHOL publishing corporation , (1962)
- 26
- 27 PAGETTI-J ; FAUCHEU-J ;TACHEZ-M ;WERY-M ; Rvêtement métallique en phase aqueuse ,ext Deuxième école maghrébine de corrosion , (1993)
- 28 CACHET-C ;SAIDANI-B ;WIART-R ; The Behavior of Zinc zinc

electrode in alkaline electrolytes , the electrochemical society , V139,
No.3,(1992)

- 29** Metals HandBook ;Vol 13, Corrosion , ed.A.S.M, PP 740-770 , (1987)
- 30** NAKATSUGAWA-I ;MARTIN-R ; KNYSTANTAS-E.J ; Imroving
corrosion resistance of AZ91D Magnesium Nace, V.52,No.12 , PP 921-
926 , (1996)