

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par :

M^{me} MOUSSAOUI Saïda épouse HAMOUM

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

Filière : Sciences et Génie des Matériaux.

Option : Physico-Chimie des Matériaux.

**Contrôle des paramètres cinétiques de la
corrosion d'anodes sacrificielles**

Devant le jury composé de :

BEZZAZI BOUDJEMA	Professeur,	UMBB	Président
BENCHETTARA ABDELKADER	Professeur,	USTHB	Directeur de thèse
LOUHAB KRIM	Professeur,	UMBB	Examineur
BOUNOUGHAZ MOUSSA	Maître de Conférences,	UMBB	Examineur
ADDI YACINE	Maître de Conférences,	USTHB	Examineur
TALEBAHMED MOURAD	Maître de Conférences,	USTHB	Examineur

Année Universitaire 2013/2014.

REMERCIEMENTS

Je remercie le bon Dieu de m'avoir guidée vers le chemin de la lumière et du savoir.

Ce travail à été effectué au laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie, de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, sous la direction de Monsieur le professeur Abdelkader Benchettara. Qu'il trouve ici, le témoignage de mes sentiments respectueux et ma profonde reconnaissance pour avoir dirigé et suivi ce travail avec patience, compétence et bienveillance.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Boudjema Bezzazi, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur (UMBB) pour avoir accepté de m'inscrire dans son Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (URMPE) et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury d'examen.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs Krim Louhab Professeur à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur (l'UMBB) et Moussa Bounoughaz Maître de Conférences à la Faculté des Sciences (l'UMBB) pour avoir bien voulu mobiliser leur temps et leur compétence pour juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Messieurs Yacine Addi et Mourad TalebAhmed, Maîtres de Conférences à l'USTHB pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de participer à ce jury.

Un grand merci à Monsieur F. Dalard, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG) Université Joseph Fourier (France) pour son accueil au sein du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) et sa disponibilité pendant mon séjour dans son équipe.

Je tiens aussi à remercier S. Coindeau et F. Charlot, responsables respectivement des services des rayons X et le MEB, à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG) Université Joseph Fourier (France) pour leur enthousiasme et leur aide précieuse.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Madame F. Kellou, Maître de Conférences à l'USTHB, pour les judicieuses remarques qu'elle m'a prodiguées ainsi que ses encouragements et son amabilité.

Je tiens aussi à remercier M^{me} D. Djadi ainsi que M^{me} A. Louafi, Enseignantes respectivement à l'USTHB et l'ENS-Kouba, pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres de l'équipe Electrochimie-Corrosion, qui m'ont toujours soutenue et encouragée; merci à : M^r M. Ferhat, M^{me} S. Belkaïd, M^{me} H. Bouchemel, M^{me} S. Lameche, M^{elle} F. Smaili, M^{me} D. Guerniche, M^{me} S. Chetouane, M^{me} S. Kaïzra, M^r M. Doulache, M^{elle} L. Sadioufella, M^{elle} L. Talbi, M^{me} S. Bouhara , M^{elle} N. Ramli, M^r A. Bestani, M^r S. Maamar, M^r B. Idir, M^r S. Sebian, M^{me} A. Aouiz, M^r A. Benchettara, puis mes amies Ferial, Mouna, Leila et Amel.

Je tiens à remercier profondément et tout particulièrement Samir de l'équipe Métallurgie, pour sa grande amabilité et son assistance pour la réalisation des micrographies optiques.

Je tiens à remercier du fond du cœur mes parents qui m'ont encouragée et aidée à aller au bout de mes rêves. À mon mari Rachid qui ne cesse de m'encourager dans ma vie. Je le remercie de son soutien précieux, ses encouragements et son dévouement.

Dédicaces

*A la mémoire de mon cher regretté père que j'ai tant
souhaité qu'il assiste à ce moment de soutenance*

A ma très chère maman

A mon très cher époux Rachid

A mes adorables petites filles Sabrina et Lina.

A tous mes frères et sœurs

A mes chers beaux parents

A ma belle sœur Lamia et mes beaux frères

A mes très chères amies.

Table des matières

Introduction générale.....1

Chapitre I : Aspect théorique

Partie I. A : Rappels bibliographiques et théoriques

I.A.1. Introduction.....4
I.A.2. Impact de la corrosion sur l'économie.....4
I.A.3. Aspects thermodynamiques de la réaction électrochimique.....5
 I.A. 3. 1. Processus faradique et non faradique.....5
 I.A.3.1.a. Processus non faradiques : modélisation de la double couche.....6
I.A. 4. Classification des phénomènes de polarisation.....9
 I.A. 4. 1. Polarisation de résistance.....9
 I.A. 4. 2. Polarisation de diffusion (concentration).....9
 I.A. 4. 3. Polarisation d'activation.....10
I.A. 5. Cinétique électrochimique de la corrosion (cas d'une électrode mixte).....10
I.A. 6. Couche de diffusion de Nernst (cas du régime stationnaire).....12
I.A. 7. Méthodes à convection forcée : Méthodes hydrodynamiques.....13
 I.A. 7. 1. Introduction.....13
 I.A. 7.2. Traitement théorique des systèmes convectifs.....13
 I.A. 7. 3. Electrode à disque tournant13

Partie I. B : Le zinc et la protection cathodique

I.B. 1. Méthodes de protection des métaux contre la corrosion.....15
I.B. 2. Protection cathodique (P.C).....15
 I.B. 2. 1. Introduction.....15
 I.B. 2. 2. Principe de la protection cathodique.....16
 I.B. 2. 3. Critères de la protection cathodique.....18
 I.B. 2. 4. Conditions préalables à l'application de la protection cathodique.....20
I.B. 3. Protection cathodique à courant imposé (méthode active).....21

Table des matières

I.B. 4. Protection par anodes sacrificielles.....	21
I.B. 4. 1. Choix des matériaux constituant les anodes.....	24
I.B. 4. 2. Caractéristiques des anodes à base de zinc.....	25
I.B.5. Domaines principaux d'utilisation du zinc et ses alliages et ses applications dans la protection cathodique.....	26
I.B. 6. Diagramme de Pourbaix du zinc (Résistance à la corrosion du zinc).....	33
Références bibliographiques.....	35

Chapitre II : Techniques d'étude et protocoles expérimentaux

II.1. Introduction.....	39
II.2. Méthodes électrochimiques.....	39
II.2. 1. Techniques stationnaires.....	39
II.2. 1. 1. Suivi du potentiel libre : $E = f(t)$	39
II.2. 1. 2. Méthode de polarisation potentiodynamique stationnaire.....	40
II.2. 1. 3. Résistance de polarisation linéaire.....	42
II.2. 2. Techniques transitoires : Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	43
II.2. 2. 1. Fonction de transfert.....	43
II.2. 2. 2. Représentation des résultats.....	45
II.2. 2. 3. Analyse théorique des spectres d'impédance des systèmes électrochimiques.....	46
II.2. 2. 3. a. Calcul de l'impédance faradique dans le cas d'un transfert de charges pur.....	47
II.2. 2. 3. b. Calcul de l'impédance faradique dans le cas d'un transfert de charge associé à la diffusion.....	49
II.2. 2. 3. c. Présence de l'adsorption.....	52
II.2. 2. 4. Le circuit équivalent des systèmes électrochimiques (cas réel).....	52
II.3. Méthodes physiques d'analyse.....	53
II.3. 1. La microscopie électronique à balayage MEB.....	53
II.3. 2. Diffraction des rayons X.....	54
II.3. 3. Examen visuel de la micrographie (Microscopie optique).....	55
II.4. Equipements électrochimiques.....	55
II.4. 1. Conditions d'élaboration et caractérisation de la surface des matériaux	

Table des matières

étudiés.....	55
II.4. 2. Cellule électrochimique.....	57
II.4. 3. Électrodes de travail et électrolyte.....	58
II.4. 4. La chaîne électrochimique.....	59
II. 5. Modes opératoires des techniques d'étude.....	60
II. 5. 1. Mesure du potentiel libre.....	60
II. 5. 2. Conditions de la polarisation.....	60
II. 5. 3. Résistance de polarisation linéaire.....	60
II. 5. 4. Couplage galvanique.....	61
II. 5. 5. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	61
Références bibliographiques.....	62

Chapitre III : résultats et discussions

Partie III. A : Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

III. A. 1. Introduction.....	63
III. A. 2. Caractérisation de l'état de surface des alliages.....	64
III. A. 3. Mesures électrochimiques.....	69
III. A. 3. 1. potentiel à circuit ouvert (OCP)	69
III. A. 3. 2. Les courbes de polarisation globale potentiodynamique.....	69
III. A. 3. 3. Résistance de polarisation linéaire.....	72
III. A. 3. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	74
III. A. 3. 5. Digrammes d'Evans.....	82
III. A. 3. 6. Observation microscopique de l'état de surface après polarisation.....	83
III. A. 3. 7. Conclusion.....	85

Partie III. B : Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

III. B. 1. Introduction.....	87
III. B. 2. Courbes globales de polarisation potentiodynamique.....	87

Table des matières

III. B. 3. Courbes de résistance de polarisation linéaire.....	94
III. B. 4. Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	97
III. B. 5. Conclusion.....	103

Partie III. C : Effet d'immersion (3 h, 6 h et 24 h) sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

III. C. 1. Introduction.....	104
III. C. 2. Résistance de polarisation linéaire.....	104
III.C. 2. 1. Electrode fixe avec agitation de la solution.....	105
III.C. 2. 2. Electrode tournante à $\Omega = 500$ tr/min.....	106
III. C. 3. Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	108
III. C. 3. 1. Electrode fixe avec agitation de la solution.....	108
III. C. 3. 2. Electrode tournante à $\Omega = 500$ tr/min.....	112
III. C. 3. 3. Electrode fixe sans agitation de la solution.....	116
III.C.4. Observation microscopique de l'évolution de l'état de surface après immersion.....	120
III.C.5. Conclusion.....	125
Références bibliographiques.....	126
Conclusion générale.....	129
Annexe.....	133

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion des métaux en milieu aqueux est un phénomène électrochimique et toute approche en matière de corrosion ne peut être conduite que dans le cadre d'une représentation électrochimique des phénomènes. Si les lois de l'électrochimie sont les mêmes pour tous les métaux, leurs comportements pratiques sont néanmoins différents.

Aujourd'hui l'acier au carbone faiblement allié a pris une place prépondérante dans notre vie. En effet, grâce à son coût bas de fabrication, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ce matériau se trouve sous différentes formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : bâtiments, industrie automobile, appareils électriques, mobiliers urbains.

Cependant, l'acier est sujet aux problèmes de corrosion. Pour cette raison, l'acier est généralement protégé contre la corrosion par différents procédés, soit en modifiant sa composition (aciers inoxydables), soit en le protégeant cathodiquement par un courant imposé ou une anode sacrificielle. De nos jours, la protection cathodique couplée à des revêtements est une technique plus fréquemment utilisée pour minimiser les dégâts de la corrosion en milieu marin.

La protection cathodique des matériaux métalliques consiste à éviter ou réduire leur corrosion en milieux électrolytiques en provoquant l'abaissement de leur potentiel électrochimique jusqu'à un niveau suffisant, correspondant à leur domaine d'immunité [Abootalebi, 2010]. Cet abaissement du potentiel est assuré par le couplage de l'ouvrage à protéger avec des anodes sacrificielles à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium (protection cathodique par anode sacrificielle) ou par soutirage d'un courant électrique continu, de densité de l'ordre de 1 à 20 mA/m² [Gurrappa, 2005].

La possibilité de protéger des barres d'acier dans la partie immergée des structures par l'utilisation d'anodes sacrificielles a été étudiée par plusieurs auteurs [Bertolini, 2002 et Moreno, 2005].

Le magnésium et le zinc ainsi que l'aluminium sont habituellement utilisés dans la protection cathodique par anodes sacrificielles. Les anodes de zinc sont fréquemment utilisées pour la protection des structures sous-marines. Par conséquent,

de nombreuses études ont été faites sur l'utilisation du zinc dans les applications des systèmes d'anodes sacrificielles [Androsch, 2001 et Bounoughaz, 2003].

Le zinc et ses alliages représentent une importante catégorie de matériaux grâce à leur haute valeur technologique et leur large application spécialement dans le domaine marin, automobile et l'industrie ménagère. Pour cela, plusieurs alliages de zinc et les types de revêtements de zinc (Zn-Al, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Mg) sont employés dans l'industrie [Barranco, 2004 ; Rahsepar, 2009 et Lowe, 2012].

La recherche relative à l'élaboration d'alliages pour réduire le taux de corrosion est une étape très importante. Notre approche du problème est de rechercher et de développer des alliages zinc-aluminium qui pourraient être un choix intéressant pour remplacer les alliages Zn-Cr, Zn-Ni et Zn-Co, dont l'utilisation est soumise à des contraintes de plus en plus grandes en raison de nouvelles normes environnementales sur les métaux dits lourds (chrome, nickel). Des alliages Zn-Al x% en masse ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1) ont été élaborés, caractérisés et destinés à la protection cathodique.

Afin de comprendre le rôle joué par l'aluminium sur le comportement à la corrosion du zinc pur, une étude comparative de la résistance à la corrosion électrochimique du zinc et ses alliages avec l'aluminium en milieu neutre NaCl 3% a été réalisée.

Une solution de NaCl 3% a été choisie comme milieu corrosif, en gardant à l'esprit que l'ion chlorure est présent dans de nombreuses situations de corrosion. Cette dernière, induite par les ions chlorures, est l'un des principaux phénomènes de détérioration affectant la durabilité des ouvrages en béton armé ainsi que les structures qui sont partiellement exposées à l'eau de mer [Bertolini, 2009].

Pour prévenir l'évolution du processus de corrosion dès la conception, des techniques de détection de la vitesse de corrosion ont été mises au point pour évaluer le niveau de corrosion de ces métaux. On peut citer les techniques électrochimiques comme la résistance de polarisation linéaire, la polarisation potentiodynamique, la méthode d'Evans et les impédances électrochimiques.

Ce manuscrit de thèse s'articule sur trois chapitres décrivant les bases théoriques et expérimentales de notre étude.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique relative au phénomène de corrosion électrochimique et son impact sur l'industrie puis passe en revue la protection cathodique et les propriétés physico-chimiques du zinc et son domaine d'application, ainsi que ses alliages, dans la protection cathodique.

La méthodologie et protocole expérimental mis en place pour atteindre nos objectifs et les techniques de caractérisation sont présentés au chapitre II.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus accompagnés de leur interprétation. Il est subdivisé en trois parties dont la première porte sur l'étude de l'effet de la composition chimique des alliages $Zn-xAl$ sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu $NaCl$ 0.5 M; la deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion. Dans la dernière partie, l'influence du temps d'immersion (3 h, 6 h et 24 h) sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage ($Zn-Al$ 0.8% mass.) vis-à-vis de la corrosion a été étudiée.

Enfin, à la lumière des résultats obtenus, une conclusion générale clôt ce travail.

Chapitre I
Aspect théorique

Partie I. A : Rappels bibliographiques et théoriques

Le chapitre I comporte deux parties A et B; la première décrit le phénomène de corrosion électrochimique et son impact sur l'industrie alors que la deuxième traite de la protection cathodique et des propriétés physico-chimiques du zinc et son domaine d'application, ainsi que ses alliages, dans la protection cathodique.

I. A.1. Introduction

La plupart des métaux s'oxydent en présence de l'oxygène de l'air avec des cinétiques relativement lentes en présence d'air sec. La corrosion électrochimique est accélérée en présence d'humidité, en particulier dans les zones d'hétérogénéités des grands ouvrages tels que les navires, ponts, les avions [Miomandre, 2005].

La réaction de corrosion est une réaction d'oxydoréduction spontanée qui se produit entre le métal et son environnement, lorsque ce dernier contient un oxydant dont le potentiel libre dans la série galvanique considérée est supérieur à celui du métal. Au cours de cette réaction le métal M peut s'oxyder en espèce dissoute. La corrosion humide d'un métal a lieu essentiellement en présence simultanée de dioxygène (ou tout autre oxydant) et d'eau. De plus, l'intensité de la corrosion augmente si le milieu contient une grande quantité d'ions (Chlorure, sulfure..), car ces derniers jouent un rôle très important dans l'initiation et la formation des piqures sur la surface du matériau.

La vitesse de corrosion peut être exprimée par le nombre de moles de métal oxydé par unité de surface de métal et de temps ou en masse perdue par unité de surface et de temps (ex. : en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ou encore en épaisseur corrodée par unité de temps (ex. : mm.an^{-1}).

I.A.2. Impact de la corrosion sur l'économie

La corrosion exerce une action destructrice sur les infrastructures souterraines. Elle se présente sous différentes formes et cause de nombreux

problèmes techniques à l'échelle économique et environnementale. En effet, 20 % de la production mondiale d'acier est estimée perdue sous forme de rouille chaque année [Gurrappa, 2005].

Le cout des dégradations provoquées par la corrosion électrochimique s'élève à des dizaines de milliards dinars par an. Un des défis pour l'électrochimie est donc de ralentir le plus judicieusement possible ce processus naturel d'usure métallique.

Plusieurs études ont été effectuées sur le phénomène de corrosion des aciers dans les armatures en béton [Al hajjar, 2008] et dans les milieux marins [Page, 1991] etc.

I.A. 3. Aspects thermodynamiques de la réaction électrochimique

I.A. 3. 1. Processus faradique et non faradique

La réaction électrochimique est un transfert d'électron(s) à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, entraînant une modification de la composition chimique de ce dernier. On parle, alors de processus faradiques, lorsque la polarisation de l'interface M/S (métal-solution) conduit à un transfert d'électron, lequel provoque une oxydation ou une réduction.

Cependant, le passage d'une certaine quantité d'électricité à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas nécessairement une transformation chimique de l'oxydant (O) en réducteur (R) ou inversement. En effet, l'existence d'une différence de potentiel à l'interface ($\Phi_M - \Phi_S$) entraîne une certaine séparation des charges de part et d'autre de l'interface, de manière similaire à ce que l'on observe dans un condensateur. Dans ce cas, il se peut que la modification de la différence ($\Phi_M - \Phi_S$) n'entraîne pas de transfert d'électron au travers de l'interface M/S, mais simplement une réorganisation de la répartition des charges au voisinage de cette interface : on parle alors de processus non faradique.

L'étude des processus non faradiques peut être réalisée lorsque l'électrode se comporte comme une électrode idéalement polarisable (EIP), lorsqu'il existe une plage de potentiel où aucun transfert d'électron n'a lieu au travers de l'interface.

I.A. 3. 1. a. Processus non faradiques : modélisation de la double couche

L'interface M/S est généralement polarisée, c'est-à-dire qu'il existe un excès de charge positive d'un côté de l'interface et négative de l'autre côté : on parle alors de double couche électrochimique.

Différents modèles ont été proposés afin de connaître la structure de cette double couche à savoir la répartition des charges de part et d'autre de l'interface M/S, en fonction de la différence de potentiel interfaciale ($\Phi_M - \Phi_S$).

-Le 1^{er} modèle de Helmholtz fut proposé en 1879. Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charge du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal, à une distance x_H de l'interface (figure I.1).

L'interface se comporte alors comme un condensateur plan, de capacité surfacique $C_{dl} = \epsilon/x_H$, où ϵ désigne la constante diélectrique de la solution. La variation du potentiel en fonction de x au voisinage de l'interface est donc linéaire entre les valeurs Φ_M en $x = 0$ et Φ_S en $x = x_H$.

La principale limitation de ce modèle est de ne faire intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension interfaciale dans l'expression de la capacité de double couche, ce qu'infirment les résultats expérimentaux.

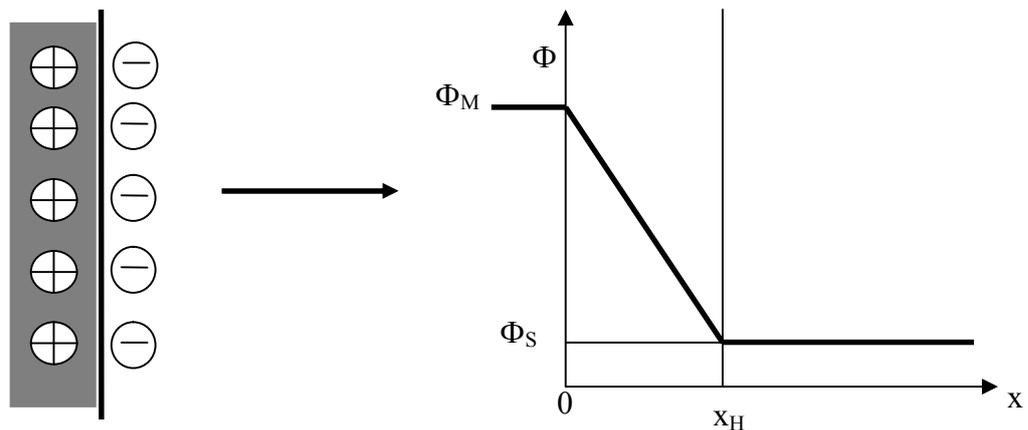


Figure I.1 Représentation de la répartition des charges et du profil de potentiel à l'interface dans le modèle de Helmholtz.

-Le 2^{ème} modèle, proposé par Gouy et Chapman, date de 1913. Ces deux chercheurs prévoient une double couche diffuse, où la chute de potentiel interfaciale

s'atténue progressivement en fonction de la distance de l'électrode. En effet, le modèle de Gouy-Chapman considère que l'excès de charge du côté de l'électrolyte se répartit dans une certaine zone de l'espace.

La répartition des charges dans la double couche simulée à un condensateur plan, supposé dans le premier modèle, n'est plus possible. En effet, la capacité équivalente de la double couche n'est plus une constante, mais dépend notamment de la différence de potentiel interfaciale (figure I.2). On définit alors la capacité différentielle de double couche C_{dl} :

$$C_{dl} = \partial \sigma_M / \partial (\Phi_M - \Phi_S) \quad (\text{éq.I.1})$$

où

σ_M : excès de charge surfacique du métal M (C/cm^2).

Φ_M, Φ_S : potentiel électrostatique de Galvani (potentiel interne) du métal et de la solution, respectivement (V).

Lorsqu'on compare les prévisions du modèle de Gouy-Chapman aux résultats expérimentaux, on constate un bon accord au voisinage du PCN (potentiel de charge nulle), mais des différences importantes au-delà, d'où la nécessité d'affiner encore ce modèle [Miomandre, 2005].

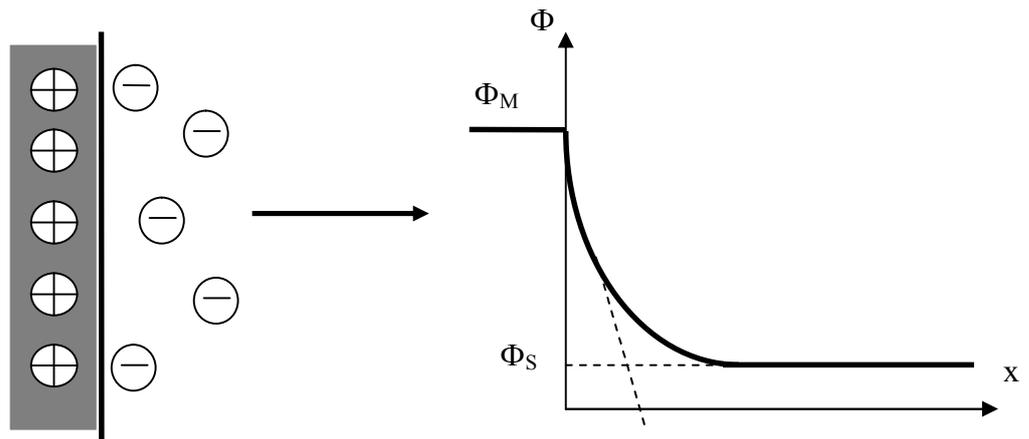


Figure I.2 Représentation de la répartition des charges et du profil de potentiel à l'interface dans le modèle de Gouy-Chapman.

- La combinaison ou la juxtaposition des deux modèles précédents nous donne le 3^{ème} modèle, proposé en 1924 par Stern. Ce dernier postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi que d'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte, jusqu'à la zone de potentiel uniforme.

La différence de potentiel entre le métal et la solution est alors la somme de trois termes :

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_S + \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_G \quad (\text{éq.I.2})$$

Correspondant respectivement à la zone de contact (potentiel de surface), à celle de Helmholtz et à celle de Gouy-Chapman.

La capacité de la double couche est analogue à un circuit électrique contenant deux condensateurs en série : l'un correspondant à la couche compacte (C_H), l'autre à la couche de Gouy-Chapman (C_{GC}). On a donc :

$$1/C_{dc} = 1/C_H + 1/C_{GC} \quad (\text{éq.I.3})$$

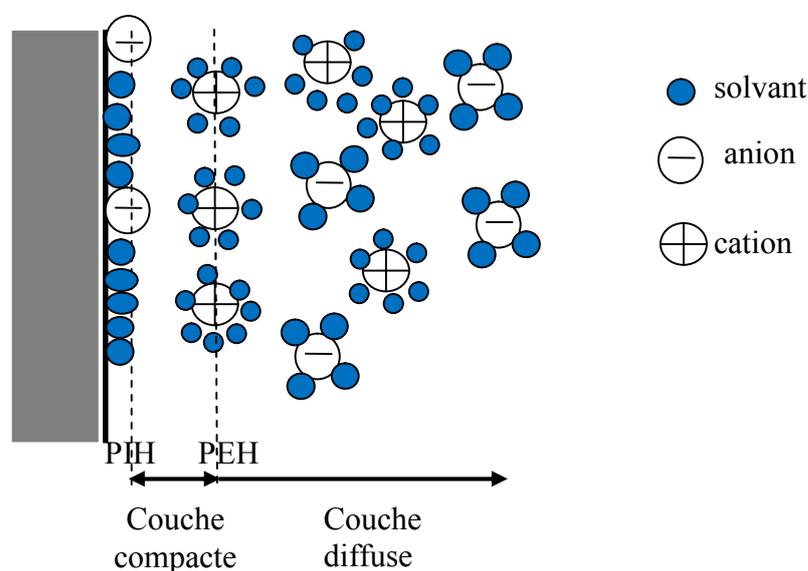


Figure I.3 Représentation de la double couche électrochimique dans le modèle de Stern.

La capacité de Gouy-Chapman ne joue un rôle qu'au voisinage du PCN, tandis que la capacité de Helmholtz est prédominante aux concentrations d'électrolyte élevées. Dans ces conditions, il est important de mentionner que la chute de potentiel est localisée principalement dans la couche compacte, zone d'épaisseur inférieure à l'angström.

I.A. 4. Classification des phénomènes de polarisation

La différence entre le potentiel d'une électrode traversée par un courant et le potentiel d'équilibre de celle-ci est dite polarisation d'électrode. L'étape déterminant la vitesse du processus à l'électrode dans son ensemble est appelé étape cinétiquement déterminante. Le caractère lent de telle ou telle étape est la cause directe de la polarisation d'électrode. Si l'on connaît la nature de l'étape lente, il sera préférable d'employer le terme de surtension d'électrode au lieu du terme de polarisation [Antropov, 1979]. La surtension c'est donc une polarisation d'électrode due au déroulement lent d'une étape bien déterminée du phénomène d'électrode global. Suivant la nature de l'étape lente, on peut distinguer plusieurs sortes de surtensions :

I.A. 4. 1. Polarisation de résistance

Elle est due à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Ce film peut être solide (oxyde) ou gazeux (hydrogène ou oxygène adsorbé, par exemple). L'intensité du courant de corrosion est plus faible puisque le film formé sur l'électrode introduit une résistance supplémentaire au passage du courant.

I.A. 4. 2. Polarisation de diffusion (concentration)

Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. L'intensité du courant tend vers une valeur limite, très sensible à l'agitation [Benard, 1969].

I.A. 4. 3. Polarisation d'activation

Elle correspond au franchissement par des ions au niveau de l'interface métal-solution, autrement dit cette surtension a lieu quand il s'agit d'un processus de transfert de charge retardé au niveau de la double couche d'électrons, de l'électrode vers la solution ou vice versa.

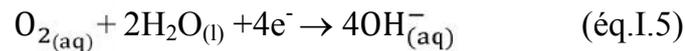
I.A. 5. Cinétique électrochimique de la corrosion (cas d'une électrode mixte)

C'est par exemple le cas de la corrosion du zinc dans une solution aqueuse de NaCl aérée. Dans ce cas, deux demi-réactions électrochimiques différentes se déroulent simultanément sur l'électrode :

- une demi-réaction anodique ($i_{a,Zn}$) qui correspond à l'oxydation du zinc :



- une demi-réaction cathodique (i_{c,O_2}) correspondant à la réduction de dioxygène dissous :



Au potentiel de corrosion (ou potentiel d'abandon), $E = E_{corr}$ et $i = 0$.

On a donc:

$$i = i_{a,Zn} + i_{c,O_2} = 0 \quad (\text{éq.I.6})$$

Il se dissout autant de moles de zinc qu'il se réduit de moles de dioxygène dissous. Si on applique une polarisation $\pi = (E - E_{corr})$ à l'électrode, un courant anodique (si $\pi > 0$) traversera l'électrode. En utilisant la loi de Bütler- Völmer qui permet de décrire le comportement de l'électrode mixte, on aura alors :

$$i = i_{a,Zn} + i_{c,O_2} = i_{corr} [\exp(\pi/\beta_{a,Zn}) - \exp(-\pi/\beta_{c,O_2})] \quad (\text{éq.I.7})$$

où :

i : densité de courant.

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

$i_{a,Zn}$: densité de courant pour la demi réaction anodique.

i_{c,O_2} : densité de courant pour la demi réaction cathodique.

π : polarisation d'électrode.

$\beta_{a,Zn}$: coefficient anodique de Tafel.

β_{c,O_2} : coefficient cathodique de Tafel.

Suffisamment loin de l'équilibre, l'un des deux termes de l'équation devient négligeable devant l'autre. La représentation de $\text{Log } i$ en fonction du potentiel, appelée diagramme d'Evans, fait alors apparaître deux droites (figure I.4). L'intersection de ces deux droites permet la détermination de i_{corr} .

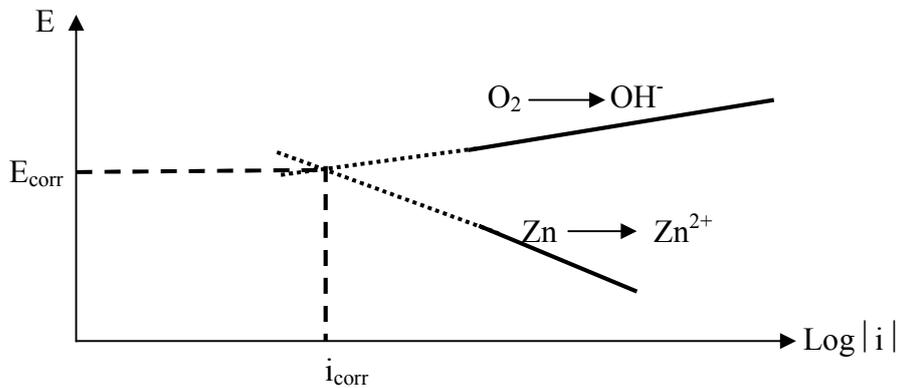


Figure I.4 Diagramme d'Evans permettant la détermination du courant et du potentiel de corrosion pour une électrode mixte (zinc plongeant dans une solution aqueuse de NaCl aérée). Les droites sont obtenues dans l'approximation de Tafel (fortes surtensions).

Pour mieux comprendre les méthodes électrochimiques, qui seront décrites ultérieurement dans le chapitre II, on a jugé nécessaire de parler des différents phénomènes de transport qui régissent les lois de l'électrochimie.

I. A. 6. Couche de diffusion de Nernst (cas du régime stationnaire)

Lorsque la convection est suffisante pour assurer un renouvellement continu du réactif au voisinage de l'électrode, au-delà de la distance δ (δ est une longueur caractéristique, appelée épaisseur de la couche de diffusion de Nernst), un régime stationnaire est susceptible de s'établir entre la consommation du réactif à l'électrode du fait de la réaction électrochimique ($O + ne^- \rightarrow R$) et son renouvellement par convection. Dans ces conditions :

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = 0 \quad (\text{éq.I.8}) \quad (0 \leq x \leq \delta)$$

La figure I.5 représente le profil de concentration caractéristique de la diffusion en régime stationnaire.

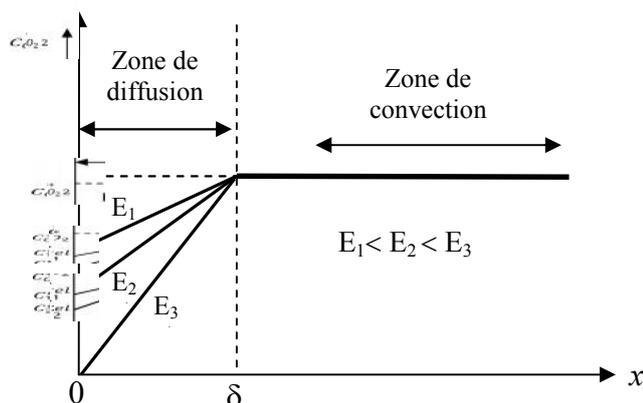


Figure I.5 Profil de concentration de l'espèce électroactive consommée à l'électrode en fonction du potentiel d'électrode en régime de diffusion stationnaire (diffusion + convection).

I.A. 7. Méthode à convection forcée : Méthode hydrodynamique

I.A. 7. 1. Introduction

L'intérêt des méthodes hydrodynamiques provient du fait que l'état stationnaire est atteint rapidement et que les mesures peuvent être effectuées avec une bonne précision [Bard, 1983]. De plus, en régime stationnaire, les effets liés à la charge de la double couche ne perturbent pas les mesures.

Le dispositif le plus couramment utilisé, en pratique, est l'électrode à disque tournant.

I.A. 7. 2. Traitement théorique des systèmes convectifs

La façon la plus simple de décrire les systèmes convectifs repose sur la notion de la couche de diffusion. Cette notion suppose que la convection maintient la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle que l'on a au sein de la solution, jusqu'à une distance δ de l'électrode. Par contre, à l'intérieur de la couche $0 \leq x \leq \delta$, on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et que le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion. Par suite, le problème de convection se ramène à un problème de diffusion dans lequel intervient un paramètre δ qu'il faut déterminer.

I.A. 7. 3. Electrode à disque tournant

Elle est constituée par un disque en matériau conducteur fixé à l'extrémité d'une tige isolante (Téflon). L'ensemble de l'électrode a la forme d'un cylindre de quelques millimètres de diamètre et la zone en contact avec l'électrolyte a la forme d'un disque [Miomandre, 2005]. Un moteur externe permet de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse angulaire $\Omega = 2\pi f$, où f est le nombre de tours par seconde. La vitesse de rotation est contrôlée à l'aide d'un potentiomètre et varie typiquement entre quelques tours et quelques dizaines de tours par seconde.

La figure I.6 représente une électrode à disque tournant et les lignes de courant engendrées par la rotation de l'électrode.

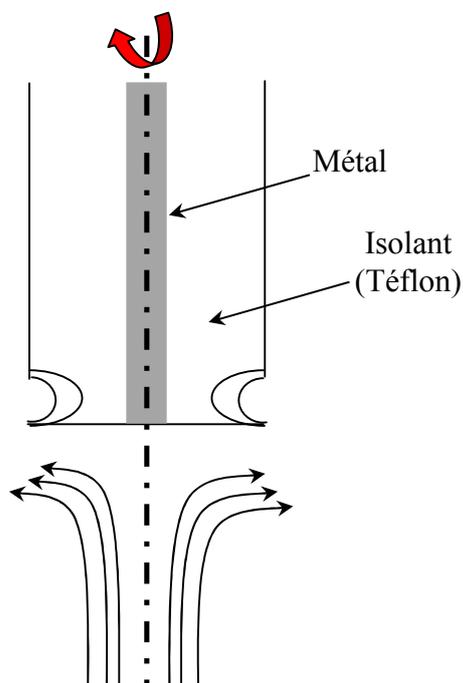


Figure I.6 Schéma d'une électrode à disque tournant et lignes de courant correspondant à la rotation.

Du fait de la rotation, le liquide arrivant au voisinage de la surface d'électrode est expulsé du centre vers la périphérie, ce qui crée une aspiration de l'écoulement, perpendiculaire à la surface d'électrode et dirigée vers le centre de celle-ci. Il existe une couche de diffusion stationnaire de quelques micromètres d'épaisseur au voisinage immédiat de la surface.

Partie I. B : Le zinc et la protection cathodique

I. B. 1. Méthodes de protection des métaux contre la corrosion

Les méthodes de protection sont divisées par convention en quatre groupes [Antropov, 1979] :

1. Protection cathodique.
2. Méthodes fondées sur la variation de propriétés du métal corrodable (qui s'effectue soit par un traitement spécial de sa surface, soit par alliage) ou par application sur le métal de revêtement protecteur (méthode passive).
3. Méthodes fondées sur la variation de propriétés du milieu corrosif (on y parvient soit par un traitement approprié du milieu, soit par introduction dans le milieu corrosif de faibles additions de corps spéciaux appelés inhibiteurs de corrosion).
4. Méthodes combinées, c.-à-d. des méthodes qui mettent deux ou plusieurs procédés de protection.

La protection cathodique est pratiquée pour augmenter la résistance à la corrosion d'ouvrages métalliques exposés à des milieux chimiques agressifs. Elle est coûteuse dans le cas où le milieu corrosif présente une conductibilité électrique suffisante.

I. B. 2. Protection cathodique (P.C)

I. B. 2. 1. Introduction

La protection cathodique de l'acier par le zinc a été découverte en 1742 par le Docteur Malouin, seulement son utilisation industrielle fut suggérée la première fois par H. Davy, dans les années 1820, pour contrôler la corrosion des navires anglais [Vargel, 1999].

La protection cathodique était bien établie aux Etats-Unis dès 1945. Le système de protection cathodique a vu un développement rapide et une utilisation beaucoup

plus large aux Etats-Unis d'Amérique dans le domaine de l'industrie du pétrole et du gaz naturel [Bouzidi, 2011].

La première utilisation de la P.C, au Canada, sur le réseau d'alimentation en eau remonte au début des années 1960. Ce n'est qu'en 1980 que les petites entreprises de distribution d'eau ont commencé à se servir de ce moyen de protection. Actuellement, cette méthode est adoptée par la majorité des services publics.

La protection cathodique peut être appliquée avec succès pour réduire voire supprimer la corrosion de n'importe quelle structure métallique, que ce soit en contact avec un électrolyte ou enterrée : canalisations, cuves, coques de navires, plate-forme offshore, portes d'écluses. La protection cathodique a été également appliquée avec succès à l'acier dans le béton [Al hajjar, 2008].

I. B. 2. 2. Principe de la protection cathodique

La corrosion est un processus électrochimique qui implique le passage d'un courant électrique. L'anode et la cathode dans un processus de corrosion peuvent être sur deux métaux différents reliés par un conducteur métallique, ou, comme avec la rouille de l'acier, elles peuvent être ensemble sur la même surface du métal.

En terme électrochimique, la corrosion de l'acier suppose la formation de zones anodiques et cathodiques à partir desquelles des courants de corrosion sont générés. Ces principes peuvent être exprimés d'une façon plus quantitative en traçant le diagramme théorique de polarisation Figure I.7.

Le courant de corrosion, i_{corr} , et le potentiel de corrosion, E_{corr} , correspondent au point d'intersection entre la courbe anodique et la courbe cathodique, c'est-à-dire au point où les taux de réactions anodiques et cathodiques sont égaux. Si l'on porte le métal placé à la cathode de la pile à un potentiel E_1 , en imposant un courant I_1 , il est partiellement protégé puisque le courant de corrosion est alors réduit à i'_{corr} . Pour obtenir une protection complète, il faut imposer le passage d'un courant I_2 . Le métal prend alors un potentiel E_2 qui correspond au seuil de la réaction anodique.

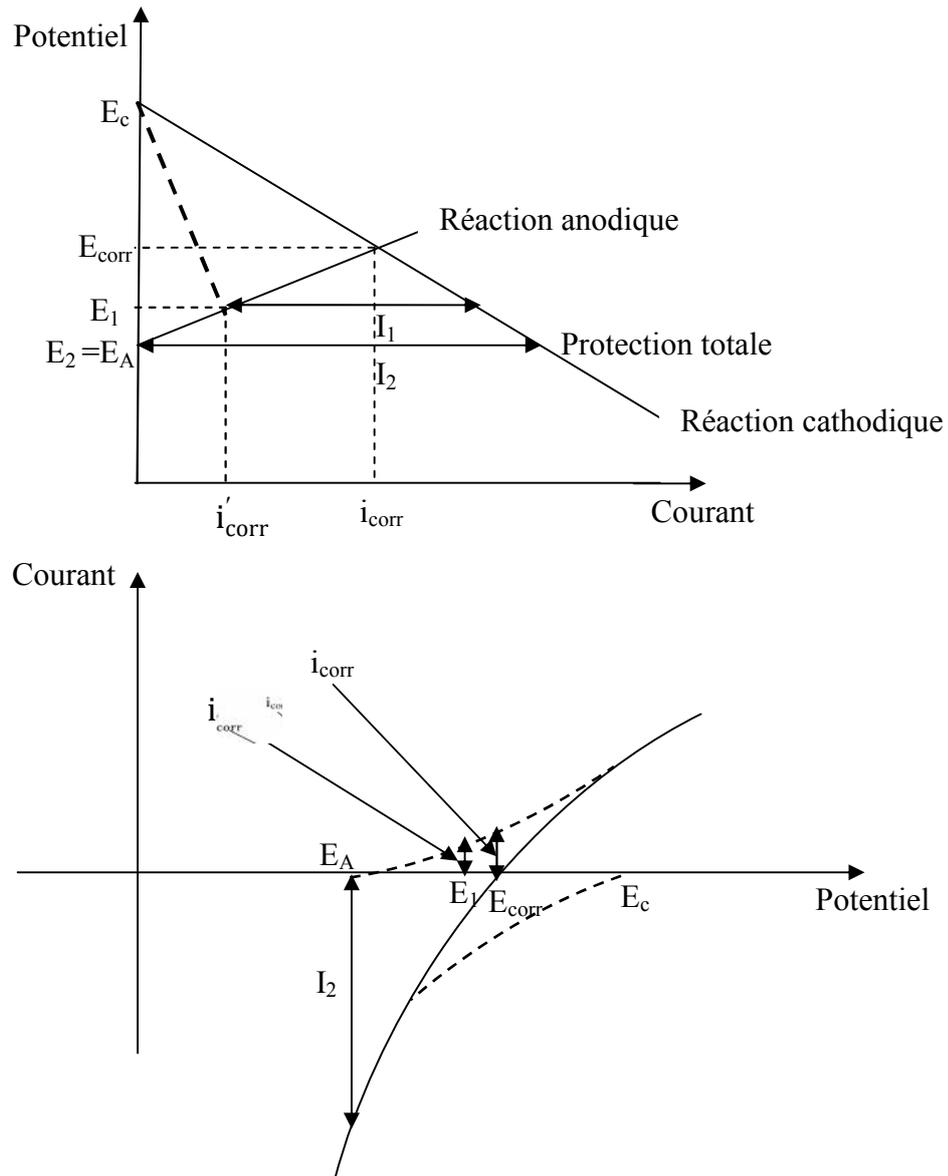


Figure I.7 Courbes de réactions anodique et cathodique [Benard, 1969].

Dans le cas de corrosion atmosphérique ou dans les solutions alcalines, le processus de corrosion est celui de la réduction du dioxygène dissous. La cinétique de ce processus cathodique est contrôlée par le taux de diffusion de l'oxygène à la surface du métal. Ainsi, le taux de cette réaction n'augmente pas (reste constant) même si le potentiel du métal est rendu plus négatif.

La figure I.8 montre l'influence du changement du flux de diffusion d'oxygène sur les paramètres de protection cathodique. Un courant initial I_1 est exigé pour maintenir le métal au potentiel de protection E_1 .

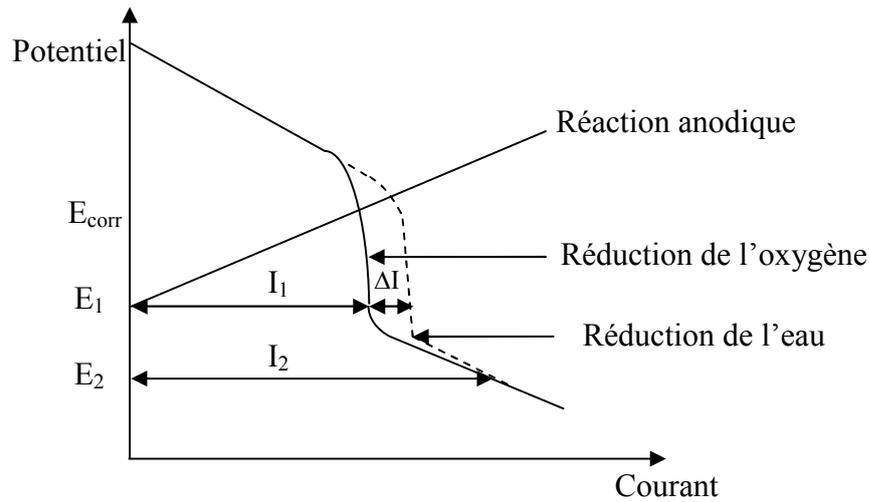


Figure I.8 Influence de changement de diffusion d'oxygène sur les paramètres de protection cathodique [Al hajjar, 2008].

Cependant, si le taux de diffusion augmente, le courant nécessaire pour la réduction de l'oxygène augmente (ligne pointillée) et le courant exigé pour maintenir le métal au potentiel de protection augmente de ΔI .

Si la structure est au-dessus de la protection et que le potentiel est réduit à des valeurs où la réduction de l'eau peut avoir lieu (en diminuant le potentiel de E_1 à E_2), le courant exigé de la source extérieure devrait augmenter de I_1 à I_2 en raison de l'augmentation du taux de réduction d'eau.

I. B. 2. 3. Critères de la protection cathodique

D'un point de vue thermodynamique, la protection cathodique est basée sur deux facteurs : le potentiel thermodynamique et une zone dite « immunité » visible sur le diagramme de stabilité de Pourbaix (figure I.9). Le principe de cette technique est de diminuer le potentiel thermodynamique de l'acier jusqu'à ce qu'il prenne une valeur située dans la zone d'immunité, en faisant circuler un courant électrique entre une anode et l'armature à protéger.

Il est cependant difficile de définir théoriquement le seuil de protection cathodique d'un métal dans un milieu donné à partir du calcul thermodynamique. Les critères pratiques sont en fait basés sur l'expérience. Le Tableau (I.1) donne les

domaines de potentiel généralement recommandés, pour différents métaux dans différents milieux [C.S.R.P.P.G., 1986].

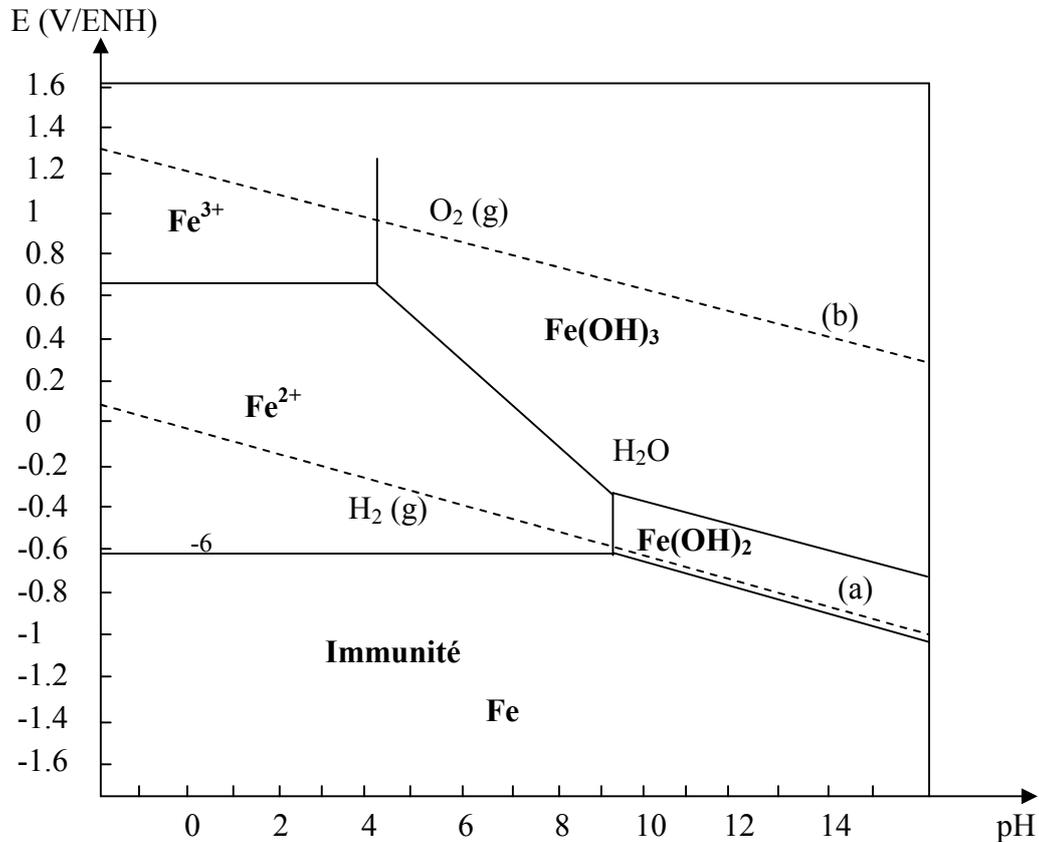


Figure I.9 Diagramme de Pourbaix du fer dans H_2O à 25°C , 10^{-6} M
[Pourbaix, 1963].

D'autres critères pratiques, parfois sans rapport évident avec la théorie, peuvent être utilisés, mais avec prudence. La NACE (National Association Corrosion Engineers) recommande notamment de vérifier :

- que le potentiel de la conduite s'abaisse au moins de 300 mV, quand la protection cathodique est branchée ;
- que le potentiel de la structure remonte d'au moins 100 mV, par dépolarisation, à partir du potentiel mesuré instantanément à la coupure, quand la protection cathodique est débranchée.
- La valeur du seuil de potentiel de -850 mV représente le potentiel de polarisation de la structure qui peut être réduit par la chute Ohmique

créée entre l'électrode de mesure et la structure mesurée. Pour cela, l'électrode de référence doit être toute proche de la structure pour minimiser la chute Ohmique durant le relevé de potentiel.

Tableau I.1 Domaine de potentiels de protection préconisés.

Métal	Domaines de protection cathodiques recommandés	
	Dans les sols (V/Cu-CuSO ₄)	En eau de mer (V/Ag-AgCl)
Acier au carbone		
a) environnement aérobie	< - 0.85	< - 0.80
b) environnement anaérobie	< - 0.95	< - 0.90
Alliages cuivreux	< - 0.50 à - 0.65	< - 0.45 à - 0.60
Aluminium	entre < - 0.95 et - 1.20	entre < - 0.90 et - 1.15
Plomb	entre < - 0.6 et - 1.50	entre < - 0.55 et - 1.45

Le point le plus délicat dans le contrôle du potentiel des structures revêtues soumises à la protection cathodique, est celui posé par l'effet d'écran électrique que peut engendrer un décollement du revêtement. Le potentiel mesuré ne représente pas forcément la valeur réelle de cette zone, sachant qu'un état de corrosion peut passer inaperçu.

I. B. 2. 4. Conditions préalables à l'application de la protection cathodique

La décision d'installer un système de protection cathodique dépend de l'importance et de la forme de la structure à protéger, du type de revêtement, de la résistivité du sol et/ou du milieu et de son action corrosive, des influences des courants vagabonds, des règles nationales ainsi que des critères techniques et économiques. Donc, pour assurer une bonne protection cathodique, il doit y avoir :

- un bon revêtement externe, appliqué sur la structure à protéger, pour diminuer la quantité de courant de protection nécessaire (I_p) ;
- une continuité électrique dans la structure à protéger ;
- une isolation électrique de cette dernière avec les autres structures enterrées.

Le principe de base de la protection cathodique est de porter le potentiel d'un métal à un niveau dit d'immunité, en protégeant ainsi le métal contre la corrosion. La protection cathodique du métal à protéger est obtenue soit :

- par établissement d'un courant en provenance d'une source extérieure (protection cathodique par courant imposé).
- soit par création d'un couple macrogalvanique avec un métal moins noble (protection cathodique par anode sacrificielle).

L'utilisation de l'un ou l'autre type d'anode est souvent justifiée par les conditions environnementales (résistivité du sol, température, présence de bactéries, etc.) en plus des critères d'ordre économique tels que la conception de design, les spécifications des équipements et le mode d'installation ainsi que la maintenance et la consommation en matière d'énergie.

I. B. 3. Protection cathodique à courant imposé (méthode active)

On relie la plaque d'acier à un générateur et on impose la tension ou le courant désiré, en amenant le fer dans sa zone d'immunité, lequel se trouve alors protégé contre la corrosion. Ainsi, dans le cas de la protection cathodique, le métal à protéger est relié au pôle négatif (cathode) d'un générateur de courant continu. Le pôle positif est relié à une anode déversoir. Cette technique est utilisée pour la protection des conduites enterrées.

I. B. 4. Protection par anodes sacrificielles

Ce mode de protection est réalisé, en associant par contact électrique, la structure à protéger à une anode sacrificielle ou réactive, en présence d'un milieu électrolytique

conducteur (sol ou eau) comme le montre la figure I.10. La structure se polarise négativement jusqu'à ce qu'elle atteigne son domaine d'immunité. Le courant généré par les anodes sacrificielles du système de protection est la source du processus de polarisation de la structure métallique [Miomandre, 2005].

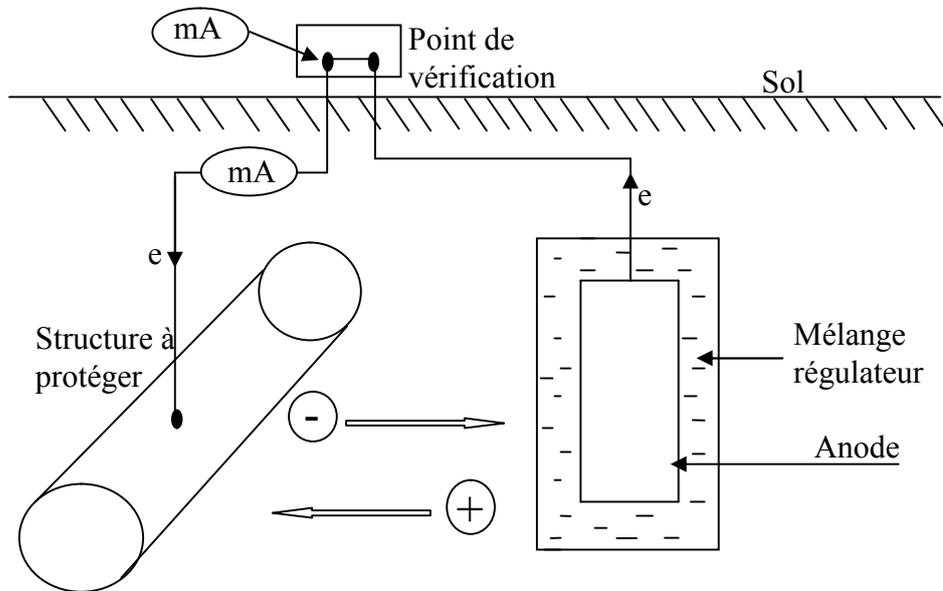


Figure I.10 Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.

Cette technique, très simple et souvent utilisée dans la pratique, se heurte à un certain nombre de difficultés [Benard, 1969]. La différence de potentiel existant en circuit ouvert entre les deux métaux qui constituent la pile est déterminée par leur nature même. Lorsque la pile débite, une résistance est introduite dont la valeur dépend de la résistivité de l'électrolyte, ou du sol dans le cas des canalisations enterrées. Il en résulte qu'une chute ohmique intervient et que le potentiel auquel certains points de la structure à protéger sont effectivement portés est moins négatif que la valeur nécessaire pour assurer la protection cathodique. Il faut alors utiliser plusieurs anodes judicieusement réparties autour de la pièce. Au fil des années, l'anode se consomme graduellement selon un principe électrochimique défini par la loi de Faraday.

Ainsi, le taux de consommation de l'anode (g/A.ans) dépend de la quantité du courant émis par l'anode, de la taille de l'anode et sa composition chimique ainsi que de la structure à protéger et de l'environnement [C.S.R.P.P.G., 1986].

Cette méthode est utilisée pour la protection des installations au contact de l'eau, par exemple dans les échangeurs de chaleur, les navires, et aussi dans la protection des installations enterrées, les canalisations ou les tubes (« pipe-lines ») en acier. Des morceaux de zinc sont disposés régulièrement sur la plaque (tous les 100 m pour les tubes). Quand ces morceaux sont presque totalement dissous, on les remplace par des morceaux neufs.

Les alliages à base de zinc ont tendance à s'auto-passiver, l'apport d'enrobage alcalin pour maintenir l'activité de l'anode dans la structure en béton armé est indispensable lors de la mise en place des anodes dans la structure en béton. Dans le cas des navires, on place des anodes sacrificielles sur la coque au voisinage de l'hélice de façon à éviter la corrosion résultant de l'existence du couple fer (coque)-bronze (hélice) (Figure I.11).



Figure I.11 Répartition d'anodes sacrificielles en zinc sur une coque de navire.

I. B. 4. 1. Choix des matériaux constituant les anodes

Les anodes réactives ou sacrificielles ont différentes formes, elles sont conçues en utilisant des alliages de zinc, de magnésium et d'aluminium (tableau I.2).

L'utilisation industrielle du zinc, dans le domaine de la protection cathodique de l'acier, a été appliquée la première fois par H. Davy, dans les années 1820, pour contrôler la corrosion des navires anglais.

Tableau I.2 Propriétés électrochimiques de différentes anodes [Guibert, 2009].

	Zn	Mg	Al
Masse volumique (g/cm ³)	7.14	1.74	2.70
Résistivité électrique (Ω .m)	$6 \cdot 10^{-8}$	$4.48 \cdot 10^{-8}$	$2.71 \cdot 10^{-8}$
Courant massique (Ah/kg)	820	2204	2982
Consommation massique (Kg/A.an)	10.69	3.977	2.940
Potentiel standard à 25°C (V/Ag/AgCl/Cl ⁻ _{sat.})	-1.030	-2.630	-1.930
Potentiel de corrosion en eau de mer en charge (V/Ag/AgCl/Cl ⁻ _{sat.})	-1.050	-1.550	-1.10
Rendement galvanique pratique (%)	> 90	50 à 60	80

Bien que le potentiel de dissolution du magnésium soit plus négatif que celui du zinc, donc plus favorable a priori pour la protection cathodique, les anodes de zinc ont un meilleur rendement ; en effet, le magnésium a tendance à se recouvrir de magnésie, ce qui a pour effet de diminuer le débit de la pile.

Par son caractère électronégatif et par sa faible « autocorrosion », le zinc est un métal qui se prête bien à l'emploi comme anode réactive pour réaliser la protection sacrificielle du fer et d'autres métaux. Lorsqu'elles sont disposées dans un milieu favorable, tel qu'un enrobage de gypses et d'argile (bentonite), les anodes en zinc pur permettent d'obtenir des rendements de courant voisins de 90 % et possèdent une capacité qui n'est pratiquement pas affectée par la densité du courant de fonctionnement [Pourbaix, 1963, Gurrappa, 2005]. D'autres parts, les anodes en zinc présentent d'autres avantages tels que :

- Potentiel bien adapté à la protection de structures compactes en eau de mer.
- le comportement est sûr dans des conditions diverses de fonctionnement (sol, eau de mer, vase, milieux confinés...).
- Fiabilité excellente, quel que soit le débit, et même après un arrêt prolongé.
- Faible sensibilité aux salissures marines.

C'est pour cette raison, que le zinc constitue le matériau de choix dans le domaine de la protection cathodique malgré son application limitée pour la protection des structures où la température est élevée (60°C). Contrairement aux anodes à base d'aluminium, qui possèdent l'avantage d'être active aux températures élevées avec toutefois une chute du rendement.

I. B. 4. 2. Caractéristiques des anodes à base de zinc

Les anodes utilisées répondent généralement, soit aux spécifications de la Marine Américaine (Tableau I.3), soit à celles de la Marine Française, ces dernières étant plus strictes.

Principales marques commerciales

- Type Marine Française : Galva Procat.
- Type Marine Américaine : Bera (Bergose), Zincoline (Wilson Walton), Coral Z (Skarpenord), Global US Mil (Global cathodic protection), US Mil – Alloy n°1 (Impalloy), KZM (Billiton).

Tableau I.3 Exigences des anodes en zinc selon les spécifications des marines américaine et française.

Composition (%) massique	Norme française NC 431990 STCAN du 22 septembre 1960	Norme américaine MIL - A – 18001 H du 28 juin 1968
Pb	0.006 max	0.006 max
Fe	0.0014 max	0.005 max
Cd	0.04 - 0.06	0.025 - 0.15
Cu	0.005 max	0.005 max
Sn	0.01 max	-
Al	0.1 – 0.2	0.1 – 0.5
Mg	0.5 max	-
Si	-	0.125 max
Zn	le reste	le reste

I. B. 5. Domaines principaux d'utilisation du zinc et ses alliages et ses applications dans la protection cathodique

Le zinc est couramment employé dans la protection cathodique soit :

- sous forme de pièces disposées sur les installations à protéger telles que les oléoducs ou pipelines,
- comme revêtement appliqué sur de l'acier, soit encore sous forme de peintures riches en zinc.

➤ Protection par revêtement

Le zinc protège l'acier de l'environnement corrosif par un revêtement qui est appliqué généralement par deux techniques à savoir la galvanisation à chaud et l'électro galvanisation.

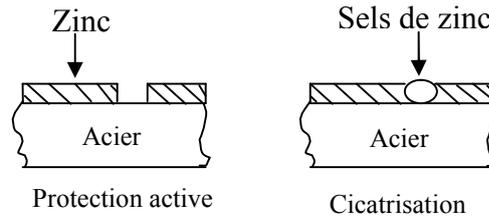


Figure I.12 Protection sacrificielle (par revêtement).

Les revêtements (figure I.12) anti-corrosion à base de zinc sont largement utilisés pour protéger les surfaces en acier, car ils permettent une plus grande résistance à la corrosion que l'acier. Ces revêtements, en général, protègent des substrats d'acier par protection sacrificielle. Le zinc y est préférentiellement oxydé, recouvrant le substrat avec un film d'hydroxyde ou d'oxyde passif connu sous le nom « rouille blanche ».

La corrosion atmosphérique de Zn est fortement influencée par l'humidité et les polluants présents dans l'environnement, tels que les ions chlorure (Cl^-) et les ions sulfates (SO_4^{2-}) [Diler, 2012]. Dans des milieux humides, la zincite (ZnO) est d'abord formé dans le film passif. Cet oxyde est ensuite transformé rapidement en hydroxyde de zinc (Zn(OH)_2), avec des structures cristallines différentes [Friel, 1986]. Pour des durées d'exposition environnementales de quelques mois, les hydroxydes de zinc sont les principaux constituants de la couche de passivation.

Le comportement du zinc et ses revêtements exposés à l'atmosphère ont été examinés dans des essais effectués à travers le monde. La cinétique de dissolution anodique de revêtements de zinc déposés sur des tôles d'acier, soit par électrodéposition ou par immersion à chaud, a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu aéré de sulfate de sodium par Cachet et coll. [Cachet, 2002]. Il a été montré que les revêtements de zinc sont moins sensibles à la corrosion que le zinc pur et les changements de leurs comportements à la corrosion dans le temps ne sont pas identiques. Ils ont identifié les différents produits de corrosion formés, et ils ont trouvé que les impuretés (inclusions organiques) initialement présentes dans le métal peuvent affecter les réactions interfaciales et

peuvent également engendrer le renforcement des propriétés protectrices de la couche de produits de corrosion ou d'oxydation du zinc durant sa dissolution.

Le comportement des revêtements en zinc utilisés sous forme de peinture (zinc-rich paints : ZRPs) a été extensivement étudié par le biais des impédances électrochimiques. En effet, ce type de revêtements offre une meilleure protection sacrificielle à l'acier dans différents environnements agressifs tel que les offshores et les atmosphères industrielles, etc [Izquierdo, 1992 ; Real, 1993 ; Gervasi, 1994 ; Abreu, 1996 et Shreepathi, 2010].

Plusieurs études ont trouvé que la résistance à la corrosion des revêtements en zinc, formés sur l'acier par galvanisation à chaud, traités dans des milieux contenant des sels solubles des métaux de terres rares [Arenas, 2004 ; Aramaki, 2001 et Aramaki, 2002], ou les molybdates [Almeida, 1998 et Magalhaes, 2004] est améliorée. D'autres parts, Pilbath et coll. ont expliqué l'inhibition de la corrosion du zinc traité par les solutions contenant les 1,5-diphosphono-pentane (DPP) et 1,7-diphosphono-heptane (DPH) par la formation du sel insoluble de zinc-phosphonate sur la surface du zinc bloquant ainsi le processus de dissolution du zinc dans la solution de sulfate de sodium [Pilbath, 2008 et 2009].

Pour améliorer la soudabilité et l'aptitude à la peinture tout en conservant autant que possible, la résistance à la corrosion et la capacité de fournir une protection galvanique à l'acier, le zinc est allié avec différents éléments tels que le fer et l'aluminium etc.

Des alliages à base de zinc Zn-5% Al (Galfan) et Zn-10% Fe (Galvanneal) ont été étudiés par Barranco et coll. [Barranco, 2004]. Des essais de corrosion, sur ces alliages, ont été effectués dans une solution aqueuse de NaCl 3 % en poids, à un pH environ neutre, sans agitation, et en contact avec l'air. Les résultats trouvés montrent que la corrosion des revêtements en zinc pur et son alliage Zn -5% Al progresse d'une façon quasi uniforme dans les 10-20 premiers jours d'exposition à la solution saline. En revanche, le taux de corrosion du revêtement Zn-10% Fe subit une diminution significative après 10 jours d'exposition.

Par ailleurs, les revêtements en zinc et ses alliages d'aluminium tels que Zn-5% Al, Zn-15% Al et 55% Al-Zn fournissent une bonne protection à la corrosion

des tôles en acier [Panossian, 2005]. Il a été constaté que les alliages riches en aluminium tel que 55% Al-Zn (Galvalume / Zinalume) offrent une résistance à la corrosion exceptionnelle dans bon nombre d'environnements. Outre les applications classiques des aciers galvanisés, les alliages à forte teneur en aluminium sont utilisés dans des panneaux solaires, des fours, des appareils électroménagers.

Lowe et coll. [Lowe, 2012] ont modélisé le comportement à la corrosion des revêtements en alliage 55% Al-Zn et en Zn pur dans des électrolytes contenant les ions chlorures et sulfates. Des expériences de polarisation électrochimiques simultanées ont révélé une augmentation du courant cathodique sur l'acier lors de la dissolution anodique d'électrodes en alliage Al-Zn. Un grand déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs cathodiques des électrodes en alliage Al-Zn a été observé lors de la polarisation cathodique sur l'électrode d'acier et a été attribué au pH alcalin généré à partir du processus cathodique.

Plusieurs études ont été faites sur l'application du manganèse et le zinc dans les systèmes d'anodes sacrificielles. En effet, les alliages Zn-Mn (teneur en Mn comprise entre 12 et 15%) présentent des performances de résistance à la corrosion bien supérieure à celles du zinc non allié et même meilleures que celles des autres alliages mentionnés en particulier en atmosphère marine.

Les premiers essais d'amélioration de la résistance à la corrosion par l'ajout de magnésium dans les revêtements de zinc remontent aux années 1960. De nos jours de nombreux produits commerciaux, apparus dans les années 1990, à base de Zn-Mg et Zn-Mg-Al pour des applications dans le secteur automobile et le bâtiment sont disponibles. Actuellement, plusieurs sidérurgistes européens développent des revêtements de Zn-Mg-Al en utilisant principalement des méthodes de galvanisation à chaud traditionnelle (HDG-Hot Dip Galvanized) par immersion dans des bains contenant du zinc, du magnésium et de l'aluminium [Schurz, 2009 ; Schurz, 2010 ; Volovitch, 2011 et Thierry, 2009]. Une seconde méthode consiste en un dépôt physique en phase vapeur (PVD-Physical Vapor Deposition), soit directement de zinc-magnésium en co-dépôt, soit une couche de magnésium sur un revêtement de zinc galvanisé à chaud ou électro-galvanisé (EG), suivi d'un traitement thermique [Hosking, 2007].

E. Diler [Diler, 2012] a mené une étude qui a pour objet d'apporter des éléments de compréhension quant à l'amélioration de la résistance à la corrosion des alliages de ZnMg(Al), en comparaison avec le Zn, en milieu atmosphérique chloruré. Afin de mettre en lumière le rôle de Mg dans l'amélioration de la résistance à la corrosion du zinc, Diler a synthétisé et caractérisé des films de ZnO dopé par Mg et notamment a suivi l'évolution de la structure cristalline, la structure électronique et la résistivité, avec le dopage. La pertinence de ces paramètres a ensuite été évaluée et discutée au regard de la stabilité de ces films en solution. Dans un second temps, les produits de corrosion formés, en laboratoire, en présence ou non de chlorures, sur des phases pures de Zn et ZnMg, ont été caractérisés. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une meilleure stabilité en solution des films de $Zn_{0.84}Mg_{0.16}O$ en comparaison avec le ZnO.

Récemment, de vastes recherches ont été menées sur les propriétés d'un nouveau type de protection par revêtements multicouches de composition modulés CMM (compositionally modulated multilayer), comprenant des couches de zinc et d'autres éléments, par exemple, Zn-Co [Kirilova, 1999 ; Bahrololoom, 2003 et Bahrololoom, 2004], Zn-Mn [Munz, 2004 et Boshkov, 2006] et Zn-Fe [Kalantary, 1995]. Rahsepar et coll. [Rahsepar, 2009] ont étudié des revêtements multicouches de composition modulés Ni/Zn, qu'ils ont déposés en utilisant la technique de double bain (immersion de l'acier dans un bain contenant le nickel ensuite dans un autre contenant le zinc). La résistance à la corrosion de ces revêtements a été évaluée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pendant les périodes d'immersion prolongées jusqu'à 48 h. Les résultats obtenus ont montré que les revêtements CMM Ni/Zn ont une meilleure résistance à la corrosion par rapport à celle du revêtement à une seule couche de zinc.

➤ *Conduites enterrées de faible longueur*

Les pipelines sont généralement conçus pour une durée de vie minimale de 25 ans. Ainsi, ils doivent être protégés contre la corrosion externe par des revêtements appropriés; ces derniers doivent être complétés par des systèmes de PC.

➤ *Ouvrages immergés (coques de navires, bouées, sea-lines, etc.)*

Il est bien connu que Zn présente une excellente tenue à la corrosion atmosphérique due à la formation d'oxydes compacts et adhérents sur sa surface, ce qui diminue sa vitesse de corrosion. Dans des atmosphères faiblement contaminées la formation initiale d'hydroxycarbonate de zinc ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) est produite. En fonction de la quantité de SO_2 dans l'atmosphère, l'hydroxysulfate de zinc ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$) sera également formé. Dans les atmosphères fortement contaminées par les chlorures, les composés suivants ont également été observés : $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ et $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ [Arenas, 2005].

En raison de la faible résistance mécanique du zinc, différents alliages à base de Zn ont été développés. Un des alliages de zinc, les plus couramment utilisés dans l'industrie de la construction, est celui en Zn-Ti-Cu, également connu sous le nom tôle de toiture en raison de sa principale application. En effet, de faibles additions en titane au zinc réduit d'une façon appréciable la corrosion de l'acier galvanisé [Odnevall, 2001].

La possibilité de protéger des barres d'acier dans la partie émergée des structures marines par l'utilisation d'anodes sacrificielles (soit immergées dans l'eau de mer ou incorporées dans la structure) a été étudiée par plusieurs auteurs [Henry, 1962 ; Bertolini, 2002 ; Moreno, 2005 et Diler, 2012].

Bertolini et coll. ont essayé [Bertolini, 2009] de déterminer la répartition du courant et le potentiel dans les barres d'armature en acier dans le béton partiellement immergé dans l'eau de mer visant à prédire le pouvoir de pénétration de la prévention cathodique appliquée au moyen d'anodes sacrificielles. La prévention cathodique est une technique électrochimique visant à retarder l'apparition de la corrosion dans les structures en béton armé soumises à la pénétration des chlorures. Elle est appliquée de la même manière que la protection cathodique, mais, contrairement à cette dernière, elle est appliquée lorsque les chlorures n'ont pas atteint le seuil critique dans les structures à protéger. La prévention cathodique fonctionne à des densités de courant beaucoup plus faibles (environ 1-2 mA/m² de surface de l'acier) par rapport à la

protection cathodique (10- 20 mA/m²). Elle peut être appliquée en toute sécurité à des structures précontraintes sans risque de fragilisation par l'hydrogène.

Bertolini et coll. dans leur étude ont étendu les résultats obtenus sur des échantillons de petite taille à des éléments de dimensions supérieures, et les simulations numériques de distribution du potentiel ont été réalisées. Les résultats obtenus ont permis de discuter le rôle de différents facteurs (la position des anodes, etc) sur le pouvoir de pénétration de la prévention cathodique appliquée.

Les plaques de zinc ont été utilisées pendant de nombreuses décennies comme anode sacrificielle dans la protection cathodique de l'acier dans les applications marines [Henry 1962] et des équipements de désaliénation, qui souffrent de la corrosion par les ions Cl⁻. A.H. Konsowa et coll. [Konsowa, 2002] ont mesuré la vitesse de consommation du zinc durant la protection cathodique d'une conduite en cuivre transportant de l'eau saline par la technique de perte en masse. L'influence de la vitesse d'écoulement de la solution, la température et la concentration en NaCl ont été étudiés. Il a été trouvé que la vitesse de consommation du zinc varie, en fonction de la température et de la salinité de l'eau, entre $9.96 \cdot 10^{-3}$ et $20.9 \cdot 10^{-3}$ g/cm²s. Récemment, Yaro et Jendeel [Yaro, 2011] ont trouvé que le processus de dissolution du zinc, durant la protection cathodique de la conduite en cuivre transportant de l'eau saline, augmente non seulement avec l'augmentation de la température et de la salinité de l'eau mais aussi avec la présence des bactéries.

Certains auteurs ont étudié l'effet des terres rares sur la performance à la corrosion des alliages Zn-5%Al (% en masse) [Arenas, 2004 ; Rosalbino, 2007 et Rosalbino, 2009]. Ils ont découvert qu'une petite addition de terres rares améliore considérablement la résistance à la corrosion de ces alliages (Zn-5%Al) grâce à la formation d'un "lanthanide dopé" dans la couche des produits de corrosion. Plus récemment, des alliages zinc-terres rares [Guessoum, 2012], pour des applications anticorrosion, ont été élaborés. Le comportement électrochimique de ces alliages synthétisés : Zn-TR₁₋₅ %_{mass}. (TR = Ce, La et Mischmetal : Ce 75% / La 25%) a été étudié dans un milieu corrosif de référence simulant les conditions atmosphériques. En parallèle, les phases intermétalliques pures Zn₁₁Ce et Zn₁₃La ont été synthétisées et leur influence électrochimique a été évaluée par Voltammétrie et couplage galvanique.

Les résultats obtenus montrent que les deux phases intermétalliques sont des sites cathodiques préférentiels de la réduction du dioxygène et induisent une inhibition cathodique de la corrosion des alliages Zn-TR par rapport au zinc pur. L'addition de moins de 2%mass. de cérium ou lanthane permet d'améliorer la résistance à la corrosion du zinc. Cependant, lorsque la teneur en terre-rare augmente, l'effet de couplage galvanique devient plus important et rend les alliages moins résistants que le zinc pur.

➤ *Capacités métalliques (intérieur et/ou extérieur)*

I.B. 6. Diagramme de Pourbaix du zinc (Résistance à la corrosion du zinc)

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux demis réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, intervenant dans les phénomènes de corrosion, dépendent du pH de la solution. Les diagrammes de Pourbaix ou diagrammes tension-pH représentent, en fonction du pH, les potentiels thermodynamiques calculés à partir de la loi de Nernst [Miomandre, 2005]. Pour un métal donné, le diagramme fait apparaître les différentes espèces envisageables selon le pH et le potentiel d'électrode, ainsi que leur domaine de stabilité respectif. Ces diagrammes ne font intervenir aucune considération cinétique, or les phénomènes de corrosion ne se développent que très rarement suivant un processus réversible.

Sur la figure I.13, on a présenté le diagramme tension-pH relatif au zinc, en ne considérant, parmi tous les oxydes et les hydroxydes de zinc existant en solutions aqueuse, que la forme la plus stable $Zn(OH)_2$. Le zinc se présente comme un métal non noble, n'ayant aucun domaine de stabilité commun avec celui de l'eau. Thermodynamiquement instable en présence d'eau et de solutions aqueuses, il tend à se dissoudre avec dégagement d'hydrogène dans les solutions acides ou neutres, ou

fortement alcalines. En présence de solutions de pH compris entre environ 8.5 et 10.5, le zinc peut se recouvrir d'un film d'hydroxyde.

Selon le diagramme de Pourbaix établi pour le fer (figure I.9), on peut protéger cathodiquement l'acier à partir de la valeur -850 mV/(Cu/CuSO₄). A cette valeur, le taux de corrosion est suffisamment faible pour que ce potentiel soit considéré comme frontière du domaine d'immunité.

En pratique pour des raisons de sécurité on cherchera plutôt à atteindre un seuil de protection donnée pour l'acier à - 1000 mV/(Cu/CuSO₄) [Porbaix, 1963 ; Nace, 1969 et Nace, 1985].

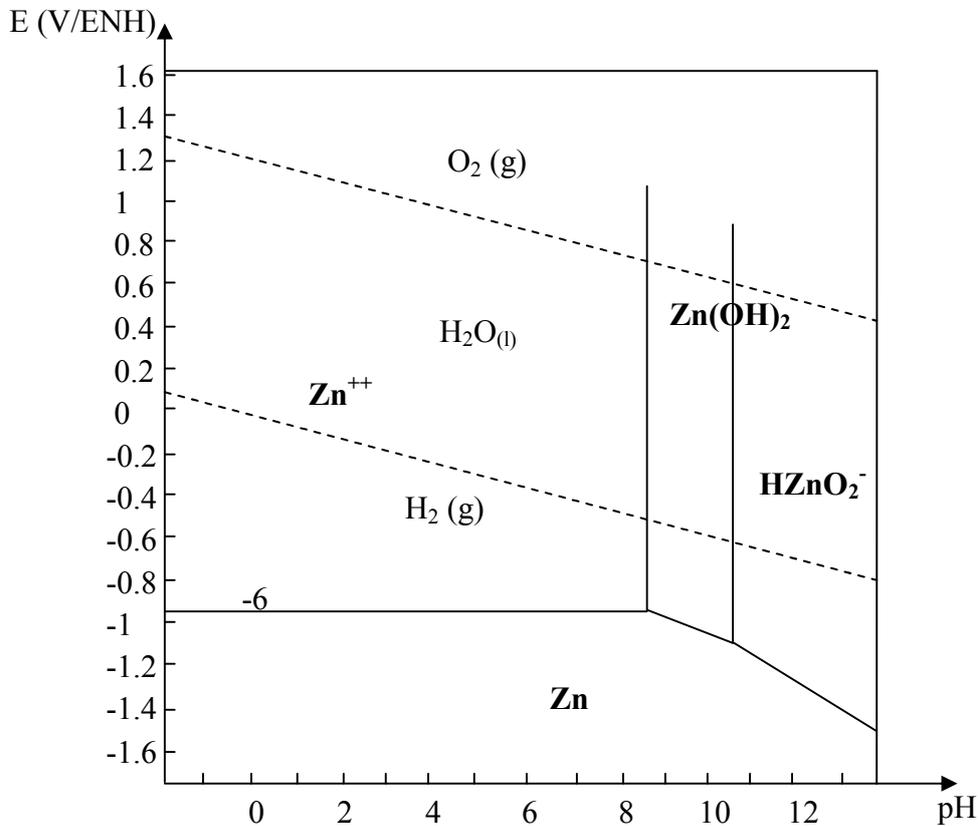


Figure I.13 Diagramme d'équilibre tension-pH du système zinc-eau, à 25°C
[Pourbaix, 1963].

Références bibliographiques du chapitre I

- [**Abootalebi, 2010**] O. Abootalebi, A. Kermanpur, Corros. Sci. **52** (2010) 678.
- [**Abreu, 1996**] C. M. Abreu, M. Izquierw, M. Keddam, Electrochim. Acta **41** (1996) 2405.
- [**Al hajjar, 2008**] H. AL Hajjar, applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte, Université Paul Sabatier (France), 2008.
- [**Almeida, 1998**] E. Almeida, L. Fedrizzi, T.C. Diamantino, Surf. Coat. Technol. **105** (1998) 97.
- [**Androsch, 2001**] F. M. Androsch, K. Kusters, K.-H. Stellnberger, Stahl. Eisen. **121** (2001) 375.
- [**Antropov, 1979**] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir-Moscou, 1979.
- [**Aramaki, 2001**] K. Aramaki, Corros. Sci. **43** (2001) 591.
- [**Aramaki, 2002**] K. Aramaki, Corros. Sci. **44** (2002) 1375.
- [**Arenas, 2004**] M. A. Arenas, J.J. de Damborenea, Surf. Coat. Technol. **187** (2004) 320.
- [**Arenas, 2005**] M. A. Arenas, J. de Damborenea, Surf. Coat. Technol. **200** (2005) 2085.
- [**Bahrololoom, 2003**] M.E. Bahrololoom, D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Electrochem. Soc. **150** (2003) 144.
- [**Bahrololoom, 2004**] M.E. Bahrololoom, D.R. Gabe, G.D. Wilcox, Trans. Inst. Metal-Finish. **82** (2004) 51.
- [**Barranco, 2004**] V. Barranco, S. Feliu, Corros. Sci. **46** (2004) 2203.
- [**Bard, 1983**] A.J. Bard et L.R. Faulkner, Electrochimie, Principes, Méthodes et Application, Masson, Paris, 1983.
- [**Benard, 1969**] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, 1969.
- [**Bertolini, 2002**] L. Bertolini, M. Gastaldi, M.P. Pedferri, E. Redaelli, Corros. Sci. **44** (2002) 1497.
- [**Bertolini, 2009**] L. Bertolini, E. Redaelli, Corros. Sci. **51**(2009) 2218.

- [**Bounoughaz, 2003**] M. Bounoughaz, E. Salhi, K. Benzine, E. Ghali, F. Dalard, J. Mater. Sci. **38** (2003) 1139.
- [**Bouzidi, 2011**] D. Bouzidi, Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines, l'école de technologie supérieure (Montréal), 2011.
- [**Boshkov, 2006**] N. Boshkov, K. Petrov, G. Raichevski, Surf. Coat. Technol. **200** (2006) 5995.
- [**Cachet, 2002**] C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, Electrochim. Acta **47** (2002) 3409.
- [**C.S.R.P.P.G., 1986**] C.S.R.P.P.G., La protection cathodique : Guide pratique, Chambre Syndicale de la Recherche et de la Production du Pétrole et du Gaz Naturel, Comité des Techniciens, 1ère Editions TECHNIP, Paris, 1986.
- [**Diler, 2012**] E. Diler, Étude de la corrosion atmosphérique du zinc et zinc-magnésium en milieu marin, Université de Bretagne occidentale, 2012.
- [**Friel, 1986**] J.J. Friel, Corrosion **42** (1986) 422.
- [**Guibert, 2009**] Arnaud Guibert, Diagnostic de corrosion et prédiction de signature électromagnétique de structures sous-marines sous protection cathodique, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [**Gervasi, 1994**] C. A. Gervasi, J. R. Vilche, Corros. Sci. **36** (1994) 1963.
- [**Gessoum, 2012**] K. Guessoum, E. Rocca et K. Belhamel, Nouveaux alliages zinc-terre rares pour des applications anticorrosion : élaboration, propriétés et traitements de surfaces, Université de Lorraine et Bejaia, France et Algérie, 2012.
- [**Gurrappa, 2005**] I. Gurrappa, J. Mater. Process. Tech. **166** (2005) 256.
- [**Henry, 1962**] Henry Shaw, The corrosion of zinc-stainless steel couples in flowing sea water, Newark College of Engineering, New Jersey, 1962.
- [**Hosking, 2007**] N.C. Hosking, M.A. Strom, P.H. Shipway, Corros. Sci. **49** (2007) 3669.
- [**Izquierdo, 1992**] M. Izquierdo, G. Pena, L. Espada, Mater. Sci. **12** (1992) 257.
- [**Kalantary, 1995**] M.R. Kalantary, G.D. Wilcox, D.R. Gabe, Electrochim. Acta **40** (1995) 1609.
- [**Kirilova, 1999**] I. Kirilova, I. Ivanov, J. App. Electrochem. **29** (1999) 1133.
- [**Konsowa, 2002**] A.H. Konsowa, Desalination **153** (2002) 223.

- [Lowe, 2012] T.A. Lowe, G.G. Wallace, A.K. Neufeld, Corros. Sci. **55** (2012) 180.
- [Magalhaes, 2004] A.A.O. Magalhaes, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, J. Electroanal. Chem. **572** (2004) 433.
- [Miomandre, 2005] Fabien Miomandre, Said Sadki, Pierre Audebert et Rachel Méalet-Renault, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005.
- [Moreno, 2005] F.J. P.-Moreno, A.A. Sagüés, S.C. Kranc, Corrosion **61** (2005) 428.
- [Munz, 2004] R. Munz, G.K. Wolf, M. Adami, Thin Solid Films **459** (2004) 297.
- [Nace, 1969] Nace (National Association of Corrosion Engineers), Recommended practice – control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems, Houston, 1969.
- [Nace, 1985] Nace (National Association of Corrosion Engineers), Recommended practice – control of external corrosion on metallic buried, submerged, liquid storage systems, Houston, 1985.
- [Odnevall, 2001] I. Odnevall, C.R. Janssen, Corros. Sci. **43** (2001) 809.
- [Page, 1991] C.L. Page, P. Lambert, P.R.W. Vassie, Materials and Structures **24** (1991) 243.
- [Panossian, 2005] Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, Surf. Coat. Technol. **190** (2005) 2.
- [Pilbath, 2008] A. Pilbáth, I. Bertóti, I. Sajo, Appl. Sur. Sci. **255** (2008) 1841.
- [Pilbath, 2009] A. Pilbáth, I. Bertóti, É. Pfeifer, Surf. Coat. Technol. **203** (2009) 1182.
- [Pourbaix, 1963] M. Pourbaix, N. De Zoubov et J. Van Muylder, Atlas d'équilibres électrochimiques, Editeur Imprimeur Libraire, Paris, 1963.
- [Rahsepar, 2009] M. Rahsepar, M.E. Bahrololoom, Corros. Sci. **51** (2009) 2537.
- [Real, 1993] S.G. Real, A.C. Elias, J.R. Vilche, C.A. Gervasi, A. di Sarli, Electrochim. Acta **38** (1993) 2029.
- [Rosalbino, 2007] F. Rosalbino, E. Angelini, D. Maccio, A. Saccone, S. Delfino, Electrochim. Acta **52** (2007) 7107.
- [Rosalbino, 2009] F. Rosalbino, S. Delfino, Electrochim. Acta **54** (2009) 1204.
- [Shreepath, 2010] S. Shreepathia, Priyansh Bajajb, B.P. Mallika, Electrochim. Acta **55** (2010) 5129.

[Schurz, 2010] S. Schurz, G.H. Luckeneder, M. Fleischanderl, P. Mack, H. Gsaller, Corros. Sci. **52** (2010) 3271.

[Schurz, 2009] S. Schurz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, Corros. Sci., **51** (2009) 2355.

[Thierry, 2009] D. Thierry, N. Lebozec, Corrosion **65** (2009) 718.

[Volovitch, 2011] P. Volovitch, T.N. Vu, C. Allély, A.A. Aal, K. Ogle, Corros. Sci. (2011).

[Vargel, 1999] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Ed. Dunod, Paris, 163 (1999).

[Yaro, 2011] A.S. Yaro, Haidar Al-Jendeel, Desalination **270** (2011) 193.

Chapitre II

Techniques d'étude et protocoles expérimentaux

Chapitre II

Techniques d'étude et protocoles expérimentaux

II. 1. Introduction

La corrosion est un phénomène de destruction spontanée des métaux lors de leur interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu ambiant. La corrosion est un phénomène fâcheux et incontrôlable et la connaissance des conditions environnantes n'est pas suffisante pour prévenir l'évolution du processus de corrosion dès la conception. Des techniques de détection et d'observation ont été mises au point pour évaluer la vitesse de corrosion d'un métal dans une structure ainsi que son état de surface. On peut classer ces techniques en deux types : les techniques électrochimiques et physiques.

II. 2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être sectionnées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires.

II. 2. 1. Techniques stationnaires

Les méthodes stationnaires sont des méthodes au cours desquelles la variable mesurée reste constante au cours du temps. Elles sont à la fois relativement simples à mettre en œuvre et riches en information, ce qui rend leur utilisation très répandues.

II. 2. 1. 1. Suivi du potentiel libre : $E = f(t)$

Cette technique n'est pas une technique stationnaire, mais elle conduit au potentiel de l'état stationnaire.

Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel libre à circuit ouvert, du métal immergé dans une solution donnée, en fonction du temps. Le suivi du potentiel, à

circuit ouvert, permet de donner des informations sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode et par conséquent de déduire son comportement vis-à-vis de la corrosion.

II. 2. 1. 2. Méthode de polarisation potentiodynamique stationnaire

En corrosion et en électrochimie, on emploie couramment des rampes de potentiel pour tracer des courbes de polarisation, appelées courbes de polarisation potentiodynamique. Cette méthode consiste à balayer une gamme de potentiel avec une vitesse constante définie par un échelon de potentiel aussi faible et une durée suffisamment longue pour que le courant mesuré soit constant. D'un point de vue cinétique, selon l'étape réactionnelle limitante [Bard, 1983], on distingue :

- la cinétique de transfert de charges (activation),
- la cinétique de diffusion.
- le régime mixte de transfert de charges-diffusion.

Les courbes de polarisation des réactions, d'un couple mixte, contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler-Volmer (II.1).

$$i = i_{\text{corr}} [\exp(\alpha_1 n_1 F \pi / RT) - \exp(-\beta_2 n_2 F \pi / RT)] \quad (\text{éq.II.1})$$

où : i est la densité de courant ;

i_{corr} : densité de courant de corrosion ;

α_1 et β_2 : les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique ;

π : polarisation de l'électrode ($E - E_{\text{corr}}$).

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équations :

$$\log i = \log i_{\text{corr}} + (1/b_a) \pi \quad (\text{éq.II.2})$$

$$\log |i| = \log i_{\text{corr}} + (1/b_c) \pi \quad (\text{éq.II.3})$$

$1/b_a$ ($\alpha_1 n_1 F/RT$) et $1/b_c$ ($-\beta_2 n_2 F/RT$) présentent les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique respectivement. Les pentes des droites, les coefficients de transfert α_1 et β_2 et la densité de courant de corrosion i_{corr} , sont représentatifs du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal [Landolt, 1993].

En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

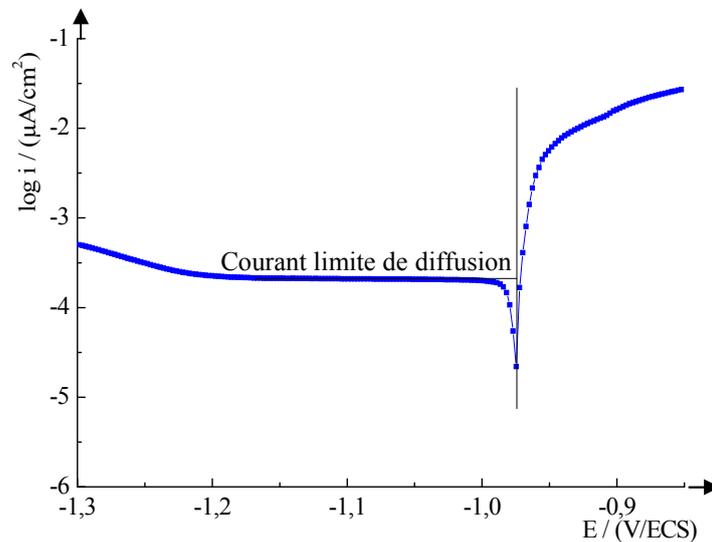


Figure II.1 Courbes de polarisation globales du zinc dans une solution de NaCl aérée.

Les branches cathodiques des courbes de polarisation globales obtenues dans notre étude, présentent un palier de diffusion. Ce qui implique que le processus cathodique de réduction du dioxygène est sous contrôle diffusionnel, l'intersection du palier de diffusion avec E_{corr} conduit au courant de corrosion. Les branches anodiques sont sous contrôle mixte de transfert de charges et de diffusion. Les valeurs de i_{corr} ont été déterminées à partir des branches cathodiques.

II.2. 1. 3. Résistance de polarisation linéaire

Grâce aux travaux de M. Stern et A. Geary [Stern, 1957], la technique de la résistance de polarisation a été mise en place. Elle permet de déterminer la vitesse de corrosion en circulant le courant de corrosion i_{corr} de façon simple, rapide et non destructive. Cette technique est surtout utile dans les environnements où la corrosion est causée par des chlorures. Elle présente l'avantage de faire une polarisation au voisinage immédiat du potentiel de dissolution du métal, car la courbe i - E y est linéaire [Benard, 1969]. Si les mesures sont faites à ± 10 mV autour du potentiel de dissolution, on montre que :

$$i_{\text{corr}} = B / R_p \quad \text{tel que} \quad B = b_a | b_c | / 2.3 (b_a + | b_c |) \quad (\text{éq.II.4})$$

La pente $\Delta\pi/\Delta i$ de la portion linéaire de la courbe de polarisation peut être déterminée expérimentalement. Elle a les dimensions d'une résistance (Ωcm^2), d'où le nom donné à la méthode. b_a et b_c étant les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique obtenues à partir du tracé de la courbe de polarisation globale, en coordonnées semi-logarithmique $E = f \log(i)$, dans le domaine Tafelien.

Les branches cathodiques des courbes de polarisation obtenues, dans l'étude de la corrosion du zinc et ses alliages, présentent un palier de diffusion; la pente cathodique tend alors vers l'infinie ($b_c \rightarrow \infty$), ce qui conduit à:

$$i_{\text{corr}} = b_a / 2.3 R_p \quad (\text{éq.II.5})$$

Ces méthodes stationnaires, citées ci-dessus, présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre et de générer des réponses courant-potentiel aisément interprétables, mais dans certains cas elles doivent être associées aux méthodes transitoires. L'analyse des phénomènes transitoires en électrochimie est très informative mais aussi très délicate car ces informations découlent parfois de calculs compliqués. Parmi ces méthodes, on peut citer la spectroscopie d'impédance électrochimique.

II.2. 2. Techniques transitoires : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Si toutes les techniques précitées, peuvent être utilisées pour étudier la cinétique d'une réaction d'électrode et le phénomène de corrosion du zinc, le résultat obtenu est souvent entaché d'erreur par des effets annexes tels que la double couche électrique observée dans une échelle de temps de l'ordre de la milliseconde, ou par une chute ohmique provenant du montage expérimental [Girault, 2007]. Le meilleur moyen de différencier la cinétique d'une réaction d'électrode des effets annexes est d'utiliser une fonction d'excitation couvrant une large gamme d'échelle de temps. La plus courante de ces techniques est l'impédance électrochimique où la fonction d'excitation en potentiel est le plus souvent de type sinusoïdal avec variation de fréquence.

II.2. 2. 1. Fonction de transfert

En première approximation, nous pouvons considérer un système électrochimique comme linéaire si la réponse en courant à de faibles perturbations de potentiel est linéaire.

Si on surimpose, à une tension constante continue (E_{corr} , par exemple ou un potentiel quelconque) une tension sinusoïdale de faible amplitude, E_0 , à l'interface dont la caractéristique électrochimique est représentée par la courbe de la figure II.2, la réponse en courant variera également de manière sinusoïdale.

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{éq.II.6}) \quad \text{et} \quad I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{éq.II.7})$$

où :

E_0 : désigne l'amplitude de la tension sinusoïdale ;

$\omega = 2\pi f$: pulsation du signal en rad s^{-1} et f désigne la fréquence ;

t : le temps en (s) ;

I_0 : est l'amplitude du courant alternatif sinusoïdal ;

φ : déphasage entre courant-tension.

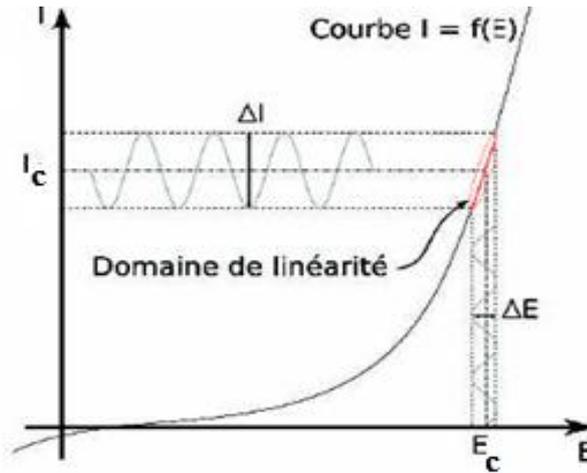


Figure II.2 Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faibles amplitudes autour d'une valeur stationnaire (E_c différent de E_{corr}).

Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps (SLIT). Le comportement d'un SLIT est caractérisable expérimentalement par le graphe $H(\omega)$ de sa fonction de transfert $H(P)$ qui est indépendante de la forme et de l'amplitude du signal d'excitation utilisé pour son tracé. Le comportement d'un système électrochimique linéaire est caractérisé par l'ensemble des graphes $H(\omega)$ de sa fonction de transfert mesurée le long de sa courbe de courant, tension stationnaire [Diard, 1996].

L'expression de la fonction de transfert d'un système est un nombre complexe de la forme cartésienne :

$$H(\omega) = \text{Re } H(\omega) + j \text{Im } H(\omega) \quad (\text{éq.II.8})$$

Où Re et Im désignent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire du nombre complexe.

Le module de $H(\omega)$ est définie par l'expression suivante :

$$|H(\omega)| = ([\text{Re } H(\omega)]^2 + [\text{Im } H(\omega)]^2)^{1/2} \quad (\text{éq.II.9})$$

$$\text{et } \varphi = \text{Arctan } [\text{Im } H(\omega)/\text{Re } H(\omega)] \quad (\text{éq.II.10})$$

La fonction de transfert est l'impédance d'électrode $Z(\omega)$ lorsque le système est commandé en tension et l'admittance d'électrode $Y(\omega)$ lorsqu'il l'est en courant; avec $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$.

II. 2. 2. 2. Représentation des résultats

Deux façons pour représenter les variations de Z (ou de Y) en fonction de la fréquence f (ou de la pulsation ω) sont couramment utilisées, :

- deux courbes, dites « diagrammes de Bode » :
 $\log Z = f(\log f)$
 $\varphi = f(\log f)$
- une courbe reliant les points représentatifs de la valeur de Z dans le plan complexe (points d'ordonnée Z_{im} et d'abscisse Z_{re}), points qui se déplacent lorsqu'on fait varier la fréquence f . Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist (figure II.3).

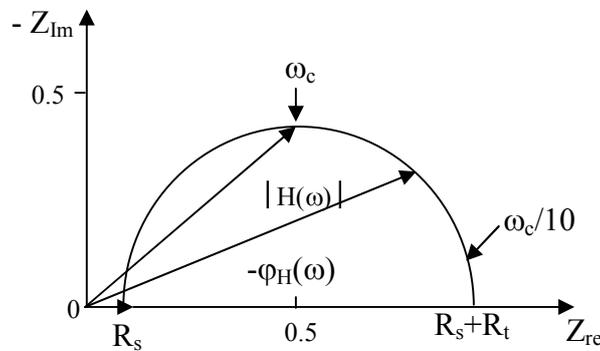


Figure II.3 Représentation du graphe d'une fonction de transfert du premier ordre dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

II.2.2.3. Analyse théorique des spectres d'impédance des systèmes électrochimiques

Une interface électrode/électrolyte est traversée par un courant total I_T qui est la somme d'un courant capacitif I_c et d'un courant faradique I_F .

- La production d'une réaction électrochimique par transfert d'électrons à travers l'interface, nécessite un courant faradique (courant de microélectrolyse) I_F .
- La variation de la charge interfaciale au cours du temps, correspond au courant capacitif I_c . A ce dernier correspond une impédance $Z_C = -j/\omega C_{dl}$ (C_{dl} : capacité différentielle de la double couche, en Farads cm^{-2}).

L'impédance équivalente aux impédances faradique et capacitive est:

$$1/Z_{interface} = 1/Z_F + 1/Z_c \quad (\text{éq.II.11})$$

La figure II.4, où R_s est la résistance de la solution, représente le schéma électrique équivalent à l'interface métal/solution [Trémillon, 1993].

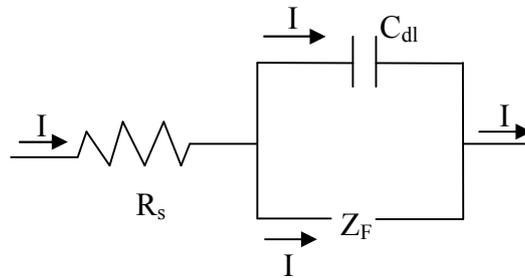


Figure II.4 Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (schéma de Randles).

L'impédance totale Z du circuit précédent est :

$$Z = R_s + Z_F/(1 + j\omega C_{dl}Z_F) \quad (\text{éq.II.12})$$

On en déduit:

$$Z = R_s + Z_F / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 Z_F^2) - j \omega C_{dl} Z_F^2 / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 Z_F^2) \quad (\text{éq.II.13})$$

II.2. 2. 3. a. Calcul de l'impédance faradique dans le cas d'un transfert de charges pur

Dans ce cas, Z_F est égale à la résistance de transfert de charge R_t , et l'impédance totale devient:

$$Z = R_s + R_t / (1 + j\omega C_{dl} R_t) \quad (\text{éq.II.14})$$

$$Z = Z_{re} + jZ_{im} = R_s + R_t / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_t^2) - j\omega C_{dl} R_t^2 / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_t^2) \quad (\text{éq.II.15})$$

Par combinaison des deux expressions de Z_{re} et Z_{im} , on obtient l'équation suivante:

$$[Z_{re} - (R_s + R_t/2)]^2 + Z_{im}^2 = (R_t/2)^2 \quad (\text{éq.II.16})$$

qui est l'équation d'un demi-cercle (Z_{re} et Z_{im} étant > 0) de diamètre R_t (figure II.5) et de centre $(R_s + R_t/2, 0)$.

La figure II.6 qui simule le circuit de Randles confirme la forme d'un demi-cercle.

La fréquence à laquelle correspond le sommet du demi-cercle a pour valeur :

$$f_c = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_t}$$

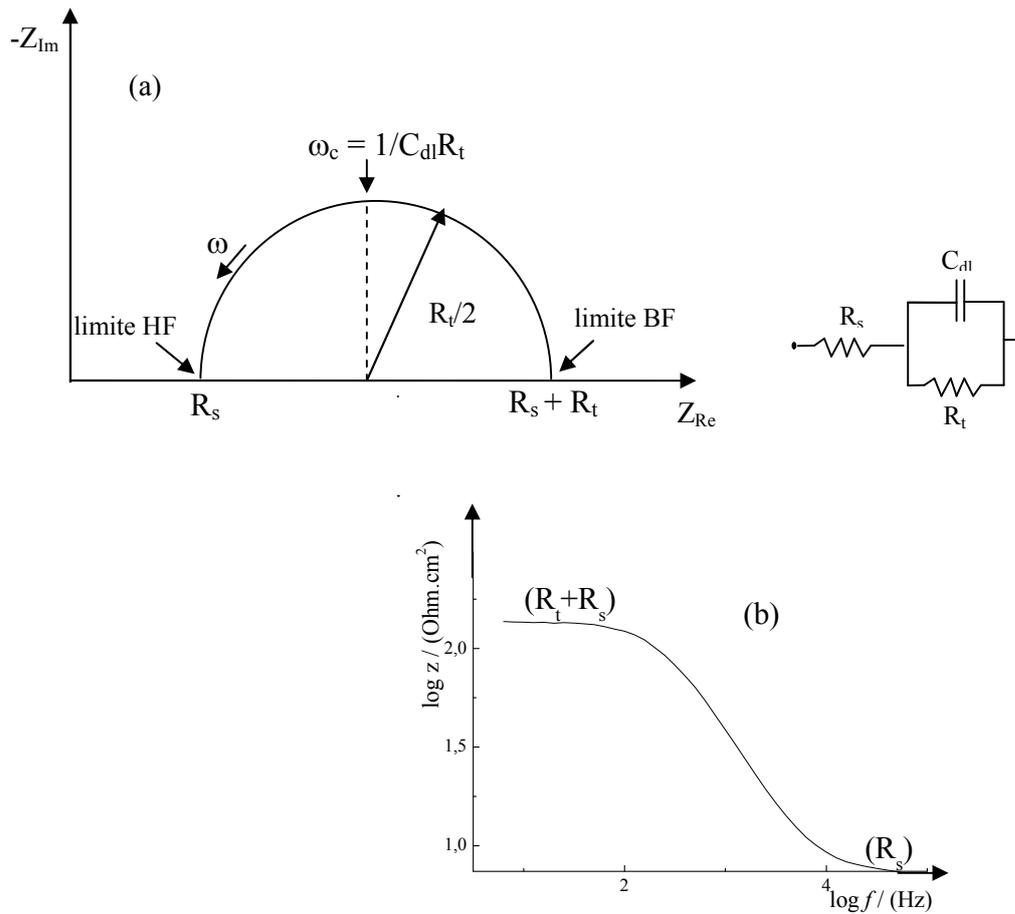


Figure II.5 (a) Représentation dans le plan complexe : boucle capacitive. (b) Graphes de Bode. Avec représentation de Randles.

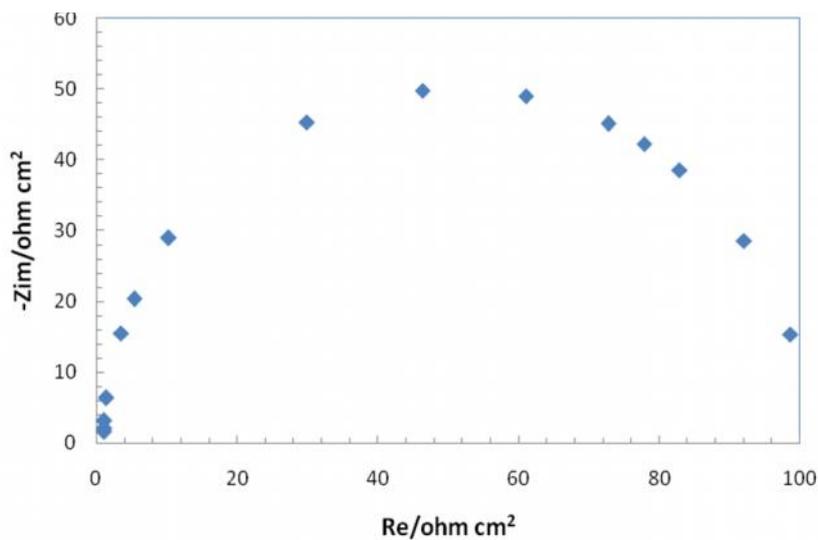


Figure II.6 Diagramme de Nyquist simulé pour un circuit de Randles, avec $R_s = 1 \Omega\text{cm}^2$, $R_t = 100 \Omega\text{cm}^2$ et $C_{dl} = 10^{-6} \text{Fcm}^{-2}$.

II.2. 2. 3. b. Calcul de l'impédance faradique dans le cas d'un transfert de charge associé à la diffusion

Expérimentalement, il n'est généralement possible d'obtenir qu'un arc plus ou moins réduit de ce demi-cercle théorique. La contribution du phénomène de diffusion, aux basses fréquences, négligée dans le cas précédent, doit être prise en considération dans le cas d'une polarisation mixte de transfert-diffusion. Dans ce cas, l'expression de l'impédance faradique (Z_F) devient :

$$Z_F = R_t + Z_{diff} \quad (\text{éq.II.17})$$

On constate ainsi que l'impédance faradique peut être subdivisée en deux parties (deux impédances en série) :

- La résistance de transfert de charge R_t ;
- Une impédance traduisant l'intervention du processus diffusionnel Z_{diff} .

Selon le mode de transport des espèces électroactives dans la couche de diffusion, on peut avoir deux types d'impédance de diffusion :

- Si on a un système sans effet de convection où l'hypothèse du transport par diffusion naturelle semi-infinie est vérifiée (hypothèse de Warburg), l'impédance de diffusion prend alors la formule suivante [**Diard, 1996**] :

$$Z_w = (1-j) \sigma / (\omega)^{1/2} \quad (\text{éq.II.18})$$

Où : Z_w est l'impédance de Warburg ;

σ présente le coefficient de Warburg en $\Omega s^{-1/2}$.

La représentation de cette impédance (Z_w), dans le plan complexe, est une droite de pente 1 (figure II.7) et d'abscisse à l'origine égale à R_t (droite de Warburg).

- L'expression de l'impédance de diffusion dans le cas d'une diffusion convective stationnaire (hypothèse de Nernst) de faible épaisseur δ maintenue constante, est la suivante :

$$Z_{w\delta} = R_d \operatorname{th}(j\omega\tau_d)^{1/2} / (j\omega\tau_d)^{1/2} \quad (\text{éq.II.19})$$

Où $Z_{w\delta}$ est l'impédance de diffusion convection.

Elle dépend de deux paramètres, la résistance de diffusion R_d et la constante de temps τ_d en s. Pour obtenir la forme cartésienne de (II.19) on écrit, après avoir posé $u = \omega\tau_d$:

$$Z_{w\delta} = R_d \operatorname{th}(ju)^{1/2} / (ju)^{1/2} \quad (\text{éq.II.20})$$

Avec $\tau_d = \delta^2/D$ et $u = \omega\delta^2/D$

où ω est la pulsation de la tension sinusoïdale.

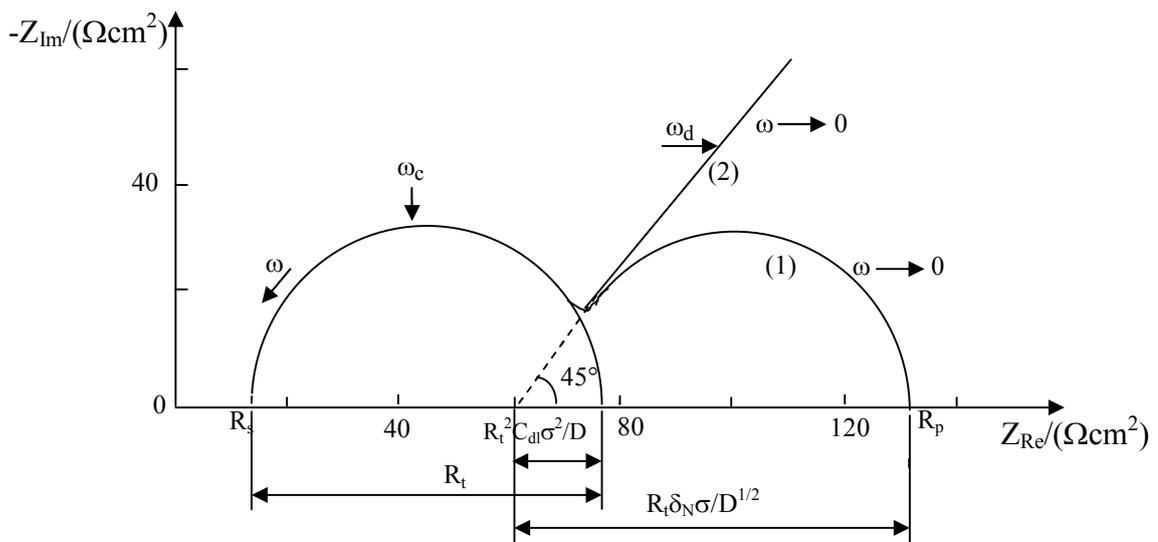


Figure II.7 Représentation de la variation de l'impédance d'un système électrochimique en présence de la diffusion. Représentation dans le plan complexe : boucle capacitive + boucle de diffusion (cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie, courbe 1) ou droite de Warburg (cas du régime de diffusion naturelle, courbe 2).

Le graphe de cette impédance a, dans le plan de Nyquist, la forme d'un quart de lemniscate (figure II.7). Il se confond aux hautes pulsations avec celui de la

fonction $1/(ju)^{1/2}$ (l'expression $\text{th}(ju)^{1/2}$ est peu différente de 1) et est alors équivalent à l'impédance de Warburg (Z_W) [Diard, 1996].

La représentation de l'impédance faradique (Z_F) qui est constituée d'une résistance de transfert de charge et d'une résistance de diffusion, dans le plan de Nyquist, fait de la sorte apparaître deux boucles de variation d'impédance :

- une boucle aux basses fréquences, correspond à la diffusion. Cette boucle, que l'on désigne par le terme « boucle de diffusion », peut être caractérisée par la fréquence f_d . Elle tend vers une droite inclinée à 45° lorsque la couche de diffusion est suffisamment épaisse (droite de Warburg).
- une boucle capacitive aux hautes fréquences, correspond au couplage capacité interfaciale- résistance de transfert de charge, caractérisée par la fréquence f_c . Elle permet la détermination de R_t , C_{dl} et R_s .

La partie [Diard, 1996] imaginaire de la boucle de diffusion passe par une valeur minimale, qui correspond au sommet du diagramme dans le plan de Nyquist des électrochimistes, lorsque :

$$\omega_d \tau_d = 2.54 \quad (\text{éq.II.21})$$

Dans le cas d'une électrode à disque tournant à la vitesse Ω , l'épaisseur de la couche de diffusion est :

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}$$

Alors, on aura : $\omega_d = 2.54/\tau_d = 2.54 D/\delta^2 = 0.980 D^{1/3} \nu^{-1/3} \Omega$ (éq.II.22)

ce qui montre que la pulsation caractéristique ω_d de l'impédance de diffusion convective de l'espèce électroactive dépend linéairement de la vitesse de rotation de l'électrode.

II.2. 2. 3. c. Présence de l'adsorption

Elle se traduit, en générale, par la présence d'espèces (réactifs, produits de corrosion..) qui s'adsorbent sur la surface de l'électrode. Cette adsorption se manifeste généralement par une impédance appelée l'inductance L dont l'expression est la suivante :

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (\text{éq.II.23})$$

Dans le diagramme de Nyquist, le phénomène d'adsorption est illustré par une boucle qui apparaît aux basses fréquences, appelée boucle inductive (figure II.8).

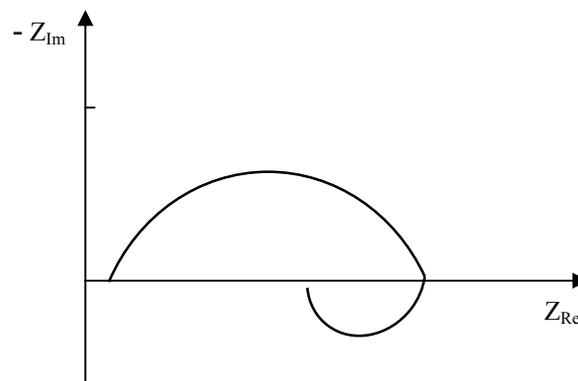


Figure II.8 Diagramme d'impédance correspondant à une adsorption.

II. 2. 2. 4. Le circuit équivalent des systèmes électrochimiques (cas réel)

Les circuits équivalents sont généralement proposés pour simuler le comportement électrique de l'interface métal/électrolyte. Généralement le circuit électrique équivalent est constitué par des résistances, des inductances et des capacités. Dans le cas du comportement diélectrique non idéal, la capacité est remplacée par des éléments à phase constante (constante phase élément CPE), pour compenser les déviations par rapport au comportement idéal résultant de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode [Jingling, 2012 et Kim, 2003]. Alors les diagrammes d'impédance

électrochimique montrent souvent un aplatissement lors de l'étude des systèmes réels. Le centre du demi-cercle est donc déplacé en dessous de l'axe des réels d'un angle α par rapport à cet axe (figure II.9).

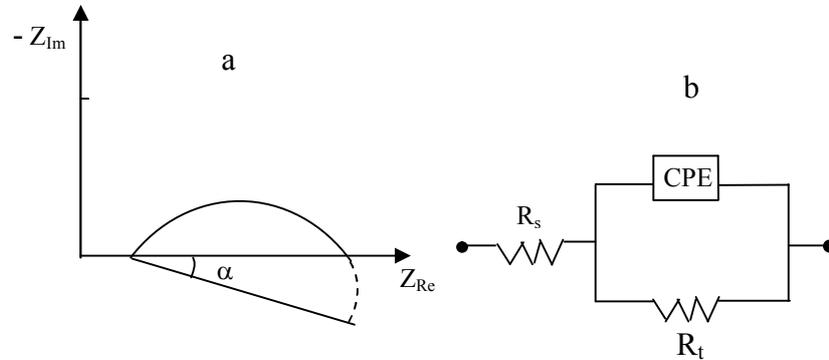


Figure II.9 a. Diagramme d'impédance aplati vers l'axe des réels,
b. circuit électrique équivalent d'une interface réelle (CPE).

II. 3. Méthodes physiques d'analyse

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de la corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal. En dehors des méthodes électrochimiques dont le principe a été précédemment indiqué, on a utilisé les méthodes d'analyse de surface suivantes.

II. 3. 1. La microscopie électronique à balayage MEB

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de morphologie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport aux microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le

matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques du fond continu pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'élément à analyser.

II. 3. 2. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilise les rayons X pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anode métallique. Le balayage est réalisé pas à pas, entre 10° et 120° (durée : 1 à 3h).

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires identifiés par les indices de Miller (hkl); ces indices sont caractéristiques du cristal et peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou la loi de Bragg est satisfaite:

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{éq.II.24})$$

tel que :

d : distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques).

θ : demi-angle de déviation.

n: ordre de réflexion.

λ : longueur d'onde des rayons X.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marches des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier.

Différents types de montage permettent de réaliser cette mesure : Chambre Debye-Scherrer; Diffractomètre Bragg-Brentano etc. Pour nos analyses, nous avons utilisé un diffractomètre Bragg-Brentano.

II. 3. 3. Examen visuel de la micrographie (Microscopie optique)

L'examen visuel permet dans certain cas de voir le début d'un phénomène de corrosion qui se manifeste par exemple par l'apparition de piqures ou par un changement du pouvoir réflecteur d'une surface. L'examen micrographique permet de mettre en évidence la morphologie de la corrosion. Il s'agit d'une méthode fondamentale qui doit être utilisée dans tous les cas.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les matériaux d'étude élaborés et la description des conditions expérimentales de manipulations électrochimiques (modes opératoires mis en œuvre lors des divers essais réalisés dans le cadre de cette thèse) ainsi que celles de la caractérisation de l'état de surface.

II. 4. Equipements électrochimiques

II. 4. 1. Conditions d'élaboration et caractérisation de la surface des matériaux étudiés

Les électrodes de zinc et ses alliages avec l'aluminium, étudiés en milieu NaCl (3%), ont été élaborées à partir du Zn et Al (Aldrich, de pureté 99.99%). Nous avons choisi les différents faibles pourcentages en aluminium, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1%, qui ne dépassent pas 1% selon le diagramme binaire relatif à l'équilibre de phase du système Zn-Al illustré sur la figure II.10.

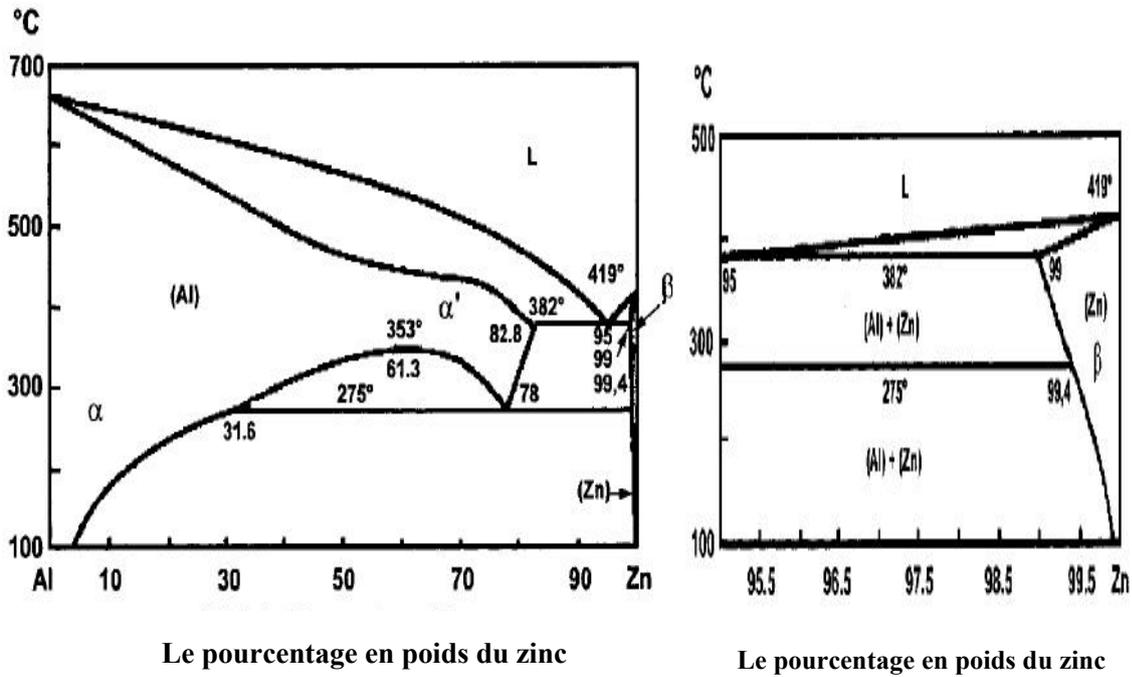


Figure II.10 Diagramme de phase du système Zn-Al.

Les échantillons utilisés dans le cadre de ce mémoire sont élaborés au niveau du laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI) de l'université de Grenoble. Ces éprouvettes sont élaborées à partir du zinc et l'aluminium par fusion. Après la pesée, on a fondu les différents métaux de l'alliage dans un four à induction (CELES) sous atmosphère d'argon contrôlé. Le creuset en cuivre, est chauffé progressivement jusqu'à la température de coulée. Le creuset étant en contact direct avec un moule en graphite (10 cm de longueur et 2 cm de diamètre) ; la coulée obtenue est tombée directement dans le moule refroidi par circulation d'azote, pour éviter la contamination du matériau fusionné avec l'oxygène et empêcher la formation d'oxyde de zinc dans les matériaux élaborés, jusqu'à la température ambiante.

Les échantillons sont ensuite usinés sous forme de cylindre de 5 mm de diamètre ; puis sont polis avec du papier abrasif de granulométrie décroissante (600, 800, 1200 et 2400). Pour obtenir l'aspect miroir, un polissage de finition a été réalisé à l'aide de pates diamant ayant une granulométrie de 6 et 3 μm de diamètre.

Les spécimens ainsi préparés, sont soumis aux différents examens suivants :

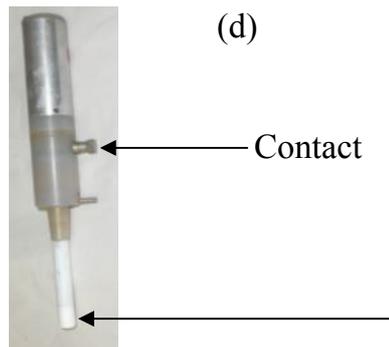
- microscopie électronique à balayage (MEB) (MEB LEO S440) couplée à un analyseur X à énergie dispersive (EDAX). Cet appareil possède deux types de détecteur à savoir les électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron, BSE) et les électrons secondaires (secondary electrons). Cet appareil est utilisé afin d'observer plus finement l'état de surface des matériaux et rendre compte des précipités grossiers présents dans les divers matériaux.
- Analyse micrographique de surface à l'aide d'un microscope optique (ZEISS ICM 405), pour mettre en évidence la structure métallographique et pour caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents temps d'immersion. Le microscope utilisé est doté d'une caméra relié au microscope et à un ordinateur pour l'acquisition des données.
- la diffraction des rayons X, qui a été réalisée à l'aide d'un appareil type Panalytical X'Pert PRO MPD en géométrie Théta/Théta, utilisé en mode Bragg-Brentano, muni d'un détecteur rapide à localisation linéaire du type X'Celerator. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par l'échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, nous permet d'identifier les différentes phases en utilisant une anode en Cobalt ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$)

II. 4. 2. Cellule électrochimique

Le montage classique pour effectuer les mesures électrochimiques repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à double parois permettant la régulation de la température de la solution, à l'aide d'un bain thermostaté : thermo-cryostat de marque HAAKE V15. La cellule est dotée d'un couvercle à cinq entrées rodées permettant l'entrée des trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) et une contre-électrode constituée d'une lame de platine de 0.39 cm^2 de surface (figure II.11).



Figure II.11 Schéma de la cellule électrochimique. (a) cellule de mesure, (b) électrode de référence, (c) contre électrode en platine, (d) électrode de travail et (e) le potentiomètre.



II. 4. 3. Électrodes de travail et électrolyte

Les échantillons, utilisés comme électrodes de travail dans l'étude électrochimique, sont usinés sous forme d'un cylindre de 25 mm de longueur et 5 mm de diamètre ; le cylindre est introduit dans une tige en téflon thermo-rétractable de manière à ne laisser qu'une surface active transversale de 0.196 cm^2 . Le disque est relié à un moteur externe permettant de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse angulaire $\Omega = 2\pi f$. La vitesse de rotation est contrôlée à l'aide d'un potentiomètre permettant ainsi d'obtenir un régime de diffusion convective stationnaire. L'électrode à disque tournant permet d'avoir une bonne reproductibilité pour chaque vitesse de

rotation. Dans le but de contrôler la vitesse de diffusion de l'oxygène dissous, la vitesse de rotation de l'électrode tournante a été fixée à 500 tours/ min.

Les échantillons sont soumis à un polissage mécanique, sous circulation d'eau, au moyen de papier abrasif au carbure de silicium jusqu'à une granulométrie de 1200. L'échantillon rincé à l'eau distillée, dégraissé à l'acétone, puis rincé de nouveau à l'eau distillée, est immédiatement introduit dans la cellule électrochimique.

Le milieu d'étude, choisi pour les mesures électrochimiques, est une solution de NaCl 0.5 M préparée à partir de NaCl de marque Prolabo et l'eau distillée. La solution est naturellement aérée et son agitation est assurée par l'électrode tournante. L'effet de température a été effectué aux températures suivantes : 15, 25, 35 et 45 °C.

II. 4. 4. La chaîne électrochimique

Les mesures électrochimiques sont effectuées au moyen d'un ensemble Voltalab Radiometer Analytical, constitué de potentiostats PGP 201 et PGZ 301 (muni d'un analyseur de fréquence) pilotés par le logiciel Voltmaster 4.0 (Figure II.12).



Figure II.12 Schéma du Montage électrochimique utilisé.

II. 5. Modes opératoires des techniques d'étude

II. 5. 1. Mesure du potentiel libre

La mesure du potentiel libre ou potentiel à circuit ouvert est une étape préliminaire nécessaire qui permet, d'une part au système d'atteindre l'état stationnaire, et d'autre part de délimiter l'intervalle de potentiel des courbes de polarisation potentiodynamique. Dans notre cas un temps d'immersion de 20 min est suffisant à l'électrode de travail pour atteindre l'état stationnaire.

II. 5. 2. Conditions de la polarisation

Les courbes de polarisation potentiodynamique renseignent sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif. Pour obtenir le régime stationnaire, les courbes de polarisation ont été tracées à une vitesse de balayage faible (1 mV/s), après un temps d'immersion de 20 min. Ces courbes sont obtenues en faisant varier le potentiel appliqué à l'électrode de travail à l'aide d'un potentiostat et en enregistrant les courants correspondants. Le balayage en potentiel est effectué dans le sens anodique. Pour chaque polarisation, trois essais au moins ont été effectués. Ce type de courbe permet de déterminer la densité de courant de corrosion.

II. 5. 3. Résistance de polarisation linéaire

Cette méthode présente l'avantage de ne pas être destructive. Les mesures de résistance de polarisation (R_p), dans notre travail, sont réalisées en imposant un balayage en potentiel d'étendue 20 mV autour du potentiel libre ($E_{\text{libre}} - 10 \text{ mV} < E_{\text{imp}} < E_{\text{libre}} + 10 \text{ mV}$), après une immersion de 20 min de l'électrode de travail. La vitesse de balayage choisie est de 0.1 mV/s. On mesure ainsi la densité de courant et R_p est alors définie par :

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{I=0} \quad (\text{éq. II. 25})$$

II.5.4. Couplage galvanique

Des essais de couplage galvanique ont été réalisés dans des conditions expérimentales analogues aux autres essais électrochimiques. On utilise alors un montage à trois électrodes constitué par le zinc ou un de ses alliages comme « anode », connecté à la borne d'électrode de travail du potentiostat, le fer matériau à protéger est utilisé comme « cathode » et est connecté à la contre électrode du potentiostat et une électrode de référence permettant de lire les potentiels.

II. 5. 5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés après stabilisation du potentiel libre (environ 20 min), sont obtenus en imposant des variations de tension sinusoïdale ($\Delta E = \Delta E_0 \sin \omega t$) de 10 mV d'amplitude de crête à crête surimposée au potentiel libre. Dans cet intervalle de potentiel, le système est quasi-stationnaire. Le balayage en fréquence est effectué de 100 kHz à 10 mHz (10 fréquences de mesure par décade).

L'exploitation des diagrammes d'impédance et la détermination des différents paramètres ont été réalisées par le logiciel Volta Master 5.0. La simulation des interfaces par des circuits électriques équivalents a été effectuée à l'aide du logiciel Z View.

Références bibliographiques du chapitre II

- [**Bard, 1983**] A.J. Bard et L.R. Faulkner, Electrochimie, Principes, Méthodes et Application, Masson, Paris, 1983.
- [**Benard, 1969**] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, 1969.
- [**Bilkova, 2002**] K. Bilkova, N. Hackrman et M. Bartos, Proceedings of NACE 2284, 2002.
- [**Diard, 1996**] J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann Editeurs des sciences et des arts, Paris, 1996.
- [**Girault, 2007**] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, deuxième édition (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes), Lausanne, 2007.
- [**Jingling, 2012**] M. Jingling, W. Jiuba, Materials Characterization **65** (2012) 86.
- [**Kim, 2003**] C.H. Kim, Electrochim. Acta **48** (2003) 3455.
- [**Landolt, 1993**] D. Landolt, Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, 1ère édition, CH-1015 Lausanne, 1993.
- [**Stern, 1957**] M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. **104** (1957) 56.
- [**Trémillon, 1993**] B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2, Masson, Paris, 1993.

Chapitre III

Résultats et discussions

Partie III. A

Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

III. A. 1. Introduction

L'acier au carbone des canalisations enterrées et dans les structures maritimes sont exposés à une sévère corrosion. Pour limiter ce fléau, une protection cathodique par anodes sacrificielles est généralement utilisée. Le zinc demeure le matériau d'anode le plus largement adopté pour la protection cathodique dans des milieux conducteurs [Rabiot, 1999 ; Marder, 2000 ; Androsch, 2001 et Bounoughaz, 2003] et ce, malgré l'existence d'autres métaux tels que l'aluminium et le magnésium. Il est à noter que ce dernier est bien connu pour son application dans des environnements de haute résistivité (des pipelines souterrains) [Genesca, 1998].

Le zinc est utilisé dans l'industrie pétrolière pour protéger de la corrosion les réservoirs de stockage en acier, ainsi que les structures enterrées dans le sol. Il est également utilisé comme revêtement par immersion à chaud pour protéger le fer et l'acier contre la corrosion.

Il est bien connu que sur la surface de zinc, en contact avec une solution aqueuse ou en exposition à l'atmosphère, se développe une couche mince d'oxyde et d'hydroxyde de zinc [Sagiyama, 1991 et D'Alkaine, 1997]. C'est pourquoi la reproductibilité des mesures des paramètres électrochimiques du zinc (le potentiel de corrosion et le courant de corrosion) dépend de la préparation de la surface de zinc [Kandell, 1990] et des conditions expérimentales (le pH de la solution, la concentration d'oxygène, l'hydrodynamique ...).

Le zinc est connu pour son état très actif en milieu corrosif qui rend son utilisation peu rentable dans le domaine de la protection cathodique. Pour palier à ce problème, le zinc est allié à l'aluminium qui est caractérisé par sa tendance à se passiver. Dans ce contexte, différents alliages en zinc-aluminium, à des pourcentages

variant entre 0.2 et 1 %mass. d'aluminium ont été élaborés. Toutes les compositions ont été choisies selon la norme US MIL A 18001 K selon la spécification de la marine américaine et qui sont utilisées comme anodes sacrificielles pour la protection des ouvrages maritimes. La plus grande partie de ce chapitre a fait l'objet d'une publication [**Hamoum et al, 2012**].

Dans cette partie de notre travail, nous avons comparé le comportement électrochimique à la corrosion du zinc pur à ceux des alliages Zn-xAl (x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 % en masse) immergés dans la solution aqueuse aérée de NaCl (0.5 M), à la température 25°C, dans le but de trouver la composition optimale en Al qui désactive l'électrode de zinc sans la passiver.

L'étude électrochimique comparative a été réalisée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la résistance de polarisation linéaire, la polarisation potentiodynamique et le diagramme d'Evans.

Des techniques non électrochimiques comme la diffraction des rayons X (DRX), le microscope optique et le MEB couplé à l'EDX ont été utilisées afin de visualiser l'état de surface des électrodes.

III. A. 2. Caractérisation de l'état de surface des alliages

Les spectres d'analyse par diffraction des rayons X des spécimens Zn et des alliages Zn-xAl (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 % en masse) sont présentés dans la figure III.A.1. Ainsi, la comparaison entre les différents spectres, laisse apparaître un élargissement des pics et une variation de leurs intensités suivant l'augmentation du pourcentage en Al. En effet, pas de raie de sous structure, car l'aluminium se répartie d'une façon aléatoire dans le réseau cristallin du zinc.

L'aluminium entre dans la matrice du cristal du zinc à la composition 0.2 %mass. où il y a une diminution monotone des paramètres de la cellule (Tableau III.A.1) à cause du faible rayon de l'aluminium (1.18 Å) comparé à celui du Zn (1.25 Å). A partir de la valeur x = 0.8 %mass., une phase mixte Zn_{0.98}-Al_{0.2} (phase β)

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

coexiste avec la phase α qui est riche en Al [Brandes, 1992]. La seconde phase (phase α) est bien cristallisée avec une orientation préférentielle (111) [Card].

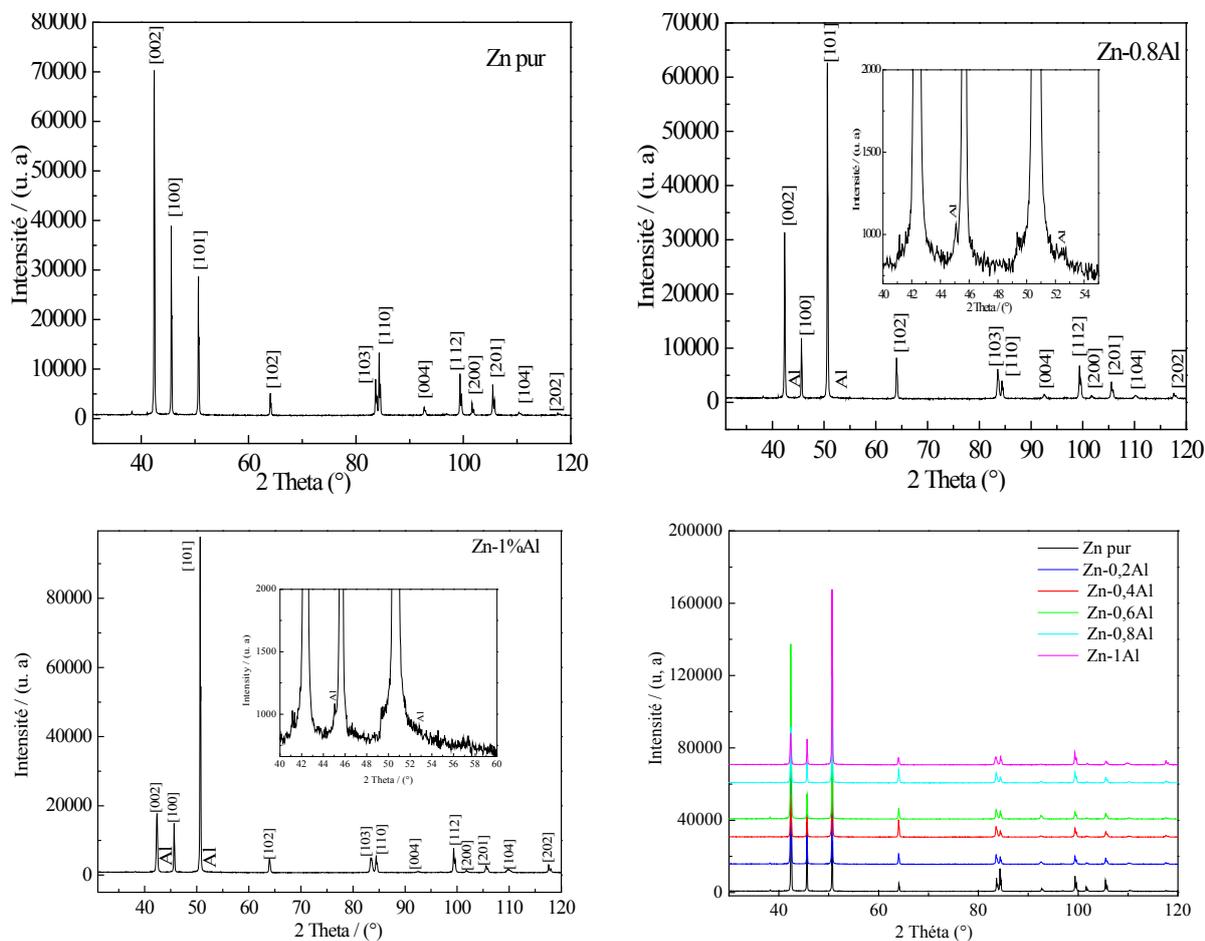


Figure III.A.1 Spectres DRX de la surface du Zn et des alliages Zn-Al.

Tableau III.A.1 Les paramètres cristallographiques du Zn et des alliages Zn-Al

Echantillons	Système des cristaux	(a=b)/Å	c/Å	$\alpha=\beta$	γ
Zn	Hexagonal	2.66590	4.94610	90	120
Zn-0.2Al	Hexagonal	2.66493	4.95305	90	120
Zn-0.4Al	Hexagonal	2.66486	4.95331	90	120
Zn-0.6Al	Hexagonal	2.66486	4.95190	90	120
Zn-0.8Al	Hexagonal	2.66472	4.95299	90	120
	Cubique face centré	4.04940	4.04940	90	90
Zn-1Al	Hexagonal	2.66257	4.95606	90	120
	Cubique face centré	4.04940	4.04940	90	90

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

Les micrographies MEB (Figure III.A.2) de la surface des échantillons polis mécaniquement montrent la présence d'une seule phase dans le cas du Zn pur ainsi que les deux alliages Zn-0.2Al et Zn-0.4Al. Alors que les micrographies des autres alliages (Zn-0.6Al, Zn-0.8Al et Zn-1Al) révèlent la présence d'une seconde phase (noire) qui commence à se former dans l'alliage Zn- Al 0.6%mass. Pour les autres spécimens (alliages Zn-0.2Al et Zn-0.4Al), il est probable que la phase α soit masquée par la matrice.

L'analyse X ponctuelle (EDX) effectuée sur les alliages Zn-0.6Al, Zn-0.8Al et Zn-Al 1%mass., qui est représentée sur la figure III.A.3, montre que l'aluminium est distribué dans la phase (noire). Et pour les autres alliages à savoir Zn-0.2Al et Zn-0.4Al, l'analyse globale révèle la présence de l'aluminium dans leurs matrices et d'éléments secondaires tels que le carbone et l'oxygène.

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

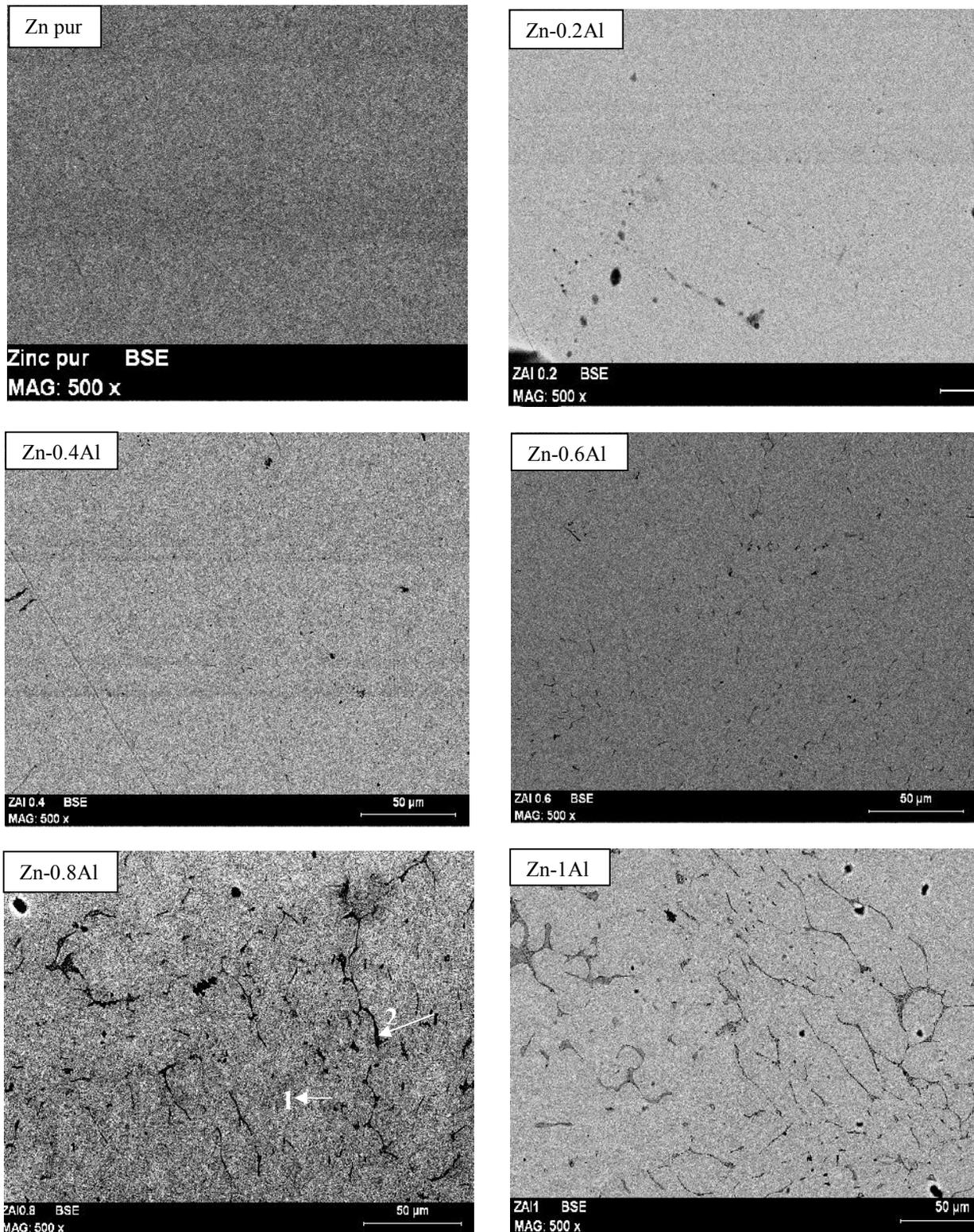


Figure III.A.2 Micrographies MEB du Zn pur et de ses alliages Zn-Al après polissage. (1) phase β ; (2) phase α .

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

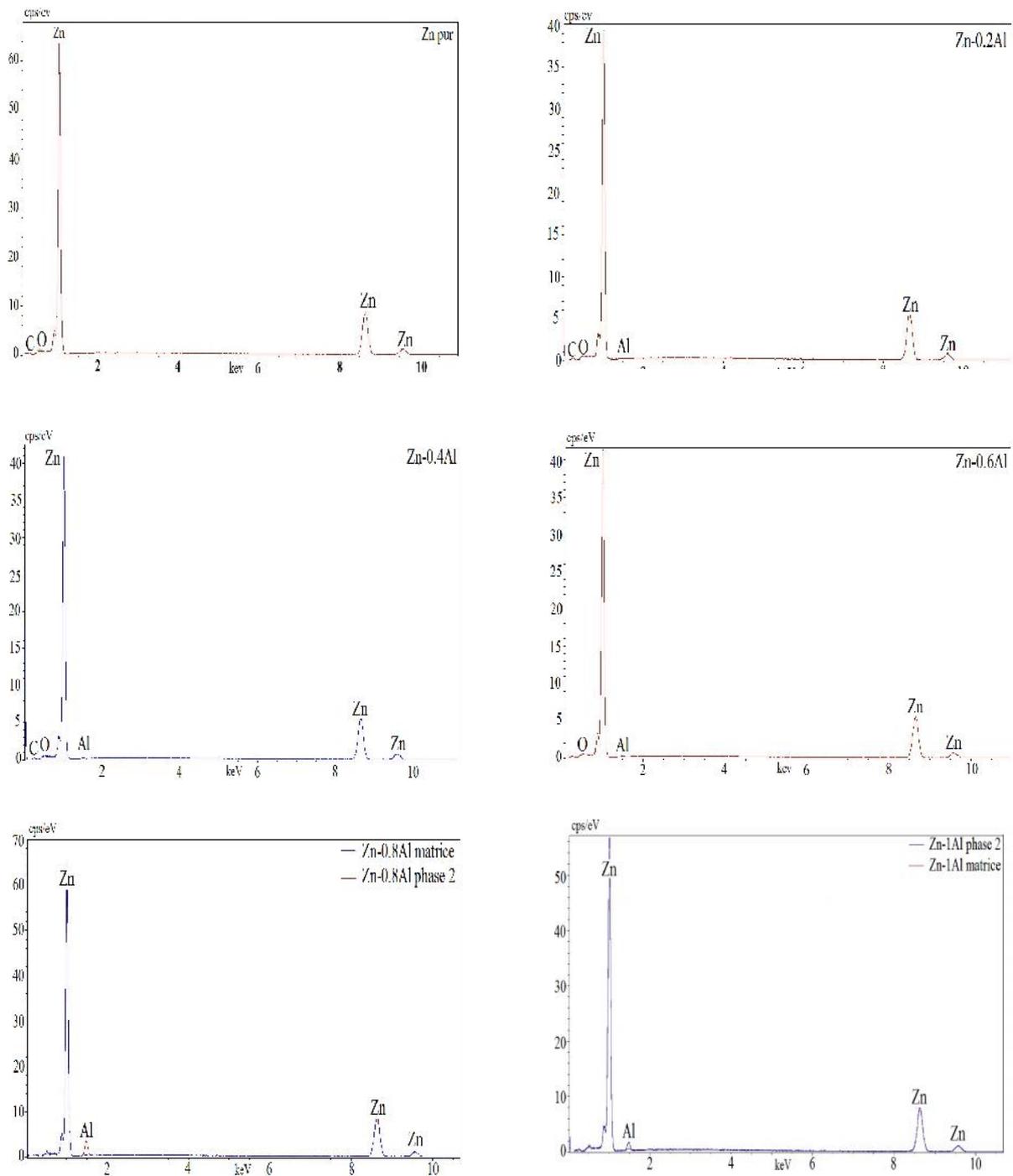


Figure III.A.3 Spectres d'analyse (EDX) du Zn pur et de ses alliages Zn-Al après polissage.

III. A. 3. Mesures électrochimiques

III. A. 3. 1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

La variation du potentiel électrique à circuit ouvert du zinc et de ses alliages, dans une solution aérée de NaCl (0.5 M), à la température de 25°C, après 20 min d'immersion, est présentée dans la figure III.A.4. L'OCP de tous les échantillons étudiés est déplacé vers les valeurs les plus positives avant sa stabilisation, ce qui suggère la formation d'une couche de produits de corrosion qui ralentit la dissolution du métal [Chung, 2000]. Il est à remarquer que le potentiel libre devient plus négatif quand le pourcentage en aluminium augmente.

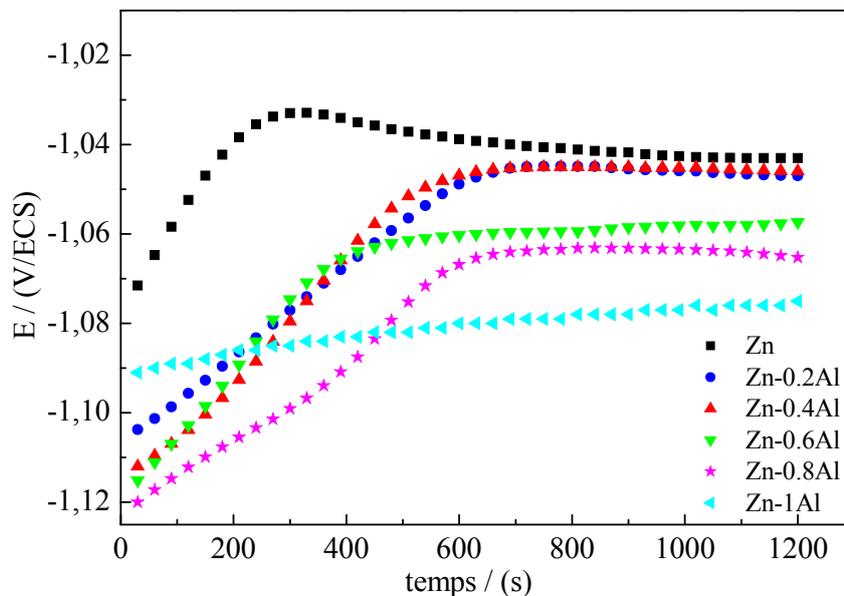


Figure III.A.4 Variation de l'OCP du zinc et de ses alliages zinc-aluminium dans une solution de NaCl 0.5 M. Vitesse de rotation $\Omega = 500$ rpm, $T = 25$ °C.

III. A. 3. 2. Les Courbes de polarisation globale potentiodynamique

La figure III.A.5 montre les courbes de polarisation globale potentiodynamique enregistrées pour l'électrode à disque rotatif de zinc et de zinc-aluminium dans la solution étudiée. Les branches cathodiques de ces courbes présentent deux plateaux distincts de diffusion [Manov, 2000 et Yadav, 2005].

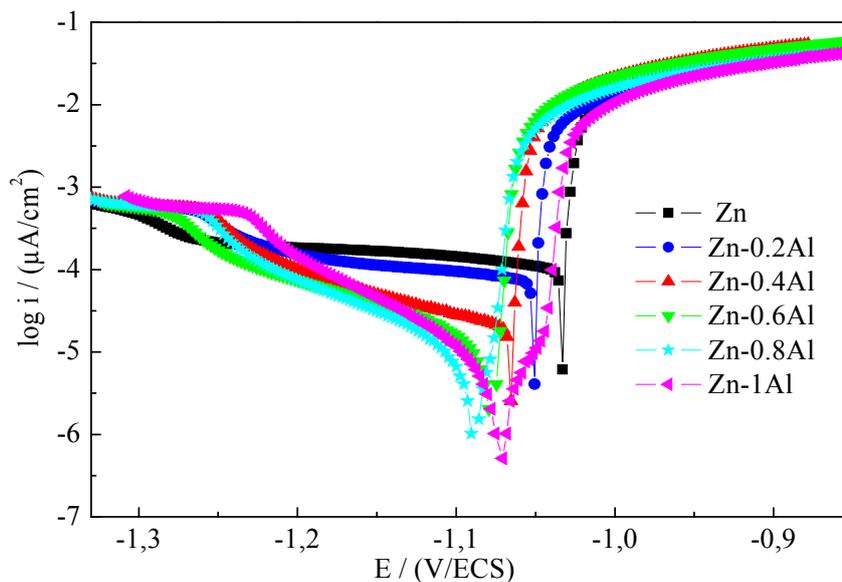


Figure III.A.5 Courbes de polarisation globale potentiodynamique du zinc et de ses alliages zinc-aluminium dans une solution de NaCl 0.5 M. $\Omega = 500$ rpm, $T = 25$ °C.

Afin de séparer les deux processus cathodiques, un voltammogramme (figure III.A.6) a été enregistré sur une surface nue de zinc et un autre sur une surface recouverte par le film d'oxyde formé après immersion de l'électrode pendant 20 minutes dans la solution corrosive étudiée.

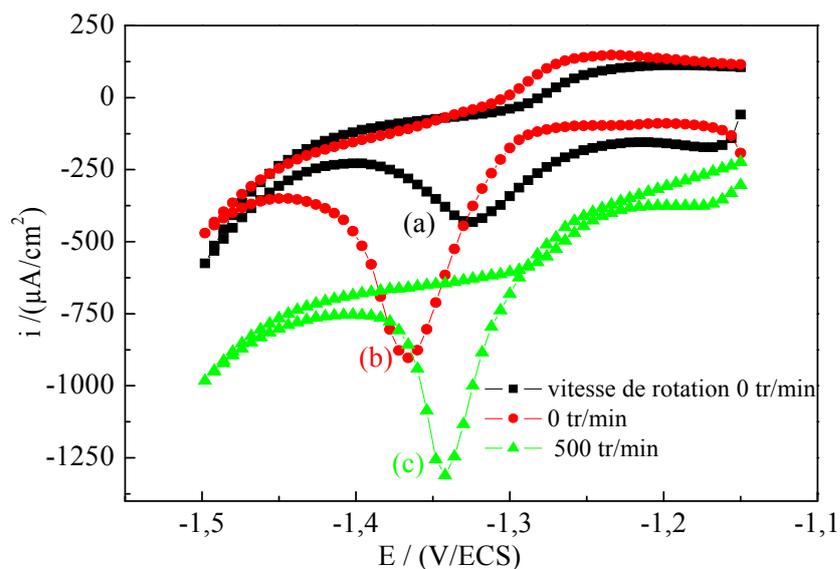


Figure III.A.6 Voltammogrammes du zinc pur, enregistrés dans le domaine cathodique. (a) avant formation de l'oxyde, (b) et (c) après formation de l'oxyde.

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

La comparaison entre les deux voltammogrammes (a et b) montre une croissance du pic cathodique en présence de l'oxyde, ce phénomène peut être expliqué par la formation d'un film électroréductible sur la surface du Zn pur. Il est rapporté dans la littérature [Pourbaix, 1966 ; Suzuki, 1985 et Allen, 1991] que les produits de corrosion formés sur la surface du zinc sont réduits à des potentiels inférieurs à -1,2 V/ECS. Ainsi, le plateau situé à des potentiels au-dessous de -1,25 V/ECS correspondrait à la réduction du film formé chimiquement au cours de l'immersion [Deslouis, 1984 et Deslouis, 1989]. Et le plateau situé à proximité de E_{corr} correspond à la réduction de l'oxygène dissous (le courant est limité par la diffusion de l'oxygène à travers la couche des produits de corrosion). Les deux réactions de réduction correspondantes sont présentées ci-dessous:



Il peut être remarqué (figure III.A.5) que le potentiel de demi-vague (potentiel pour lequel le courant vaut la moitié de sa valeur limite) est presque constant et donc peut être considéré comme indépendant de la composition de l'alliage. Toutefois, dans le deuxième plateau (situé au voisinage de E_{corr}) le processus cathodique réactionnel dépend de la composition de l'alliage. En effet, les courbes de polarisation de Zn et Zn-Al 0.2%mass. indiquent que la présence d'une petite quantité d'aluminium, dans l'alliage, n'a pas changé l'allure de la branche cathodique. Contrairement aux courbes cathodiques des autres alliages qui montrent une gamme de potentiel plus large d'un processus de contrôle mixte de diffusion-activation sur le plateau situé à proximité de E_{corr} . Par conséquent, l'addition d'Al à Zn à partir de la composition 0,4% en poids modifie le mécanisme de réduction de l'oxygène.

On remarque que, l'augmentation du pourcentage d'aluminium fait déplacer, les courbes cathodiques vers les basses valeurs de courant indiquant que le processus de réduction est ralenti en présence de l'Al.

Nous remarquons par ailleurs, que la densité de courant anodique augmente en fonction du potentiel ce qui correspond à une forte dissolution des échantillons. Il est à signaler que toutes les courbes présentent la même allure du coté anodique, excepté dans le cas du Zn-1Al pour lequel on observe à -1059 mV/ECS un léger épaulement. Au delà du potentiel de -1 V/ECS, toutes les courbes anodiques sont pratiquement superposées.

III. A. 3. 3. Résistance de polarisation linéaire

La résistance de polarisation linéaire R_p est présentée par la pente ($d\pi/di$) de la courbe intensité- potentiel au voisinage du potentiel d'abandon. La courbe a été enregistrée, avec une polarisation de ± 10 mV par rapport au potentiel libre, pour tous les matériaux étudiés (figure III.A.7) dans une solution de NaCl 0.5 M. La résistance de polarisation de transfert de charge déduite des tracés $i = f(E)$ est égale à l'inverse de la pente de la tangente à la courbe de polarisation linéaire, au potentiel de corrosion (E_{corr}).

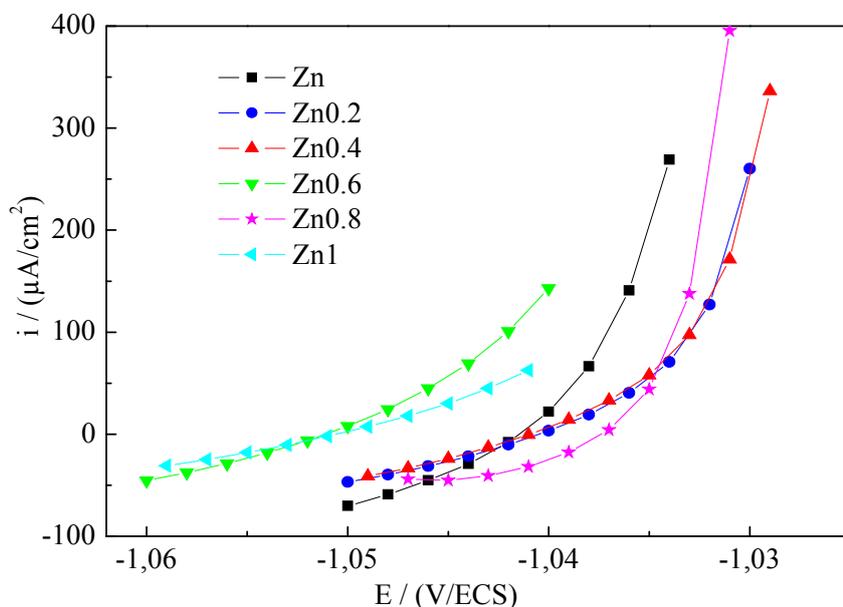


Figure III.A.7 Courbes de polarisation linéaire de Zn et de ses alliages zinc-aluminium dans une solution de NaCl 0.5 M. $\Omega = 500$ rpm, $T=25$ °C.

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

La densité de courant de corrosion i_{corr} est calculée à partir de l'équation de Stern et Geary [Stern, 1957], elle est proportionnelle à la valeur de R_p^{-1} :

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \quad (\text{éq.III.A.3})$$

La constante B peut être calculée à partir de l'équation (éq.III.A.4):

$$B = b_a | b_c | / 2.3 (b_a + | b_c |) \quad (\text{éq.III.A.4})$$

Où $1/b_a = \alpha_1 n_1 F/RT$ et $1/b_c = -\beta_2 n_2 F/RT$, qui ont été précédemment définis dans le chapitre II, représentent respectivement, les pentes des droites de Tafel des branches anodique et cathodique des courbes de polarisation.

Comme le processus cathodique est sous contrôle d'un régime de diffusion ($b_c \rightarrow \infty$) pour Zn pur et Zn-0.2Al, alors l'expression du facteur B est réduite à $B=b_a/2.3$, conduisant ainsi à la relation de la densité de courant suivante :

$$i_{\text{corr}} = b_a/2.3R_p \quad (\text{éq.III.A.5})$$

Les paramètres électrochimiques relatifs aux systèmes étudiés, et déduits de l'exploitation des courbes de polarisation potentiodynamique et de la méthode de résistance de polarisation linéaire sont donnés dans le tableau III.A.2 : le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel anodique (b_a), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation de transfert de charge (R_p) et la constante (B).

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

Tableau III.A.2 Paramètres électrochimiques déduits des méthodes de Tafel et de la résistance de polarisation linéaire, pour le zinc et ses alliages zinc-aluminium dans NaCl 0,5 M.

Echantillons	Méthode de Tafel			résistance de polarisation linéaire		
	E_{corr} /(mV/ECS)	b_a /(mV/dec)	i_{corr} /(μ A/cm ²)	R_p /(Ω cm ²)	B /(mV/dec)	i_{corr} /(μ A/cm ²)
Zn pur	-1033	24.0	116.4	72.4	10.4	143.9
Zn-0.2Al	-1050	24.0	77.6	121.4	10.4	85.8
Zn-0,4Al	-1065	6.2	19.9	128.5	2.7	20.9
Zn-0,6Al	-1077	5.0	14.8	141.8	2.2	15.3
Zn-0,8Al	-1088	4.8	9.9	152.6	2.1	13.6
Zn-1Al	-1070	5.0	10.6	165.1	2.2	13.1

L'analyse des données du tableau III.A.2, révèle que le potentiel de corrosion (E_{corr}) a été légèrement décalé vers les valeurs cathodiques, alors que la densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue avec l'augmentation du pourcentage en Al. Nous pouvons supposer la formation d'une couche protectrice d'hydroxydes d'aluminium et de zinc, servant de barrière à la diffusion d'oxygène, ce qui réduit considérablement la vitesse de la réaction cathodique et donc la densité de courant de corrosion de Zn-0.8Al et de Zn-1Al en particulier.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}), obtenues à partir de la méthode de résistance de polarisation linéaire, montrent la même tendance que celles obtenues par la méthode de Tafel. Il en résulte ainsi que la présence d'aluminium dans l'alliage ralentit la dissolution de l'anode sacrificielle, prolongeant ainsi sa durée de vie.

III. A. 3. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'analyser les données obtenues à partir de la méthode de résistance de polarisation linéaire et celles obtenues par la technique de polarisation potentiodynamique, nous avons utilisé la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette dernière est également un outil précieux pour étudier le

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

processus de dégradation des métaux dans un électrolyte corrosif et fournit des informations sur leur comportement à la diffusion. Les diagrammes d'impédance correspondant au zinc et ses alliages dans le milieu corrosif étudié sont illustrés dans la figure III.A.8.

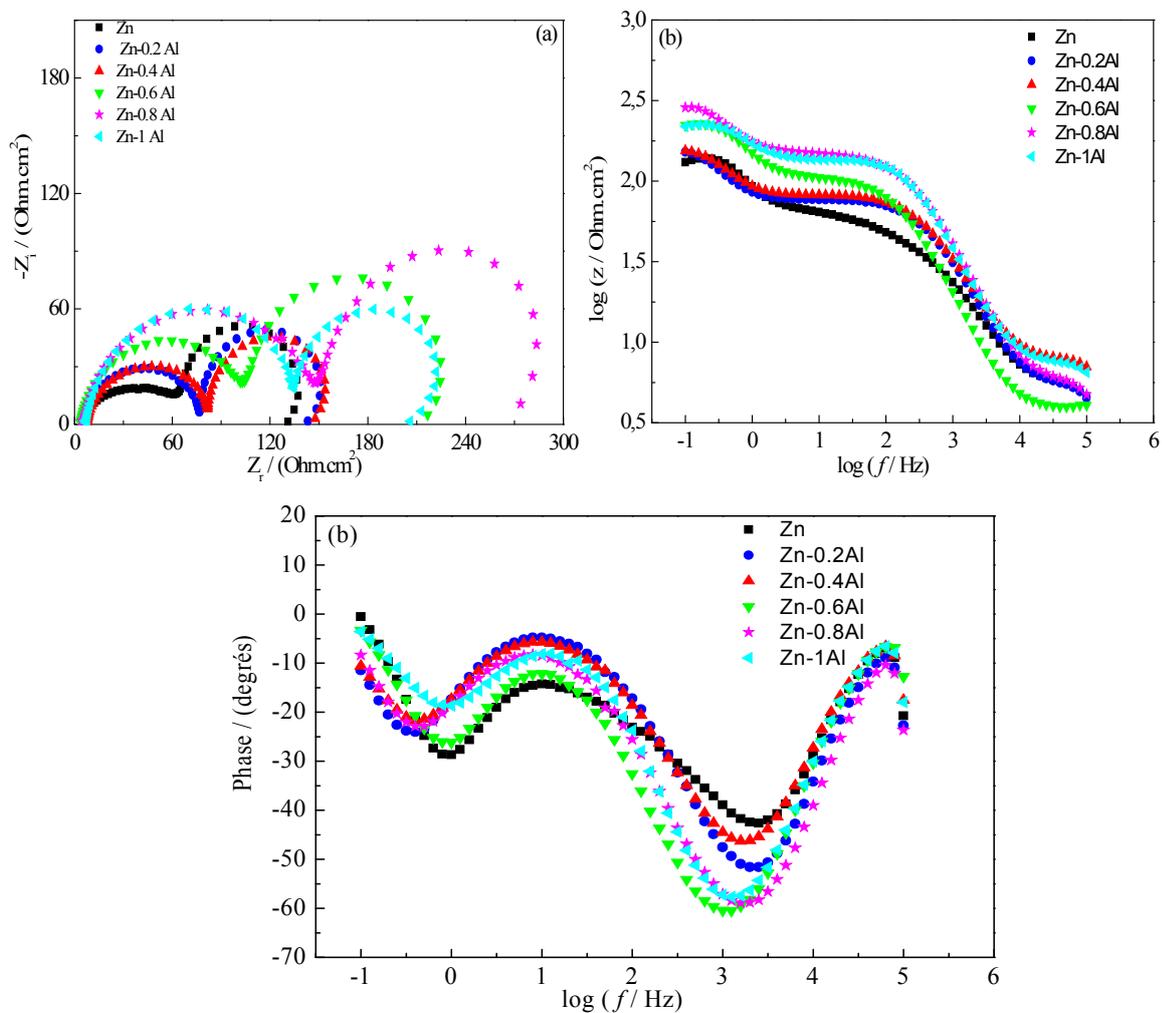


Figure III.A.8 Diagrammes d'impédance du zinc et de ses alliages zinc-aluminium dans une solution de NaCl 0.5 M. $\Omega = 500$ rpm, $T=25$ °C. (a) Nyquist (b) Bode.

Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist relatifs aux systèmes étudiés, présentent deux boucles capacitatives. Ces dernières sont aplaties et leur centre est déplacé en dessous de l'axe des réels. Ceci est la caractéristique des systèmes réels, qui présentent une déviation par rapport au comportement idéal, du fait de la rugosité des surfaces métalliques [Kim, 2003 et Jingling, 2012]. Certains auteurs

expliquent cet aplatissement, par la formation d'une couche poreuse ou par le changement des caractéristiques de cette couche (épaisseur, composition..etc) [Schiller, 2001].

La boucle hautes fréquences correspond au processus de transfert de charge. Dans ce cas, le transfert de charge peut se produire à travers la couche passive ou de produits de corrosion formés, ou directement à l'interface métal / électrolyte au bas de la porosité de la couche de produits de corrosion. Tandis que la seconde boucle est attribuée au processus de diffusion lié principalement à la réduction de l'oxygène [Deslouis, 1984 ; Barranco, 2004 ; Bastos, 2005 et Li, 2008].

Sur la figure III.A.9, est présenté le tracé du diagramme d'impédance relatif au zinc pur dans la solution désaérée de NaCl 0.5 M. Nous notons la présence d'une seule boucle capacitive et l'absence de la boucle diffusionnelle observée en milieu aéré (figure III.A.8). Ce qui montre bien que la deuxième boucle qui apparait dans le milieu aéré correspond au processus de diffusion de l'oxygène.

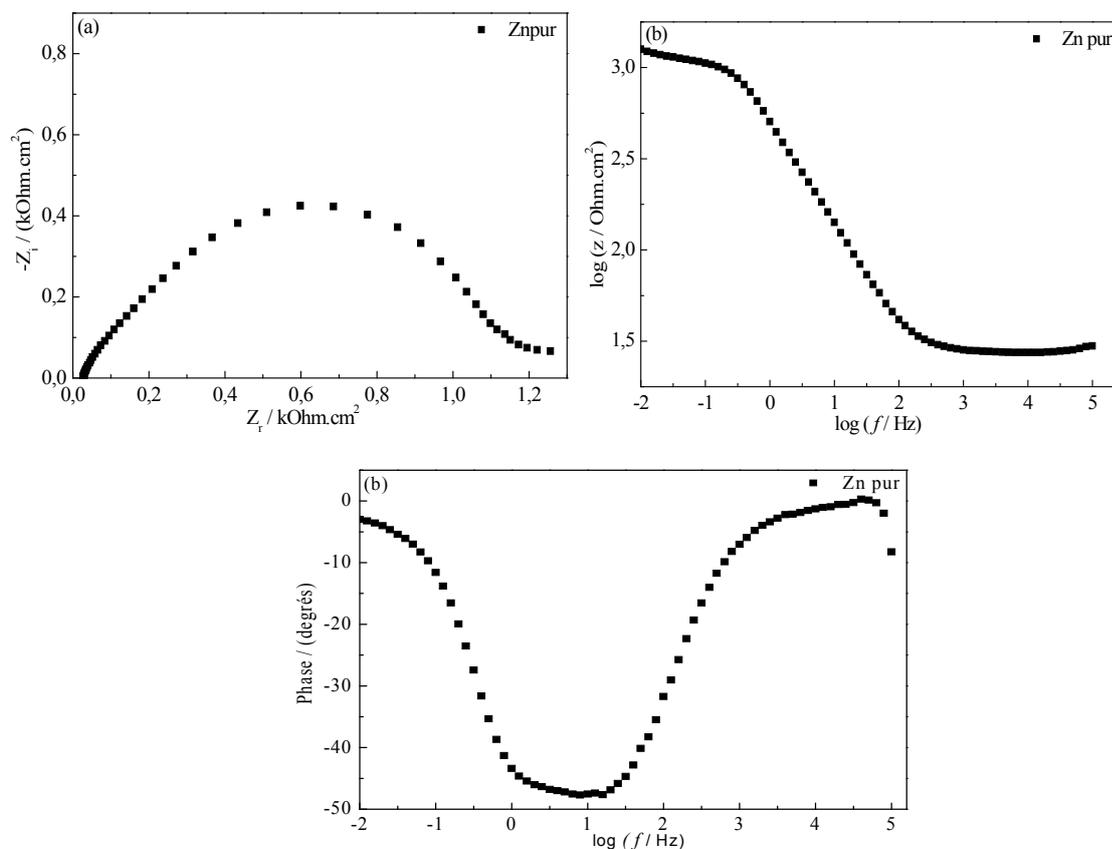


Figure III.A.9 Diagrammes d'impédance du Zn pur dans une solution désaérée de NaCl 0.5 M. $\Omega = 500$ rpm, $T=25$ C°. (a) Nyquist (b) Bode.

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

Le fait que l'impédance de diffusion se présente sous forme d'une boucle, montre que le mode de transport de l'oxygène est effectué à travers une couche de diffusion (hypothèse de Nernst) de faible épaisseur δ maintenue constante, l'expression de cette impédance est la suivante :

$$Z_{w\delta} = R_2 \operatorname{th}(j\omega\tau_d)^{1/2}/(j\omega\tau_d)^{1/2} \quad (\text{éq.III.A.6})$$

où $Z_{w\delta}$ est l'impédance de diffusion convection [Trémillon, 1993].

La pulsation ω_{ci} au sommet de la boucle diffusionnelle du diagramme de Nyquist, est égale à :

$$\omega_{ci} \tau_{di} = 2.54 \quad [\text{Diard, 1996}] \quad (\text{éq.III.A.7})$$

$$\text{On a : } \delta_i = 1.61 D_i^{1/3} \Omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (\text{éq.III.A.8})$$

$$\text{Alors, on aura : } \omega_{ci} = 2.54/\tau_{di} = 2.54 D_i / \delta_i^2$$

$$\omega_{ci} = 0.980 D_i^{1/3} \nu^{-1/3} \Omega \quad (\text{éq.III.A.9})$$

Cette relation (éq.III.A.9) montre que la pulsation caractéristique ω_{ci} de l'impédance de diffusion convective de l'espèce i (qui est dans notre cas l'oxygène) varie linéairement avec la vitesse de rotation de l'électrode.

Donc l'impédance faradique (Z_F) de tous les échantillons étudiés, dans le plan de Nyquist, est constituée d'une boucle correspondant à la résistance de transfert de charge, caractérisée par la fréquence f_c , et d'une autre boucle liée à la diffusion, caractérisée par la fréquence f_d .

La forme du graphe dépend des valeurs relatives de la résistance de transfert et de celle de la concentration de l'oxygène. Deux arcs sont observables lorsque la valeur de la capacité de double couche est suffisamment petite, ce qui correspond à notre cas [Diard, 1996]. En outre, Les deux fréquences caractéristiques f_c et f_d jouent un rôle important dans la mesure où de leurs valeurs dépend l'observation réelle, sur le diagramme expérimental, de ces deux boucles séparées, ou du moins d'une partie suffisamment bien définie de chacune d'elles. Par ailleurs, des valeurs trop proches

l'une de l'autre de ces deux fréquences entraînent une « coalescence » des deux boucles, qui ne sont plus séparables et deviennent ainsi inexploitable.

On remarque que l'addition de l'aluminium au zinc induit une augmentation du diamètre du demi-cercle correspondant au transfert de charge, ce qui indique que la dissolution métallique est réduite.

Dans les diagrammes de Bode, on peut remarquer la présence de deux constantes de temps. Par ailleurs, l'analyse de ces diagrammes montre que la valeur la plus élevée du module Z est enregistrée pour l'alliage Zn-0.8Al.

Modélisation des résultats par un circuit électrique équivalent

Pour simuler le comportement électrochimique, les diagrammes d'impédance peuvent être ajustés de façon satisfaisante et l'interface électrochimique peut être représentée par un circuit équivalent simple (Figure III.A.10). Les spectres d'impédance ont été ajustés avec le logiciel Zview. Ce circuit équivalent a été aussi vérifié dans la littérature [Mansfeld, 1988; Mansfeld, 1993; Cao, 1996; Magaino, 1999; El Rehim, 2004; Manov, 2000 ; Li, 2007; Li, 2008 et Kosec, 2008].

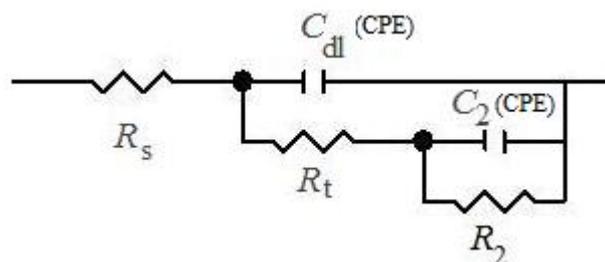


Figure III.A.10 Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution : Interface en présence d'une réaction de transfert de charge couplé à la diffusion.

Ici, R_s représente la résistance de la solution, R_t et C_{dl} représentent la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche associée au processus de corrosion respectivement, R_2 et C_2 sont des paramètres liés au transport de masse à

travers la couche poreuse de produits de corrosion. En plus, C_{dl} et C_2 ont été remplacés par l'élément de phase constante (CPE) dans la procédure d'ajustement, en prenant en considération la réponse capacitive non idéale de l'interface électrode/solution.

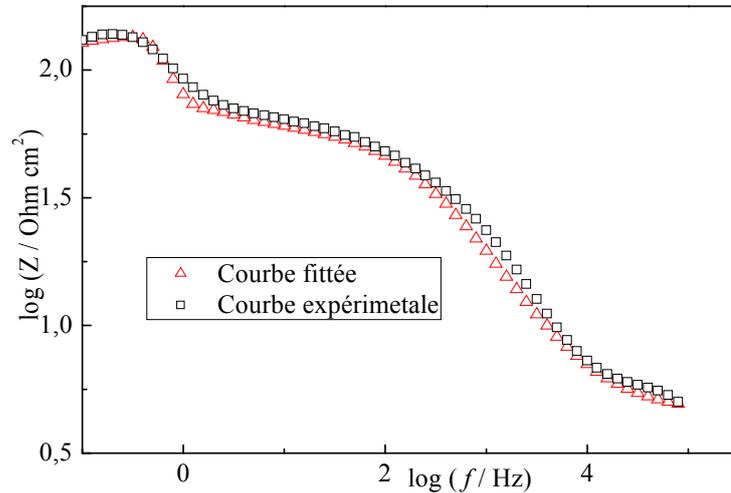


Figure III.A.11 Courbes de Bode-impédance :

□ expérimentale

△ simulée pour Zn pur.

Selon la figure III.A.11 en représentation de Bode, un bon accord est observé entre les points expérimentaux et la courbe ajustée.

L'expression de l'impédance du circuit présenté est la suivante :

$$Z(j\omega) = [(R_t + R_2)[1 + R_t R_2 C_2 j\omega / (R_t + R_2)]] / [1 + (C_{dl} R_t + C_{dl} R_2 + C_2 R_2) j\omega + R_t R_2 C_{dl} C_2 (j\omega)^2] \quad (\text{éq. III.A.10})$$

Les paramètres électrochimiques déduits de la technique des impédances électrochimiques (SIE) sont présentés dans le tableau III.A.3.

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

Tableau III.A.3 Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de NaCl 0.5 M, pour le zinc et les alliages zinc-aluminium.

Echantillons	1 ^{ère} boucle				2 ^{ème} boucle	
	E_{corr} /(mV/ECS)	R_t /(Ωcm^2)	C_{dl} /($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	R_2 /(Ωcm^2)	$10^{-2}C_2$ /($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Zn pur	-1040	46.5	8.55	0.71	68.8	36.54
Zn-0,2Al	-1045	65.3	6.09	0.82	81.9	31.10
Zn-0,4Al	-1047	79.7	6.31	0.84	82.0	30.64
Zn-0,6Al	-1049	96.1	5.23	0.86	133.8	23.77
Zn-0,8Al	-1052	142.9	4.45	0.87	198.9	19.99
Zn-1Al	-1038	138.9	3.64	0.87	100.4	25.03

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) ont été calculées à partir de la différence d'impédance aux fréquences inférieures ($f \rightarrow 0$) et supérieures ($f \rightarrow \infty$), comme suggéré par Tsuru et al. [Tsuru, 1978]. D'autres parts, pour obtenir la capacité de double couche (C_{dl}), la fréquence (f) à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale ($Z_{im\ max}$) a été trouvée et les valeurs (C_{dl}) ont été obtenues à partir de l'équation:

$$f(-Z_{im})_{max} = 1/(2\pi C_{dl}R_t) \quad (\text{éq.III.A.11})$$

Les valeurs du facteur de rugosité n ($0 \leq n \leq 1$) ont été prises, en traçant le logarithme de la partie imaginaire de l'impédance globale en fonction du logarithme de la fréquence, à partir de la mesure de la pente du diagramme dans le domaine des fréquences associées au comportement CPE [Devos, 2006].

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) mesuré (tableau III.A.3) pour les différents échantillons reste à peu près constant. Cependant, il ya un accroissement de la résistance de transfert de charge qui a été observée pour les alliages par rapport au zinc pur. R_t augmente avec l'augmentation du pourcentage en élément d'addition jusqu'à l'alliage Zn-0.8Al, témoignant ainsi de la meilleure résistance à la corrosion de ces alliages.

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

La capacité de la double couche (C_2), observée aux basses fréquences, obtenue pour le zinc est en bon accord avec celle considérée par d'autres auteurs dans le cas de la corrosion du zinc dans les solutions aqueuses neutres aérées de chlorure ou de sulfate. Cette capacité est attribuée à la présence de la couche poreuse de produits de corrosion [Deslouis, 1999 et Fedrizzi, 1992]. On peut remarquer que, les valeurs de C_{dl} et C_2 diminuent, d'une façon générale, avec l'augmentation du pourcentage de l'aluminium dans le zinc.

Dans le cas des différents échantillons étudiés, on observe la présence du comportement CPE (traduit par l'exposant n) du fait que $n < 1$. En effet, les valeurs de n relatives aux alliages sont plus importantes que celles trouvées pour le zinc pur, ce qui voudrait dire que la dispersion est a priori plus faible pour les alliages où une certaine homogénéité de la surface est acquise.

La résistance R_2 , qui est supposée être liée au phénomène de diffusion, augmente avec l'augmentation du pourcentage en Al en passant de Zn pur à l'alliage Zn-0.8Al. Cependant, lorsqu'on passe de l'alliage Zn-0.8Al à Zn-1Al %mass., on observe une diminution de R_1 et R_2 ce qui veut dire que la résistance à la corrosion de l'alliage Zn-0.8Al est optimale. Ceci est montré nettement sur la courbe de la figure III.A.12 qui présente la variation de R_1 et R_2 en fonction de l'augmentation du pourcentage en Al dans le zinc pur.

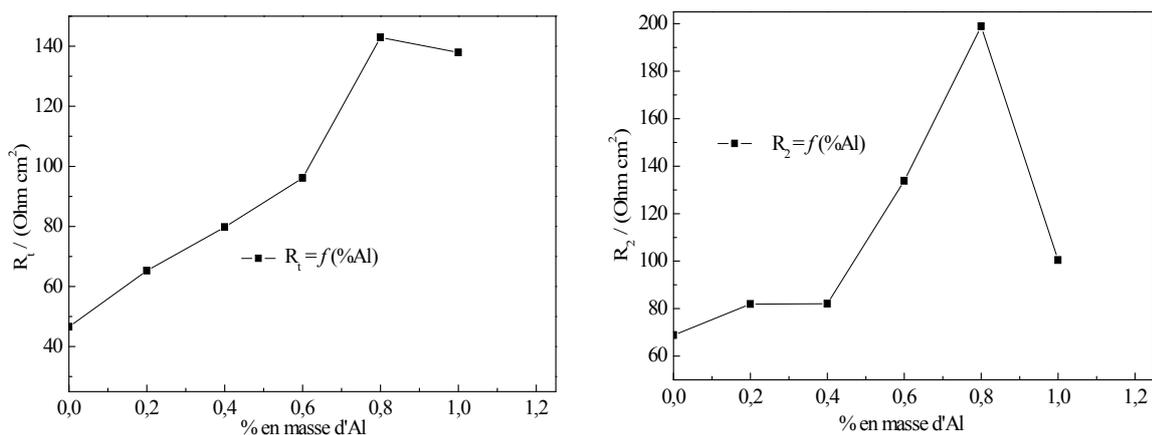


Figure III.A.12 Variation de R_1 et R_2 en fonction du pourcentage en Al dans le zinc.

III. A. 3. 5. Digrammes d'Evans

Nous avons étudié le comportement intrinsèque de l'anode sacrificielle dans une solution de NaCl 3% par les courbes $I = f(E)$ et la méthode SIE, alors que le comportement de l'anode couplée à la structure à protéger a été étudié par la méthode d'Evans. Une comparaison des potentiels de dissolution des différents échantillons peut conduire à des aberrations [Vargel, 1998]. En effet, dans notre cas, l'alliage Zn-0.8Al dont le potentiel de dissolution est plus négatif (environ -1088 mV) que Zn dont le potentiel est d'environ -1033 mV, a un comportement moins réactif que le Zn. Par conséquent, il est plus efficace de mesurer la densité de courant de couplage, qui donne l'importance de la corrosion galvanique.

Les résultats obtenus par les diagrammes d'Evans sont représentés sur les figures III.A.13. A partir de ces résultats, on remarque que les piles fonctionnent pratiquement sous contrôle cathodique. Le diagramme de l'alliage de Zn-0.8Al-acier présente un potentiel mixte de -964,8 mV/ECS et une densité de courant de dissolution de 0,285 mA/cm² ce qui indique que cet alliage est moins réactif que Zn pur. En effet, l'application de la loi de Faraday pour une densité de courant de 0,285 mA/cm² (2,85 A/m²) donne une perte de masse annuelle de 30,45 kg, alors que pour une densité de courant de 0,321 mA/cm² (Zn-acier) la perte de masse est de 34,29 kg. Nous avons donc prolongé la durée de vie de l'anode sacrificielle de 16%.

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

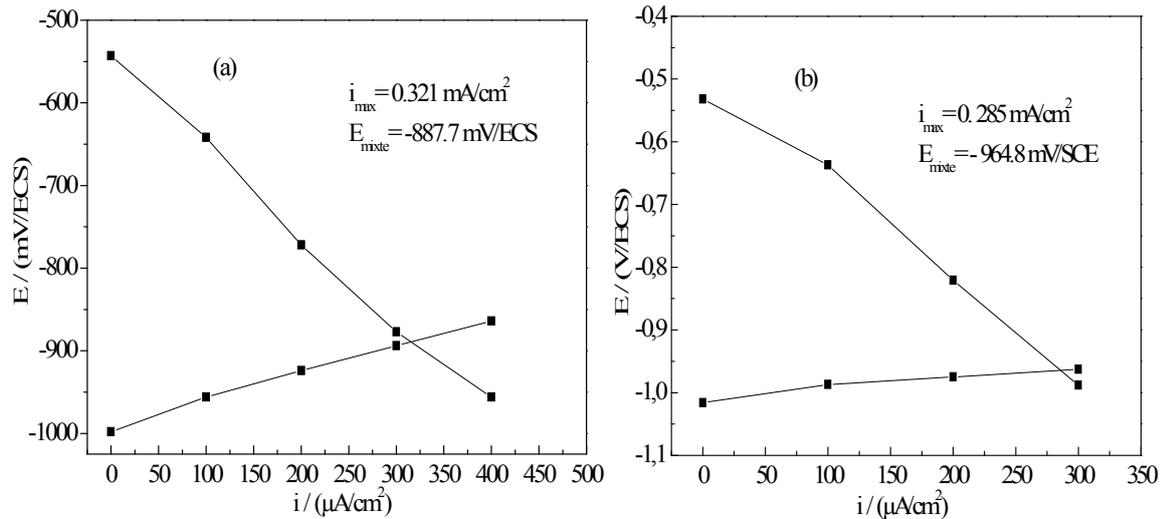


Figure III.A.13 Diagramme d'Evans du couplage galvanique (rapport de surface anode/cathode : 1/2.5) du : (a) Zn- acier et (b) Zn-0.8Al-acier.

III. A. 3. 6. Observation microscopique de l'état de surface après polarisation

La figure III.A.14a,b, présente respectivement les micrographies optiques du zinc pur, juste après polissage et après 20 min d'immersion suivie d'une polarisation potentiodynamique.

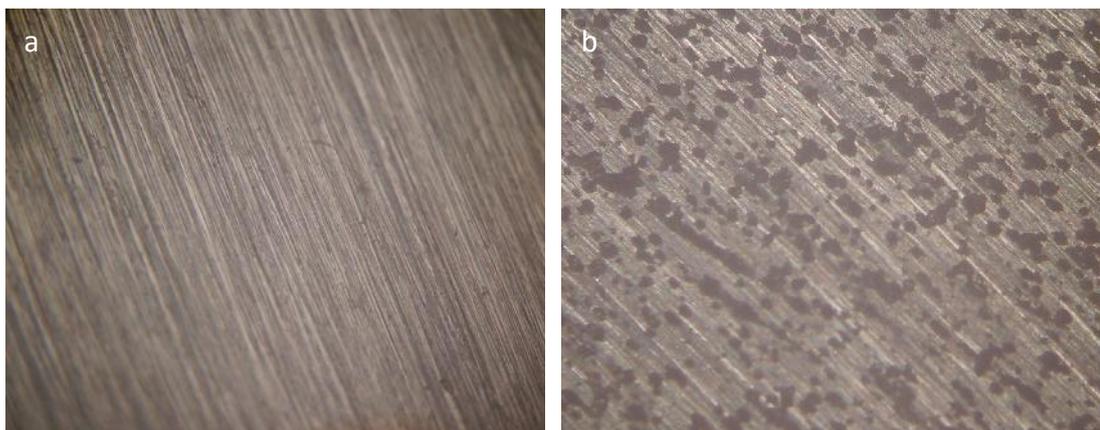


Figure III.A.14 Micrographies du zinc. a) avant polarisation. b) après polarisation. Avec un agrandissement 100.

Selon la partie (a) de la figure III.A.14, l'état de surface du Zn, après polissage, ne présente aucun signe particulier, hormis les stries longitudinales inhérentes au

Partie III. A Effet de la composition chimique des alliages sur le comportement électrochimique du zinc vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl

polissage. Mais, après polarisation, on peut remarquer que la surface de l'électrode n'est pas couverte par les produits de corrosion, à cause de la rotation de l'électrode de zinc, et par conséquent on peut voir l'état de surface nue avec une formation de plusieurs piqures localisées caractérisant l'agressivité des ions chlorures.

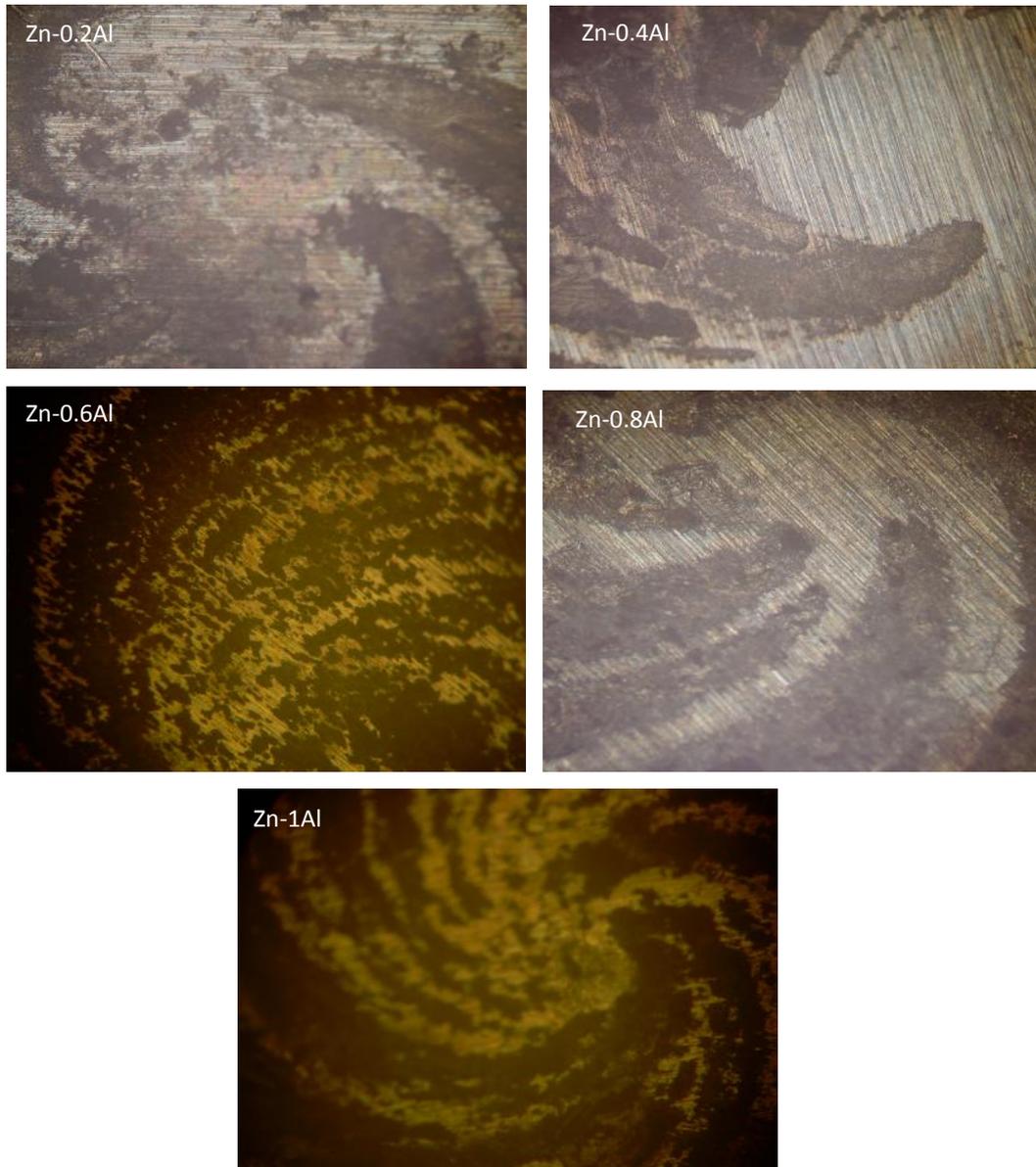


Figure III.A.15 Micrographies des alliages après polarisation, avec un agrandissement 100.

La figure III.A.15 présente les états de surface des alliages de zinc avec l'aluminium étudiés après une polarisation potentiodynamique à la vitesse de rotation

500 tr/mn. L'observation au microscope optique révèle que la corrosion de tous les alliages n'est pas profonde. En effet, on peut noter que le nombre de piqûres observées auparavant sur la surface du zinc décroît en fonction de l'augmentation du pourcentage de l'aluminium dans le zinc d'où la diminution du phénomène de corrosion.

III. A. 3. 7. Conclusion

Dans cette partie de ce travail, nous avons comparé le comportement électrochimique à la corrosion du zinc pur à ceux des alliages Zn-xAl (x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1% en poids) immergés dans la solution aqueuse aérée de NaCl (0.5 M), à la température 25°C. Les points suivants peuvent être soulignés:

- Les micrographies MEB montrent clairement que ce n'est qu'à partir de 0.6% en masse d'Al que la deuxième phase noire (α) se forme.
- L'analyse par l'EDX effectuée sur les alliages Zn-0.6Al, Zn-0.8Al et Zn-1Al montre que l'aluminium est distribué dans la phase α . Pour les autres alliages à savoir Zn-0.2Al et Zn-0.4Al, l'analyse globale révèle la présence de l'aluminium dans leurs matrices, sans qu'une deuxième phase soit visible.
- Les valeurs de potentiel de corrosion pour tous les échantillons étudiés tendent vers des valeurs plus négatives suivant l'augmentation du pourcentage en aluminium dans le zinc. Dans tous les cas, le potentiel est suffisamment négatif pour permettre l'utilisation de ces alliages comme anodes sacrificielles et de ce fait avoir un potentiel mixte suffisant pour porter la structure à protéger dans sa zone d'immunité.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que l'aluminium allié au zinc pur a réduit l'activité catalytique du binaire vis-à-vis de la réduction cathodique de l'oxygène (la réduction d'oxygène, où le courant est limité par la diffusion de l'oxygène à travers les produits de la couche de corrosion). Ainsi, les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}), obtenues à partir de toutes les méthodes électrochimiques utilisées, montrent que la présence de

l'aluminium dans l'alliage ralentit la dissolution de l'anode sacrificielle. Cependant, la courbe de polarisation globale potentiodynamique relative à l'alliage Zn-Al 1% masse présente un épaulement. Ce qui rend son utilisation comme anode sacrificielle non recommandée. Alors que l'alliage Zn-Al 0.8% masse qui présente la composition optimale en Al, convient mieux comme anode sacrificielle car son potentiel de corrosion lui confère la propriété d'être plus facilement oxydable alors que son plus faible courant de corrosion lui donne une durée de vie plus longue.

Partie III. B

Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

III. B. 1. Introduction

Etant donné l'influence de la température du milieu corrosif sur la cinétique des réactions, il est indispensable d'étudier l'effet de ce paramètre sur la corrosion du zinc et ses alliages. L'étude a été réalisée, à des températures variant entre 15 et 45°C, par les trois méthodes électrochimiques évoquées précédemment à savoir les courbes de résistance de polarisation linéaire, courbes globales de polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

III. B. 2. Courbes globales de polarisation potentiodynamique

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique relatives au zinc pur et ses alliages dans NaCl 3%, à différentes températures, sont illustrées dans la figure III.B.1. D'après cette dernière, on peut constater que l'élévation de la température n'a pas affecté l'allure globale des courbes de polarisation. Ceci implique que le processus aux électrodes n'a pas été modifié par la variation de la température.

Les branches cathodiques présentent un palier de diffusion, quelque soit la composition du matériau sur lequel se fait la réduction de l'oxygène dissous (sauf à 25°C pour les alliages Zn-0.4Al, Zn-0.6Al et Zn-0.8Al), ce qui implique que le mécanisme de réduction de l'oxygène est sous contrôle diffusionnel.

Entre le potentiel de corrosion et la fin du premier palier de diffusion (environ -1.26 V/ECS), les branches cathodiques sont séparables, mais en deçà de ce potentiel.

Partie III. B. Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

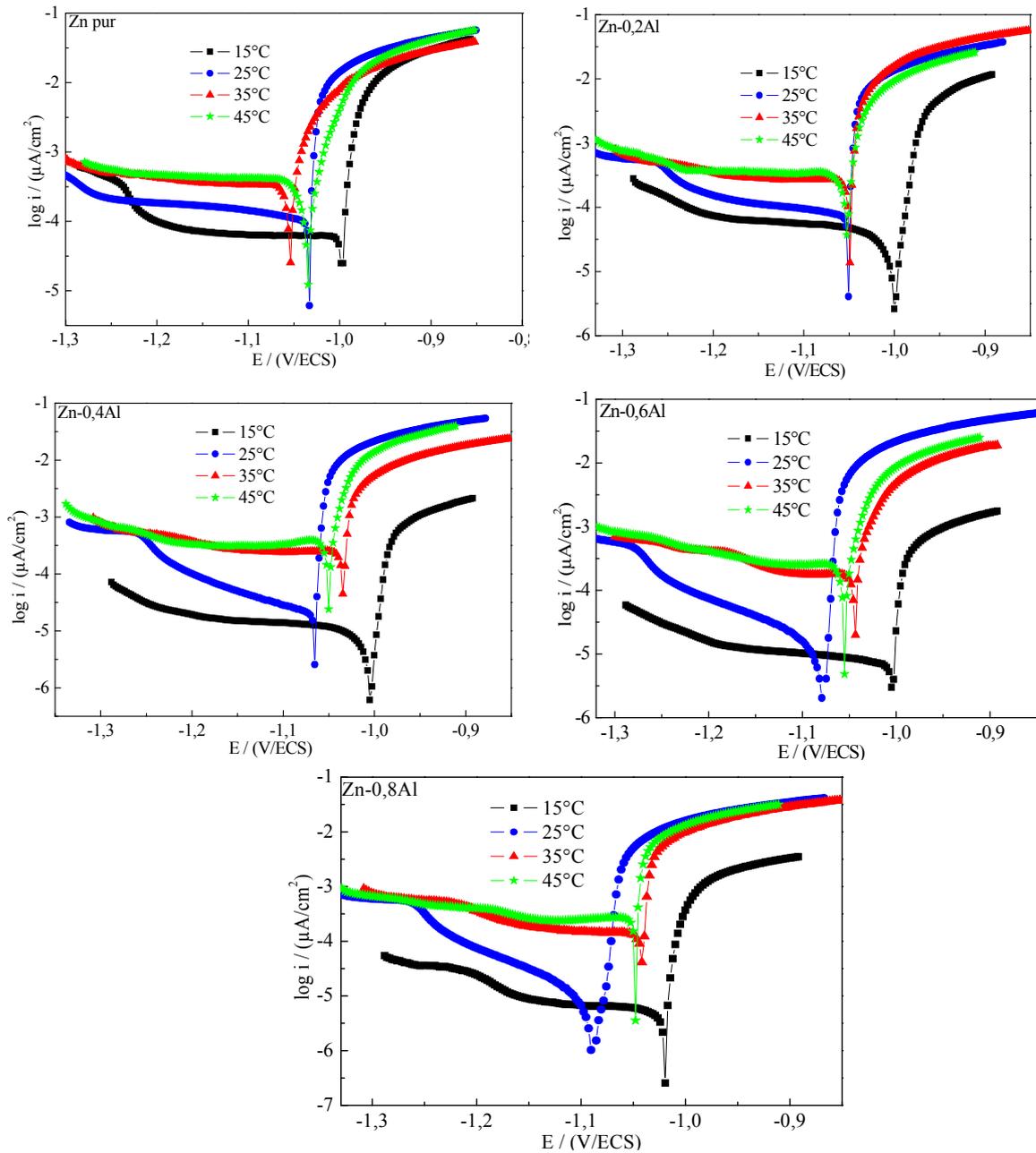


Figure III.B.1 Effet de température sur les courbes globales de polarisation potentiodynamique du zinc pur et de ses alliages dans NaCl 0.5 M, aéré à $\Omega = 500$ rpm, $v_b = 1$ mV/s, $\log(i) = f(E)$.

En passant de la température 15 à 45°C, on peut noter que le potentiel de corrosion du zinc et de ses alliages se déplace vers des valeurs plus cathodiques,

indiquant ainsi une tendance vers une oxydation plus facile de ces matériaux avec l'élévation de la température.

Pour des intervalles de températures constants et égaux à $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, l'évolution des densités de courant cathodique n'est pas la même, surtout, entre 35 et 45 °C, où les courants sont presque égaux. En effet, la densité de courant de réduction du dioxygène dépend à la fois de la température et de la concentration en oxygène dissous. La densité de courant augmente avec l'élévation de la température et diminue avec la baisse de la concentration en dioxygène.

Entre 15 et 35°C, l'accroissement de la température a causé une forte augmentation du courant des branches cathodiques, cela signifie que le processus cathodique est plus contrôlé par la température que par la concentration de l'oxygène dissous.

Mais, entre 35 et 45 °C, les courants sont si proches l'un de l'autre que l'élévation de température est sans effet. Bien que la concentration en oxygène dissous soit résiduelle, c'est la diffusion de ce dernier qui explique le rapprochement des deux courants. En effet, la diffusion de l'oxygène est accélérée par l'augmentation du coefficient de diffusion et par la diminution de la viscosité cinématique, suite à l'élévation de la température.

Pour pouvoir interpréter les courants des branches anodiques de la figure III.B.1, on a représenté dans la figure III.B.2 la variation de $\log(i)$ en fonction de la polarisation (π). Cette figure montre, dans le cas du zinc pur, une augmentation du courant entre 15 et 25 °C. Cela s'interprète aisément par l'élévation de la température. Mais à 45°C, bien que le courant de la branche cathodique et le courant de corrosion aient augmenté, on observe cependant une diminution du courant de la branche anodique. Ceci est dû à une augmentation de la surface active de l'échantillon, suite à une accumulation des produits de corrosion.

De même que pour Zn, les courants de l'alliage Zn- 0.2Al augmentent entre 15 et 25°C. Mais à 45°C, bien que le courant cathodique augmente les courants anodiques sont situés entre ceux mesurés à 15 et 25°C. Cela pourrait être interprété par une moindre accumulation des produits de corrosion.

Partie III. B. Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

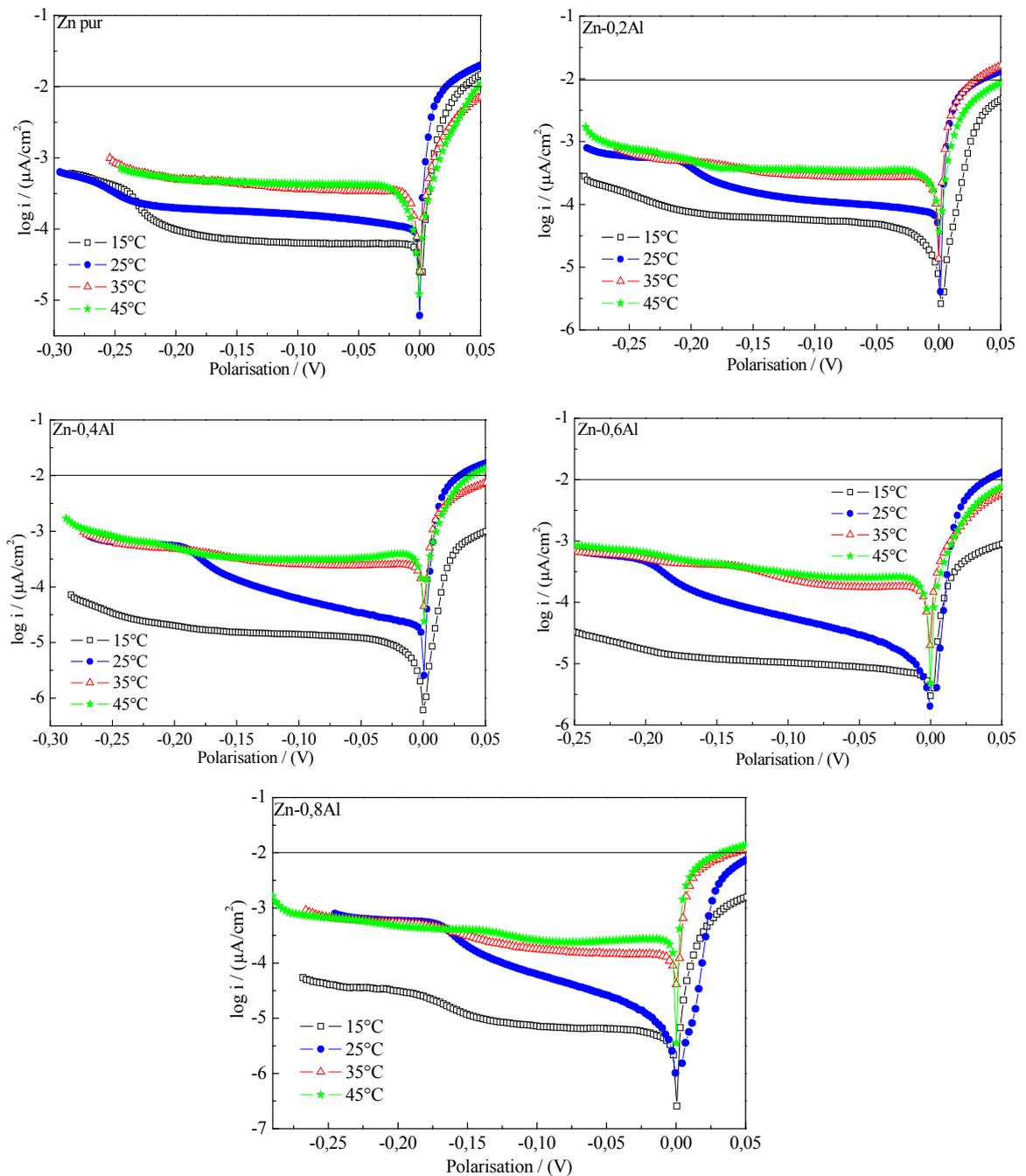


Figure III.B.2. Effet de température sur les courbes globales de polarisation potentiodynamique du zinc pur et de ses alliages dans NaCl 0.5 M, aéré à $\Omega = 500$ rpm, $v_b = 1$ mV/s, $\log(i) = f(\pi)$.

Pour l'alliage Zn-0.4Al, une même évolution du courant est observée entre 15 et 25°C. Mais, à 45°C, le courant anodique chute et se rapproche de celui de 25°C. Par conséquent l'addition de 0.4% d'Al a désactivé l'électrode de zinc.

Partie III. B. Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

Une même observation est notée pour Zn-0.6Al.

Pour Zn-0.8Al, les courants augmentent avec l'élévation de température. Cette composition n'a pas donc désactivé le zinc.

Dans le tableau III.B.1, on a représenté les différentes valeurs du courant anodique, correspondant aux alliages du zinc, prises à la polarisation $\pi = 0.05$ V. L'analyse des résultats obtenus révèle que l'alliage Zn-0.8Al est le matériau le moins actif à la température de 25°C. Par contre, l'alliage Zn-0.6Al présente la meilleure composition en aluminium qui désactive le zinc aux autres températures : 15, 35 et 45°C.

Tableau III.B.1 Valeurs des courants anodiques des différents alliages.

Alliages Température	Log (i) à $\pi = 0.05$ V			
	Zn-0.2Al	Zn-0.4Al	Zn-0.6Al	Zn-0.8Al
15°C	-2.36	-3.05	-3.07	-2.83
25°C	-1.90	-1.79	-1.90	-2.16
35°C	-1.81	-2.15	-2.26	-1.95
45°C	-2.08	-1.88	-2.14	-1.87

Les paramètres de corrosion recueillis à partir des courbes globales de polarisation potentiodynamique, pour le zinc pur et ses alliages, à différentes températures, sont consignés dans le tableau III.B.2. Il ressort de ce dernier, que les valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} du zinc pur et de ses alliages, deviennent plus cathodiques avec l'accroissement de la température. En effet, en passant de la température 15 à 45°C les valeurs de E_{corr} tendent vers les valeurs les plus négatives, surtout dans l'intervalle de température [15 à 25°C] où une variation moyenne de 56.3 mV/ECS est observée pour tous les matériaux étudiés.

L'addition de l'aluminium au zinc, n'a qu'un faible effet sur le déplacement du potentiel de corrosion. A 25°C, E_{corr} de l'alliage Zn-0.8Al s'est déplacé de -55 mV.

Tableau III.B.2 Paramètres électrochimiques du zinc et de ses alliages.

Température Echantillons	E_{corr} /(mV/SCE)				i_{corr} /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	15°C	25°C	35°C	45°C	15°C	25°C	35°C	45°C
Zn pur	-997.5	- 1033	-1053	-1034	64.57	116.41	354.90	426.58
Zn-0,2Al	-1000	-1050	-1049	-1052	45.71	77.62	269.84	338.84
Zn-0,4Al	-1005	-1065	-1034	-1045	12.88	19.95	262.03	316.23
Zn-0,6Al	-1005	-1077	-1043	-1048	8.32	14.79	191.97	251.41
Zn-0,8Al	-1017	-1088	-1046	-1047	5.75	9.86	171.25	239.88

Les densités de courant de corrosion i_{corr} croissent avec l'élévation de température. L'augmentation de la densité de courant est remarquable entre 15 et 35°C. Elle est moindre entre 35 et 45°C. Entre 15 et 35°C, l'effet de l'élévation de la température l'emporte sur celui causé par la diminution de la concentration en oxygène dissous.

A toutes les températures étudiées, la présence de l'aluminium dans le zinc a fait baisser la vitesse de corrosion. Bien que l'alliage Zn-0.8Al ait donné la densité de courant de corrosion la moins élevée à toutes les températures étudiées, l'alliage Zn-0.6Al est le matériau le moins actif à 15, 35 et 45°C.

Nous avons tracé la courbe $\ln i_{\text{corr}}$ en fonction de $10^3/T$ dans la figure III.B.3. D'après cette dernière, on peut noter que la distribution en courant n'est pas linéaire comme prévue par la loi d'Arrhénius, car la diminution de la concentration de l'oxygène perturbe l'application de cette loi.

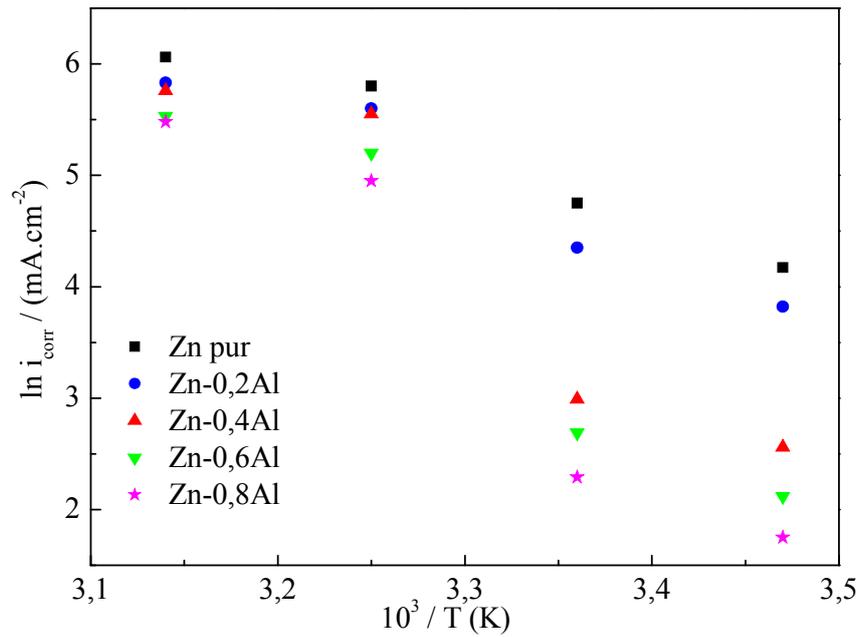


Figure III.B.3 Droites d'Arrhénius pour le zinc et ses alliages dans NaCl 0.5M.

Dans le but d'illustrer l'effet de l'addition d'Al sur le zinc pur aux différentes températures, on a regroupé dans la figure III.B.4 les courbes de polarisation potentiodynamique des différents échantillons. En examinant ces courbes, il apparaît que quelque soit la température du milieu, l'augmentation du pourcentage de l'Al dans le zinc jusqu'à 0.8 % en poids fait décroître la densité du courant de corrosion d'une façon plus ou moins importante lorsque la température s'élève de 15 à 45°C.

En effet, à la température 15°C, c-à-d à une concentration constante en dioxygène, la présence de l'aluminium dans le zinc fait, d'une part, diminuer les courants des branches cathodiques quelque soit le pourcentage de l'aluminium dans l'alliage Zn-Al, le mécanisme de réduction restant inchangé. D'autre part, une diminution des courants des branches anodiques est observée. Cela signifie que la réduction de l'oxygène sur le binaire (Zn-Al) est plus lente que sur le zinc pur.

A 25°C, l'aluminium allié au zinc agit comme un inhibiteur cathodique, du fait que les courants des branches cathodiques diminuent au fur et à mesure de l'augmentation du pourcentage de l'aluminium dans le zinc.

Partie III. B. Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

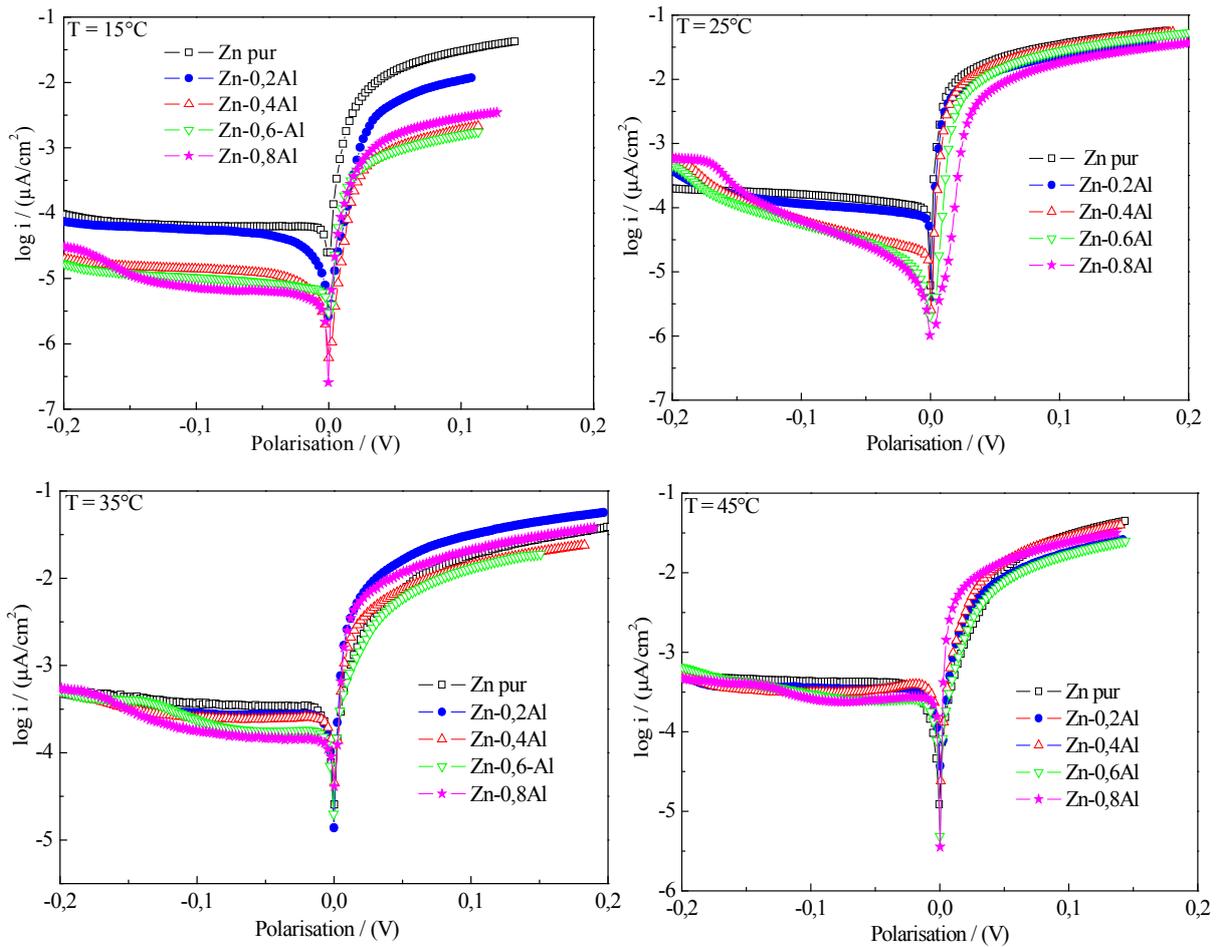


Figure III.B.4 Effet de la composition chimique sur le comportement à la corrosion des binaires Zn-Al, à différentes températures, $\log(i) = f(\pi)$.

A 45°C, la superposition des courbes de polarisation potentiodynamique montre que les courants varient peu par rapport aux autres températures. A 45°C l'effet inhibiteur de l'aluminium s'oppose à l'effet accélérateur de l'élévation de température.

III. B. 3. Courbes de résistance de polarisation linéaire

La figure III.B.5, représente la variation des courbes de polarisation linéaire du zinc pur et de ses alliages à diverses températures.

Partie III. B. Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

Les paramètres électrochimiques tels que : le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation linéaire d'activation (R_p), obtenus par la méthode de Stern et Geary, sont regroupés dans le tableau III.B.3.

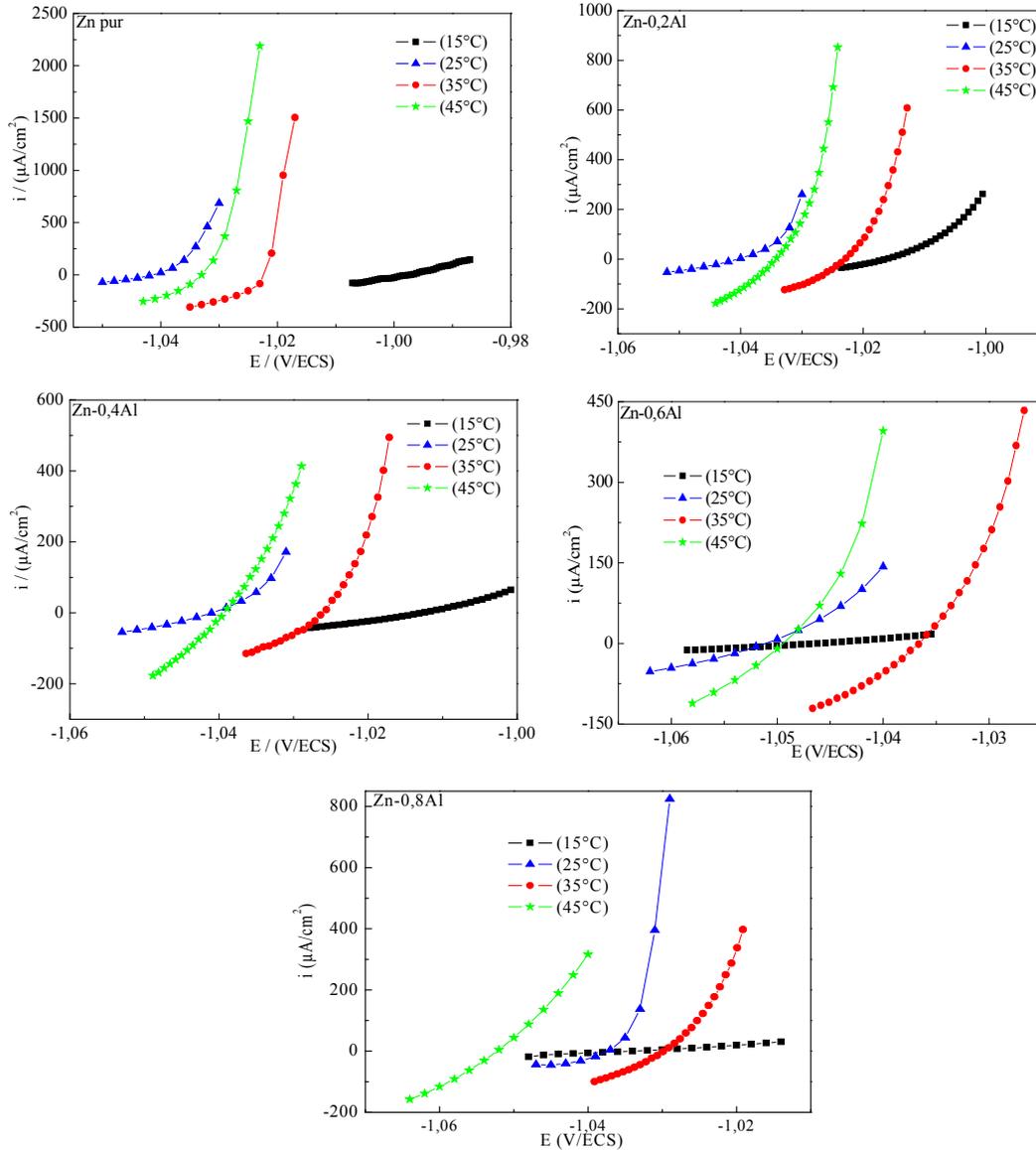


Figure III.B.5 Courbes de polarisation linéaire de Zn et de ses alliages à différentes températures dans NaCl 0.5 M, aéré à $\Omega = 500$ rpm.

On observe que les valeurs de E_{corr} données dans ce tableau évoluent de la même manière que celle trouvée par la méthode de polarisation potentiodynamique.

Partie III. B. Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

Les valeurs de R_p assemblées à partir de la méthode de résistance de polarisation linéaire, énoncées dans le tableau III.B.3, diminuent avec l'accroissement de la température. Cette variation est suivie par tous les échantillons étudiés, ce qui implique une accélération de la vitesse de corrosion en fonction de l'élévation de la température. Par ailleurs l'alliage Zn-0.8Al est le matériau présentant la valeur la plus élevée de R_p à toutes les températures.

Tableau III.B.3 Paramètres électrochimiques du zinc et de ses alliages à différentes températures.

Echantillons	Température/ (°C)	R_p / (Ωcm^2)	E_{corr} / (mV/ECS)
Zn Pur	15	110.90	-998.3
	25	72.40	-1041.0
	35	36.49	-1024.0
	45	23.24	-1032.9
Zn-0.2Al	15	164.10	-1019.1
	25	121.40	-1043.0
	35	46.70	-1026.0
	45	35.51	-1037.2
Zn-0,4Al	15	209.39	-1015.3
	25	128.50	-1040.0
	35	49.54	-1029.3
	45	40.25	-1042.0
Zn-0,6Al	15	325.67	-1048.6
	25	141.80	-1051.0
	35	56.94	-1039.6
	45	48.93	-1048.9
Zn-0,8Al	15	415.86	-1034.7
	25	152.60	-1038.0
	35	66.44	-1030.8
	45	57.87	-1053.0

Entre 15 et 35°C, les valeurs de R_p diminuent d'une façon considérable, par rapport à leur faible diminution dans l'intervalle de température [35- 45°C]. Ce qui correspond à une accélération de la vitesse de corrosion, des matériaux étudiés, entre 15 et 35°C. Ces résultats corroborent ceux trouvés par la méthode de polarisation potentiodynamique.

III. B. 4. Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de caractériser le mode de transport de matière des espèces dissoutes (l'oxygène) dans la solution à différentes températures, on a tracé les diagrammes d'impédance électrochimique pour le zinc pur et son alliage Zn-0.8Al. Ces derniers sont présentés dans les figures III.B.6 et III.B.7 respectivement.

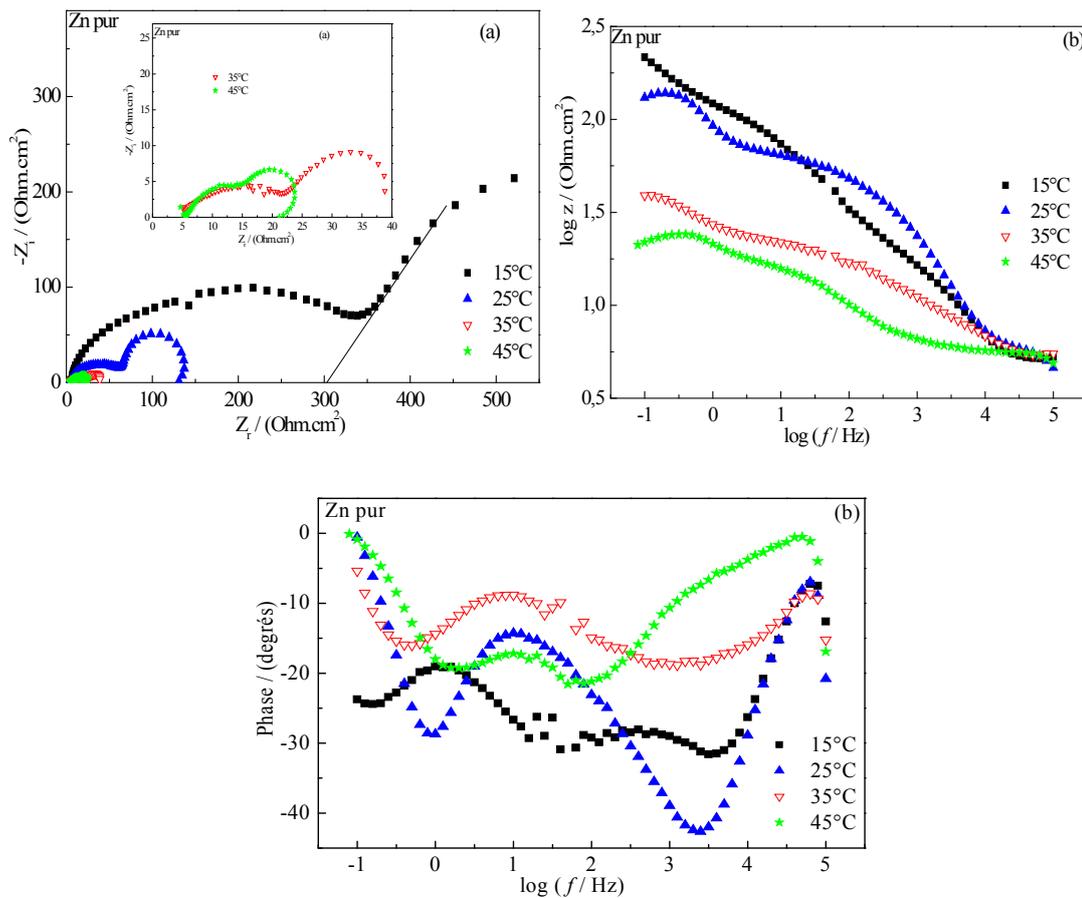


Figure III.B.6 Effet de température sur les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique de Zn dans NaCl 0.5 M, aéré à $\Omega = 500$ rpm. (a) Nyquist, (b) Bode.

Les diagrammes dans le plan complexe de Nyquist présentent deux boucles capacitives. La première, relative au transfert de charge à travers une couche de produits de corrosion, est plus aplatie que la deuxième; cet aplatissement est caractéristique des surfaces d'électrode qui présente une certaine rugosité (écart par rapport au comportement idéal) [Jingling, 2012 et Kim, 2003]. La deuxième boucle correspond au phénomène de diffusion du dioxygène dissous.

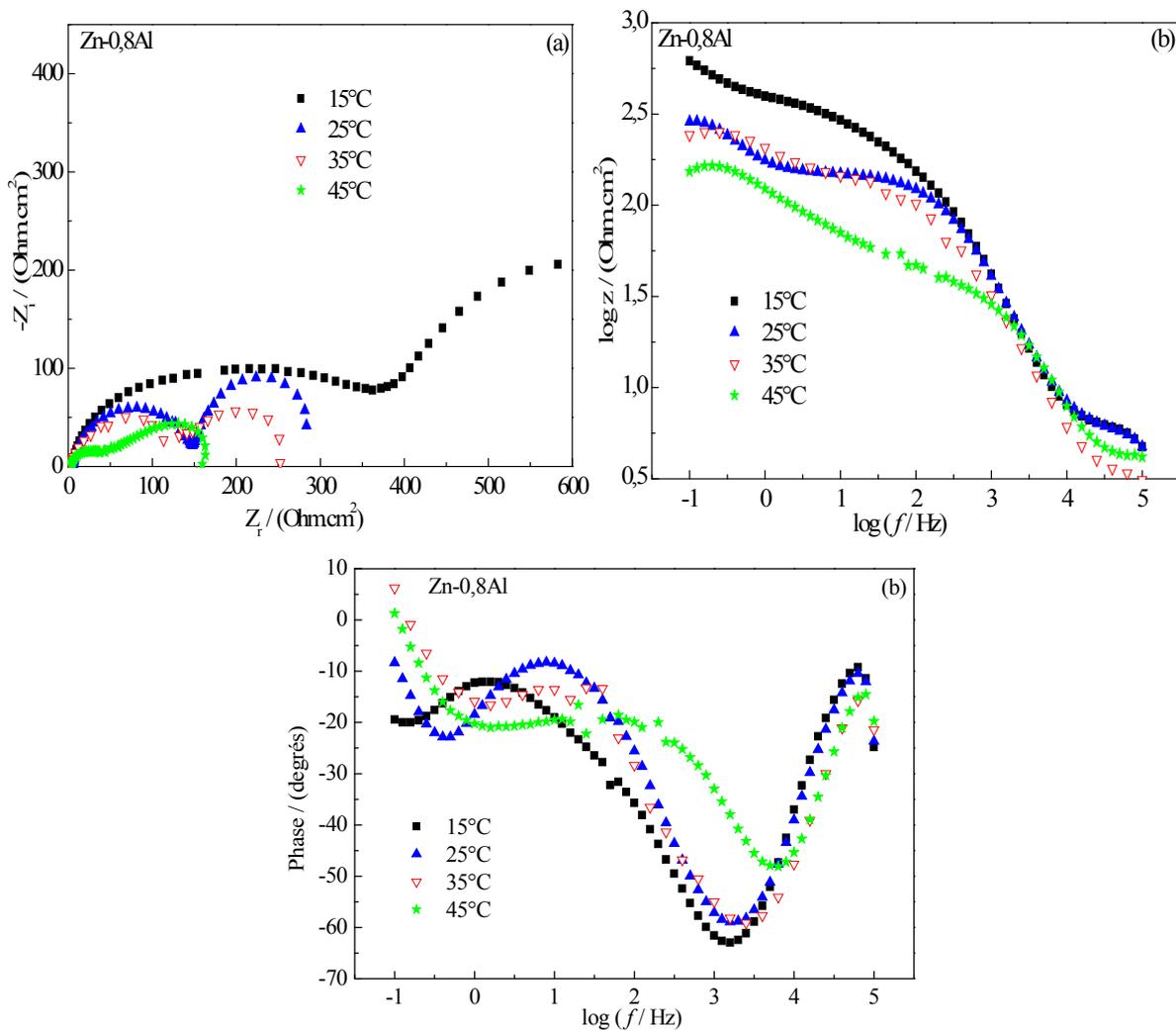


Figure III.B.7 Effet de température sur les diagrammes de Zn-0.8Al dans NaCl 0.5 M, aéré à $\Omega = 500$ rpm. (a) Nyquist, (b) Bode.

Par ailleurs, une diminution remarquable des demi-cercles en fonction de la hausse de température peut être observée, indiquant ainsi une augmentation de la

Partie III. B. Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

dissolution métallique sous l'effet de la température. L'aplatissement accru de la boucle capacitive avec l'élévation de la température peut être remarqué pour les deux matériaux.

Les diagrammes de Bode, relatifs à ces deux échantillons, sont caractérisés par deux constantes de temps, pour toutes les températures, confirmant ainsi le régime d'activation pur et celui de diffusion. Ces diagrammes montrent une diminution du logarithme du module d'impédance $|Z|$ avec l'accroissement en température.

Les paramètres recueillis des diagrammes d'impédances, sont consignés dans le tableau III.B.4. Il ressort de ce dernier que les valeurs de potentiel de corrosion varient peu en passant de la température 15 à 45°C et ce pour les deux matériaux étudiés. On note que les valeurs de R_t sont d'autant plus faibles que la température est plus élevée. Ce qui correspond à une diminution de la résistance à la corrosion de ces deux matériaux. D'autre part, dans le cas du Zn pur, la capacité de double couche augmente dans l'ensemble en fonction de l'élévation de la température. Ceci peut être attribué selon certains auteurs [Bonnel, 1983 et Cachet, 2002] à la formation de produits de corrosion, qui causent l'augmentation de la surface active.

Tableau III.B.4 Paramètres électrochimiques obtenus à partir des impédances, pour le zinc et Zn-0.8Al à différentes températures dans NaCl 0.5 M.

Echantillons	Temperature /(°C)	1 ^{ère} boucle				2 ^{ème} boucle	
		E_{corr} /(mV/ECS)	R_t /(Ωcm^2)	C_{dl} /($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	R_2 /(Ωcm^2)	C_2 /($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Zn pur	15	-1041	308.60	12.09	0.90	527.20	3018
	25	-1040	46.55	8.55	0.71	68.80	3654
	35	-1033	19.96	31.88	0.63	24.1 0	13600
	45	-1035	8.10	78.86	0.51	11.46	11100
Zn-0,8Al	15	-1041	349.00	9.12	0.90	563.90	2822
	25	-1052	142.90	4.45	0.87	198.90	1999
	35	-1028	109.00	5.84	0.83	135.80	1171
	45	-1048	52.24	4.81	0.79	108.80	1461

Cependant pour l'alliage Zn-0.8Al, sa capacité de double couche reste presque invariable vis-à-vis de l'évolution de la température, ce qui nous laisse suggérer que la structure de la capacité de l'interface de cet alliage n'a pas été affectée par l'augmentation de la température, à cause de la faible dissolution de cet alliage en comparaison avec le zinc.

Les valeurs de l'exposant n , trouvées pour les deux matériaux, sont inférieures à 1, ce qui se traduit par un comportement CPE. En effet, ces valeurs diminuent en fonction de l'augmentation de la température, indiquant ainsi l'activation du processus de dissolution. En passant du zinc à l'alliage, les valeurs de n augmentent, ce qui est relatif à une diminution de l'hétérogénéité de la surface.

D'autre part, on remarque que les valeurs de la résistance R_2 , qui est relative au phénomène de diffusion, spécialement l'oxygène, suivent la même tendance que celles de R_t , et ce pour les deux matériaux étudiés Zn et l'alliage Zn-0.8Al. La variation de R_2 entre les températures 15 et 35°C est plus importante par rapport à celle enregistrée entre les températures 35 et 45°C. Ce qui voudrait dire que la diffusion de l'oxygène à travers les produits de corrosion formés à ces deux températures (35 et 45°C) varie peu ($J = DC_{O_2}/\delta$). Cette variation est suivie aussi par la résistance de transfert de charge R_t . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les deux méthodes citées précédemment.

L'augmentation de la vitesse de dissolution des deux matériaux étudiés avec l'accroissement de température de la solution saline, peut être due à plusieurs raisons ; l'augmentation de la température de la solution mène à la diminution de la viscosité saline d'eau avec une augmentation de la diffusion d'oxygène, ce qui conduit à l'accroissement du taux de transport de masse d'oxygène dissous à la surface du métal, augmentant ainsi la consommation des deux matériaux [Yaro, 2011].

En comparant les valeurs de R_t relatives à l'alliage étudié, on remarque qu'elles sont supérieures à celles du Zn pur, ce qui justifie l'élaboration de ce binaire qui, à 25°C, a ralenti la corrosion du zinc pur de 300%.

Sur la figure III.B.8, on a illustré les valeurs de la résistance de polarisation linéaire (R_p), de Transfert de charge (R_t) ainsi que la résistance de diffusion (R_2)

Partie III. B. Effet de température sur le comportement électrochimique du zinc et ses alliages vis à vis de la corrosion en milieu NaCl aéré

déterminées, à différentes températures. Ces graphes, nous laisse dire que toutes les résistances diminuent en fonction de l'augmentation de la température. D'autres parts, il ressort de ces graphes que ces résistances diminuent fortement à partir d'une température allant de 15°C à 35°C et varient légèrement entre 35 et 45°C.

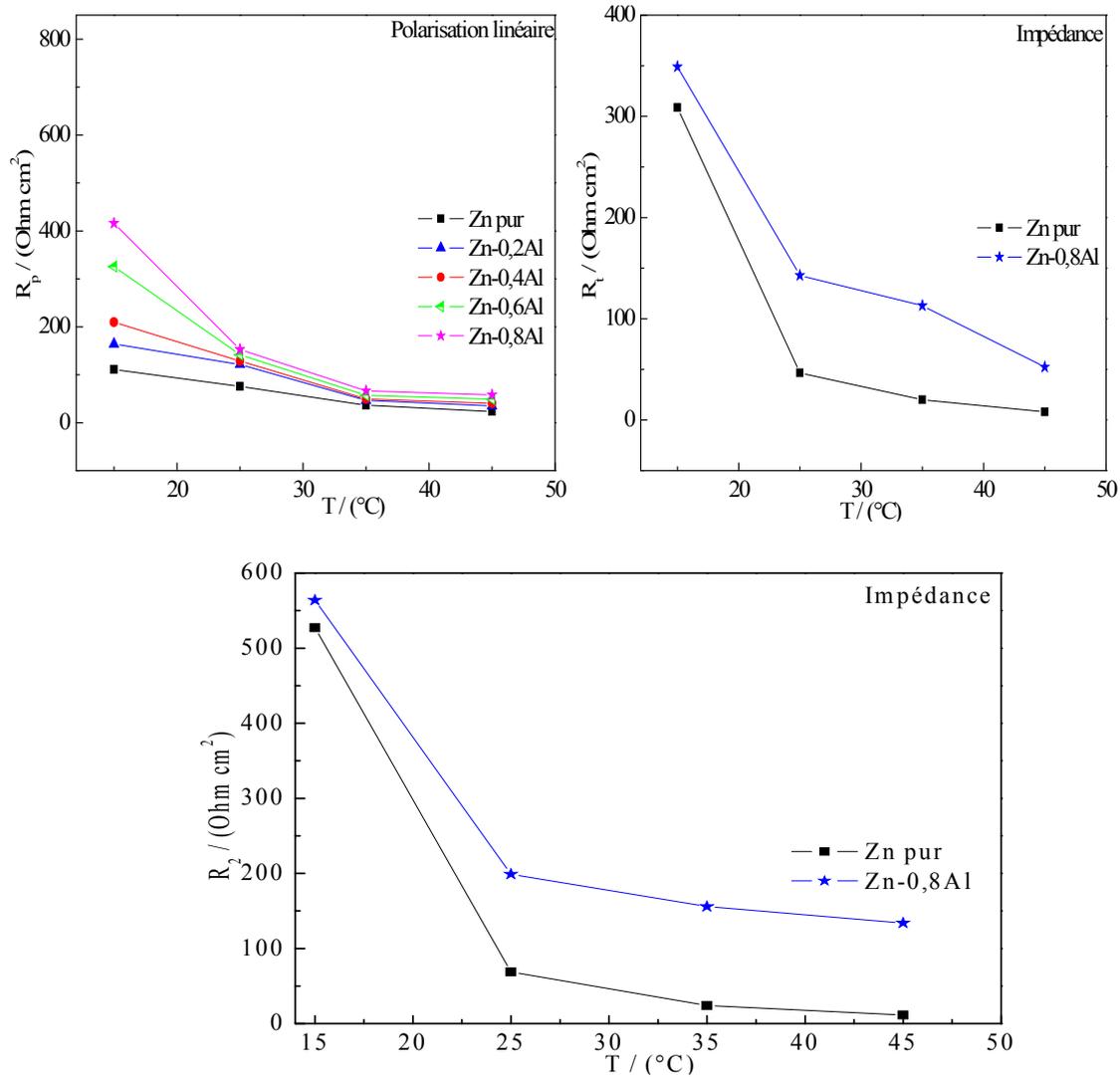
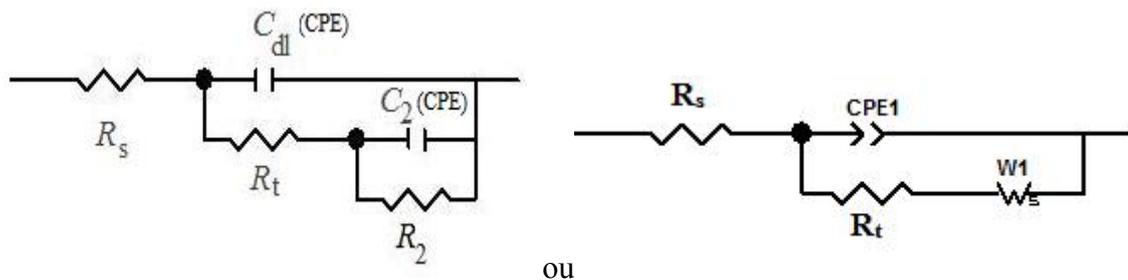


Figure III.B.8 Effet de température sur les résistances R_p , R_t et R_2 du zinc et de ses alliages déduites de la méthode de résistance de polarisation linéaire et SIE.

Modélisation des résultats par un circuit électrique équivalent

Le circuit électrique, à toutes les températures, est le même que celui utilisé précédemment à 25°C pour le zinc et son alliage (figure III.B.9).



III.C.9 Circuit électrique équivalent proposé pour le zinc et son alliage pour différentes températures.

W_1 est l'impédance de Warburg qui présente la limitation par diffusion à travers la couche des produits de corrosion. En outre, la couche des produits de corrosion de l'interface est caractérisée par une combinaison en parallèle de constante de phase d'élément de la couche (C_2) et une résistance R_2 . Dans ce modèle, les limites par diffusion dans les produits de corrosion et donc l'effet de barrière du film de surface sont caractérisées par l'impédance de Warburg. Cette dernière se manifeste sous forme d'une boucle capacitive dans le cas des températures 25, 35 et 45°C ; et devient une boucle inachevée qui converge vers une droite à la température 15°C.

III. B. 5. Conclusion

L'effet de température entre 15 et 45°C sur la vitesse de corrosion du zinc et ses alliages a été étudié en milieu NaCl 3% en poids. Au vue des résultats obtenus, il apparaît que :

- La présence de l'aluminium dans le zinc, n'a qu'un faible effet sur le déplacement du potentiel de corrosion. A 25°C, E_{corr} de l'alliage Zn-0.8Al s'est déplacé de -55 mV.
- A toutes les températures étudiées, la présence de l'aluminium dans le zinc a fait diminuer la vitesse de corrosion. En effet, à 15 et 25°C, la présence de l'aluminium dans le zinc fait diminuer les courants des branches cathodiques. Ce qui signifie que la réduction de l'oxygène sur le binaire (Zn-Al) est plus lente que sur le zinc pur, donc l'incorporation de l'Al dans le zinc a rendu ce dernier moins actif.
- Les valeurs de la résistance de polarisation linéaire (R_p) et de transfert de charge (R_t), déterminées pour tous les matériaux étudiés à différentes températures, diminuent en fonction de l'augmentation de la température. Ces résistances diminuent fortement entre 15°C et 35°C, où l'effet de l'élévation de la température l'a emporté sur celui de la diminution de la concentration en oxygène dissous dans la solution. Par contre, elles varient légèrement entre 35 et 45°C, où les deux effets (l'élévation de la température et l'appauvrissement de la solution de NaCl en dioxygène dissous) sont opposés.

La compilation des résultats obtenus fait apparaître, qu'à 25°C l'alliage Zn-0.8Al est le matériau le moins actif. Cependant, l'addition de 0.6% d'Al désactive l'électrode de zinc aux autres températures (15, 35 et 45°C). Ce qui nous permet de dire, que cet alliage (Zn-0.6Al) pourra être utilisé comme anode sacrificielle pour protéger les installations marines immergées dans des milieux salins relativement frais ou chauds et en particulier 15°C.

Partie III. C

Effet d'immersion (3 h, 6 h et 24 h) sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

III. C. 1. Introduction

Dans les parties (a) et (b) de ce chapitre, nous avons montré d'une part que la présence de l'aluminium dans le zinc améliore sa résistance à la corrosion. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans la littérature [**Miyoshi, 1983 et Bounoughaz, 2006**]. L'alliage Zn-Al de composition 0.8% en masse, à 25°C, résiste mieux à la corrosion que Zn. Cet alliage pourrait être utilisé dans la protection cathodique de l'acier immergé en eau de mer.

A l'état stationnaire, la quantité de produits de corrosion accumulés sur la surface du matériau dépend de la durée d'immersion. Pour cette raison, une attention particulière a été donnée à l'effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion des matériaux étudiés.

La partie (C) de ce chapitre est dédiée à l'étude de l'effet d'immersion sur le comportement électrochimique vis-à-vis de la corrosion du zinc et l'alliage qui a donné le meilleur comportement (Zn-Al 0.8%mass.) dans un milieu (NaCl 0.5 M) simulant un environnement marin. L'aspect électrochimique est abordé avec l'utilisation de la méthode de résistance de polarisation linéaire (R_p) et les impédances électrochimiques. L'évolution de l'état de surface, en fonction du temps d'immersion, est suivi par microscopie métallographique.

III. C. 2. Résistance de polarisation linéaire

L'évolution de la résistance à la corrosion du matériau Zn et son alliage Zn-Al 0.8%mass. en fonction du temps d'immersion a été suivie par le biais de la technique de résistance de polarisation linéaire dans le cas d'une électrode de travail placée en

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

rotation ($\Omega = 500$ tr/min) et pour une électrode fixe. Pour $\Omega = 0$ (électrode fixe), la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

III. C. 2. 1. Electrode fixe avec agitation de la solution

Les courbes de polarisation linéaire, relatives à Zn et Zn-Al 0.8%mass. immergés dans NaCl à 3% en poids pour différents temps d'immersion à 25°C, sont données dans la figure III.C.1.

Le tableau III.C.1 montre que la résistance de polarisation (R_p) du binaire augmente avec le temps d'immersion, ce qui renforce sa passivation. Par contre, pour la même durée d'immersion, R_p de Zn passe par un minimum.

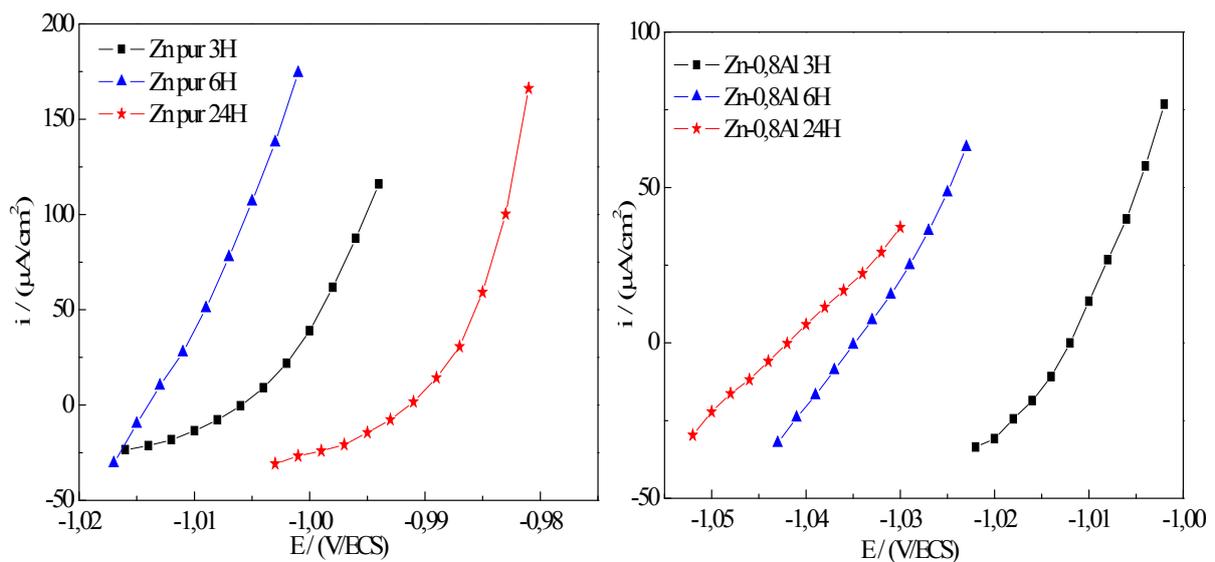


Figure III.C.1 Courbes de polarisation linéaire du Zn et Zn-Al 0.8%mass. dans NaCl 0.5 M à différents temps d'immersion. $\Omega = 0$; solution agitée.

**Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage
(Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion**

Tableau III.C.1 Valeurs de R_p de Zn pur et Zn-Al 0.8%mass. déduites de la méthode de résistance de polarisation linéaire à différents temps d'immersion.

Echantillons	Temps d'immersion	$\Omega = 0$	
		E_{corr} /(mV/ECS)	R_p /(Ωcm^2)
Zn pur	3h	-1005.9	261.10
	6h	-1012.0	98.11
	24h	-995.0	215.31
Zn-0.8Al	3 h	-1012.0	200.70
	6 h	-1030.0	270.56
	24 h	-1041.9	356.48

Par ailleurs, le potentiel de corrosion du zinc reste constant à ± 4 mV, au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente, alors que celui du binaire se déplace cathodiquement.

III.C. 2. 2. Electrode tournante à $\Omega = 500$ tr/min

La figure III.C.2 présente l'évolution de la caractéristique courant-tension au voisinage du potentiel libre (courbes de polarisation linéaire) du zinc et celle de son alliage, enregistrée dans une solution de NaCl à différents temps d'immersion.

D'après le tableau III.C.2, la résistance de polarisation (R_p) du zinc diminue avec l'élévation du temps d'immersion, alors que celle du binaire reste sensiblement constante.

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

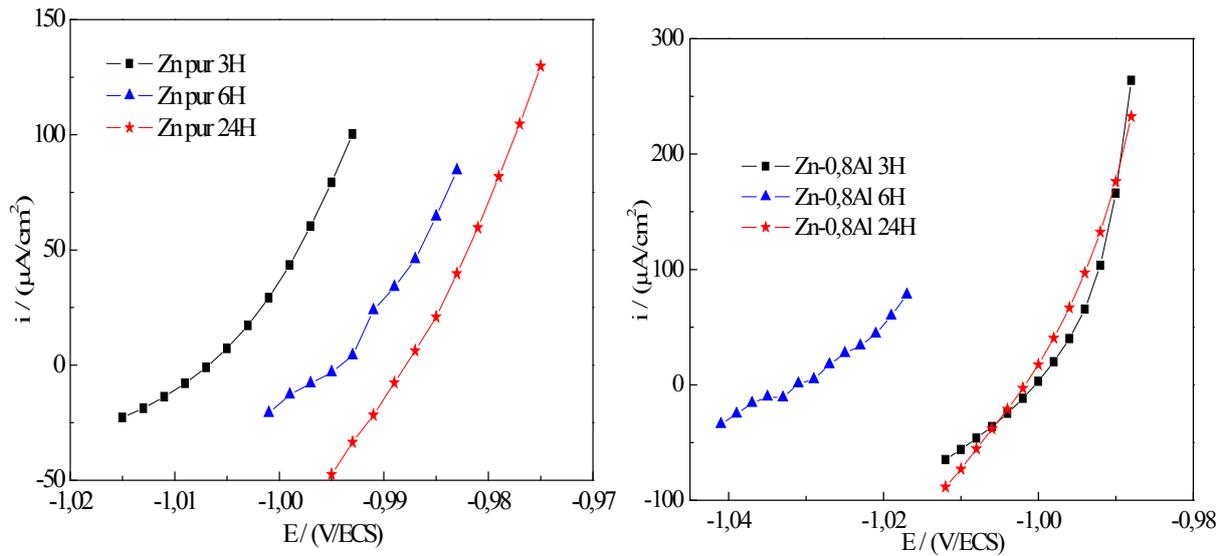


Figure III.C.2 Courbes de polarisation linéaire du Zn et Zn-Al 0.8%mass. dans NaCl 0.5 M à différents temps d'immersion. $\Omega = 500$ tr/min.

Tableau III.C.2 Valeurs de R_p de Zn pur et Zn-Al 0.8%mass. déduites de la résistance de polarisation linéaire à différents temps d'immersion. $\Omega = 500$ tr/min.

Echantillons	Temps d'immersion	500 tr/min	
		E_{corr} / (mV/ECS)	R_p / (Ωcm^2)
Zn pur	3h	-1006.7	271.6
	6h	-994.0	209.1
	24h	-990.1	125.90
Zn-0.8Al	3 h	-1003.3	133.81
	6 h	-1031.0	132.10
	24 h	-1001.4	134.73

Dans le cas d'une électrode fixe ou en rotation (500 tr/min), on peut conclure que les valeurs de la résistance de polarisation linéaire (R_p) enregistrées entre 3h et 24 heures d'immersion, relatives à l'alliage Zn-Al 0.8%mass, sont plus importantes que celles trouvées pour le zinc pur. Ce qui montre que cet alliage résiste mieux à la

corrosion que le zinc même après une immersion prolongée allant jusqu'à 24 heures dans le milieu NaCl.

III. C. 3. Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de vérifier les résultats obtenus par la technique de la résistance de polarisation linéaire, la méthode des impédances a été appliquée dans la gamme de fréquence 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de la tension alternative de 10 mV de crête à crête.

III. C. 3. 1. Electrode fixe avec agitation de la solution

Les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du zinc et son alliage dans le milieu NaCl, pour différents temps d'immersion, sont représentés dans les figures III.C.3 et III.C.4 respectivement.

Les diagrammes de Nyquist, relatifs au zinc (figure III.C.3), sont constitués de deux boucles capacitives et pour certains temps d'immersion il y a l'apparition d'une boucle inductive. La première boucle capacitive est plus aplatie que la deuxième ceci est caractéristique des électrodes solides [Kim, 2003 et Jingling, 2012].

On note, sur le diagramme de Nyquist enregistré après 3 heures d'immersion, la présence de la boucle inductive qui est supposée être liée au processus d'adsorption (Cl^- , Zn^{I} , Zn^{II} et ZnOH_{ads}) intervenant sur la surface de l'électrode de zinc [Deslouis, 1989 et Royer, 2008].

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

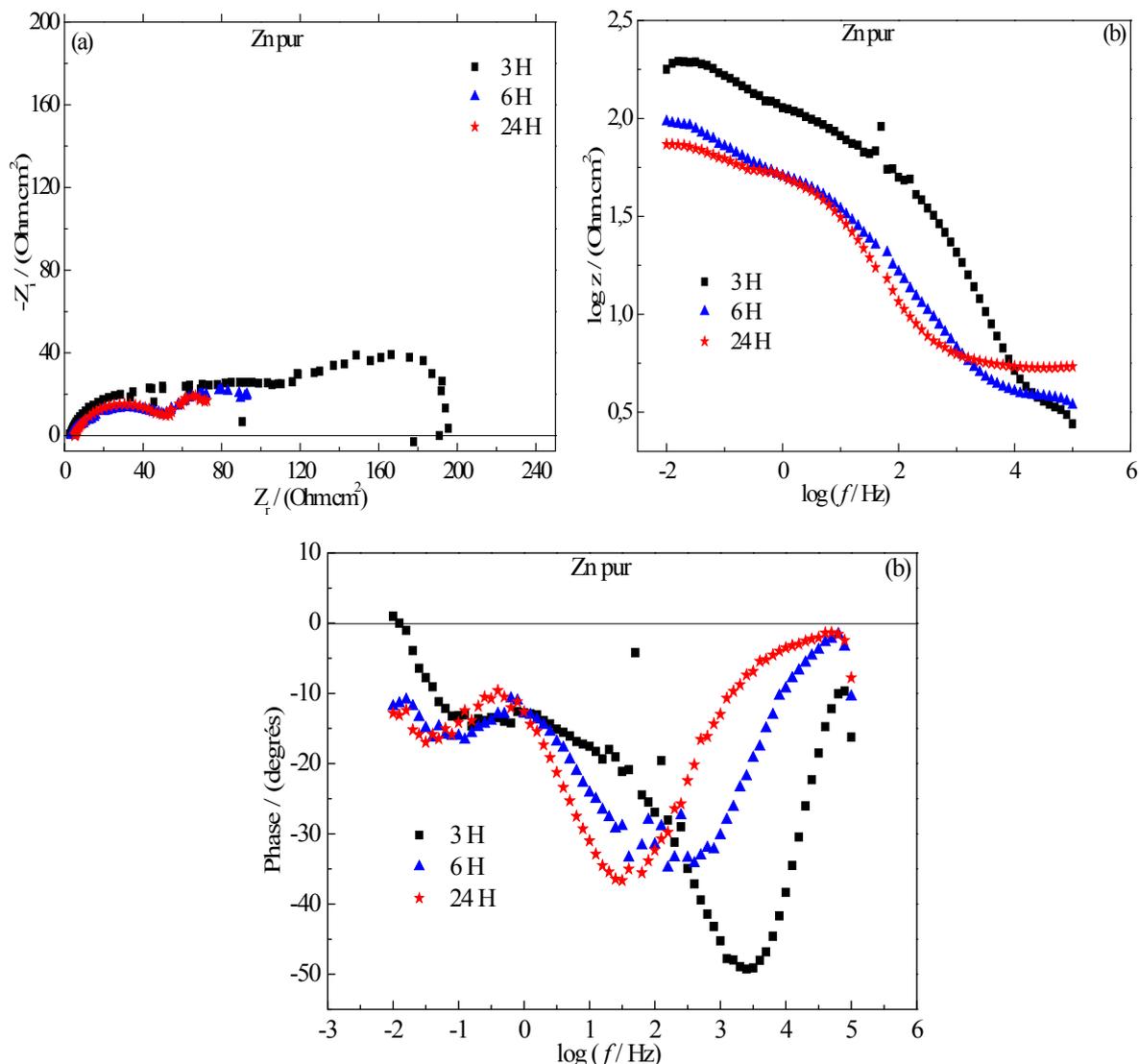


Figure III.C.3 Diagrammes d'impédance relatifs au Zn dans NaCl 0.5 M enregistrés à différents temps d'immersion, $\Omega = 0$. (a) Nyquist (b) Bode.

Le traitement des diagrammes de Nyquist du Zn immergé dans une solution NaCl 0.5 M montre que R_i passe par un minimum. Ce résultat confirme celui obtenu par la méthode de la résistance de polarisation. Le diamètre de la deuxième boucle, qui est lié au phénomène de diffusion nommée impédance de Warburg, diminue en fonction du temps d'immersion.

La variation de la concentration ou la diffusion de l'oxygène à travers les produits de corrosion formés sur la surface de l'électrode immobile, suit toujours le

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

modèle décrit par Nernst. L'impédance de diffusion convection ($Z_{w\delta}$), dans notre cas, prend toujours la formule donnée dans le chapitre précédent :

$$Z_{w\delta} = R_2 \operatorname{th}(j\omega\tau_d)^{1/2} / (j\omega\tau_d)^{1/2} \quad (\text{éq.III.C.1})$$

Où $\tau_d = \delta^2 / D_{O_2}$: représente la constante de temps ; δ : est l'épaisseur de la couche de diffusion ou couche de Nernst et D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers cette couche.

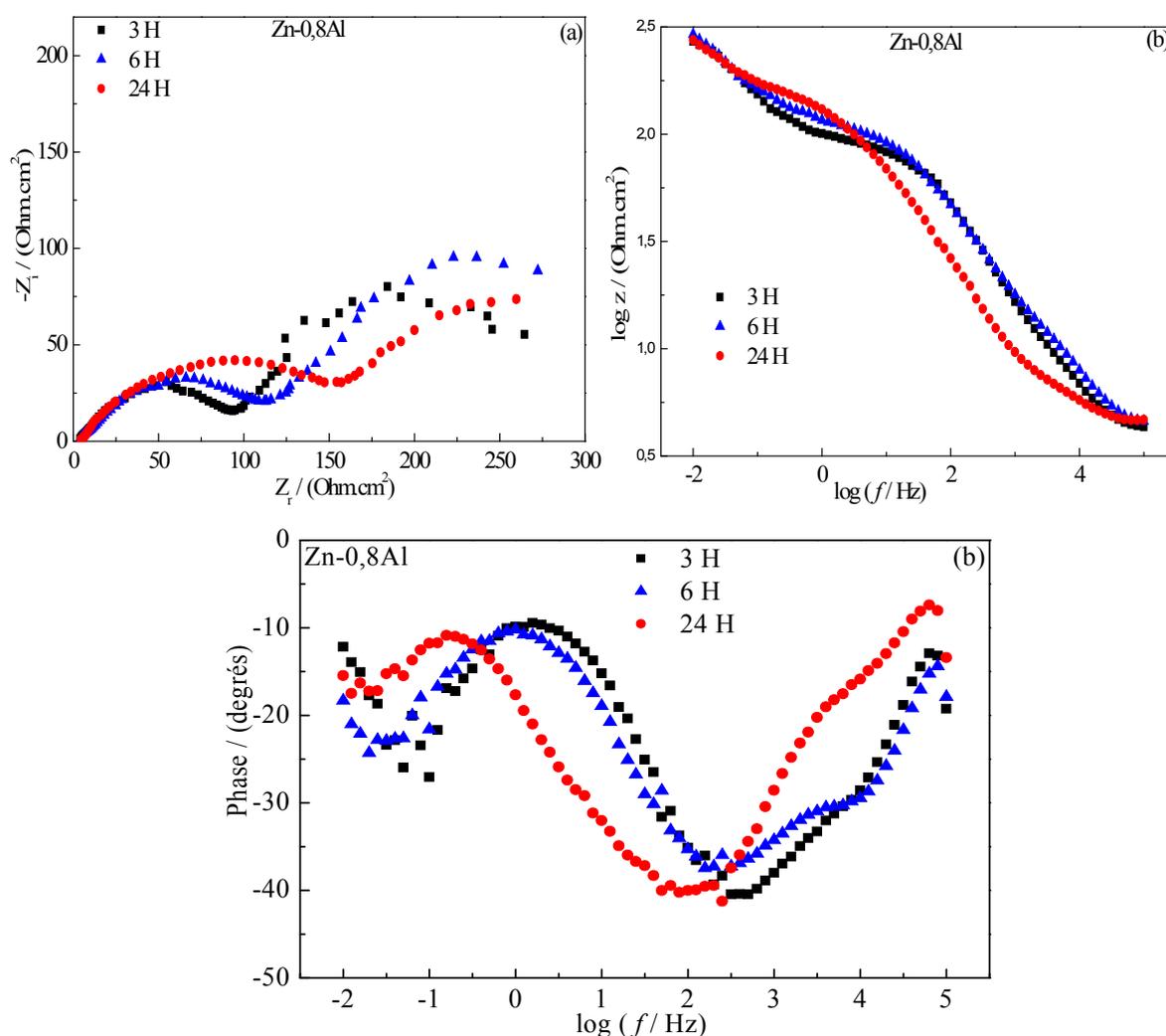


Figure III.C.4 Diagrammes d'impédance relatifs au Zn-Al 0.8%mass. dans NaCl enregistrés à différents temps d'immersion dans le cas de l'électrode fixe ($\Omega = 0$).

(a) Nyquist (b) Bode.

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

Sur le diagramme de Bode correspondant au zinc pur, on a deux constantes de temps pour les durées d'immersion 6 h et 24 h. Et la présence de trois constantes pour 3 h d'immersion.

Si on considère le diagramme de Nyquist tracé pour l'alliage (figure III.C.4), on note la présence de deux boucles capacitives pour tous les temps d'immersion.

Le diamètre de la première boucle, qui apparaît aux hautes fréquences, augmente au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente. Ceci, implique une diminution du taux de corrosion de l'alliage pour un temps d'exposition plus long.

En observant les diagrammes de Bode, il apparaît d'une façon générale que le logarithme du module d'impédance $|Z|$ augmente, pour des durées d'exposition plus longues, ce qui montre que la corrosion diminue.

Les valeurs des paramètres cinétiques déduits de la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont consignées dans le tableau III.C.3. D'après ce dernier, on remarque que les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) varient peu.

Tableau III.C.3 Paramètres cinétiques déduits des courbes d'impédance du zinc et son alliage Zn-Al 0.8%mass. enregistrés pour différents temps d'immersion, $\Omega = 0$.

Echantillons	temps	1 ^{ère} boucle				2 ^{ème} boucle	
		E_{corr} /(mV/ECS)	R_t /(Ωcm^2)	C_{dl} /($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	R_2 /(Ωcm^2)	C_2 /($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Zn pur	3 H	-994	97.39	15.60	0.80	117.70	8661
	6 H	-1010	46.90	214.40	0.77	70.47	45160
	24 H	-1000	50.82	313.10	0.60	29.53	170200
Zn-0,8Al	3 H	-1017	99.72	31.91	0.82	190.80	26350
	6 H	-1015	125.50	50.69	0.75	256.80	49560
	24 H	-1027	163.90	242.70	0.61	206.70	76970

L'EIS donne la même tendance de l'évolution de R_t que celle de la résistance de polarisation.

La résistance de diffusion (R_2) de Zn diminue avec le temps d'immersion, alors que celle de l'alliage passe par un maximum.

Par ailleurs, on observe que les valeurs de la capacité de double couche électrochimique (C_{dl}) et celles relatives à la capacité liée à la présence de la couche poreuse de produits de corrosion (C_2) croissent en fonction du temps d'immersion pour les deux matériaux étudiés, ce qui est lié à la formation des produits de corrosion [Bonnell, 1983 et Cachet, 2002]. Les valeurs trouvées pour C_{dl} sont de l'ordre de quelques $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, elles sont de ce fait comparables aux valeurs données par la littérature concernant la corrosion du zinc dans les solutions aqueuses neutres aérées de chlorure ou de sulfate [Deslouis, 1989 et Fedrizzi, 1992].

On peut supposer que l'écart des boucles capacitives par rapport à la valeur d'un condensateur idéal $n=1$, peut-être due à la distribution des énergies d'activation dans la double couche, ainsi qu'à la rugosité et la non homogénéité de la surface de l'électrode [Manov, 2000].

Après 24 heures d'immersion, les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) enregistrées (tableau III.C.3) dans le cas du zinc pur sont plus électropositives que celles enregistrées pour l'alliage. En effet, ce résultat est cohérent avec celui trouvé précédemment par la méthode de polarisation linéaire.

On peut conclure, que la vitesse de dissolution de l'alliage diminue, et celle du zinc augmente, en fonction du temps d'immersion. La tenue à la corrosion de l'alliage est meilleure que celle du zinc.

III. C. 3. 2. Electrode tournante à $\Omega = 500$ tr/min

Les diagrammes de la figure III.C.5, relatifs au zinc, montrent la présence de deux boucles capacitives à différents temps d'immersion.

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

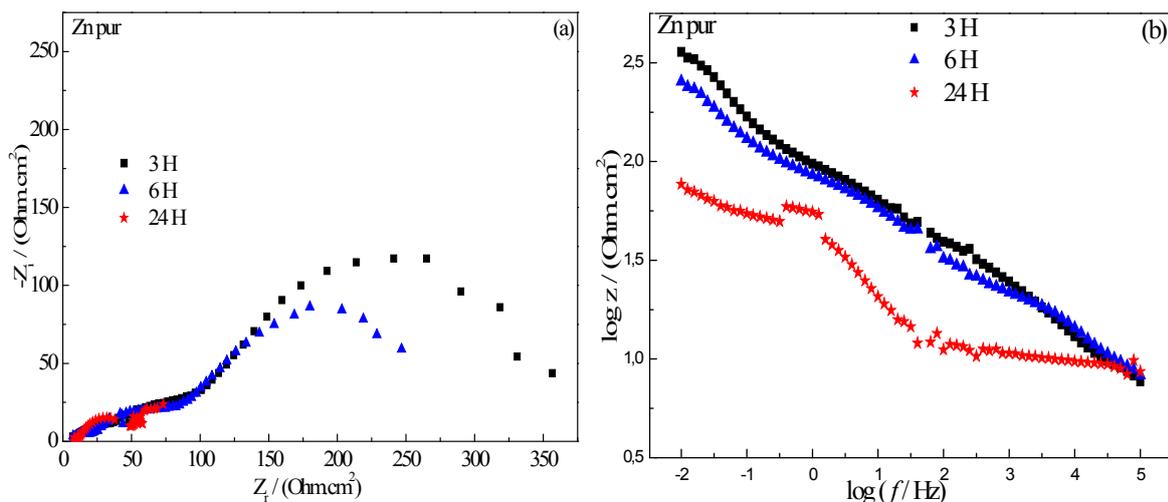


Figure III.C.5 Diagrammes d'impédance relatifs au Zn dans NaCl 3% enregistrés à différents temps d'immersion, $\Omega = 500$ tr/min. (a) Nyquist (b) Bode.

Le diamètre de la première boucle à hautes fréquences augmente légèrement, après 6 h d'immersion, puis diminue.

Les diagrammes de Nyquist et Bode relatifs à l'alliage Zn-Al 0.8%mass. sont présentés sur la figure III.C.6.

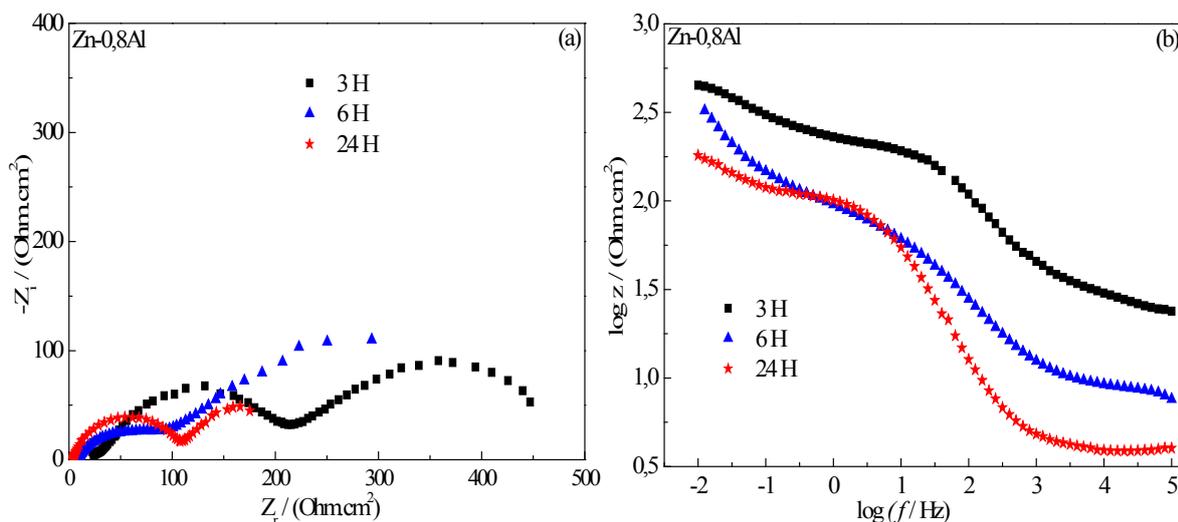


Figure III.C.6 Diagrammes d'impédance relatifs au Zn-Al 0.8 %mass. dans NaCl 3% enregistrés à différents temps d'immersion, $\Omega = 500$ tr/min. (a) Nyquist (b) Bode.

**Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage
(Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion**

Le diagramme de Nyquist est constitué, tout comme dans le cas de l'électrode fixe, de deux boucles capacitatives, à tous les temps d'immersion. On note que le diamètre de la première boucle, relatif au transfert de charge, diminue après 6 heures d'immersion pour qu'il augmente ensuite après 24 h.

Sur les diagrammes de Bode, deux constantes de temps sont observées à hautes et moyennes fréquences. Le module de l'impédance décroît entre 3 et 24 heures.

Par ailleurs, pour les deux matériaux étudiés, la deuxième boucle de diffusion s'avère être très sensible au temps d'immersion. En effet, on remarque une diminution de son diamètre en fonction du temps.

Les paramètres électrochimiques des deux matériaux sont consignés dans le tableau III.C.4 : les valeurs du potentiel libre enregistrées pour le zinc et son alliage restent constantes durant l'immersion. En effet, ce résultat corrobore celui trouvé précédemment avec la méthode de résistance de polarisation linéaire.

Tableau III.C.4 Paramètres cinétiques recueillis des tracés d'impédance du zinc et son alliage Zn-Al 0.8 %mass., donnés pour différents temps d'immersion à $\Omega = 500$ tr/min.

Echantillons	temps	1 ^{ère} boucle				2 ^{ème} boucle	
		E_{corr} /(mV/ECS)	R_t /(Ωcm^2)	C_{dl} /($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	R_2 /(Ωcm^2)	C_2 /($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Zn pur	3 H	-1000	58.23	17.27	0.55	272.40	18450
	6 H	-1010	66.85	150.40	0.50	200.80	31690
	24 H	-981	47.29	1375.00	0.30	55.23	288100
Zn-0,8Al	3 H	-1010	180.2	8.83	0.60	319.60	7866
	6 H	-1022	95.07	210.90	0.60	300.80	16710
	24 H	-1021	115.30	238.60	0.50	116.8	108900

En passant de 3 h à 24 heures d'immersion, les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t relatives au zinc et son binaire diminuent. En effet, la variation de R_t du zinc est cohérente avec celle de R_p trouvée par la méthode de résistance de

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

polarisation linéaire. En revanche, pour l'alliage, on n'a pas la même tendance entre l'évolution de R_t et celle de R_p . Ceci peut être dû au temps de résolution de chaque méthode, car la résistance de polarisation linéaire R_p étant déterminée par une méthode relativement rapide par rapport à la détermination de R_t par l'EIS.

Les valeurs de la résistance de diffusion R_2 , consignées pour les deux métaux, diminuent en fonction du temps. Cependant, les valeurs relatives aux capacités C_1 et C_2 , croissent d'une façon considérable en fonction du temps.

La diminution de R_2 , pourrait être expliquée par l'augmentation de la porosité de la couche des produits de corrosion, ce qui conduit à l'augmentation de la vitesse de diffusion.

Les valeurs de n relatives à alliage sont, en général, plus proches de l'unité que pour le zinc pur, ce qui voudrait dire que la surface de l'alliage est a priori plus homogène que celle du zinc pur.

Dans une étude menée par Cachet et coll [Cachet, 2002] sur le zinc dans le milieu aéré Na_2SO_4 , ils ont trouvé que la boucle inductive disparaît après 12 heures d'immersion et que R_t augmente après 16 heures d'immersion. Il a attribué ce phénomène à la présence d'une couche protectrice. Cependant, il a expliqué la contradiction entre l'augmentation de R_t et C_{dl} à la complexité de cette couche. Ce qui correspond à notre cas pour les deux matériaux étudiés.

En générale, l'impédance de transfert de charge du zinc trouvée dans la littérature diminue en fonction du temps d'immersion allant jusqu'à plusieurs jours [Cachet, 2002 et Kosec, 2008]. Barranco et coll [Barranco, 2004] ont indiqué que du fait de la faible solubilité, les produits de corrosion du zinc précipitent sur sa surface métallique exposée à une solution de chlorure de sodium de 3% en poids.

Selon les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t), données dans le tableau III.C.4, pour tous les temps d'immersion enregistrés, l'alliage a montré une meilleure résistance à la corrosion que celle du zinc pur.

Ainsi, d'après les valeurs de la résistance R_2 enregistrées pour l'alliage (tableau III.C.3 et III.C.4) qui sont plus élevées par rapport à celles trouvées pour le zinc pur, on peut conclure que la diffusion des espèces réactives est plus faible à travers la couche de produits de corrosion formés sur la surface de l'alliage [Chunga, 2000]. Ce

qui nous laisse dire que la couche de produits qui entoure la surface de l'alliage est plus protectrice.

III. C. 3. 3. Electrode fixe sans agitation de la solution

La variation de la résistance à la corrosion de l'alliage Zn-Al 0.8%mass. dans NaCl 3%, en régime statique, est présentée dans la figure III.C.7.

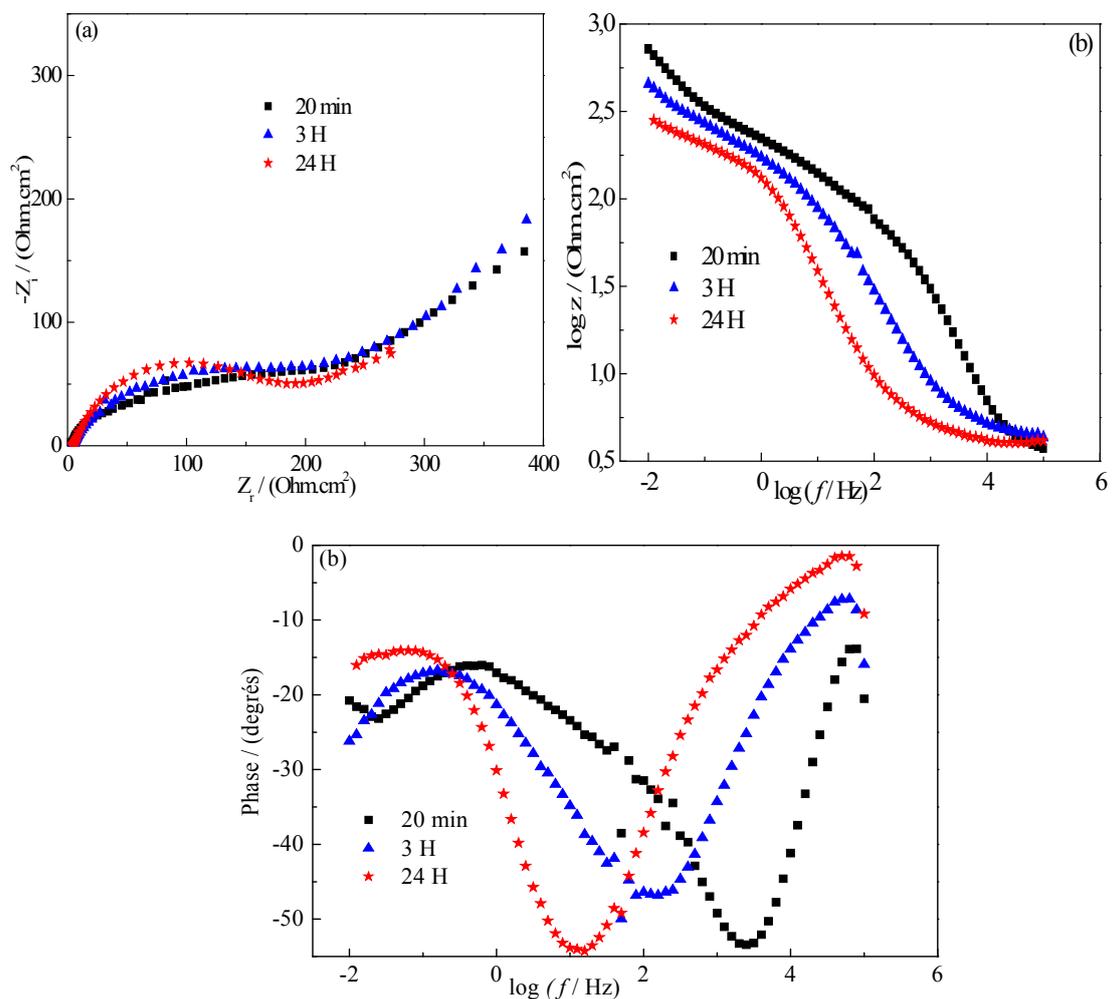


Figure III.C.7 Diagrammes d'impédance relatifs au Zn-Al 0.8%mass. dans NaCl enregistrés à différents temps d'immersion en régime statique. (a) Nyquist (b) Bode.

Selon cette figure, les diagrammes de Nyquist sont constitués d'une boucle capacitive relative au transfert de charge et d'une droite faisant un angle de 45° avec

**Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage
(Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion**

l'axe des réels. C'est la droite de Warburg décrivant le modèle de diffusion semi-infinie. L'impédance de diffusion prend alors la formule suivante donnée dans le chapitre II :

$$Z_w = (1-j) \sigma / (\omega)^{1/2} \quad (\text{éq.III.C.2})$$

Où : Z_w est l'impédance de Warburg ;

σ présente le coefficient de Warburg en $\Omega s^{-1/2}$.

En fonction du temps d'immersion, le diamètre de la boucle capacitive diminue légèrement et la droite de Warburg varie peu entre 20 min et 3 heures d'immersion.

Tableau III.C.5 Paramètres cinétiques recueillis à partir des tracés d'impédance de l'alliage Zn-Al 0.8%mass., donnés pour différents temps d'immersion en régime statique.

Echantillon	temps	E_{corr} /(mV/ECS)	R_t /(Ωcm^2)	C_{dl} /($\mu F/cm^2$)	n
Zn-0,8Al	20 mn	-1016	206.30	38.55	0.88
	3 H	-1037	200.30	198.50	0.75
	24 H	-1031	193.90	656.40	0.62

Selon le tableau III.C.5, on peut noter que la valeur de la résistance de transfert de charge (R_t) diminue légèrement en fonction du temps d'immersion alors que la valeur de la capacité de la double couche (C_{dl}) augmente. Ce qui correspond à une faible augmentation de la vitesse de corrosion de l'alliage.

Le facteur de rugosité (n) diminue en fonction du temps, ce qui montre une augmentation de l'intensité de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

D'après le tableau III.C.5, on remarque que les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) ainsi que celles du facteur de rugosité (n), de l'alliage, sont supérieures à celles données dans le tableau III.C.3 ($\Omega = 0$ tr/min) et le tableau III.C.4 ($\Omega = 500$ tr/min) pour les différents temps d'immersion. En effet, en régime statique, l'épaisseur de la couche de diffusion augmente ce qui entraîne un accès plus difficile des ions Cl^- et l'oxygène dissous à la surface de l'électrode.

Circuits électriques équivalents

L'interprétation correcte des spectres d'impédance dépend de la bonne compréhension des phénomènes de corrosion qui se déroulent à l'interface. Figure III.C.8 représente les circuits électriques utilisés pour décrire les processus interfaciaux des deux matériaux à savoir Zn et Zn-Al 0.8%mass.

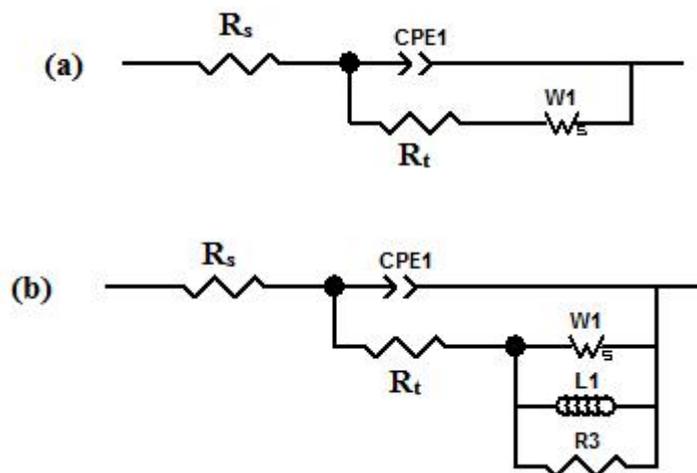


Figure III.C.8 Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution en présence des deux processus : transfert de charge et diffusion.

(a) sans inductance (b) en présence de l'inductance.

L_1 représente l'inductance et W_1 l'impédance de Warburg. Cette dernière est figurée sous forme d'une boucle capacitive dans le cas d'une solution agitée (par un

agitateur magnétique ou électrode tournante) ou une droite, inclinée à 45° lorsque la couche de diffusion est suffisamment épaisse (droite de Warburg), dans le cas du régime statique.

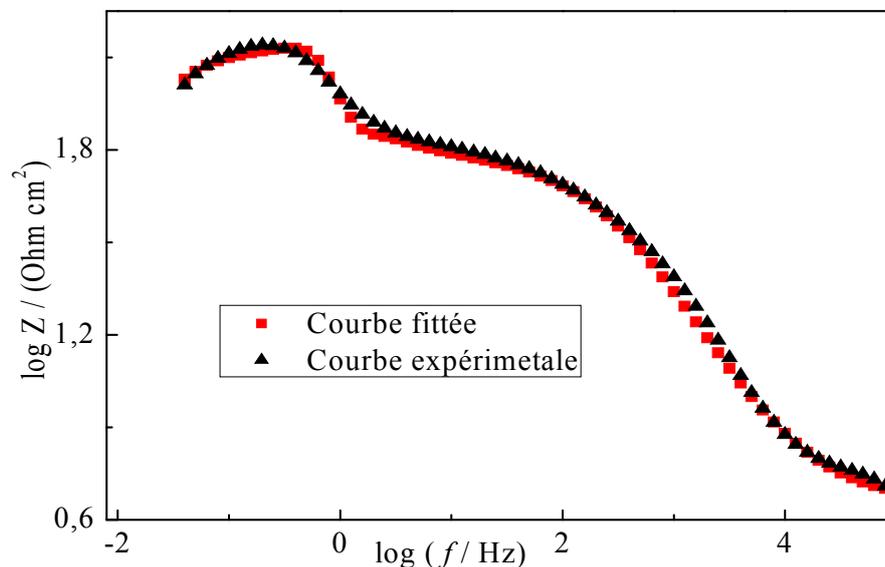


Figure III.C.9 : Simulation du diagramme de Bode relatif au zinc en présence de la boucle inductive.

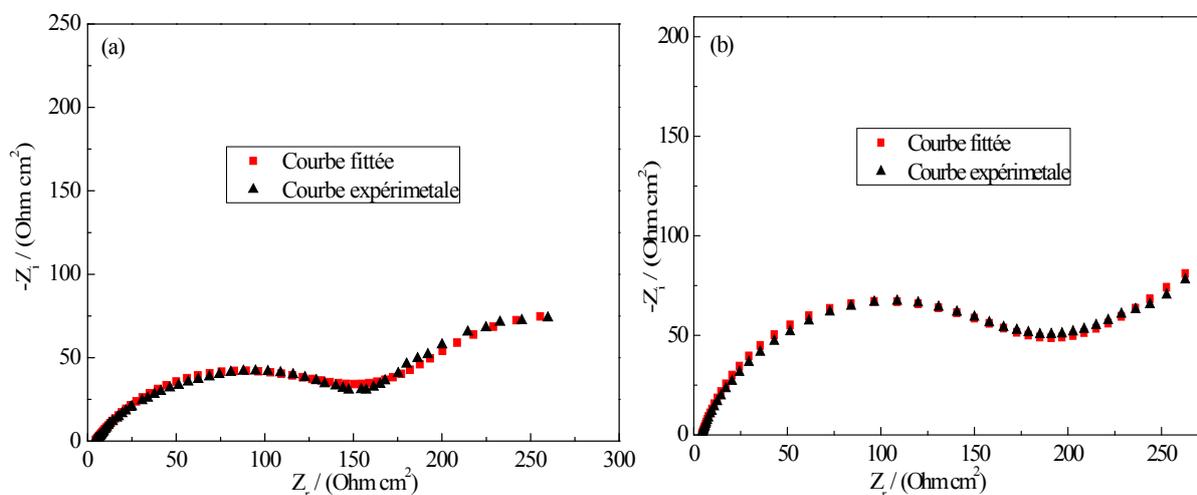


Figure III.C.10 : Exemple d'un diagramme de Nyquist simulé relatif à l'alliage après 24 heures d'immersion pour $\Omega = 0$. (a) avec agitation de la solution, (b) sans agitation.

Comme l'illustre les figures III.C.9 et III.C.10, les courbes simulées du modèle s'accordent bien avec les courbes expérimentales dans la gamme de fréquences

explorées. Cette concordance entre la théorie et les résultats expérimentaux nous permet de valider les circuits électriques proposés.

III.C.4. Observation microscopique de l'évolution de l'état de surface après immersion

Afin de vérifier les résultats établis par les techniques de résistance de polarisation linéaire et les impédances électrochimiques, nous avons eu recours à l'examen de l'état de surface du zinc et son alliage en fonction du temps d'immersion.

En considérant les parties (a) et (b) de la figure III.C.11 relatives au zinc immergé dans la solution de NaCl 0.5 M après 20 min et 3 heures d'immersion successivement, on peut noter que l'état de surface n'a pas évolué, hormis des piqûres qui sont à leur stade initial. Cependant, après 6 heures d'immersion (partie c) l'aspect de la surface du zinc a été modifié par la présence de piqûres qui prennent la forme de crevasse, ce qui explique l'augmentation de la vitesse de corrosion du zinc. En effet, ces crevasses prennent de l'ampleur après 24 heures d'immersion, toutefois avec la formation de la rouille blanche comme il est illustré dans la partie (d) de la figure III.C.11.

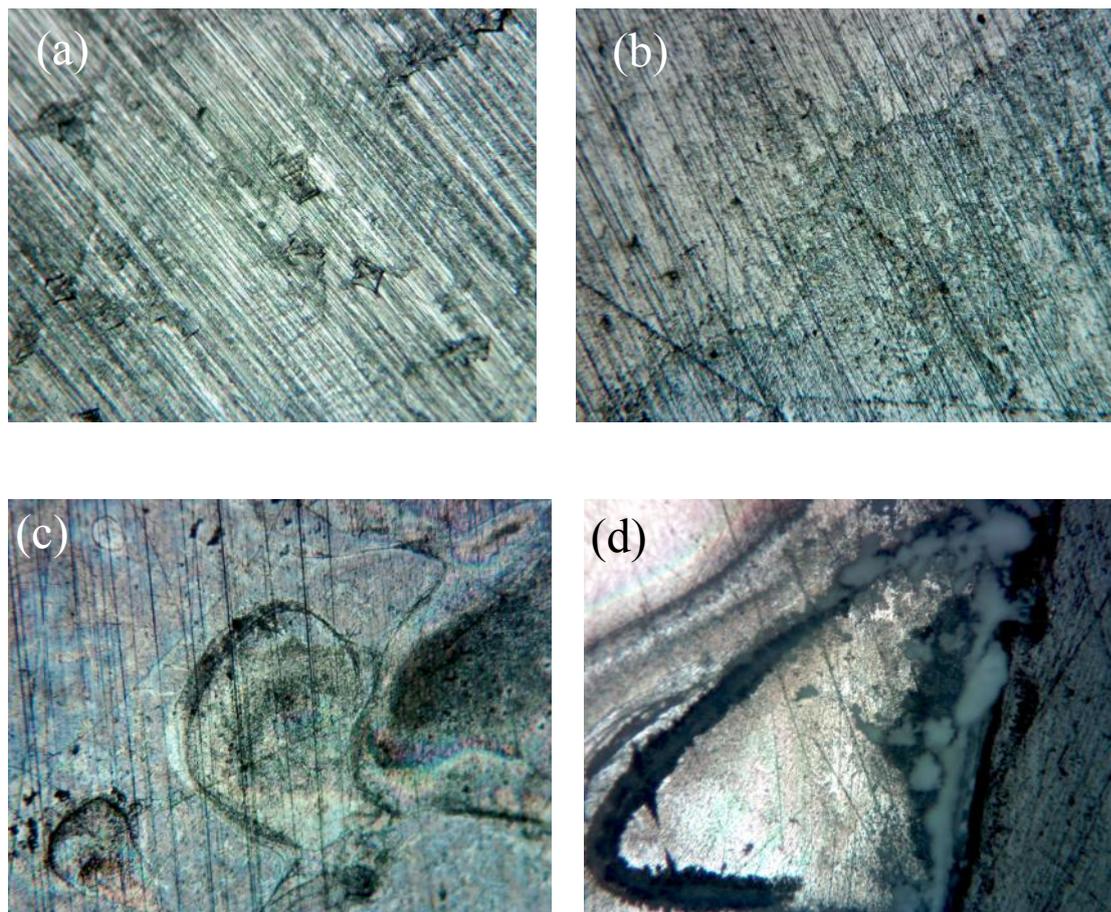


Figure III.C.11 Micrographies optiques du zinc après différents temps d'immersion.

(a) 20 min, (b) 3 H, (c) 6 H et (d) 24 H.

L'image de la figure III.C.12 met en relief l'accumulation des produits de corrosion formés sur la surface de l'électrode du zinc après 24 heures d'immersion.

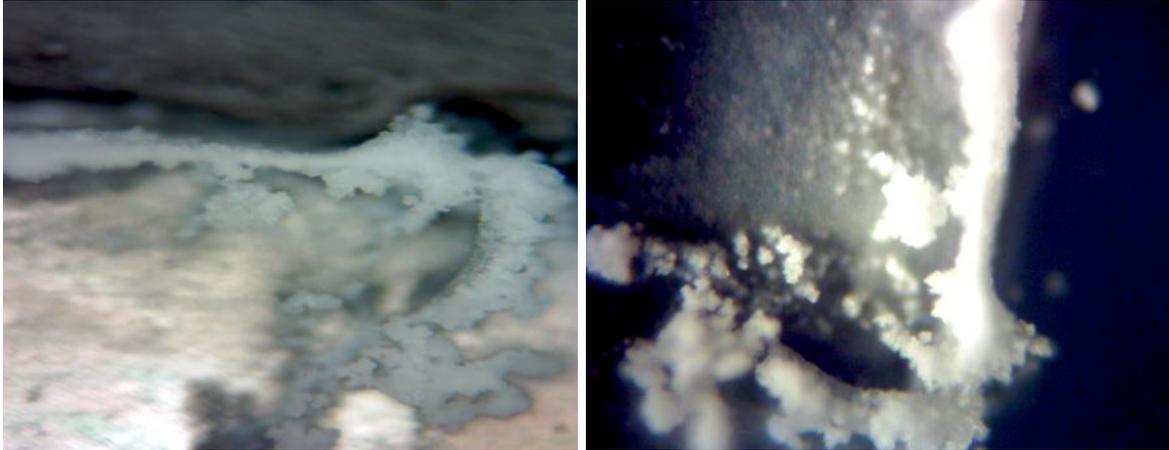


Figure III.C.12 Micrographies optiques du zinc après 24 heures d'immersion prises au niveau d'une pique. (a) face claire d'un dépôt, (b) face sombre d'un dépôt

La figure III.C.13 présente les micrographies de l'état de surface de l'alliage Zn-Al 0.8%mass., immergé dans une solution de NaCl 0.5 M, en fonction du temps d'immersion. Sur la surface de l'électrode (image b, 3h d'immersion), on note la présence de quelques piqûres très superficielles qui commencent à peine à se former. Les piqûres s'approfondissent après 6 heures d'immersion et prennent l'aspect montré dans l'image (d), après 24 heures d'immersion, où on peut observer un dépôt sur ces piqûres.

La micrographie optique de l'échantillon prise au niveau d'une pique formée après 24 heures d'immersion (Figure III.C.14), montre un dépôt blanc qui recouvre toute la pique.

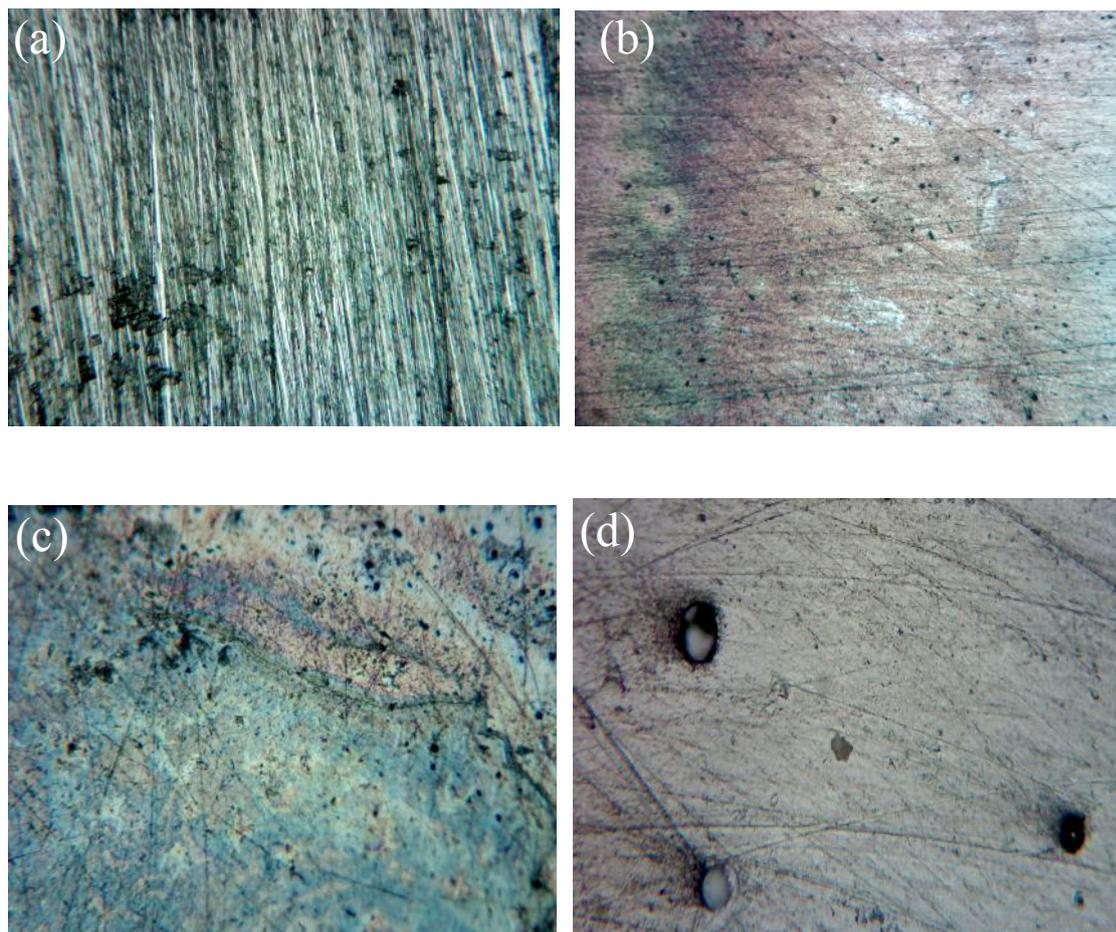


Figure III.C.13 Micrographies optiques de l'alliage après différents temps d'immersion. (a) 20 min, (b) 3 H, (c) 6 H et (d) 24 H.

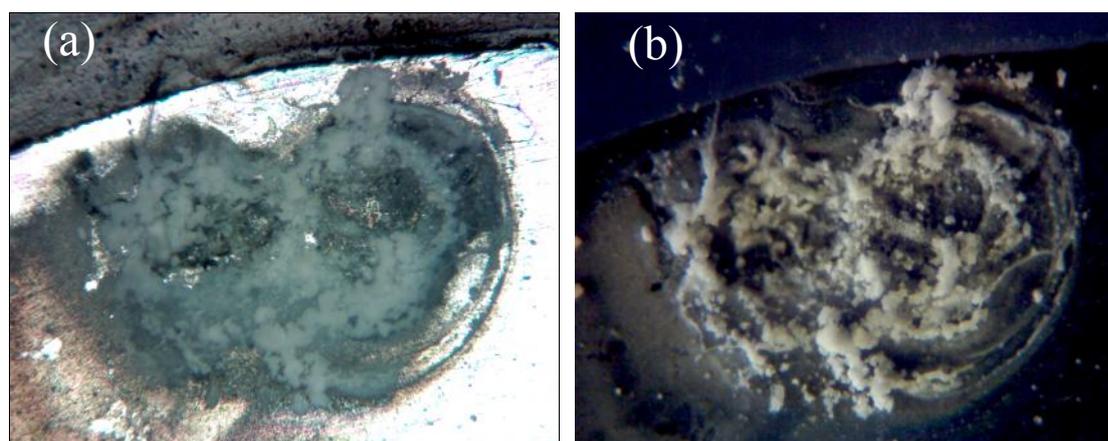


Figure III.C.14 Micrographies optiques de l'alliage après 24 heures d'immersion prises au niveau d'une piqure. (a) face claire d'un dépôt, (b) face sombre d'un dépôt.

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

L'analyse des images (figures III.C.12 et III.C.14) obtenues après 24 heures d'immersion dans le cas du zinc pur ou l'alliage, montre la présence d'un dépôt blanc d'épaisseur et porosité différentes. En plus de cela, il faut noter que le milieu corrosif contient les ions chlorures qui joue un rôle très important dans l'initiation et la propagation des piqûres observées sur les surfaces des deux échantillons d'une façon plus ou moins importante, en passant de l'alliage au zinc.

Il a été trouvé que lors de la corrosion d'une surface de zinc, l'hydroxyde de zinc (Zn(OH)_2), qui se forme le premier, possède une faible conductivité électrique qui retarde la réaction de réduction de l'oxygène et tend à réduire la cinétique des réactions. Zn(OH)_2 en se déshydratant forme l'oxyde du zinc (ZnO); ce semi-conducteur de type n permet à la réaction de réduction de l'oxygène de se poursuivre. Si la réaction de déshydratation de l'hydroxyde de zinc est inhibée, la corrosion du zinc est fortement ralentie [Lefèvre, 2002]. Il a été observé qu'allier le zinc avec l'aluminium, inhibe la réaction de déshydratation du Zn(OH)_2 ($\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$), et permet ainsi d'augmenter la résistance à la corrosion des revêtements à base d'alliage Zn-Al [Miyoshi, 1983]. Ceci pourrait expliquer la différence entre le comportement des deux matériaux étudiés en milieu NaCl.

Conclusion

L'effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage avec l'aluminium, qui a donné la meilleure composition à savoir Zn-Al 0.8%mass., vis-à-vis de la corrosion a fait l'objet de notre étude dans cette partie du travail. Au vu des résultats recueillis, il apparaît que :

- Dans le cas de l'électrode fixe, on peut conclure que la vitesse de corrosion du zinc pur augmente avec le temps d'immersion. Cependant, la vitesse de corrosion de l'alliage diminue.
- Alors que pour une vitesse de rotation de 500 tr/min, la vitesse de corrosion des deux matériaux augmente avec la durée d'immersion.
- Par ailleurs, pour les deux modes d'agitation, à savoir dans le cas de l'agitation de la solution par agitation magnétique (électrode fixe : $\Omega = 0$ tr/min) ou par électrode à disque tournant ($\Omega = 500$ tr/min), l'alliage a montré une meilleure résistance à la corrosion par rapport au zinc. Ceci peut être le résultat de la faible diffusion des espèces réactives à travers les produits poreux de corrosion, ce qui ralentit la réduction de l'oxygène sur la surface de l'alliage. La couche de produits de corrosion développe une meilleure barrière contre la corrosion. Selon certains auteurs [Hu, 2001], ceci est due à la formation d'une couche d'hydroxyde mixte double lamellaire, connue pour être compacte, bien adhérente et très protectrice, sur la surface des alliages Zn-Al.

L'alliage a montré un meilleur comportement vis-à-vis de la corrosion dans le cas de l'électrode fixe en comparaison avec l'électrode tournante.

Références bibliographiques du chapitre III

- [Androsch, 2001] F.M. Androsch, K. Koster, K.-H. Stellnberger, Stahl. Eisen. **121** 375 (2001).
- [Allen, 1991] C. Allen, Br. Corros. J. **26** (1991) 93.
- [Bastos, 2005] A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira, Prog. Org. Coat. **52** (2005) 339.
- [Barranco, 2004] V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, Corros. Sci. **46** (2004) 2203.
- [Bounoughaz, 2003] M. Bounoughaz, E. Salhi, K. Benzine, E. Ghali, F. Dalard, J. Mater. Sci. **38** (2003) 1139.
- [Bonnell, 1983] A. Bonnell, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. **130** (1983) 573.
- [Brandes, 1992] E.A. Brandes, G.B. Brook, Smithells metals reference book, Seventh ed., Oxford, (1992).
- [Cachet, 2002] C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, Electrochim. Acta **47** (2002) 3409.
- [Card] J.C.P.D.S.Card N° 04-0787.
- [Chung, 2000] S.C. Chung, A.S. Lin, J.R. Chang, H.C. Shih, Corros. Sci. **42** (2000) 1599.
- [Cao, 1996] C. Cao, Corros. Sci. **38** (1996) 2073.
- [D'Alkaine, 1997] C.V. D'Alkaine, M.N. Boucherit, Electrochem. J. Soc. **144** (1997) 3331.
- [Deslouis, 1984] C. Deslouis, M. Duprat, C. Tulet-Tournillon, Electroanal. Chem. **181** (1984) 119.
- [Deslouis, 1989] C. Deslouis, M. Duprat, C. Tournillon, Corros. Sci. **29** (1989) 13.
- [Deslouis, 1999] C. Deslouis, M. Duprat, Corros. Sci. **29** (1999) 13.
- [Devos, 2006] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, Electrochim. Acta **51** (2006) 1413.
- [Diard, 1996] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann Editeurs des sciences et des arts, Paris, 1996.
- [El Rehim, 2004] S.S.A. El Rehim, H.H. Hassan, Corros. Sci. **46** (2004) 5.
- [Fedrizzi, 1992] L. Fedrizzi, L. Ciaghi, P.L. Bonoza, R. Fratesi, G. Roventi, J. Appl. Electrochem. **22** (1992) 297.

- [Genesca, 1998] I. Genesca, L. Betancourt, L. Jerade, C. Rodriguez, F.J. Rodriguez, Mater. Sci. **289** (1998) 1275.
- [Hamoum et al, 2012] S. Hamoum-Moussaoui, A. Benchettara, Asian J. of Chem. **24** (2012) 4355.
- [Hu, 2001] Q. Hu, G. Zhang, Y. Qiu, X. Guo, Corros. Sci. **53** (2011) 4065.
- [Jingling, 2012] M. Jingling, W. Jiuba, Materials Characterization **65** (2012) 86.
- [Kandell, 1990] M.Y. Mourad, A.Y. Kandell, A.S. Elgaber, Indian J. Technol. **28** (1990) 612.
- [Kim, 2003] C.H. Kim, Electrochim. Acta **48** (2003) 3455.
- [Kosec, 2008] T. Kosec, D.K. Merl, I. Milosev, Corros. Sci. **50** (2008) 1987.
- [Lefèvre, 2002] B. Lefèvre, Corrosion des aciers de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2012.
- [Li, 2008] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, Corros. Sci. **50** (2008) 1975.
- [Li, 2007] M.C. Li, L.L. Jiang, W.Q. Zhang, Y.H. Qian, S. Z. Luo, J.N. Shen, J. Solid. State Electrochem. **11** (2007) 1319.
- [Marder, 2000] A.R. Marder, Prog. Mater. Sci. **45** (2000) 191.
- [Manov, 2000] S. Manov, A.M. Lamazouère, L. Ariès, Corros. Sci. **42** (2000) 1235.
- [Magaino, 1999] S. Magaino, M. Soga, K. Sobue, A. Kawaguchi, N. Ishida, H. Imai, Electrochim. Acta **44** (1999) 4307.
- [Mansfeld, 1988] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, Werkst Korros. **39** (1988) 487.
- [Mansfeld, 1993] F. Mansfeld, Electrochim. Acta **38** (1993) 1891.
- [Miyoshi, 1983] Miyoshi, Y.J. Oka, S. Maeda, Trans. ISIJ. **974** (1983) 23.
- [Pourbaix, 1966] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [Rabiot, 1999] D. Rabiot, F. Dalard, J.-J. Rameau, J.-P. Caire, S. Boyer, J. Appl. Electrochem. **29** (1999) 541.
- [Royer, 2008] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, Corros. Sci. **50** (2008) 1975.
- [Sagiyama, 1991] M.Sagiyama, A. Hiraya, T. Watanabe, J. Iron. Steel. Inst. Jpn. **77** (1991) 244.
- [Schiller, 2001] C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochim. Acta **46** (2001) 3619.
- [Suzuki, 1985] I. Suzuki, Corros. Sci. **25** (1985) 1029.

Partie III. C. Effet d'immersion sur le comportement électrochimique du zinc et son alliage (Zn-Al 0.8%mass.) vis-à-vis de la corrosion

[**Stern, 1957**] M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. **104** (1957) 56.

[**Tsuru, 1978**] T. Tsuru, S. Huruyama, B. Gjutsu, J. Japan, Soc. Corros. Eng. **27** (1978) 573.

[**Vargel, 1998**] C. Vargel, Ingénieur conseil en corrosion de l'aluminium, Corrosion de l'aluminium, Dunod, 1998.

[**Yadav, 2005**] A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, Electroanal. Chem. **585** (2005) 142.

[**Yaro, 2011**] A.S. Yaro, H. Al-Jendeel, Desalination **270** (2011) 193.

[**Trémillon, 1993**] B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2, Masson, Paris, 1993.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Ce mémoire de thèse de doctorat porte sur l'étude des alliages Zn-xAl (x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1% en poids) synthétisés dans un four à induction magnétique, sous atmosphère d'argon contrôlée. Ces alliages ont été confectionnés en électrodes à disque tournant de 5 mm de diamètre. Le comportement électrochimique, en particulier la résistance à la corrosion des alliages Zn-Al, a été étudié et comparé à celui du zinc pur dans un milieu corrosif NaCl 0.5 M, au moyen de techniques électrochimiques stationnaires (la résistance de polarisation linéaire, la polarisation potentiodynamique et le diagramme d'Evans) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Dans un premier temps, les caractérisations microstructurales des alliages Zn-Al ont été déterminées à l'aide du MEB et la DRX. Ensuite, nous avons comparé le comportement électrochimique des alliages à celui du zinc pur, dans NaCl 3% en poids, à 25°C. Nous énumérons ci-dessous les résultats obtenus :

- Les micrographies MEB montrent clairement que ce n'est qu'à partir de 0.6% en masse d'Al que la deuxième phase α (noire) se forme.
- L'analyse par EDX effectuée sur les alliages Zn-0.6Al, Zn-0.8Al et Zn-1Al montre que l'aluminium est distribué dans la phase α . Pour les autres alliages, Zn-0.2Al et Zn-0.4Al, l'analyse globale révèle la présence d'aluminium dans leurs matrices, sans qu'une deuxième phase soit visible.
- Les valeurs de potentiel de corrosion pour tous les échantillons étudiés tendent vers des valeurs d'autant plus négatives que le pourcentage en aluminium dans le zinc est plus grand. Dans tous les cas, le potentiel est suffisamment négatif pour permettre l'utilisation de ces alliages comme anodes sacrificielles et de ce fait avoir un potentiel mixte suffisant pour porter la structure à protéger dans sa zone d'immunité.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que l'aluminium ajouté au zinc pur réduit l'activité catalytique du binaire vis-à-vis de la réduction

cathodique de l'oxygène (la réduction d'oxygène, où le courant est limité par la diffusion de l'oxygène à travers les produits de la couche de corrosion). Ainsi, les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}), obtenues à partir de toutes les méthodes électrochimiques utilisées, montrent que la présence de l'aluminium dans l'alliage ralentit la dissolution de l'anode sacrificielle. Cependant, la courbe de polarisation globale potentiodynamique relative à l'alliage Zn-Al 1% en masse présente un épaulement, ce qui rend son utilisation comme anode sacrificielle non recommandée. Alors que l'alliage Zn-Al 0.8% mass. qui présente la composition optimale en Al, convient mieux comme anode sacrificielle car son potentiel de corrosion lui confère la propriété d'être plus facilement oxydable alors que son plus faible courant de corrosion lui donne une durée de vie plus longue.

L'effet de température entre 15 et 45°C sur la vitesse de corrosion du zinc et ses alliages a été étudié en milieu NaCl 3% en poids. Au vue des résultats obtenus, il apparaît que :

- La présence de l'aluminium dans le zinc, n'a qu'un faible effet sur le déplacement du potentiel de corrosion. A 25°C, E_{corr} de l'alliage Zn-0.8Al s'est déplacé de -55 mV.
- A toutes les températures étudiées, la présence de l'aluminium dans le zinc a fait diminuer la vitesse de corrosion. En effet, à 15 et 25°C, la présence de l'aluminium dans le zinc fait diminuer les courants des branches cathodiques. Ce qui signifie, que la réduction de l'oxygène sur le binaire (Zn-Al) est plus lente que sur le zinc pur, donc l'incorporation de l'Al dans le zinc a rendu ce dernier moins actif.
- Les valeurs de la résistance de polarisation linéaire (R_p) et de transfert de charge (R_t), déterminées pour tous les matériaux étudiés à différentes températures, diminuent en fonction de l'augmentation de la température. Ces résistances diminuent fortement entre 15°C et 35°C, où l'effet de l'élévation de la température l'a emporté sur celui de la diminution de la concentration en

oxygène dissous dans la solution. Par contre, elles varient légèrement entre 35 et 45°C, où les deux effets (l'élévation de la température et l'appauvrissement de la solution de NaCl en dioxygène dissous) sont opposés.

- La compilation des résultats obtenus fait apparaître, qu'à 25°C l'alliage Zn-0.8Al est le matériau le moins actif. Cependant, l'addition de 0.6% d'Al désactive l'électrode de zinc aux autres températures (15, 35 et 45°C). Cet alliage (Zn-0.6Al) peut être utilisé comme anode sacrificielle pour protéger les installations marines immergées dans des milieux salins relativement frais ou chauds et en particulier à 15°C.

Après avoir montré au cours des études précédentes, que l'alliage Zn-Al 0.8%mass. est la meilleure composition en aluminium, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet d'immersion sur son comportement électrochimique comparativement à celui du zinc. Compte tenu des résultats obtenus, on peut conclure que :

- Dans le cas de l'électrode fixe, la vitesse de corrosion du zinc pur augmente avec le temps d'immersion. Cependant, la vitesse de corrosion de l'alliage diminue.
- Alors que pour une vitesse de rotation de 500 tr/min, la vitesse de corrosion des deux matériaux augmente avec la durée d'immersion.
- Par ailleurs, pour les deux modes d'agitation, à savoir dans le cas de l'agitation magnétique (électrode fixe : $\Omega = 0$ tr/min) ou par électrode à disque tournant ($\Omega = 500$ tr/min), l'alliage a montré une meilleure résistance à la corrosion par rapport au zinc. Ceci peut être le résultat de la faible diffusion des espèces réactives à travers les produits poreux de corrosion, ce qui ralentit la réduction de l'oxygène sur la surface de l'alliage. La couche de produits de corrosion développe une meilleure barrière contre la corrosion. Selon certains auteurs [Hu, 2001], ceci est due à la formation d'une couche d'hydroxyde mixte double lamellaire, connue pour être compacte, bien adhérente et très protectrice, sur la surface des alliages Zn-Al.

L'alliage a montré un meilleur comportement vis-à-vis de la corrosion dans le cas de l'électrode fixe en comparaison avec l'électrode à disque tournant.

La compilation des résultats obtenus, par les différentes techniques électrochimiques mises en œuvre pour la réalisation de ce travail, fait apparaître le rôle déterminant que joue la présence de l'aluminium dans la matrice du zinc. En fait, toutes ces méthodes ont révélé que l'alliage Zn-0.8Al a une bonne résistance à la corrosion, à la température de 25°C et à différents temps d'immersion, ce qui lui donne une meilleure durée de vie tant qu'anode dans la protection cathodique d'installations marines immergées.

ANNEXE

Abréviation des différents symboles scientifiques et techniques

PC : Protection cathodique

AS : Anode sacrificielle

NACE : National Association Corrosion Engineers

DPP : 1,5-diphosphono-pentane

DPH : 1,7-diphosphono-heptane

CMM : Compositionally modulated multilayer

EIS : spectroscopie d'impédance électrochimique

SLIT : système linéaire invariant dans le temps

C_{dl} : capacité différentielle de la double couche

CPE : élément à phase constante

v_b : vitesse de balayage du potentiel

R_p : résistance de polarisation linéaire

R_t : résistance de transfert de charge

R_2 : résistance de diffusion

ω : $2\pi f$: pulsation du signal sinusoïdal

Ω : vitesse de rotation de l'électrode de travail exprimée par rpm ou tr/mn

rpm : rotation par minute

tr/min : tour par minute

π : polarisation.

Summary

Zn_xAl (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1% wt%) alloys were synthesized by melting Al and Zn in a magnetic induction furnace under controlled atmosphere. The electrochemical behavior of sacrificial anodes was performed in NaCl 3%. Several electrochemical techniques have been used: the open circuit potential (OCP), the linear polarization resistance, the potentiodynamic polarization, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the Evans diagram. The characterization of the surface of these materials was determined by scanning electron microscopy (SEM) coupled with the EDX, optical microscopy and X-ray diffraction (XRD). ZView software was used to simulate the interface by an equivalent electrical circuit. The results show a decrease in the corrosion current with increasing Al percentage in Zn reflecting an improvement in the corrosion resistance of the alloy compared to pure zinc. It appears from the temperature effect that Zn-0.8Al is the less active material at 25 ° C. In the case of static electrode for an immersion of 24 hours, it is showed that the corrosion rate of pure zinc increases, however, for Zn-0.8Al the corrosion rate decreases. Whereas, for a rotating electrode (500 rpm), the corrosion rate increases with immersion time for the two materials. Moreover, in both cases ($\Omega = 0$ rpm and $\Omega = 500$ rpm), the alloy Zn-0.8Al showed a better corrosion resistance in comparison to the pure zinc, especially in the case of the static electrode. Besides, the highest Al composition (0.8 wt % in Al) deactivates the sacrificial zinc anode without passivates it, at 25°C and for longer exposure times.

Key Words: Zn-alloy, Aluminium, corrosion, Cathodic protection, NaCl, Sacrificial anode.

Résumé

Des alliages Zn-xAl ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1 % en masse) ont été synthétisés par fusion d'Al et Zn, dans un four à induction magnétique, sous atmosphère contrôlée d'azote. Le comportement électrochimique de l'électrode tournante du zinc pur ou de ses alliages, à 500 tr/min, a été étudié dans un milieu corrosif (NaCl 3%) simulant l'environnement marin. Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées pour réaliser cette étude : le potentiel à circuit ouvert (OCP), la résistance de polarisation linéaire, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et le diagramme d'Evans. La caractérisation de l'état de surface de ces matériaux a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX, la microscopie optique et la diffraction des rayons X (DRX). Pour simuler l'interface électrode /électrolyte, un logiciel ZView a été utilisé pour donner le circuit électrique équivalent. Les résultats obtenus montrent une diminution dans les valeurs de la densité de courant de corrosion avec l'augmentation du pourcentage de l'Al dans le Zn traduisant ainsi une amélioration de la résistance à la corrosion de l'alliage en comparaison avec le zinc pur. Il ressort de l'effet de température que l'alliage Zn-0.8Al est le matériau le moins actif à la température de 25°C. Dans le cas de l'électrode fixe, il a été trouvé que la vitesse de corrosion du zinc pur augmente avec le temps d'immersion alors que celle de Zn-0.8Al diminue. Cependant, pour une vitesse de rotation de 500 tr/min, une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion des deux matériaux est observée. Par ailleurs, dans les deux cas ($\Omega = 0$ tr/min et $\Omega = 500$ tr/min), l'alliage Zn-0.8Al a montré une meilleure résistance à la corrosion par rapport au zinc, en particulier dans le cas de l'électrode fixe. L'addition de 0.8 % de Al en masse au zinc s'avère être la meilleure composition qui désactive l'anode sacrificielle sans la passiver, à 25 °C, et pour des durées d'immersion importantes.

Mots clés : Alliage de zinc, Aluminium, corrosion, protection cathodique, NaCl, anode sacrificielle.

الملخص

تم صنع سبائك الزنك $Zn-xAl$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ و 1) بواسطة الانصهار في فرن تحت ضغط متحكم فيه و ذلك لاستعمالها كأنودات للحماية المهبطية. السلوك الكهروكيميائي لمسرى دوراني الزنك النقي أو سبائكه بسرعة دوران 500 لفة / دقيقة قد درست في وسط كلوريد الصوديوم (3%). لذلك تم استخدام العديد من التقنيات الكهروكيميائية لإجراء هذه الدراسة : الكمون عند الدارة مفتوحة (OCP)، مقاومة الاستقطاب الخطي، استقطاب كمون ديناميكي، التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية (EIS) و مخطط ايفانز. تم دراسة سطح هذه المعادن بواسطة الفحص المجهرى الالكتروني (MEB) مرتبط بالـ EDX، المجهر الضوئي وانكسار الأشعة السينية (DRX).

استخدمت برمجيات ZView للحصول على الدارة الكهربائية المكافئة. أظهرت النتائج انخفاضا في قيم كثافة تيار التآكل مع زيادة النسبة المئوية للالمنيوم في الزنك مما يدل على تحسن مقاومة تآكل السبائك بالمقارنة مع مقاومة تآكل الزنك النقي. ينتج من تأثير درجة الحرارة أن سبيكة الزنك $Zn-0.8Al$ هو المعدن الأقل نشاطا عند درجة حرارة 25 درجة مئوية. في حالة غمر القطب الثابت لمدة 24 ساعة لوحظ أن سرعة تآكل الزنك النقي تتزايد، في حين تنخفض سرعة تآكل السبيكة $Zn-0.8Al$. عند سرعة 500 لفة / دقيقة تم تحديد زيادة في سرعة التآكل بدلالة زمن الغمر لكلا الالكترودين. علاوة على ذلك في كلتا الحالتين (500 لفة / دقيقة $\Omega = 0$ لفة / دقيقة $\Omega =$) أظهرت السبيكة مقاومة للتآكل بالمقارنة مع الزنك و خاصة في حالة القطب الثابت. إضافة 0.8% من الألومنيوم إلى الزنك تعتبر أفضل تركيبية تعطل تآكل الزنك دون تخميله و في درجة حرارة $25^{\circ}C$ و في أوقات غمر طويلة.

الكلمات الافتتاحية : سبائك الزنك ، الألمنيوم، الصدأ، الحماية المهبطية، كلورا لصوديوم، أنودات للحماية المهبطية.