

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Par

M^{elle} Moussaoui Rebiha

Thème

***PROTECTION CATHODIQUE DE L'ACIER AU CARBONE PAR UN
COURANT IMPOSE ET ANODE SACRIFICIELLE
(Al-5%Zn-0.4%Sn) DANS NaCl 3%***

Soutenu le 19 **Septembre 2013**, devant le jury composé de :

M^r KADRI Abdelaziz
M^{me} BOUGHRARA Dalila
M^{me} HAMMADOU Lamia
M^{me} BENFEDDA Baya

Professeur - UMMTO
MCB - UMMTO
MCA - UMMTO
MCB - UMMTO

Président
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice

Remerciements



Le travail de recherche a été réalisé au Laboratoire physique et chimie des matériaux (LPCM) de faculté des sciences Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction monsieur, **D. BOUGHRARA**

C'est un grand plaisir d'exprimer ma gratitude à mon encadreur, **D. BOUGHRARA** de m'avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction. C'est grâce à elle, que j'ai pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique et humain. Je suis très reconnaissant de sa méthode attentive et de ses qualités qui m'ont été d'un grand soutien ;

Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés à **M^r KADRI Abdelaziz** Professeur - UMMTO pour son chaleureux accueil au sein de son laboratoire et aussi pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de soutenance;

Je remercie **M^{me} HAMMADOU Lamia** et **M^{me} BENFEDDA Baya** les membres de jury qui en dépit de leur fonction, ont bien voulu m'honorer en jugeant ce travail;

L'analyse micrographique par le **MEB** a été faite par monsieur **SAIFI Amirouche** que je remercie vivement pour son aide;

J'adresse toute ma reconnaissance à messieurs **MARZOUK Tahar ; BOUDINAR Salem ;et Bait larbi** pour leurs aides et leurs conseils.

A tous les enseignants du département de Chimie et département Physique, particulièrement aux **M^{me} BENKHOMOUR** et **M^r RADJAL**.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicace

Je dédie ce modeste mémoire :

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère que m'a soutenu par ces bénédiction

A mes très chers frères (Arezki, Said et Idir)

A mes très chères sœurs (Faroudja, Ouiza, Farida et Samia)

A ma nièce (Lynda) et mes neveux (Ghilas, Farid)

A tous mes amis

.

SOMMAIRE

Introduction générale

Partie théorique

Chapitre I : CORROSION DES MATERIAUX METALLIQUES

I.1. Définition de la corrosion02

I.2. Facteurs intervenants dans les différents phénomènes de corrosion.....02

I.3. Types de corrosion.....02

I.3.1. Corrosion chimique ou (sèche).....03

I.3.2. Corrosion électrochimique ou (humide).....03

I.4. Différentes formes de corrosion.....03

I.4.1. Corrosion uniforme.....03

I.4.2. Corrosion localisée.....03

a. Corrosion par piqure.....03

b. Corrosion galvanique.....04

c. Corrosion inter granulaire.....04

d. Corrosion sélective.....05

e. Corrosion par crevasse.....05

f. Corrosion sous contrainte05

g. Corrosion érosion06

I.5. Corrosion de l'acier.....06

I.5.1. Principe de la corrosion électrochimique.....06

Sommaire

I.5.2. Potentiel d'électrode.....	07
I.5.3. Diagramme potentiel - pH de Pourbaix.....	08

Chapitre II : LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION

II.1. Sélection du matériau.....	11
II.1.1. Importance du film d'oxyde.....	11
II.1.2. Classement des métaux selon le pH.....	11
II.2. Protection par revêtement.....	11
II.2.1. Revêtements métalliques.....	12
II.2.2. Revêtements non métalliques.....	12
a. <i>Revêtements organiques.....</i>	<i>12</i>
b. <i>Revêtements inorganiques.....</i>	<i>12</i>
II.3. Protection par inhibiteurs.....	12
II.3.1. Les inhibiteurs anodiques.....	13
II.3.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	13
II.3.3. Les inhibiteurs mixtes.....	13
II.4. Protection électrochimique.....	14
II.4.1. La protection anodique.....	15
II.4.2. La protection cathodique.....	15
a. <i>Potentiel de protection.....</i>	<i>16</i>
b. <i>Courant de protection.....</i>	<i>16</i>
c. <i>Installation de la protection cathodique.....</i>	<i>17</i>
• <i>Protection par anode sacrificielle ou galvanique.....</i>	<i>18</i>
• <i>Protection par courant imposé.....</i>	<i>19</i>
d. <i>Choix des anodes à courant imposé.....</i>	<i>19</i>
e. <i>Principaux domaines d'application.....</i>	<i>19</i>
• <i>Ouvrages onshore (enterrés)</i>	<i>20</i>

Sommaire

- Ouvrages offshore (immergés en mer)21
- f. Recommandations pour la protection cathodique (critères de protection)..23
- g. Le choix d'un système de protection24

Chapitre III :

LES METHODES D'ETUDES

III.1. Méthodes stationnaires.....27

III.1.1. Potentiel d'équilibre électrochimique.....27

- a. Loi de Nernst.....27
- b. Potentiel de corrosion.....27

III.1.2. Courbes de polarisation.....28

- a. La surtension électrochimique.....29
- b. Cinétique de transfert de charge.....30
 - Détermination de i_{corr} graphiquement.....32
 - Détermination de i_{corr} par mesure de la résistance de polarisation32
 - Correction de la chute ohmique.....33
- c. Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration).....34
- d. Cinétique mixte.....35

III.1.3. Phénomène de passivation.....37

III.2. Détermination de la vitesse de corrosion par la méthode gravimétrique.....38

III.3. Méthode transitoire : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....40

III.3.1. Définition et principe.....40

III.3.2. Circuit électrique équivalent.....42

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)44

III.4.1. Principe.....45

Partie Expérimentale

Chapitre I :

CONDITION EXPERIMENTALES

I.1. Matériels utilisés et mode opératoire.....48

I.1.1. Cellule électrochimique.....48

a. Electrode de travail (ET).....48

b. Electrode de référence (ER).....49

c. Electrode auxiliaire ou contre électrode (CE).....49

I.1.2. Préparation de la surface des échantillons..... 49

I.1.3. Préparation de la solution50

I.1.4. Montage de mesure.....50

I.2. Méthodes études.....51

I.2.1. La chronopotentiométrie.....51

I.2.2. Polarisation potentiodynamiques51

I.2.3. Méthodes de mesure en couplage galvanique.....52

a. Mesure du potentiel galvanique52

b. Mesure du courant galvanique.....52

 • *Mesure directe.....52*

 • *Mesure à partir du tracé de courbe de polarisation.....53*

I.2.4. Impédance électrochimique53

I.2.5. Méthode gravimétrique.....54

I.2.6. Analyse morphologique.....54

Chapitre II :

RESULTATS, DISCUSION ET INTERPRETATION

Sommaire

II.1. Etude cinétique de la corrosion de l'acier	56
II.1.1. Suivi du potentiel libre.....	56
II.1.2. Courbe de polarisation potentiodynamique $i = f(E)$	57
a. <i>Tracé des courbes de polarisation et leur correction de diffusion et de chute ohmique</i>	57
b. <i>Influence de la vitesse de balayage en potentiel</i>	61
c. <i>Effet du temps d'immersion</i>	62
II.1.3. Evolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion...	64
II.2. Etude gravimétrique	66
II.3. Analyse Morphologique.....	67
II.3.1. Avant immersion.....	67
II.3.2. Après d'immersion.....	67
II.4. Etude de la protection cathodique de l'acier.....	69
II.4.1. Protection cathodique de courte durée (1 heure).....	69
II.4.2. Protection cathodique pendant 24 h.....	74
II.4.3. Diagrammes d'impédance après 24 h de PC.....	77
II.4.4. Effet du temps de protection (1h et 24h).....	78
II.5. Etude de la protection par anode sacrificielle.....	79
II.5.1. Mesure du potentiel du couple galvanique.....	79
II.5.2. Mesure du courant galvanique.....	79
II.5.3. Détermination du courant galvanique avec la méthode du potentiel mixte....	81
II.5.4. Contrôle visuel.....	81
II.5.5. Contrôle par le calcul de la perte de masse.....	82
Conclusion générale.....	83
Références bibliographiques.....	85
Annexes.....	87

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale

Introduction

La corrosion est une forme complexe de la détérioration des matériaux, elle peut être considérée comme étant une réaction d'oxydoréduction dont laquelle le matériau est oxydé sous l'effet d'un réducteur appelé agent corrosif. Du point de vue économique la corrosion pose un grand problème dans le domaine industriel au niveau mondial. Il est estimé que chaque année entre 10 à 20% de la production mondiale de l'acier, est détruite par corrosion.

Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements telles que les traitements de surface par des revêtements, l'ajout d'inhibiteurs de corrosion au milieu corrosif ou encore la protection cathodique. Ce dernier constitue un moyen très original pour lutter contre la corrosion en milieu marin ou dans le sol. C'est un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation de cette méthode dans l'industrie.

Les systèmes de protection cathodique de la corrosion par courant imposé sont utilisés depuis plusieurs années dans les installations d'électricité et à bord des grands navires. Dans ces applications l'économie de courant n'est pas primordiale, contrairement aux systèmes à base d'anode en zinc qui sont devenus non économiques. De ce fait les anodes en zinc sont remplacées par des anodes permanentes en carbone, dans le système à courant imposé et le courant est fournie par la batterie du bord et contrôlé par une électrode de référence Ag/AgCl. Une motivation pour ce système est l'agitation des environnementalistes concernant les effets négatifs des composés de zinc sur le milieu marin.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM), dans le contexte d'une recherche appliquée sur la corrosion et la protection cathodique de l'acier au carbone dans un milieu aqueux de chlorure de sodium, NaCl à 3% en poids. Ce travail, réalisé, a pour objectif, de protéger cet acier par un courant imposé et/ou une anode sacrificielle.

En effet, le présent travail est divisé en deux parties :

Introduction générale

➤ *La première partie est consacrée à l'étude théorique, et est divisée en trois chapitres :*

Le premier chapitre concerne les généralités sur la corrosion. Dans un premier temps, nous avons représenté un bref aperçu sur les différents types et formes de corrosion et les facteurs de corrosion, dans un deuxième temps nous avons détaillé la corrosion d'acier en générale.

Le second chapitre traite des différents moyens de protection des métaux contre la corrosion, à savoir les revêtements, les inhibiteurs de corrosion, la protection anodique et la protection cathodique.

Le troisième chapitre présente les méthodes d'études de la corrosion, que nous avons utilisées :

- les méthodes stationnaires (polarisation potentiodynamique) et les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimiques), et la technique d'analyse de surface, la microscopie électronique à balayage (MEB).

➤ *La deuxième partie, c'est la partie pratique qui se divise en deux chapitres :*

Le premier présente les conditions expérimentales et le mode opératoire de notre travail. Le deuxième chapitre expose les résultats expérimentaux et leurs discussions.

Nous avons terminé ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble de ce travail et les perspectives apportées.

Chapitre I

***CORROSION DES MATERIAUX
METALLIQUES***

L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion relève essentiellement de l'électrochimie. L'étude appliquée des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique (physico-chimie).

I.1. Définition de la corrosion

Le terme "corrosion" du latin corroder, signifie ronger, attaquer. La corrosion peut être définie d'une manière simple, comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant (l'environnement: soit un milieu agressif, liquide ou gazeux), est par contre un phénomène très complexe, lié au milieu d'attaque, à la nature du métal, aux conditions d'emploi et au temps d'exposition [1].

I.2. Les facteurs intervenant dans les différents phénomènes de corrosion

D'une manière plus générale on peut définir la corrosion comme étant une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [1]. Le tableau suivant résume les principaux facteurs intervenant dans les phénomènes de corrosion.

Tableaux I.1 : Principaux facteurs intervenant dans les différents phénomènes de corrosion.

Milieu d'attaque	Nature du métal
-Concentration du réactif -Impuretés -pH, Température, pression -Présence des bactéries	-Composition chimique de métal -Procèdes d'élaborations -Impuretés -Elément d'addition -Traitement thermique
Condition d'emploi	Temps d'expositions
-Etat de surface -Moyen de protection	-Vieillessement des matériaux -Variations des conditions opératoires (Température) -Formation de dépôt de corrosion

I.3. Types de corrosion

L'aspect du métal et le mode d'action du milieu déterminant les types et les formes de corrosion. On peut alors distinguer les types de corrosion suivants [2]:

I.3.1. Corrosion chimique (ou sèche)

La corrosion est dite chimique lorsque le milieu corrosif est un liquide non électrolyte. Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique [2].

I.3.2. Corrosion électrochimique (ou humide)

Ce type de corrosion implique un milieu corrosif conducteur d'électricité (milieux aqueux, sels fondus). Les principaux agents corrosifs dans ce cas sont les protons solvatés, l'oxygène dissous, les cations métalliques, les anions et les gaz dissous. Le milieu corrosif dans ce type de corrosion transporte les oxydants vers la surface du métal et les produits de corrosion vers la solution corrosive [2].

I.4. Différentes formes de corrosion

Généralement on classe les différentes formes de corrosion suivant:

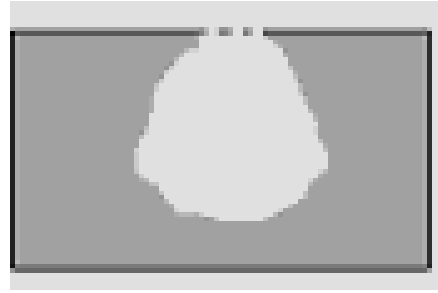
I.4.1. Corrosion uniforme

Elle entraîne la modification de toute la surface du métal d'une manière uniforme et avec la même vitesse d'attaque. Il s'agit du type de corrosion le moins dangereux parce qu'on peut calculer avec une bonne approximation la durée de vie de la pièce dans le temps (Fig. I.1).

I.4.2. Corrosion localisée

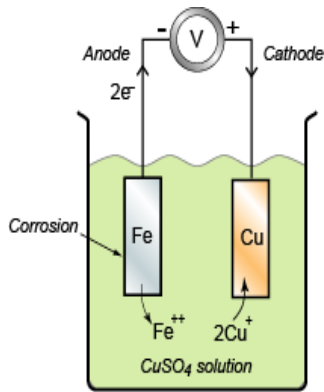
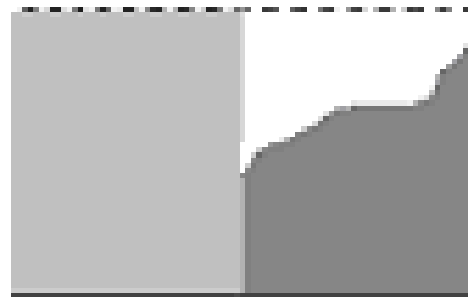
a. Corrosion par piqure

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent de façon insidieuse et s'auto propagent au fond de la cavité créée. L'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion (Fig. I.2).

**Fig. I.1 :** Corrosion uniforme.**Fig. I.2 :** Corrosion par piquê.

b. Corrosion galvanique

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile de corrosion (Fig. I.3).

**Fig. I.3 :** Cellule de corrosion bimétallique.**Fig. I.4 :** Corrosion galvanique.

En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique (Table des potentiels de réduction en Annexe I), plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la moins noble est **l'anode** et la plus noble est la **cathode**. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode est de petite taille plus sa vitesse de dissolution est élevée. Pour un couple coplanaire la dissolution de l'anode s'effectue avec une plus grande vitesse à l'interface de jonction entre les deux matériaux (Fig. I.4).

c. Corrosion inter granulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de

façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (Fig. I.5).

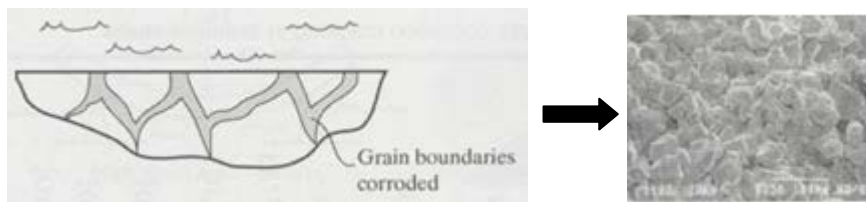


Fig. I.5 : La corrosion des joints de grains près de la surface laisse les grains libres à la surface.

d. Corrosion et dissolution sélective

Qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phase l'attaque intervient sélectivement sur l'un des constituants.

Exemple : dézincification du laiton (alliage Cu-Zn) : le laiton est anodique par rapport au cuivre, le zinc se dissout laissant une surface spongieuse (cuivre poreux) (Fig. I.6).

Remarque : Il faudra limiter la quantité de $Zn \leq 15\%$ et rajouter 1% Sn.

e. Corrosion par crevasse (ou caverneuse)

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène (Fig. I.7).

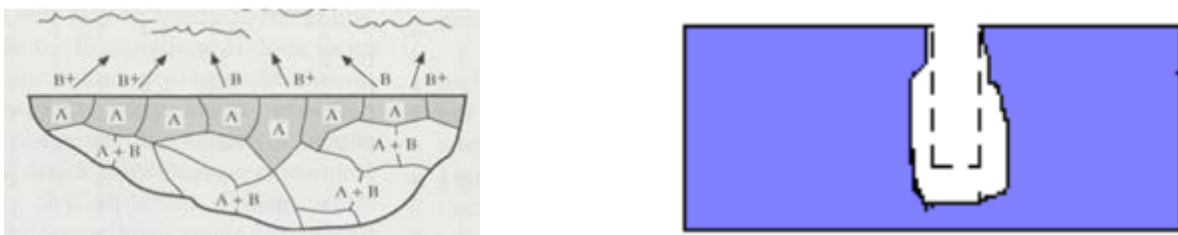


Fig. I.6 : Dézincification du laiton (corrosion sélective). **Fig. I.7 :** Corrosion caverneuse.

f. Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (Force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes (Fig. I.8).

g. Corrosion érosion

Elle provoque un amincissement local important qui revêt souvent l'aspect d'une pique allongée, ce processus peut intervenir en l'absence de toute particule solide abrasive dans le milieu (Fig. I.9).

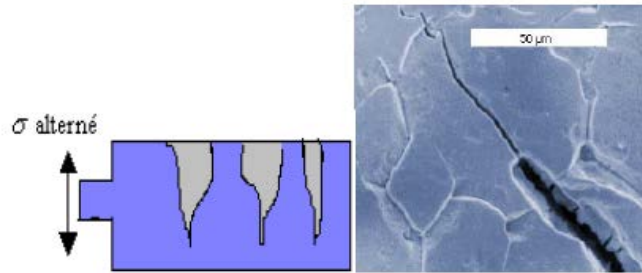


Fig. I.8 : Corrosion sous contrainte.

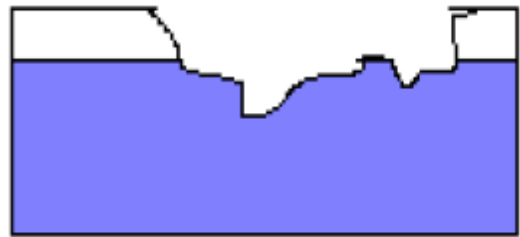


Fig. I.9 : Corrosion érosion.

I.5. Corrosion de l'acier

I.5.1. Principe de la corrosion électrochimique

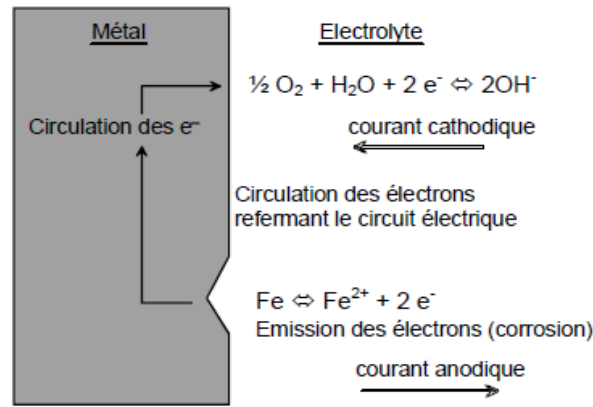
La corrosion d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus de dissolution du métal :



qui s'accompagne d'un changement d'état et la libération de 2e^- dans le cas du fer pour être consommés par la réaction de réduction qui est liée à la nature du milieu :



Les deux réactions (I.1 et I.2 ou I.2') se produisent simultanément à la surface du métal (Fig. I.10).



Note: Les électrons ne circulent que dans le métal

Fig. I.10 : Corrosion métallique du fer dans l'eau neutre et aérée.

I.5.2. Potentiel d'électrode

A chaque réaction correspond un potentiel dit d'électrode qui peut être déterminé selon l'équation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (I.3)$$

Où,

E° : potentiel standard (ou normal) de la réaction électrochimique. Par convention E° de la réaction : $2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$ est égal à 0 et est pris comme électrode de référence officielle.

R : constante des gaz parfait, égale à $8.31457 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T : température en Kelvin

F : constante de Fraday, égale à $96485 \text{ C.mol}^{-1} = 1 \text{ F}$

n : nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction

a : activité chimique, généralement égale à la concentration

[ox] : concentration de l'oxydant

[red] : concentration de réducteur

Les potentiels standards (Annexe) sont déterminés par rapport à l'électrode d'hydrogène à 25°C . En pratique, l'électrode à hydrogène est difficile à mettre en œuvre, d'où l'utilisation d'électrode de référence telles que l'électrode au sulfate de cuivre en solution saturée **Cu/CuSO₄** (pour les sols) ou l'électrode en argent/chlorure d'argent (**Ag/AgCl**) ou encore en zinc extra pur (pour l'eau de mer).

I.5.3. Diagramme potentiel - pH de Pourbaix

Le potentiel du métal et le pH du milieu environnant sont les paramètres sur lesquels les méthodes électrochimiques de protection peuvent agir.

Le diagramme de Pourbaix représente l'état sous lequel se trouve l'élément en fonction du potentiel réversible (calculé par l'équation de Nernst), et du pH de l'eau à 25°C.

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte des différentes réactions d'électrode et chimiques possibles entre le métal, ses ions et l'eau pure. Les différents couples sont représentés à l'état d'équilibre par des droites. L'ensemble de ces droites détermine les différentes zones dans lesquelles une espèce est stable.

Considérons le cas du fer en équilibre avec ses oxydes dans l'eau pure. On peut ainsi tracer un diagramme potentiel-pH (Fig. I.11), en indiquant les zones de stabilité du fer (Fe), de ses ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et de ses oxydes ou hydroxydes. Il s'agit donc d'une sorte de « carte » ; les zones délimitées par des frontières indiquent les couples de valeurs (E-pH) pour lesquelles une espèce est stable. Ce diagramme peut être tracé pour tous les éléments métalliques purs[3]

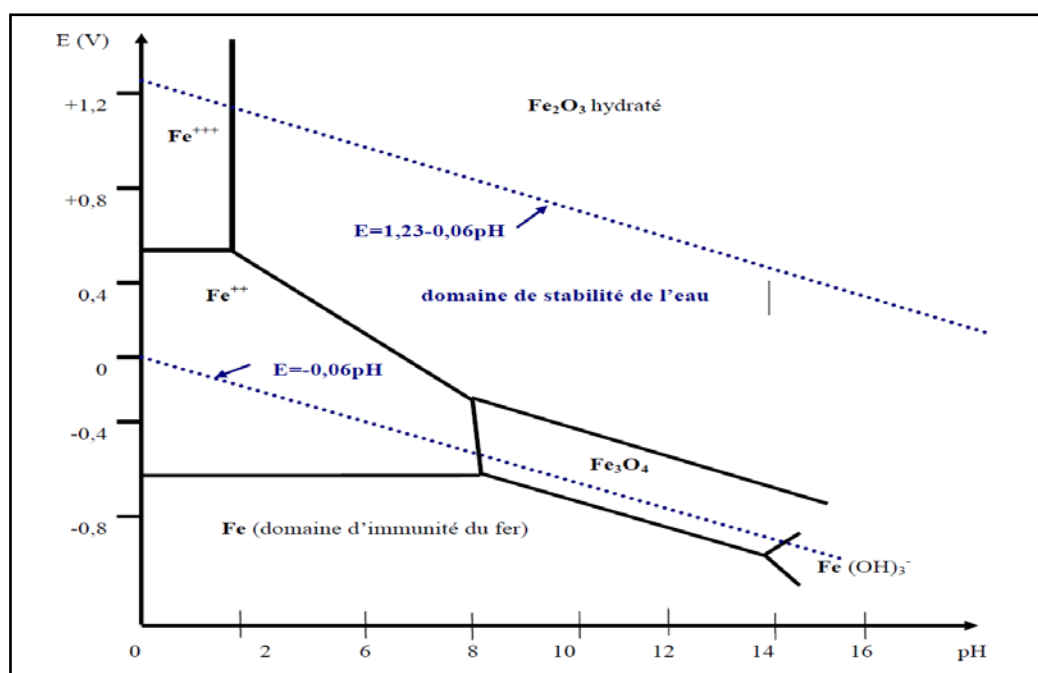


Fig. I.11 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau à 25°C. La concentration des espèces ioniques en solution est égale à 10^{-6} mol/l [3].

Sur le plan du diagramme potentiel-pH du fer, il apparaît trois domaines distincts:

- **domaine d'immunité thermodynamique**, donc pas de corrosion. Le fer reste à l'état métallique (Fe), c'est le domaine de la protection cathodique.
- **domaine de corrosion** : lorsque l'acier atteint des potentiels électropositifs en milieu acide, les formes d'oxydation du métal sont les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- **domaine de passivation éventuelle** : lorsque l'acier atteint des potentiels électropositifs en milieu alcalin, les formes d'oxydation du métal sont des oxydes ou hydroxydes solides (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) qui recouvrent la surface et la protège de la corrosion.

Chapitre II

***LES METHODES DE PROTECTION
CONTRE LA CORROSION***

La lutte contre la corrosion est considérée par plusieurs méthodes de protection. On peut distinguer cinq méthodes pour contrôler la corrosion :

- Sélection du matériau
- Revêtements
- Changer l'environnement (par ajout d'inhibiteur)
- Changer le potentiel (la protection électrochimique)
- Conception

II.1. Sélection du matériau

II.1.1. Importance du film d'oxyde

La résistance à la corrosion de l'**acier inoxydable** (Cr, Fe, Ni, Mo) est due à son habilité à former un film d'oxyde protecteur à sa surface. Ce film mince est invisible, mais généralement protège l'acier des environnements oxydants (l'air et l'acide nitrique). Cependant ce film perd son effet protecteur dans des environnements tels l'acide chlorhydrique et les chlorures. Pour l'acier inox, l'absence d'oxygène détruit le film d'oxyde protecteur ce qui le rend susceptible à la corrosion. [6]

II.1.2. Classement des métaux selon le pH

Les métaux dépendent du pH de leur environnement : milieu acide fort, acide faible, eau, faiblement alcalin et fortement alcalin. On trouve dans l'Atlas des équilibres électrochimique de Pourbaix [7], les diagrammes E-pH de plusieurs métaux dans l'eau à 25°C, qui nous aide à prévoir le comportement d'un métal selon le pH de l'eau. Selon ces diagrammes on prévoit une zone de corrosion par dissolution, de corrosion par gazéification, de passivation par des couches d'oxyde ou hydroxyde, de passivation par couche d'hydroxyde et d'immunité [6].

II.2. Protection par revêtement

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [8].

II.2.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques [8]:

- revêtements nobles ou cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. Exemple : revêtement de nickel ou cuivre sur acier. En cas de défaut le substrat peut être perforé aggravé par le rapport petite surface anodique sur grande surface cathodique. La continuité du revêtement est donc primordiale.
- revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Exemple : la galvanisation (revêtement de zinc sur acier). En cas de défaut le revêtement se corrode en protégeant cathodiquement le substrat. La protection reste donc assurée.

II.2.2. Revêtements non métalliques

- **Revêtements organiques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [8] :

- les revêtements en bitume des structures enterrées,
- les revêtements polymériques (caoutchoucs),
- les revêtements par peintures et vernis.

- **Revêtements inorganiques**

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [8] :

- les couches de conversion,
- les couches étrangères au substrat, exemple revêtement à base de ciment en génie civil.

II.3. Protection par inhibiteurs

Elle est réalisée par l'addition d'un composé chimique appelé l'inhibiteur de corrosion, soit comme protection permanente ou temporaire (stockage, nettoyage ou décapage).

L'inhibiteur ajouté à faible concentration dans l'électrolyte (le milieu corrosif), ralentit ou élimine le processus de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique d'un métal placé dans ce milieu [6].

Les inhibiteurs sont classés selon leur réaction partielle en :

- inhibiteurs anodiques,
- inhibiteurs cathodiques,
- inhibiteurs mixtes.

II.3.1. Les inhibiteurs anodiques

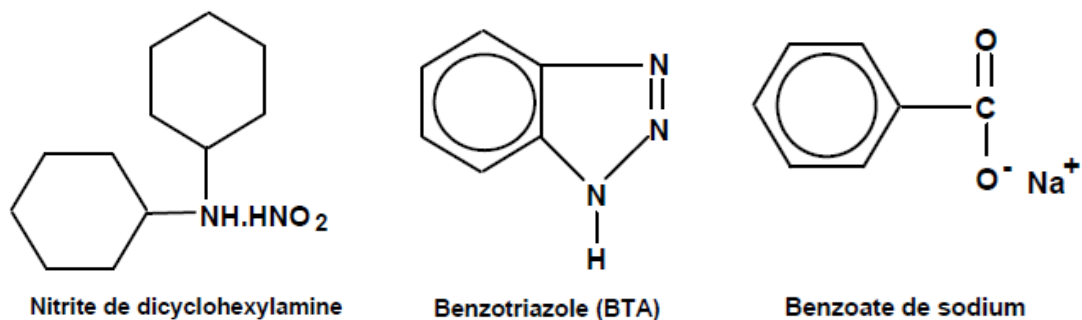
Ce sont des inhibiteurs passivants qui élèvent le potentiel de corrosion du matériau à une valeur où il y a formation d'un film passif. Ces inhibiteurs sont des composés chimiques tels, CrO_4^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ qui, par réaction avec les ions du métal subissant la corrosion ou d'autres ions contenus dans l'eau, sont capable de former un dépôt passif protecteur sur les surfaces d'anodes des systèmes de corrosio [9].

II.3.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques diminuent la vitesse de la réaction cathodique par un déplacement du potentiel vers des valeurs moins nobles. Ce sont des isolants électriques peu conducteurs qui s'opposent au passage des électrons et donc à la poursuite de la corrosion. Ils forment un film protecteur sur les surfaces cathodiques par la création d'un composé insoluble dans la zone de pH élevé bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Cependant, ce type d'inhibiteur ne stoppe jamais totalement la corrosion, ils sont donc moins efficaces et non dangereux que les inhibiteurs anodiques. Exemples : As, Sb, Bi, CaCO_3 , Na_2SO_3 .

II.3.3. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles par adsorption, mais modifient peu le potentiel de corrosion. Ce sont des produits organiques tels :



II.4. Protection électrochimique

La polarisation peut avoir un effet important sur la stabilité d'un métal. Le diagramme de Pourbaix simplifié (Fig. II.1) montre 5 façons de sortir de la zone de corrosion du fer [10] pour protéger le métal :

- A- Protection basique (Traitement de l'eau par alcalisation) : on peut augmenter le pH dans le domaine de passivation,
- B- Protection cathodique : on peut diminuer le potentiel dans la zone d'immunité,
- C- Protection anodique : on peut augmenter le potentiel dans la zone de passivation,
- D- Passivation par inhibiteur,
- E- Alliage Cr, Ni, Mo.

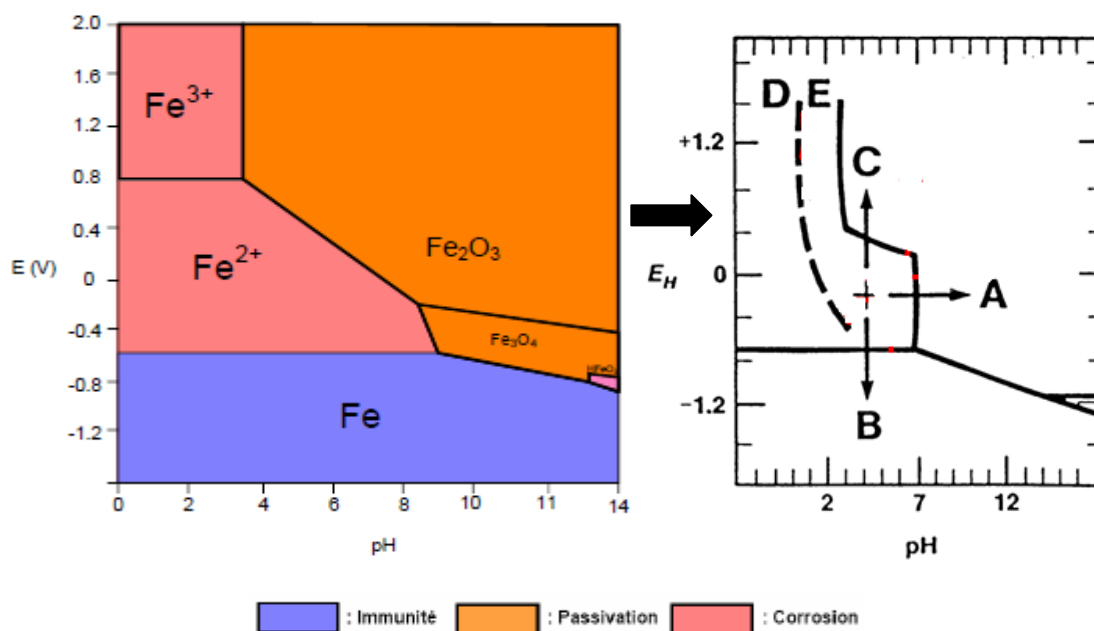


Fig. II.1 : Diagramme E-pH simplifié du fer dans l'eau.

En effet la méthode électrochimique consiste à imposer au métal un potentiel (ou un courant) nécessaire afin de déplacer le métal de la zone de corrosion vers les zones d'immunité ou de passivation (Fig. II.1) où la vitesse de corrosion est négligeable voire nulle. On distingue deux méthodes de protection électrochimique:

- la protection anodique,
- la protection cathodique.

II.4.1. La protection anodique

Elle consiste à élever la tension métal passivable – milieu de manière à l'amener dans sa zone de passivité stable où la densité du courant passif, i_{pass} , est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant anodique nettement plus élevée que i_{pass} . Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d. l'étendue du palier de passivité.

Cette méthode est peu utilisée car elle est soumise à des limitations importantes :

- n'est pas applicable sur toute l'échelle des pH,
- peut être altérée si le film de passivation est détruit,
- à éviter en présence des chlorures.

Cette technique est envisagée dans les milieux corrosifs tels les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins. Parmi les applications industrielles : camion citerne destiné au transport de l'acide sulfurique, l'anodisation de l'aluminium, le chrome ou le titane.

II.4.2. La protection cathodique

On polarise l'acier à un potentiel inférieur à son potentiel d'abandon, afin que l'oxydation ne se produise qu'à des cinétiques très faibles, jugées acceptables. On abaisse ainsi le potentiel métal – milieu de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ce qui conduit à :

- réduire la vitesse d'oxydation anodique : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

- augmenter la vitesse des réactions cathodiques : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$

Cette méthode est souvent utilisée pour protéger l'acier, les canalisations (pipelines) d'eau ou de pétrole, les réservoirs de stockage, les navires, les plates formes de pétrole immergées (offshore) et terrestres (onshore). L'effet favorable est l'alcalinisation du milieu à la surface induisant une précipitation de dépôts calcomagnésiens protecteurs contre les bactéries mais ça peut aussi avoir des effets défavorables, tels le cloquage des peintures saponifiables et la formation d'hydrogène atomique fragilisant les alliages sensibles [11].

Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection, E_{prot} , et la densité de courant de protection, i_{prot} .

a. Potentiel de protection

On protège un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel inférieur au potentiel de protection qui rend la vitesse de corrosion négligeable [3] :

$$E \leq E_{\text{prot}} \quad (\text{II.1})$$

On définit le potentiel de protection par l'équation de Nernst suivante :

$$E_{\text{prot}} = E^\circ + (RT/nF) \ln 10^{-6} (\text{mol.l}^{-1}) \quad (\text{II.2})$$

A 25°C on aura :

$$E_{\text{prot}} = E^\circ - 0.354 / n (\text{V}) \quad (\text{II.3})$$

Le potentiel de protection de l'acier vaut ainsi – 0.62 V/ENH ou – 0.86 V/ECS ou -0.82 V/Ag/AgCl. Dans la pratique, on utilise les valeurs empiriques (Annexe II et III).

b. Courant de protection

Le courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection correspond au courant de protection I_{prot} , passant entre la surface à protéger (cathode) et une contre électrode (anode). Sa valeur dépend de la surface à protéger S et de la densité de courant de protection i_{prot} :

$$I_{\text{prot}} = i_{\text{prot}} \cdot S \quad (\text{II.4})$$

Donc afin d'appliquer cette méthode, il est nécessaire de faire des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant ainsi que le domaine de potentiel correspondants à la réduction cathodique du matériau. Ces conditions aux limites pour la protection cathodique sont souvent déduites à partir de la courbe de polarisation cathodique (Fig. II.2).

Pour une cinétique de transfert de charge à des potentiels inférieurs à E_{prot} , les densités de courant cathodiques doivent être supérieures à $|i_{\text{prot}}|$. Si le transport de masse de l'oxygène limite la vitesse de la réaction cathodique, $i_{\text{prot}} = i_{\text{L},\text{O}_2}$.

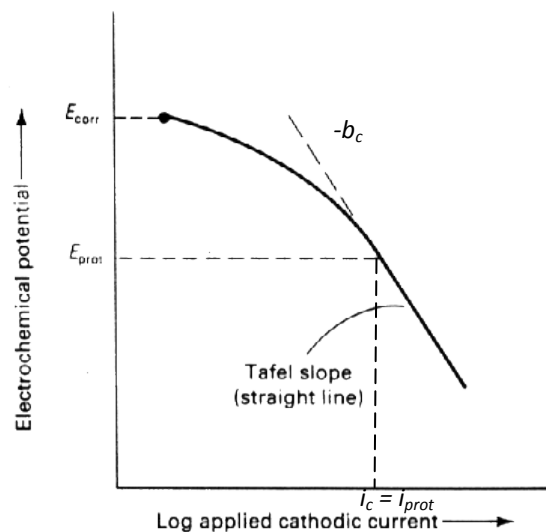


Fig. II.2 : Critère de la pente de Tafel pour déterminer la protection cathodique.

Remarque : la courbe de polarisation doit être corrigée de la chute ohmique. Pour cela la résistance de la solution doit être mesurée par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

c. Installation de la protection cathodique

Deux types de protection cathodique sont pratiquement utilisés :

- la protection par anode sacrificielle,
- la protection par courant imposé.
-
- **Protection par anode sacrificielle (ou galvanique)**

On utilise un métal facilement corrodable (plus actif) qui va être l'anode de la pile électrochimique formée avec la structure à protéger qui joue alors le rôle de cathode. L'anode

sacrificielle doit donc posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut protéger. La force électromotrice (f.e.m) nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (plus négatif) dite sacrificielle. La série des f.e.m. (Annexe I) peut être utilisée pour prédire le métal qui se corrode au contact d'un autre métal, selon qu'il est cathodique ou anodique par rapport à l'autre.

La réaction d'oxydation dans une cellule galvanique est concentrée à l'anode et supprime la corrosion de la cathode dans la même cellule électrochimique. Le système présenté en Fig. II.3 montre une canalisation en acier, protégée cathodiquement par sa connexion à une anode sacrificielle en magnésium ou en zinc, dans le même électrolyte.

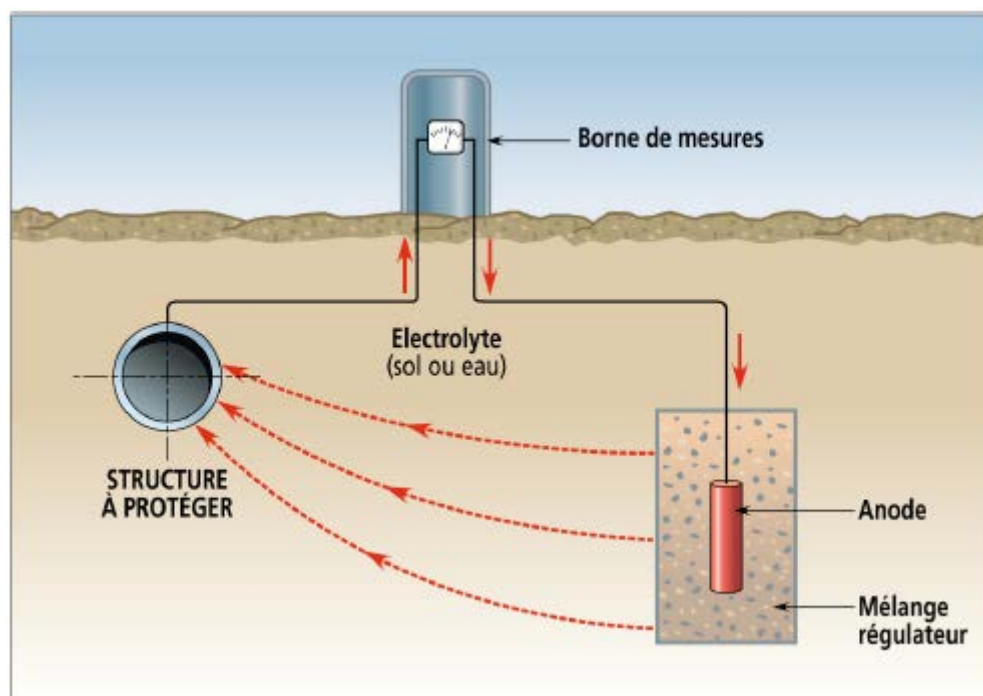


Fig. II.3 : Schéma de principe de la protection cathodique d'un pipeline (acier) par anode sacrificielle (Zn, Mg) [12]

Les anodes doivent satisfaire aux conditions suivantes [3] :

- avoir un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le métal à préserver;
- doivent corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être attaquées en l'absence du courant;
- doivent avoir une bonne conductibilité ; une bonne résistance mécanique;
- avoir un coût économiquement supportable.

En pratique les anodes utilisées pour la protection des structures en aciers sont à base de : magnésium, d'aluminium, de zinc et ainsi que de leur alliages (Annexe III).

- **Protection par courant imposé :**

Cette méthode utilise un générateur extérieur (ou le drainage d'un courant vagabond) et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la f.é.m. ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grande surface, là où les anodes sacrificielles ne peuvent délivrer un courant suffisant.

d. Choix des anodes à courant imposé

Les anodes, dites déversoirs ou lits d'anodes, doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- ne pas être attaquées par le milieu corrosif,
- avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique,
- ne pas être trop onéreuses.

Pour protéger les canalisations enterrées, on utilise généralement dans la pratique des alliages de fer - silicium avec addition du chrome ou des anodes en graphites, dont l'inconvénient majeure est la fragilité mécanique. Pour préserver des armatures en béton, des réacteurs chimiques ou des bateaux, on utilise des anodes en titane recouvertes d'oxydes de métaux nobles [11]. On emploie aussi parfois des alliages de Pb contenant Ag, Sb ou Sn, du Pt, Pt-Ir et Pt-Pd (plus utilisé et permet des densités de courant élevées $\approx 0,3 \text{ A.cm}^{-2}$)

e. Principaux domaines d'application

L'application de la protection cathodique concerne les structures lourdes dont les surfaces à protéger baignent dans un milieu conducteur comme : le sol, le béton, les eaux de mer, les installations chimiques,... Les applications industrielles principales :

- les canalisations enterrées (**onshore**)
- les canalisations immergées (**offshore**)
- les structures contenant l'agent corrosif

- **Ouvrages onshore (enterrés)**

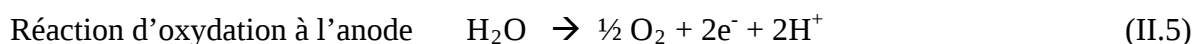
Les sols sont loin d'être des milieux homogènes ; ils présentent en effet, d'un site à l'autre, des caractéristiques très variées. Le caractère corrosif des sols est fonction des paramètres suivants:

- leur perméabilité à l'air et à l'eau, qui dépend de leur porosité et de la granulométrie des matériaux constitutifs,
- leur taux d'humidité,
- leur teneur en sels,
- leur alcalinité ou leur acidité (c'est à dire leur pH),
- leur conductibilité électrique.

En général ce sont ces deux derniers paramètres (pH et conductibilité électrique) que l'on mesure. Dans la grande majorité des cas, le pH des sols est compris entre 6 et 9. Quand une canalisation traverse des sols de natures différentes, le potentiel d'équilibre du métal avec chacun de ces milieux peut être différent, ce qui entraîne la formation de zones cathodiques et de zones anodiques.

Dans le système à courant imposé présenté en (Fig. II.4), les anodes enterrées et le pipeline sont tous deux connectés à un redresseur électrique, qui alimente en courant continu les électrodes enterrées (anodes et cathodes protégé) du système.

Contrairement aux anodes sacrificielles, les anodes à courant imposé ne doivent pas être naturellement anodiques à l'acier. Elles sont fabriquées à partir de matériaux d'électrodes non consommables qui sont naturellement cathodique par rapport à l'acier. Si elles sont raccordées à une structure, elles agiraient comme cathodes et provoquerait une corrosion accélérée de la structure à laquelle ils sont destinés à protéger. La source de courant continu inverse la polarité naturelle et permet aux matériaux d'agir comme anodes. Au lieu de la corrosion des anodes, une autre réaction d'oxydation, se produit au niveau des anodes (dégagement de l'oxygène ou du chlore) et les anodes ne sont pas consommées.



ou

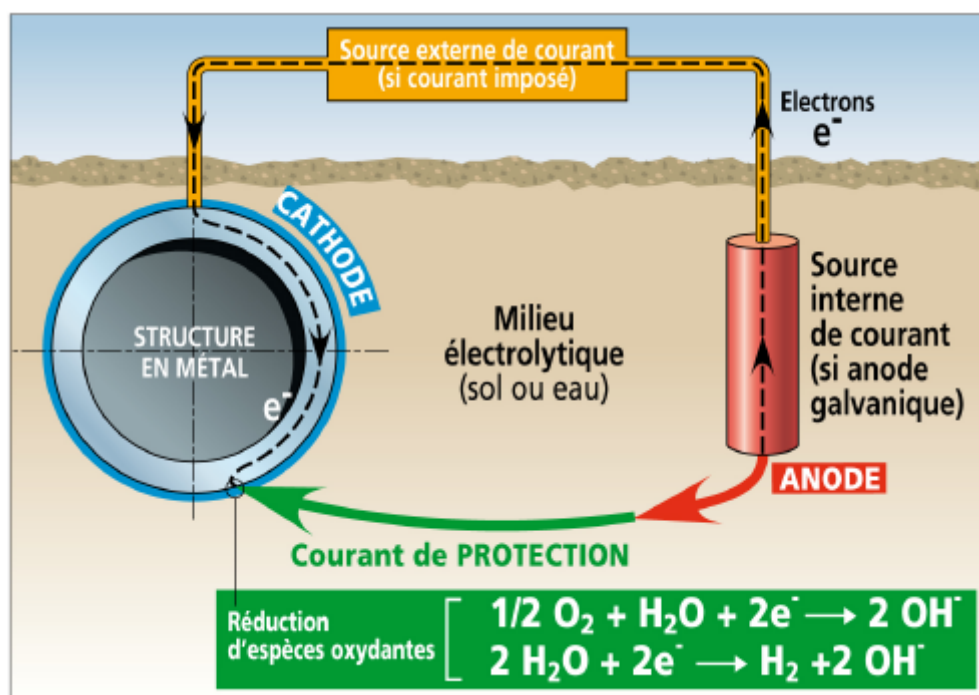


Fig. II.4 : Schéma de principe de la protection cathodique d'un pipeline enterré [11].

Les différences de tension entre l'anode et la cathode sont limitées dans les systèmes d'anodes sacrificielles à environ **1 V** ou moins. Les systèmes à courant imposé peuvent utiliser des différences de tension plus importante, utiles dans les environnements à faible conductivité, comme l'eau douce et le béton, là où les anodes sacrificielles auraient un pouvoir de pénétration insuffisant.

- **Ouvrages offshore (immergés en mer)**

En eau de mer, les mesures de différence de potentiel, sont effectuées à l'aide d'électrodes de référence du type Ag/AgCl/eau de mer ou d'une pseudo électrode constituée de zinc pur. L'échelle galvanique est aujourd'hui bien connue (Annexe I). Le potentiel est pris depuis la surface ou par des plongeurs à l'aide de pistolets. Pour les mesures en eau profonde, on utilise des robots (Fig. II.5). Les anodes utilisées sont principalement des alliages à base de Zn ou de Al.

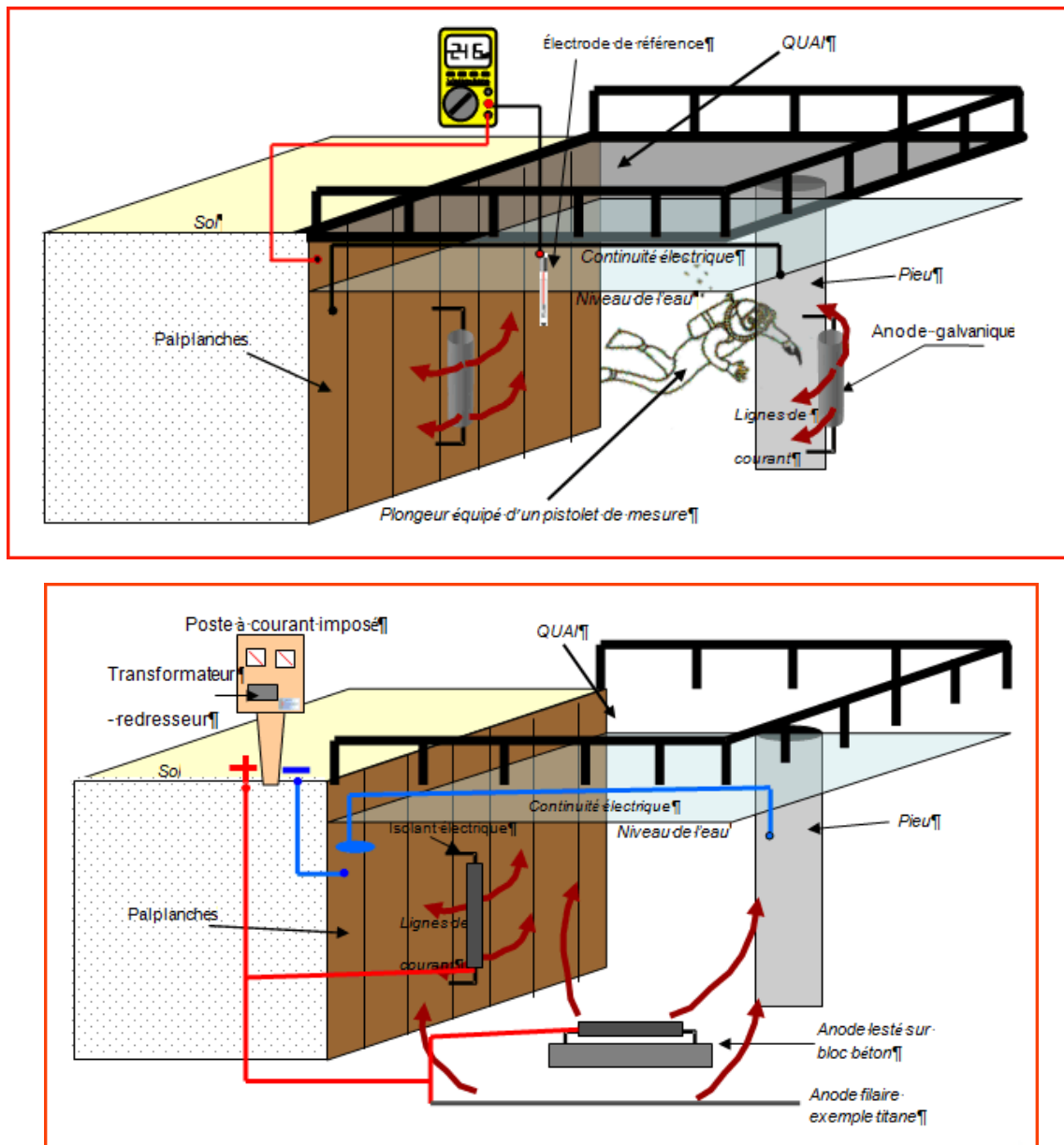


Fig. II.5 : Schéma de contrôle de la protection cathodique en milieu marin par a) anode sacrificielle, b) par courant imposé.

L'utilisation d'un dispositif à courant imposé avec la mise en place d'anodes en cuivre, permet de libérer des ions Cu^{2+} dans le circuit, qui ont un pouvoir de destruction des organismes vivants appelé système **antifouling** ou **antisalissure** (Fig. II.6). Les anodes en cuivre sont souvent couplées à des anodes en aluminium ou en acier afin de renforcer l'aspect anticorrosion. Les anodes sont connectées à la borne positive du générateur et la masse du navire à la borne négative du générateur.

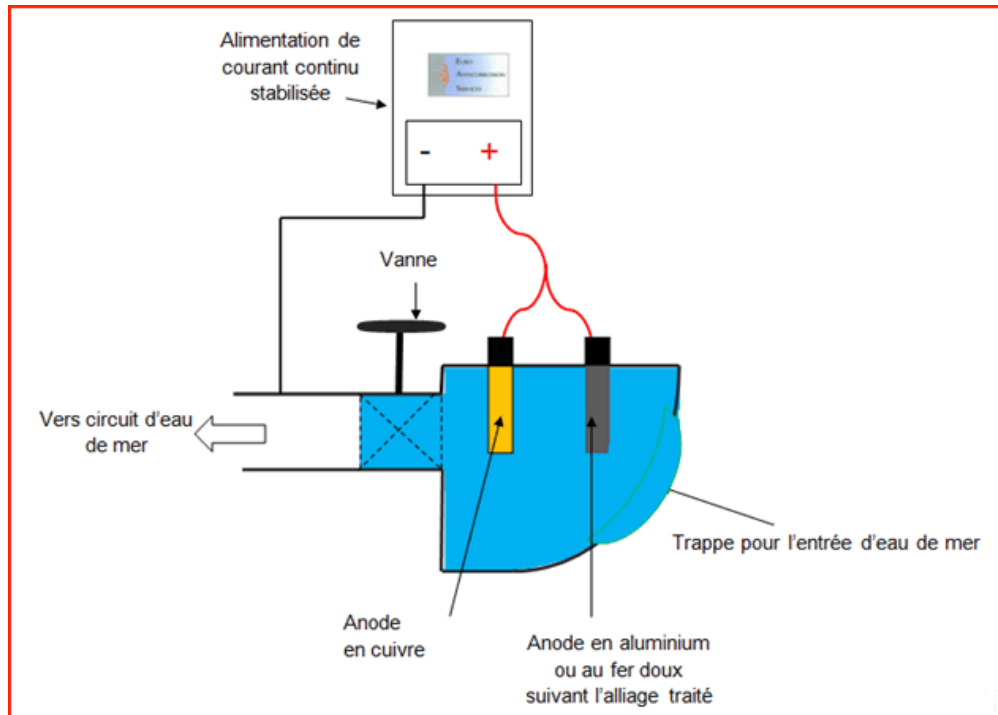


Fig. II.6 : Schéma d'un dispositif antifouling.

- **Les structures contenant l'agent corrosif** : réservoirs, citernes, cales de navires, conduites, condenseurs...

f. Recommandations pour la protection cathodique (critères de protection)

L'Association National Association of Corrosion Engineers originale (**NACE International**) des canalisations enterrées a proposé les critères suivants pour déterminer quand une structure de fonte ou en acier est protégée cathodiquement :

- *seuil de potentiel de protection cathodique* à température ambiante de 20 à 25°C (valeur empirique en Annexe III) :

- dans les **sols** : **< -0.85 V/Cu/CuSO₄ saturé** et
- dans l'eau de mer et les eaux salées : **< -0.8 V/Ag/AgCl/eau de mer** (limité à > -1.V).
- En présence de bactéries sulfato-réductrices (**eau de mer anaérobie**), ce potentiel est abaissé de 100 mV supplémentaires : **< -0.95 V/Cu/CuSO₄ saturé** ou **< -0.9 V/Ag/AgCl/eau de mer**.

- Un décalage négatif (cathodique) de -300 mV provoquée par l'application du courant de protection cathodique.

- Un décalage de 100 mV minimum déterminée par l'interruption du courant et la mesure de la décroissance de tension (NACE, ISO 15589-1).

- Une tension au moins aussi négative que celle initialement établi au niveau du segment de la courbe de Tafel E-logi (Fig. II.2).
- A hautes températures le seuil de potentiel est révisé à -0.95 V/Cu/CuSO₄ saturé.
- Un potentiel inférieur à -1.2 V/Cu/CuSO₄ doit être évité, car cela pourrait conduire à un risque de fragilisation de l'acier de la canalisation par l'hydrogène et/ou un décollement du revêtement [13].
- Un courant de protection net de l'électrolyte dans la surface : Les canalisations gazières sont polarisées à un potentiel tel que la vitesse de corrosion soit inférieure à 10 $\mu\text{m.an}^{-1}$ (vitesse maximale, que doit garantir une protection contre la corrosion efficace, selon l'EN12954 (Annexe III).
- Dans certaines circonstances si la mesure du potentiel n'est pas réalisable, il peut être utile de contrôler le courant assurant la protection cathodique [13]:
 - Dans les sols : 1 $\mu\text{A/cm}^2$ (sols secs) à 2 $\mu\text{A/cm}^2$ (sols humides)
 - En eau de mer : 6 $\mu\text{A/cm}^2$ (mers froides) à 22 $\mu\text{A/cm}^2$ (mers chaudes agitées)
 - Fonds marins : 2 à 2.5 $\mu\text{A/cm}^2$

Uhlig [Marec] [14] donnent pour l'acier nu les critères suivants :

0.07	$\mu\text{A/cm}^2$	pour acier dans ciment
0.5	$\mu\text{A/cm}^2$	acier dans sol anaérobie sans bactérie
3.5	$\mu\text{A/cm}^2$	dans sol aéré
6	$\mu\text{A/cm}^2$	dans eau douce agitée
10	$\mu\text{A/cm}^2$	dans eau de mer calme à
50	$\mu\text{A/cm}^2$	à plus dans eau de mer en mouvement.

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

g. Le choix d'un système de protection

Il dépend des conditions environnementales, énergétiques et économiques. L'exemple ci-dessous donne les éléments comparatifs en question.

Tableau II.1 : Comparaison des éléments de système PC [15]

	Anode galvanique ou sacrificielle	Système à courant imposé
Complexité de l'installation	Simple	Complexe
Source d'énergie	Non nécessaire	Nécessaire
Distribution du courant sur la structure	Homogène	Souvent hétérogène
Poids de la structure	Importante surcharge en poids pour des longues durées de vie	Peu d'accroissement
Influence de la résistivité du milieu	Non envisageable si la résistivité du milieu est trop grande	Pas de difficulté
Débit par anode	Faible	Élevé
Nombre d'anode	Important	Faible
Facilité d'adapter le courant consommé en fonction de la demande	Adaptation possible à travers une liaison résistante	Adaptation Facile
Risque de surprotection	Pratiquement aucune	Possible
Interférence avec d'autres structures	Non	Possible
Risques humains	Non	Possible (poste de soutirage)
Surveillance	Aisée et occasionnelle	Surveillance fréquente requise par un spécialiste

Chapitre III

LES METHODES D'ETUDES

Les méthodes d'études largement décrites dans la littérature [3], peuvent être classées en deux grands groupes :

- **les méthodes stationnaires** dites classiques (Tafel, Stern et Geary) présentant l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe.
- et **les méthodes non stationnaires** dites transitoires (spectroscopie d'impédance), dont les paramètres de l'électrolyse ne varient pas dans le temps où que leur vitesse de variation est faible devant la vitesse des processus électrochimiques. Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints.

III.1. Méthodes stationnaires

III.1.1. Potentiel d'équilibre électrochimique

C'est un potentiel à courant nul, $E_{I=0}$. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels et on le note E_{eq} . Il est caractéristique du métal et peut être calculé en utilisant la relation de Nernst.

a. Loi de Nernst

Elle relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique d'un couple donné, E_{eq} , à celle de son potentiel d'équilibre standard, E_{eq}° , et du logarithme de l'activité des espèces électroactives solubles [16].

$$E_{eq} = E_{eq}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi a_{réactif i}}{\pi a_{produit j}} \quad (III.1)$$

- **E** : Force électromotrice de la pile à l'état d'équilibre électrochimique
- **E_{eq}°** : constante caractéristique de la pile, désigne f.é.m. de la pile à l'état standard où les activités de toutes les espèces ont la valeur 1
- **R** : est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J / K.mole
- **F** : désigne le Faraday égale à 96485 Colomb/moles

- **T** : la température absolue exprimée en degrés Kelvin (K) ;
- **n** : le nombre d'électrons (e-) mis en jeu dans la réaction de corrosion
- **a_{réactif}** : l'activité des espèces oxydées (réactifs), exprimée en [mol/l]
- **a_{produit}** : l'activité des espèces réduites (produits), exprimée en [mol/l].

b. Potentiel de corrosion

Le suivi temporel du potentiel de corrosion d'un métal a un double objectif : **d'une part**, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive....), et **d'autre part**, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés **potentiodynamiques** et les **spectres d'impédances**.

Cette mesure est effectuée entre **l'électrode de travail** et **l'électrode de référence**. Egaleme nt désigné par **potentiel en circuit ouvert**, **potentiel spontané**, **potentiel d'abandon**, **de repos** ou **encore libre**, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

Les variations sont principalement de quatre formes comme indiquées sur la figure III.1 :

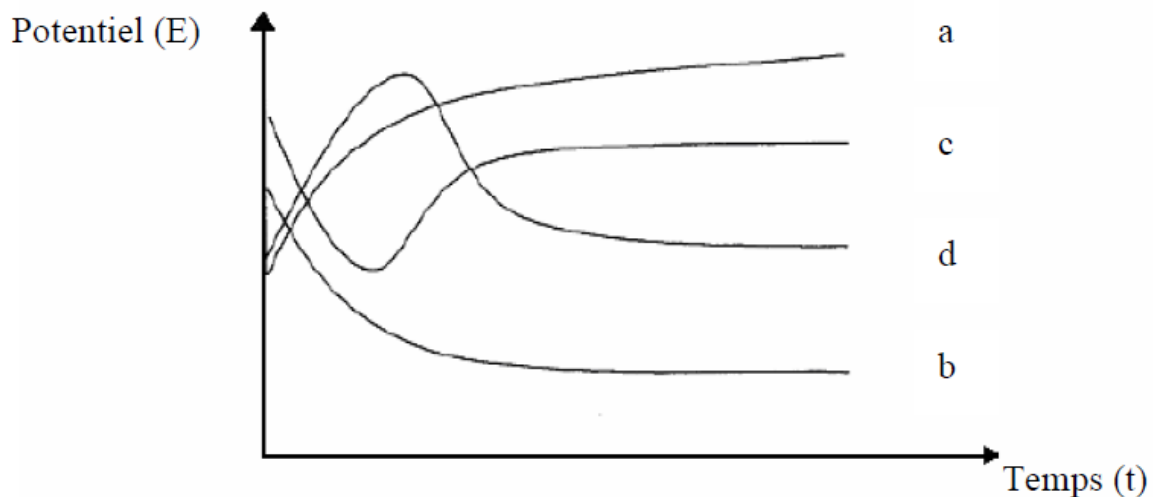


Fig. III.1 : Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.

- **Forme a** : l'augmentation du potentiel interprète le phénomène de passivation (formation à la surface du métal d'un produit de corrosion insoluble, adhérent, compact et par conséquent d'une couche protectrice) ;

- **Forme b** : la diminution du potentiel indique que le métal a été attaqué par dissolution continue du métal ;
- **Forme c** : c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation;
- **Forme d** : c'est le cas d'une passivation instable suivie d'une dissolution de la couche formée.

Le potentiel de corrosion que prend un métal dans un milieu se mesure par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder : un potentiel de corrosion élevé correspond à un métal noble et inversement. La mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion, elle permet uniquement de classer les métaux en série galvanique. Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion [17].

III.1.2. Courbes de polarisation

Le but de la **cinétique électrochimique** est d'interpréter, par l'étude des courbes courant-tension d'électrode, le mécanisme du processus de la réaction électrochimique.

Lorsque un métal est immergé dans un électrolyte il se dissout et se charge électriquement par création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Après un temps suffisamment lent un état stationnaire s'établit et l'électrode prend par rapport à la solution un potentiel de corrosion repéré par rapport à une électrode de référence. La densité de courant totale i est nulle. Cela ne signifie pas qu'il ne se passe rien, mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique soit :

$$i_0 = i_a = |i_c| \quad \text{ou} \quad i_T = |i_c| + i_a = 0 \quad (\text{III.2})$$

avec i_0 : la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre.

a. La surtension électrochimique

Lorsque l'on porte l'électrode au potentiel E , à l'aide d'un générateur de courant extérieur et d'une contre électrode, l'état stationnaire sera modifié. L'écart entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre de l'électrode est la surtension η (ou polarisation):

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{III.3})$$

avec, E_{eq} : potentiel d'équilibre d'un système réversible, avec $i_T = 0$.

E : potentiel d'électrode à $i \neq 0$.

- Si $\eta > 0$ (ou $E > E_{eq}$) l'électrode est le siège d'une réaction anodique.
 - Si $\eta < 0$ (ou $E < E_{eq}$) dans ce cas, l'électrode est le siège d'une réaction de réduction.
- Ainsi à une surtension négative correspond le passage d'un courant cathodique.

Dans le cas d'un **système mixte**, la surtension η exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode polarisée et son potentiel de corrosion :

$$\eta = E - E_{corr} \quad (III.4)$$

avec, E_{corr} : potentiel de corrosion à $i = 0$.

- Si η est positive signifie la présence d'un courant globale anodique, si elle est négative présence d'un courant global cathodique [1].

Les courbes $i = f(E)$ ou $E = f(i)$ obtenues constituent les courbes de polarisation. Le tracé de ces courbes renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus électrochimique global qui se compose de plusieurs réactions élémentaires :

- le transfert électronique entre l'électrode et l'électrolyte,
- le transport de matière de ces espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration.
- Adsorption des espèces sur l'électrode,

Trois types de tracés de courbes de polarisation sont exploités pour la détermination de la vitesse de corrosion :

b. Cinétique de transfert de charge

Ce processus est vérifié lorsque la réaction interfaciale n'entraîne pas de modifications importantes de la concentration de l'espèce électroactive dans l'électrolyte. Dans ce cas l'expression de la vitesse des réactions reliée à la surtension, est donnée par **l'équation de Butler-Volmer** :

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[\exp \left(\frac{a.n.F}{RT} \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1-a).n.F}{RT} \eta \right) \right] \quad (III.5)$$

où i_a et i_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, i_0 (ou i_{corr} cas d'un système irréversible) la densité de courant d'échange d'un système réversible, F constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu, et α le coefficient de transfert de charge (ou de symétrie).

Lorsque η est suffisamment grand on peut négliger le second terme:

Cas d'une surtension anodique :
$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta_a\right) \quad (\text{III.6})$$

Cas d'une surtension cathodique :
$$i = i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{2,303}{b_c} \eta_c\right) \quad (\text{III.7})$$

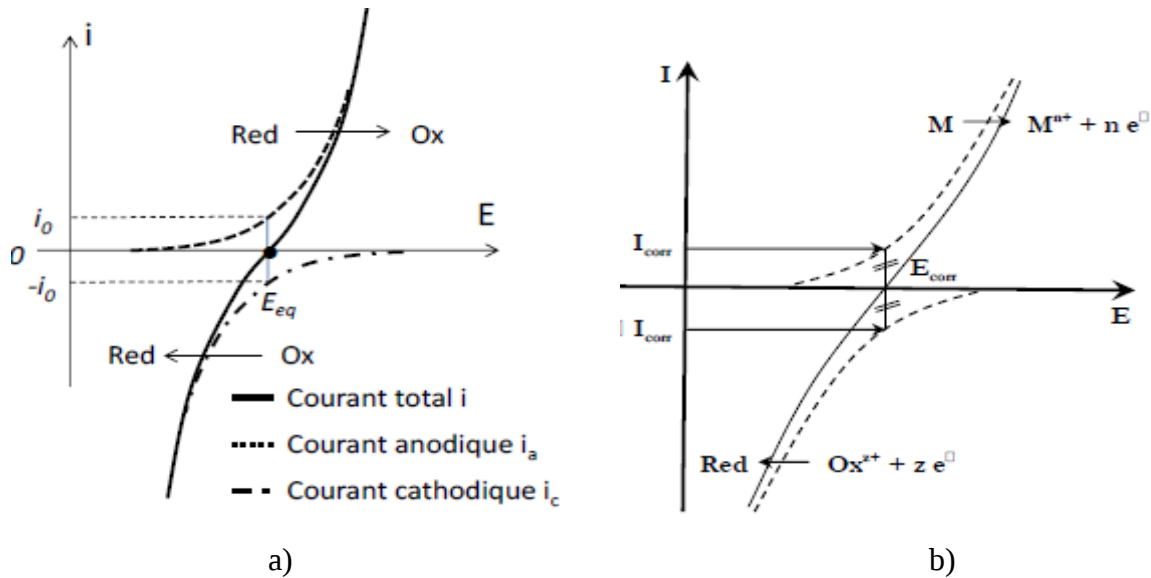


Fig. III.2 : Courbes de polarisation linéaires d'un système a) réversible b) irréversible.

Aux grandes surtensions (> 100 mV) un des termes de l'équation de Butler-Volmer sera négligeable, ceci est illustré par la Fig. III.2. L'équation devient alors linéaire entre la surtension et le logarithme de la densité de courant et elle est connue sous le nom de **loi de Tafel**.

$$\log i = a + \frac{\eta}{b} \quad (\text{III.8})$$

La représentation en $\log i = f(E)$ est couramment utilisée et permet la détermination des **droites de Tafel** anodique et cathodique, b_a et b_c , qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer :

$$b_a = \frac{2.303RT}{anF} \text{ et } b_c = \frac{-2.303nF}{\beta RT} \quad (\text{III.9})$$

➤ **Détermination de i_{corr} graphiquement**

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel de corrosion E_{corr} (Fig. III.3), fournit la densité de courant d'échange i_0 (ou de corrosion, i_{corr}). Cependant, on peut aussi déduire le courant de corrosion en considérant uniquement la droite de Tafel cathodique puisqu'une polarisation cathodique ne corrode pas d'échantillon [18].

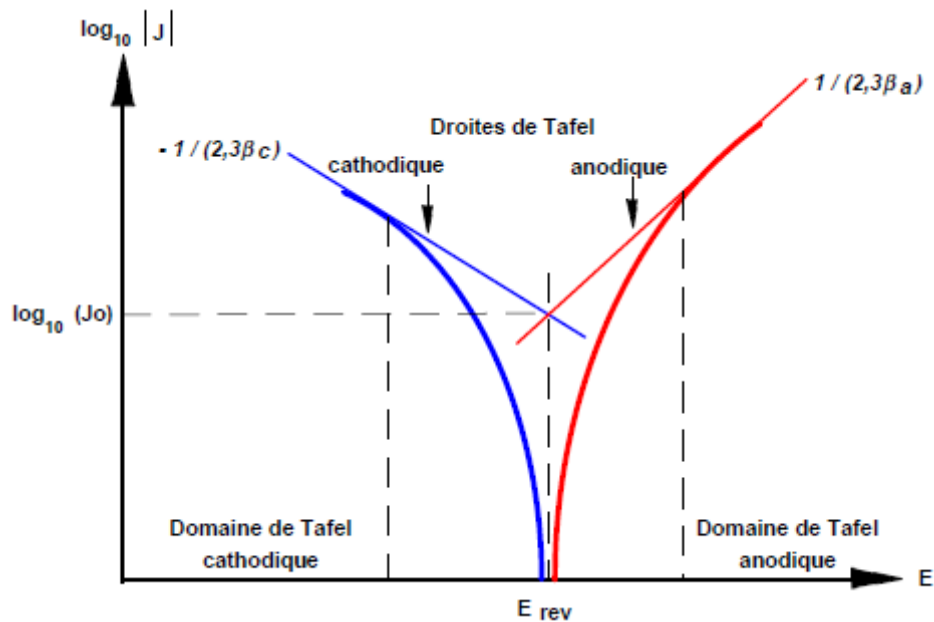


Fig. III.3 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel.

➤ **Détermination de i_{corr} par mesure de la résistance de polarisation R_p**

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage en potentiel de quelques millivolts de l'ordre de $\Delta E = \pm 10$ mV autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. Elle est définie comme la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion, E_{corr} .

Elle est également connue sous le nom de polarisation linéaire et exprimée par la formule de Stern et Geary [25] :

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{E_{corr}} = \frac{1}{2.303 i_{corr}} \left(\frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \right) = \frac{B}{i_{corr}} \quad (\text{III.10})$$

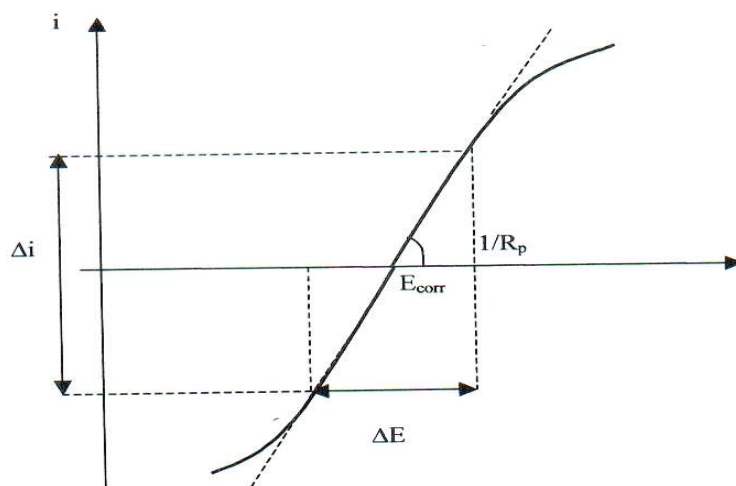


Fig. III.4 : Courbe de la résistance de polarisation.

En fait, B est compris entre 13 et 26 mV et généralement, on prend 20 mV comme valeur moyenne.

➤ Correction de la chute ohmique

Le courant qui passe entre l'électrode de travail et la contre électrode engendre un gradient de potentiel dans l'électrolyte, qui doit notamment être pris en considération si la densité de courant est forte ou si la conductivité de la solution est faible. Ainsi le potentiel mesuré (imposé) est la somme du potentiel de l'électrode, E et de la chute ohmique, $R_s I$, dans l'électrolyte entre l'électrode de travail et la référence soit :

$$E_{\text{vrai}} = E_{\text{mesuré}} - R_s I \quad (\text{III.11})$$

avec, R_s : la résistance de l'électrolyte en Ohm.

Il est donc important de noter qu'une solution sans sel support présente une grande résistance, R_s , et est donc faiblement conductrice. De ce fait les courbes I-E seront déformés par la présence d'une chute ohmique, $R_s I$ entre l'électrode de travail et de référence (Fig. III.5), causant une erreur dans la détermination des paramètres cinétiques (les valeurs seraient plus grandes) [19].

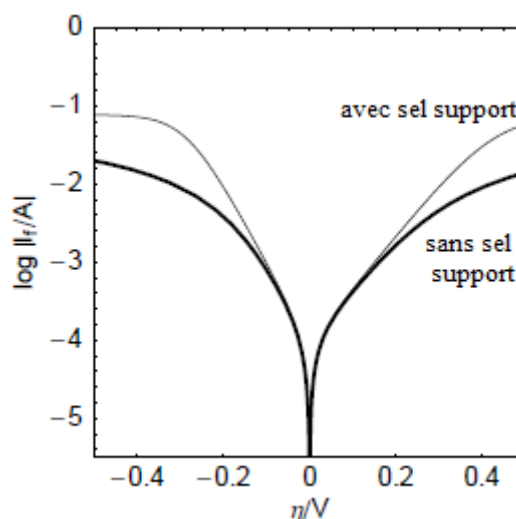


Fig. III.5 : Correction de la chute ohmique des courbes de polarisation [19].

Pour obtenir les valeurs du potentiel de l'électrode réel, il faut donc retrancher la chute ohmique du potentiel mesuré. D'où la nécessité de connaître R_s du système étudié. Pour un système électrochimique donné (électrode de travail, référence, contre électrode, milieu,...) cette grandeur peut être déterminée par la spectroscopie d'impédance électrochimique en extrapolant la boucle haute fréquence d'un diagramme de Bode jusqu'à ce qu'elle coupe l'axe des abscisses ($Z_{\text{Rél}}$).

b. Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration)

Ce phénomène est obtenue lorsque la vitesse de transport de l'espèce active faiblement concentrée vers (ou à partir de) l'électrode, limite la vitesse de la réaction à l'électrode. Cette situation est rencontrée en milieu aéré neutre où la consommation de l'oxygène à l'interface électrode-électrolyte n'est pas suffisamment compensé par le flux d'oxygène dissous, s'effectuant par migration ou diffusion ou convection, venant du sein de la solution.

Dans ce cas les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L (Fig. III.7). La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution (ou de la rotation de l'électrode à disque tournant) [20].

L'intensité du courant est donnée par la loi de Fick :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{ou} \quad i_a = nFSD_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.12})$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i qui diffuse, S l'aire de la surface de l'électrode, x la distance à l'électrode.

Généralement le profil de concentration dans la couche de diffusion est supposé linéaire :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_s - C_e}{d} \quad \text{d'où} \quad J_i = -\frac{D_i}{\delta} (C_s - C_e) \quad (\text{III.13})$$

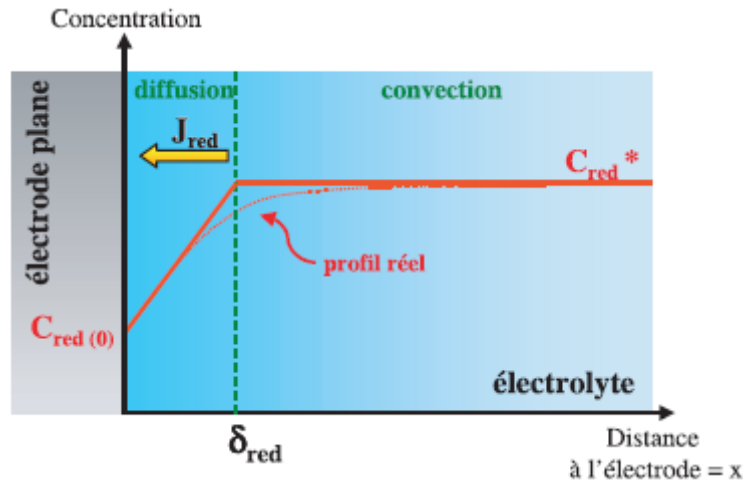


Fig. III.6 : Couche de Nernst : régime de diffusion convective stationnaire (cas d'un courant d'oxydation).

On conçoit qu'à partir d'une certaine valeur de η la concentration d'espèce présente à l'électrode devienne nulle :

- cas d'une oxydation : $\text{Re} \rightarrow \text{ne} + \text{Ox}$

$$\text{si } \eta \gg 0 \quad [\text{Re}] \rightarrow 0 \quad i = i_{\text{la}} = nFSk_{\text{re}}C_s \quad (\text{III.14})$$

- cas d'une réduction : $\text{ne} + \text{Ox} \rightarrow \text{Re}$

$$\text{si } \eta \ll 0 \quad [\text{Ox}] \rightarrow 0 \quad i = i_{\text{lc}} = nFSk_{\text{ox}}C_s \quad (\text{III.15})$$

La réaction est alors limitée par le transfert de matière électroactive vers l'électrode : $i_l = f(n, D, C_s)$.

c- Cinétique mixte:

La polarisation d'activation dans les réactions anodiques, est souvent dominante (sauf lorsque les effets de passivation se produisent). Inversement, dans les réactions cathodiques (processus de réduction), les deux types de polarisation doivent être pris en compte.

La vitesse d'apport par diffusion des espèces électroactives vers l'électrode ou vers la solution, est de même ordre de grandeur que la vitesse de transfert de charge à l'état stationnaire. Ainsi, la densité de courant totale en régime mixte de diffusion-transfert est donnée par la relation suivante :

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{La}} \right) \exp\left(\frac{anF}{RT} \eta\right) - \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}} \right) \exp\left(-\frac{(1-a)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{III.16})$$

Cette relation englobe les termes d'activation pur et de diffusion pure (i_0 ou i_{corr} ; $i_{L,a}$; $i_{L,c}$). Il est donc possible de séparer l'activation de la diffusion en effectuant une **correction de la diffusion** [20] à l'aide de la formule :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \quad \text{ou en terme de densité de courant : } i^* = \frac{i \cdot i_L}{i_L - i} \quad (\text{III.17})$$

où I est le courant mesuré, correspondant au processus mixte activation-diffusion, I^* le courant corrigé de la diffusion (correspondant au transfert de charge seul) et I_L le courant limite de diffusion.

On obtient ainsi une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

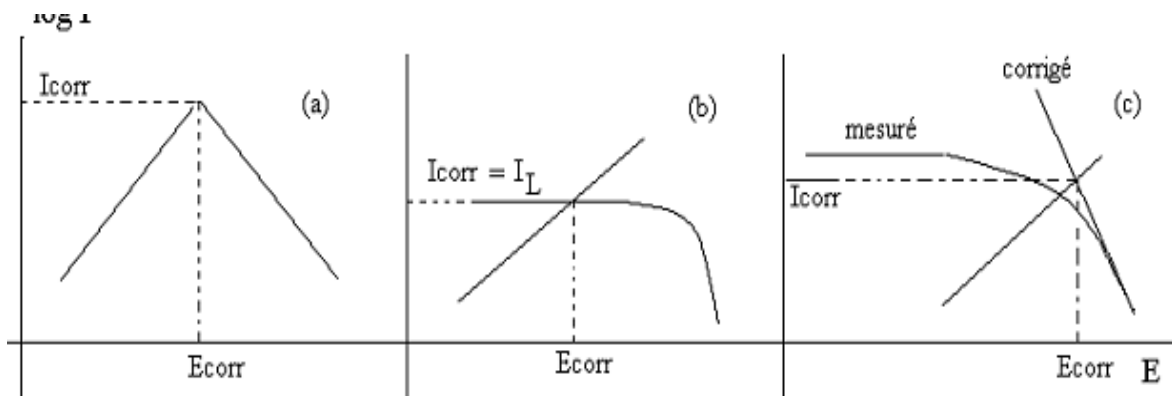


Fig. III.7 : Représentation schématique des courbes intensité-potentiel caractéristique d'une cinétique : **a)** d'activation, **b)** sous contrôle de diffusion et **c)** sous contrôle mixte.

III.1.3. Phénomène de passivation

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi-inactive par formation d'une couche de passivation [21]. La courbe de polarisation d'un métal passivable comporte trois domaines de potentiel (Fig. III.8):

- **domaine actif (a)** : le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion M^{z+} , l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade (E_F). Pour $E = E_F$, la valeur maximale I_{cr} (intensité critique) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale chute jusqu'au palier de passivation I_p .
- **domaine passif (b)** ou $E > E_F$: le métal se recouvre d'une couche protectrice, l'intensité I du courant conserve la valeur I_p dans le domaine de passivation et ne varie plus avec le potentiel.
- **domaine transpassif (c)** : la passivité cesse à partir du potentiel E_b et l'intensité I du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certain cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation.

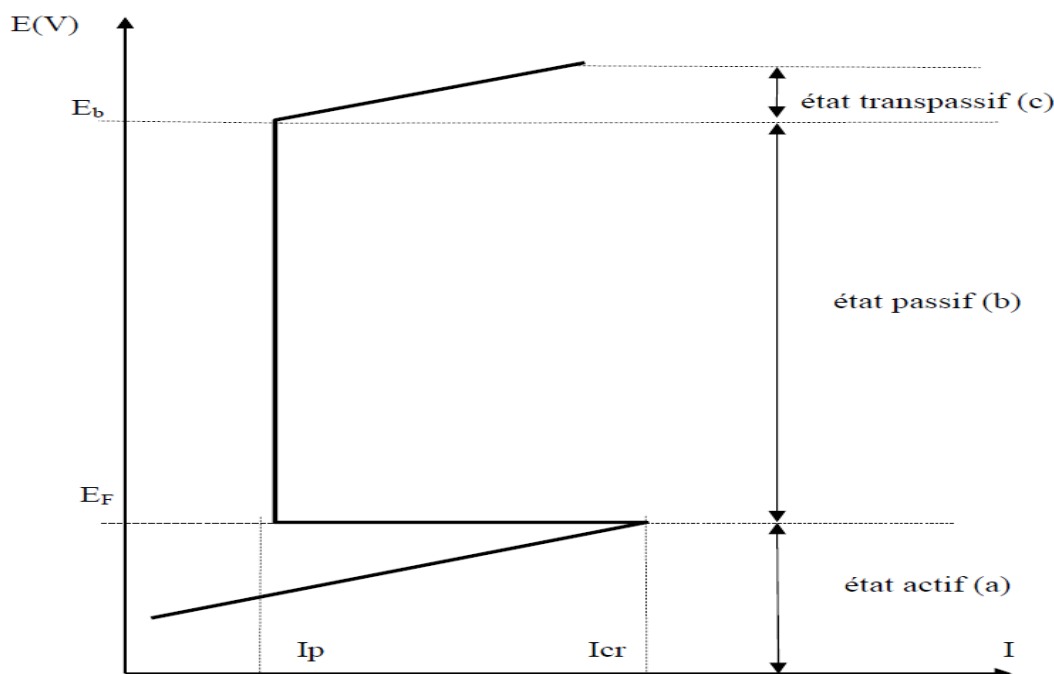


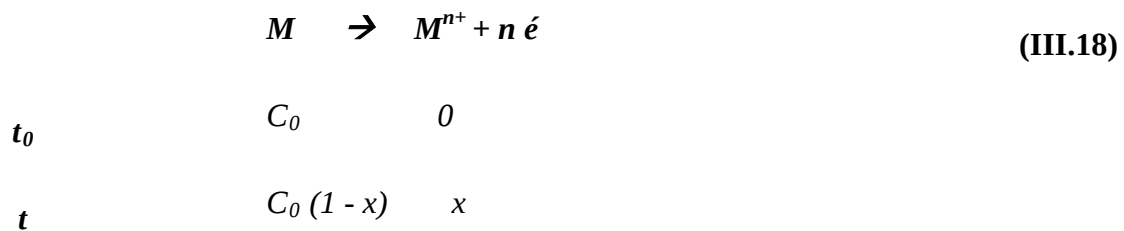
Fig.III.8 : Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable[28] .

III.2. Détermination de la vitesse de corrosion par la méthode gravimétrique

Les méthodes cinétiques électrochimiques sont des mesures directes, tandis que **les méthodes gravimétriques** (perte de masse et d'épaisseur) sont **des méthodes indirectes**.

III.2.1. Loi de Faraday

La loi de Faraday exprime la corrélation entre la quantité de matière associée à un transfert de charges et la quantité d'électricité dépensée pour cela [22]:



On a la quantité d'électricité :

$$Q = I \cdot t = n_e F \quad (III.19)$$

$$I \cdot t = n \cdot x \cdot F \quad (III.20)$$

Avec :

x : nombre de mole = m/M ou avancement de la réaction,

n : nombre d'électron mis en jeu lors de la réaction,

I : intensité du courant électrique (A),

F : constante de Faraday = 96500 C/mole,

t : durée de la réaction (s).

À partir de (III.19) et (III.20) on trouve que :

$$x = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{nF} \quad (III.21)$$

avec,

m : perte de masse par dissolution (g),

M : masse molaire (atomique) du métal déposé (g).

D'après la relation (III.21) on trouve que :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (\text{III.22})$$

Pour la loi de Faraday reliée à l'épaisseur, e (cm), de produit, on sait que la masse volumique ρ (g/cm³), est le rapport de la masse, m (g) et du volume, V (cm³) :

$$\rho = m / V \quad (\text{III.23})$$

et on a le volume du métal c'est le produit de la surface, S (cm²) et de l'épaisseur, e (cm) :

$$V = S \cdot e \quad (\text{III.24})$$

d'où,

$$m = \rho \cdot S \cdot e \quad (\text{III.25})$$

Et en remplaçant l'équation (III.25) dans (III.22) on aura :

$$e = \frac{I \cdot t \cdot M}{n F \cdot \rho \cdot S} \quad (\text{III.26})$$

On sait que la densité de courant (A/cm²) : $i = I/S$

on obtient :

$$e = \frac{i \cdot t \cdot M}{n F \cdot \rho} \quad (\text{III.27})$$

Les techniques stationnaires précédentes restent insuffisantes pour caractériser les mécanismes mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles ayant des cinétiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

III.3. Méthode transitoire : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.3.1. Définition et principe

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une méthode transitoire qui permet de séparer théoriquement les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter électrodes [23].

Cette méthode consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude sur une composante continue, à l'aide d'un générateur programmable en fréquence (analyseur de fonction de transfert). L'expression totale du potentiel est :

$$E = E^{\circ} + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{III.28})$$

Ici, $|\Delta E|$ désigne l'amplitude de la perturbation et $\omega = 2\pi f$ la pulsation.

Un signal d'excitation de faible amplitude (~ 10 mV) permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire (Fig. III.9). La perturbation sinusoïdale du potentiel (potentiostatique) induit, après un temps de relaxation, un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant continu et stationnaire I° , et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel. L'expression du courant total est :

$$I = I^{\circ} + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{III.29})$$

L'impédance $Z(\omega)$ du système autour du point de fonctionnement (E° , I°), pour chaque fréquence d'excitation, est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t + \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos\varphi + j|Z| \sin\varphi \quad (\text{III.30})$$

$$\boxed{Z = Z_{Re} + Z_{Im}}$$

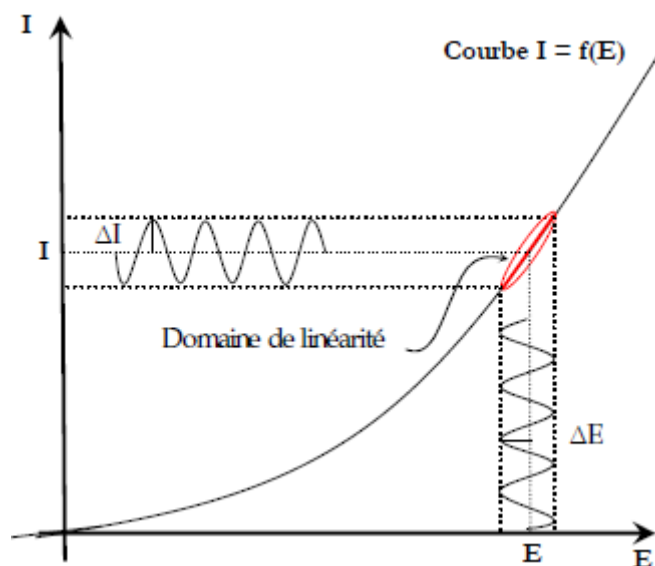
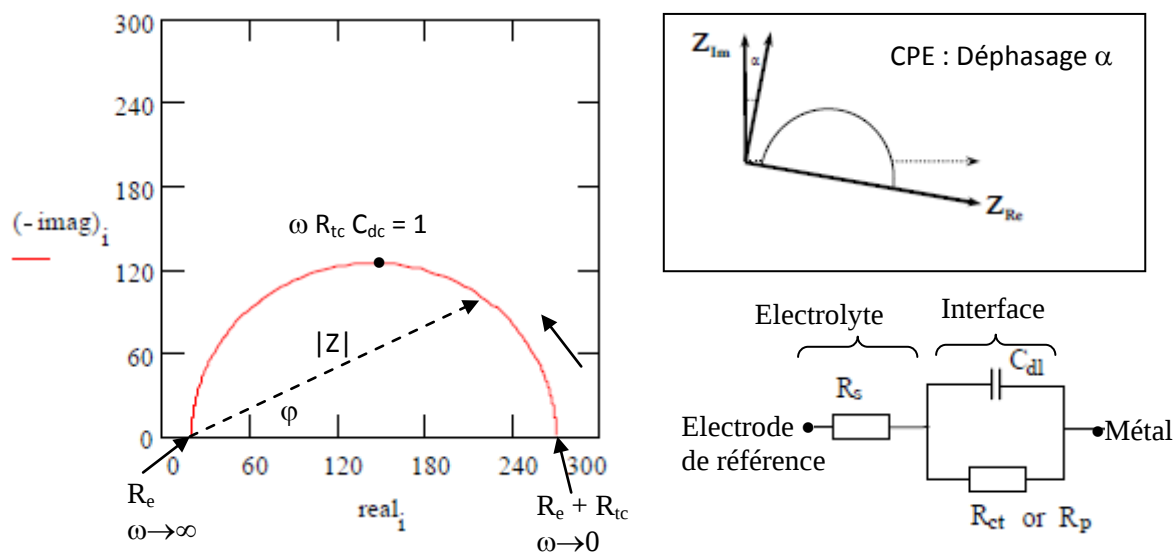


Fig. III.9 : Principe de l'impédance représenté sur une courbe de polarisation.

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté dans le **plan complexe** par moins sa partie imaginaire ($-Z_{Im}$) en fonction de sa partie réelle (Z_{Re}) dans un diagramme dit de **Nyquist** (Fig. III.10.a), ou par le logarithme de son module $|Z|$ et sa phase φ en fonction du logarithme de la fréquence dans des diagrammes dits de **Bode** (Fig. III.10.b): Ces deux représentations donnent des visualisations des résultats différentes mais complémentaires.

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right) \quad (\text{III.31})$$

La représentation de Nyquist permet de déterminer certains paramètres cinétiques, tels que la résistance de l'électrolyte, R_e et de transfert de charge, R_{tc} et la capacité de double couche, C_{dc} .



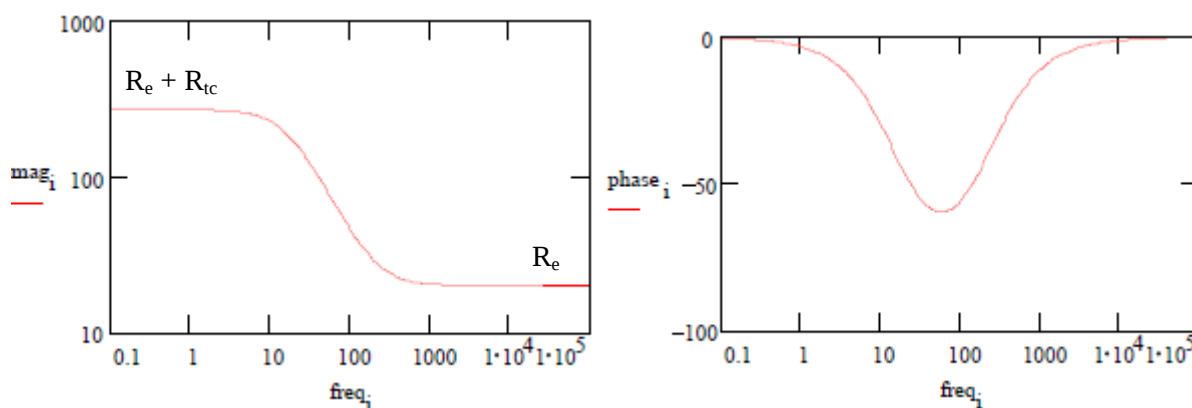


Fig. III.10 : a) Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle, correspondant à une interface électrode/solution (transfert de charge sans diffusion) [24] b) Diagramme de Bode.

Ces deux représentations, Nyquist et Bode, permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f (la constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles peuvent donc être différenciées : les processus rapides (transfert de charge) apparaissent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents (transport de matière et adsorption) se manifestent à basses fréquences.

III.3.2. Circuit électrique équivalent :

On peut associer à un système électrochimique, un circuit électrique équivalent représentatif des processus électrochimiques complets aux électrodes. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, R , des capacités, C , et des inductances, L (Tab. III.1).

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence habituellement décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée par une pseudo-capacité en termes de CPE (Constant Phase Element) de manière à ajuster les déviations par rapport à un comportement diélectrique idéal. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, porosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement) et est associée à l'exposant n , de valeur comprise entre 0 et 1. Cet exposant est relié à la pente de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Bode $\log|Z| = f(\log f)$. Notons qu'en fonction de la valeur de l'exposant n , le CPE présente : une résistance si $n = 0$, une capacité pure si $n = 1$, est une impédance de diffusion de Warburg pour $n = 0,5$ [24].

Tableau III.1 : Impédances des composants électriques élémentaires.

Composant électronique	Impédance	Unité
Résistance R	R	$[\Omega.\text{cm}^{-2}]$
Capacité C	$\frac{1}{j\omega C}$	$[\text{F}.\text{cm}^{-2}]$
Elément à Phase Constante (CPE) Q	$\frac{1}{Q}(j\omega)^{-n}$	$[\Omega^{-1}.s^n.\text{cm}^{-2}]$
Inductance L	$jL\omega$	$[\text{H}.\text{cm}^{-2}]$

Pour que le circuit électrique équivalent soit utile, il est nécessaire que les différents éléments ou groupes d'éléments aient une réalité physique, et puissent être associés à des processus élémentaires.

Le circuit le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale et peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde.

Le modèle devient plus complexe quand il y a réaction faradique. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le circuit est celui de **Randles** (Fig. III.10.a), correspondant à la corrosion d'un métal en contact avec l'électrolyte. Il est composé de la résistance de l'électrolyte, R_e , de la capacité de double couche, C_{dc} en parallèle avec la résistance de transfert de charges, R_{tc} [16]. Dans le cas d'un régime mixte diffusion-transfert de charge le circuit contient une impédance de Warburg, W , mis en série avec R_{tc} , et représentée par une droite à 45° (Fig. III.11). En présence d'un dépôt, le diagramme est celui présenté en Fig. III.12.

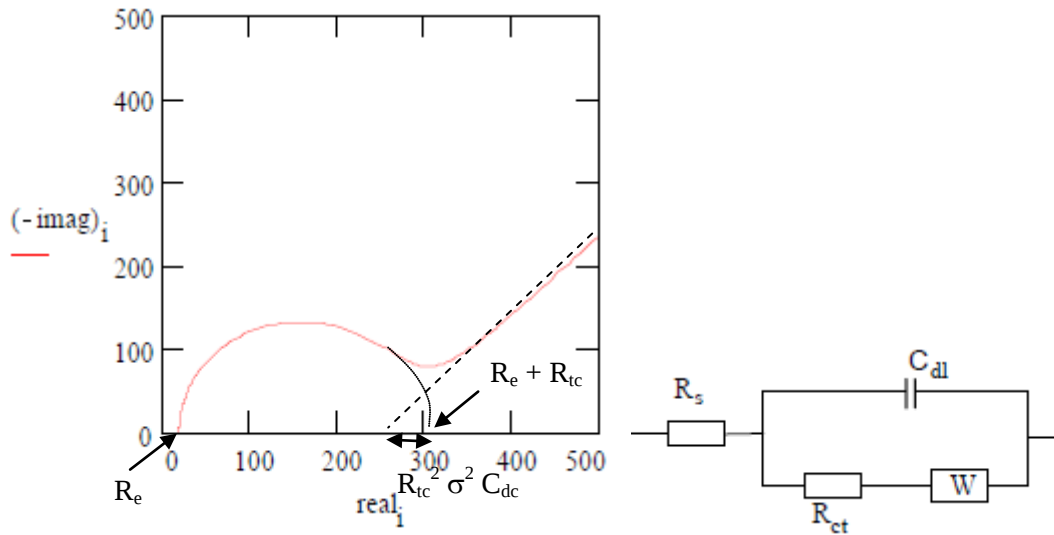


Fig. III.11 : Représentation dans le plan de Nyquist d'un contrôle mixte et circuit électrique équivalent.

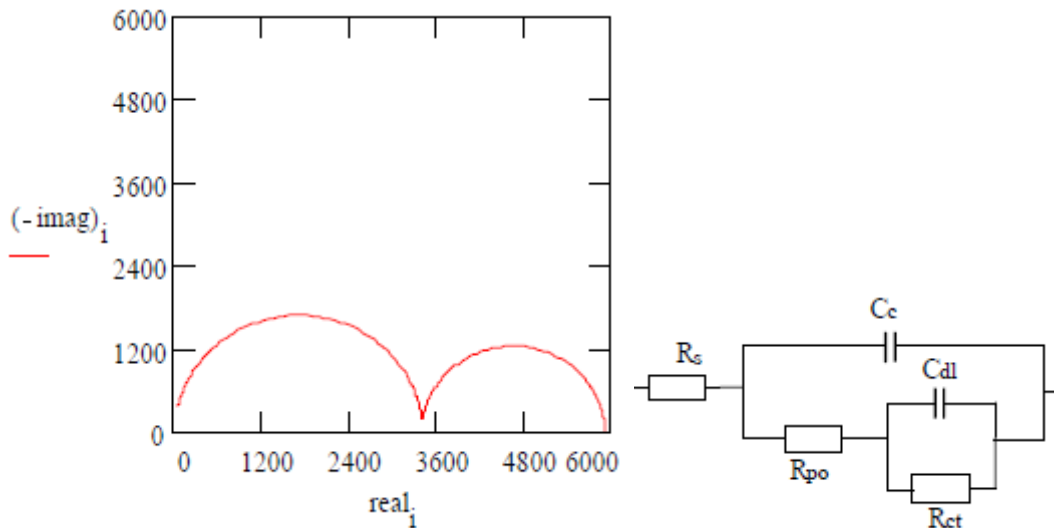


Fig. III.12 : Diagramme de Nyquist et circuit équivalent dans le cas d'un dépôt.

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) offre un agrandissement et une profondeur de champ supérieure à celle d'un microscope optique. Il permet la représentation de la surface d'échantillons ayant une structure spatiale compliquée. Couplé à un spectromètre de rayons X à sélection en énergie, il permet l'identification de la majorité des éléments présents à la surface de l'échantillon observé (sur la zone cible) [25].

III.4.1. Principe

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés, un ensemble d'électrons interdépendants, émis par l'échantillon, allant de l'énergie du vide à l'énergie primaire du faisceau, peuvent être recueillis sélectivement puis exploités (Fig. III.13).

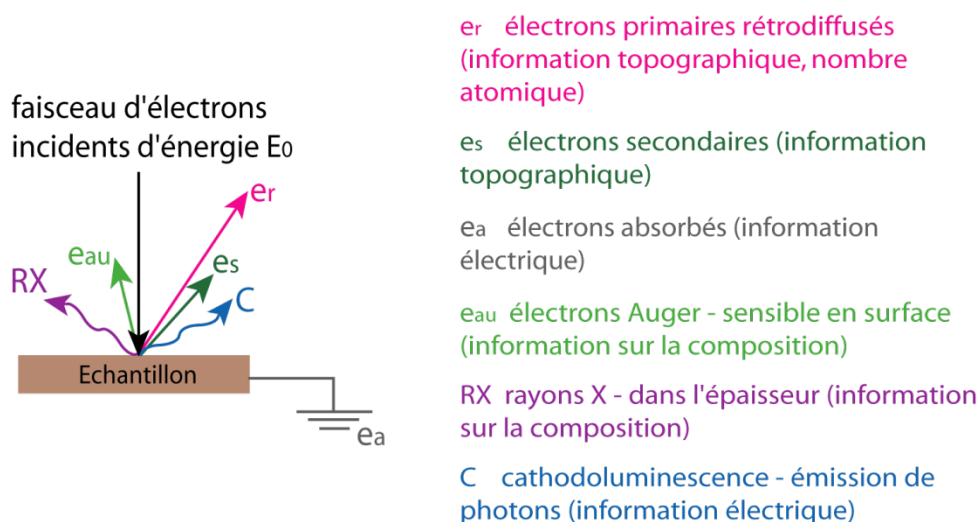


Fig. III.13 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [25].

La microscopie électronique à balayage utilise essentiellement les électrons **rétro diffusés** et les **électrons secondaires** pour mettre en image la surface de l'échantillon. Le faisceau, très fin, balaie la surface de l'échantillon et retranscrit l'image point par point. La quantité de ces deux types d'électrons émis est tributaire, en chaque point, de la topographie, du nombre atomique et de l'état chimique de l'échantillon.

En électrons secondaires, la microscopie électronique à balayage permet l'observation de la morphologie de surface (répartition en relief) avec une profondeur de champ très importante. L'effet de contraste de relief dépend du rendement des électrons secondaires, lui-même fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons.

En électrons rétro diffusés, on observe soit les reliefs avec un contraste renforcé, soit la répartition des différentes phases selon leur numéro atomique.

Partie Expérimentale

Chapitre I

***TECHNIQUES ET CONDITIONS
EXPERIMENTALES***

Ce chapitre a pour but de présenter le principe de l'étude relatif aux montages de mesure et aux modes opératoires mis en œuvre lors des divers essais réalisés dans le cadre de la protection de l'acier au carbone, par anode sacrificielle et par courant imposé.

Nous décrivons par la suite les techniques électrochimiques (voltampérométrie, chronoampérométrie, potentiomètre et spectroscopie d'impédance). La méthode d'observation microscopique (MEB) utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires.

I.1 Matériels utilisés et mode opératoire

Les essais ont été réalisés au laboratoire d'électrochimie de l'université de Tizi-Ouzou. Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude du comportement à la corrosion des échantillons, est constitué d'une cellule d'essai et d'une chaîne électrochimique (potentiostat) permettant les caractéristiques électrochimiques (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation).

I.1.1 Cellule électrochimique

La cellule de mesure utilisée est un vase en verre pyrex de forme cylindrique à double parois thermostatée, munis d'un couvercle ayant des rodages coniques permettant l'introduction des trois électrodes (Fig. I.2) :

➤ Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est un acier au carbone, utilisé généralement dans la construction. Les échantillons sont des embouts cylindriques enrobés dans une résine ne laissant exposée à la solution qu'une surface active ayant une section de 0.5024 cm^2 (Fig. I.1).

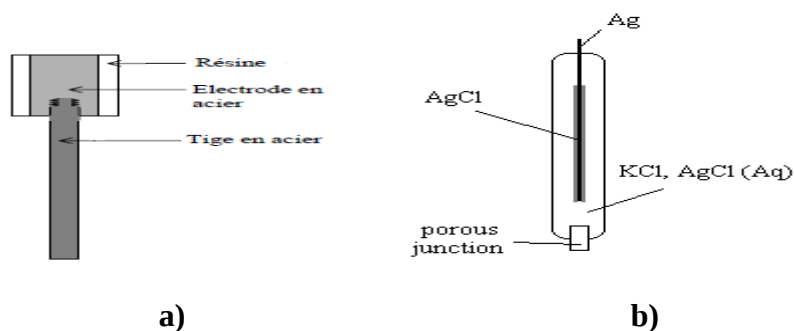


Fig. I.1 : Schéma de **a)** l'électrode de travail (ET), **b)** l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé

➤ **Electrode de référence (ER)**

Electrode de référence utilisée est une électrode de **Ag/AgCl/KCl** saturé (Ref 201 radiometer) ayant un potentiel $E_{\text{réf(Ag/AgCl)}} = 0,199 \text{ V/ENH}$, permettant les mesures de la tension de l'électrode de travail étudiée (Fig. I.1).

➤ **Electrode auxiliaire ou contre électrode (CE)**

C'est une plaque en platine ayant une aire de 1 cm^2 de surface, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.

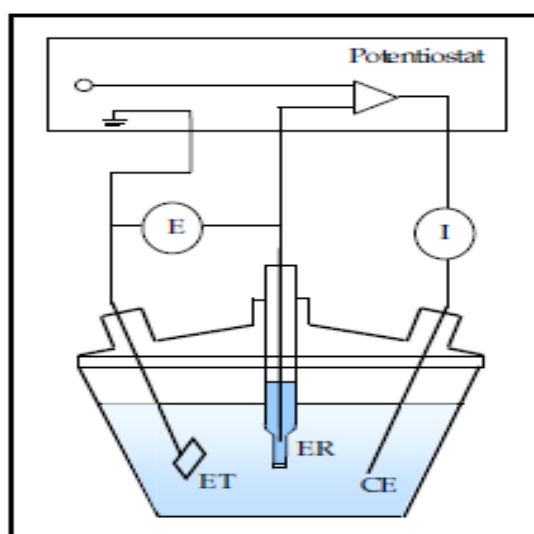


Fig. I.2 : Schéma de la cellule de mesure.

I.1.2 Préparation de la surface des échantillons

Le comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion dépend fortement de la composition et de l'état initial de la surface exposée au milieu corrosif. La procédure de préparation retenue pour le traitement de la surface des échantillons avant l'immersion dans le milieu corrosif est décrite ci-dessous :

- Polissage mécanique sous eau au papier abrasif au carbure de silicium de granulométries décroissante (**240, 350, 400, 500, 600, 800, 1000 et 1200**). C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (produits de corrosion).
- Rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.

- Rinçage à l'éthanol sous ultra-sons: c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile.
- Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'éthanol.
- Séchage à l'air chaud à fin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

Pour les expériences de la protection cathodique, les échantillons sont polarisés à l'immersion ($t = 0s$) afin d'éviter toute oxydation immédiate du métal lors de leur mise en solution.

I.1.3 Préparation de la solution

De tous les milieux agressifs, l'eau de mer est le plus connu, résultat de sa forte teneur en chlorure de sodium. Nos essais ont été conduits dans une solution corrosive de chlorure de sodium NaCl à 3% en poids (30 g/l : teneur moyenne en ions Cl^- de l'eau de mer). Naturellement aérée, elle contient de l'oxygène dissous à une concentration de $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 20°C et dont le rôle de l'oxygène est d'accélérer la corrosion (oxydation du métal). Par contre, pour une concentration plus élevée le rôle est inversé, il contribue à la formation d'un film protecteur.

Cette solution est préparée à partir de NaCl pur avec de l'eau distillée. Les études ont été menées en solution stagnante et à température ambiante de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Tableau I.1 : Paramètres physico-chimiques de la solution utilisée au laboratoire.

Température ($^\circ\text{C}$)	pH	Conductivité (mS.cm^{-1})	Oxygène dissous (mol.l^{-1})
$20 \pm 2^\circ\text{C}$.	5.5 – 6	41.5	$2.2 \cdot 10^{-4}$

I.1.4 Montage de mesure

Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel, type Radiometer **PGP 201**, piloté par le logiciel **Volta master 4** (Fig. I.3). Les courbes de polarisation $i = f(E)$ de l'interface métal-électrolyte sont obtenues par mode potentiodynamique ; le potentiel imposé à l'électrode de travail varie de -1.3 à -0.1 V/Ag/AgCl.

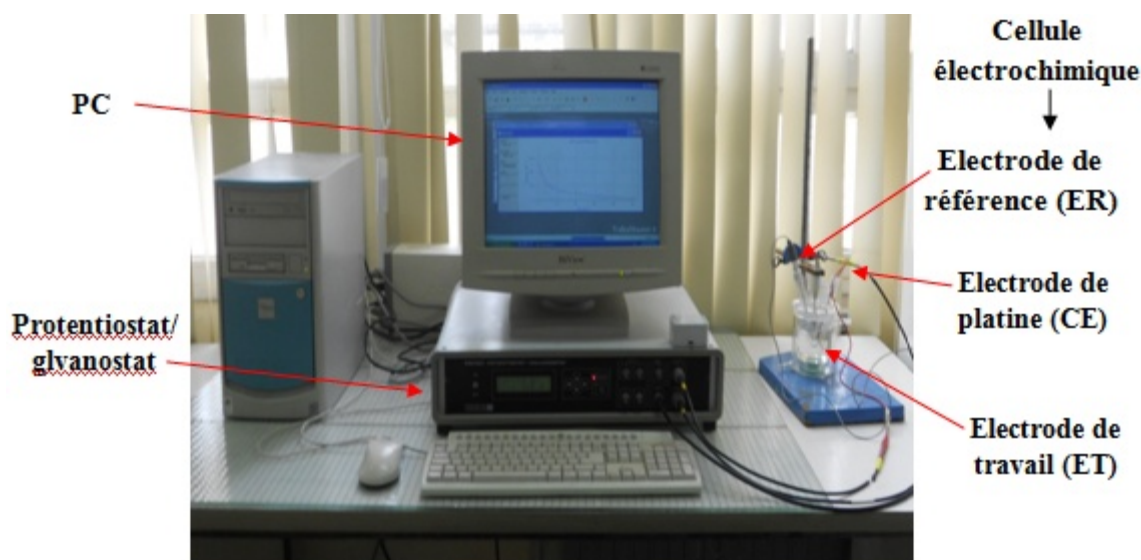


Fig. I.3 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

I.2 Méthodes d'études

I.2.1 La Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à immerger l'électrode de travail dans un électrolyte donné et de suivre l'évolution de son potentiel libre en fonction du temps d'immersion, en imposant ou non le passage d'un courant. Dans les travaux présentés ici :

- aucun courant n'a été imposé (courant totale = 0) de manière à observer l'évolution naturelle du potentiel en circuit ouvert de l'électrode de travail vers son état stationnaire représenté par le potentiel de corrosion E_{corr} .
- on a imposé des densités de courant de protection cathodique pour observer l'évolution du potentiel de protection E_{prot} en fonction du temps de protection.

I.2.2 Polarisation potentiodynamique

L'enregistrement de la caractéristique courant-tension potentiodynamique est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . La courbe de polarisation $I = f(E)$ ainsi obtenue est caractéristique des phénomènes électrochimique se déroulant à l'interface électrode de travail dans la plage de potentiels -1300 à 400 mV/Ag/AgCl. L'utilisation de la densité de courant i permet de tracer des courbes $i = f(E)$ comparable entre elles. La vitesse de balayage doit être

faible pour que la réponse du système soit quasi-stationnaire. Ainsi, afin de voir l'effet de la vitesse de balayage sur les courbes de polarisation celle-ci a été variée : 0.01, 0.1 et 1 mV.s⁻¹.

Avant le tracé, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel libre pendant 1 h, 24 h ou 30 jours afin d'étudier l'effet du temps d'immersion sur les courbes de polarisation.

I.2.3 Méthode de mesure en couplage galvanique

- Mesure du potentiel galvanique

Cette mesure est effectuée en reliant électriquement les deux électrodes, l'acier au carbone et l'alliage (Al-5%wtZn-0.4%wtSn) entre elles pour une longue immersion (32 jours). Un millivoltmètre et une électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé permettent la lecture de la valeur du potentiel de couplage.

- Mesure du courant galvanique

• Mesure directe :

Les mesures du courant galvanique ont été effectuées en utilisant le potentiostat comme ampèremètre à résistance nulle (**ZRA**). Dans ce cas, un des éléments du couple joue à la fois le rôle de l'électrode auxiliaire et de référence, l'autre élément étant l'électrode de travail. Le courant de couplage galvanique est fourni par le potentiostat pour maintenir la différence de potentiel entre les deux éléments de couplage égale à zéro. Le potentiostat commande automatiquement cette différence de tensions en fixant V_{imp} (tension imposée), le courant débité peut être mesuré en continu en programmant le logiciel Volta master 4 pour le tracé de la courbe $I = f(t)$.

On peut mesurer le courant galvanique entre l'acier au carbone et l'anode d'aluminium avec un ampèremètre. Le potentiel de couplage est mesuré par rapport à une référence Ag/AgCl tel que présenté sur la figure I-4.

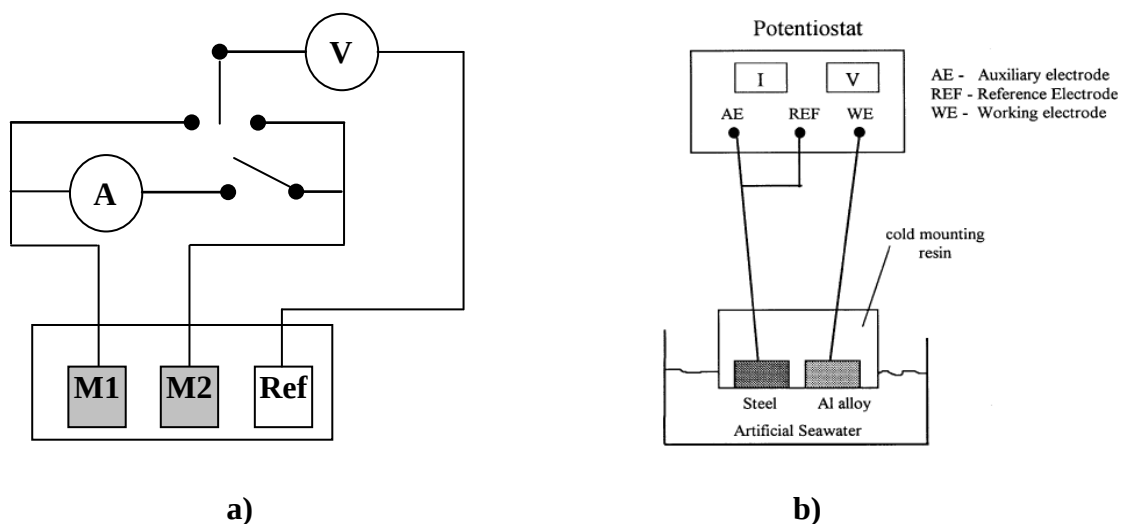


Fig. I.4 : a) Schéma du montage de mesure pour la mesure du courant galvanique,
b) Montage d'un potentiostat en ZRA.

Dans cette configuration, aucun potentiel ou courant n'est appliqué à l'échantillon, donc ceci est considéré comme une technique de "circuit-ouvert". Pour cette configuration spéciale, la cellule électrochimique va être connectée aux câbles du potentiostat de la manière suivante: le câble de l'électrode de travail est connecté à l'un des échantillons et les fils de référence et de la contre électrode sont reliés ensemble à l'autre échantillon [29].

- **Mesure à partir du tracé de courbe de polarisation**

On peut obtenir à partir des tracés $\log(I) = f(E)$ relatifs aux deux métaux, le courant galvanique correspondant au couplage, en combinaison superposant la courbe anodique correspondant à l'anode du couple et la courbe cathodique correspondant à la cathode. La densité de courant de corrosion, I_{corr} , et le potentiel mixte du couple sont obtenues à l'intersection des pentes de Tafel anodique et cathodique, en accord avec la théorie du potentiel mixte (TPM) [30].

I.2.4 Impédance électrochimique

Pour les mesures d'impédance électrochimique, un autre potentiostat de marque AUTOLAB PGSTAT 30, est utilisé. Ces mesures sont contrôlées par le logiciel FRA (frequency response analyser) qui sert à la fois à générer le signal sinusoïdal avec l'amplitude et la fréquence désirées, et à extraire les parties réelles et imaginaires de l'impédance du système étudié.

La plage de fréquences balayées dans le sens décroissant est comprise entre 10 kHz et 10 mHz (bon rapport information/temps de mesure) avec 60 points et une amplitude de perturbation de 10 mV. En mode potentiostatique, le potentiel imposé est égale au potentiel libre ou à la valeur du potentiel de protection imposé, pour l'étude de la protection cathodique.

I.2.5 Méthode gravimétrique

C'est une méthode plus précise que les mesures électrochimique. Cependant elle présente trois inconvénients majeurs : elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai. Pour déterminer correctement la perte de masse, l'échantillon corrodé a nécessité un nettoyage minutieux du matériau afin d'éliminer la totalité des produits de corrosion avant de faire la pesée.

L'échantillon pesé avant et après l'essai, a permis l'estimation du métal dissous durant la réaction de corrosion.

La vitesse de corrosion, est alors estimée en utilisant la formule suivante :

$$V_{\text{corr}} = (\Delta m / (\rho \cdot S \cdot t)) \cdot 365 \cdot 10^4 \quad (\text{I.1})$$

avec, m en g, $S = 0.5024 \text{ cm}^2$, $\rho_{\text{Fe}} = 7.88 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Al}} = 2.70 \text{ g/cm}^3$, $M_{\text{Fe}} = 55,7 \text{ g}$, $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g}$, et V_{corr} en $\mu\text{m/an}$, t en jours.

En remplaçant (eq.III-22) dans l'eq-I.1 on obtient :

$$V_{\text{corr}} = [M_i / nF\rho] 365 \cdot 10^4$$

Chaque échantillon a été pesé plusieurs fois sur une balance précise à $\pm 0.0001 \text{ g}$, conduisant ainsi à une précision de $0.25 \mu\text{m/an}$ sur la vitesse de corrosion,

I.2.6 Analyse morphologique

L'analyse morphologique de l'état de surface des échantillons, a été effectuée au microscope électronique à balayage (MEB).



Fig. I.5 : Microscope électronique à balayage (MEB).

Chapitre II

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce Chapitre est subdivisé en deux parties :

Dans la première partie, nous avons étudié le comportement de l'acier dans NaCl par les méthodes électrochimiques stationnaires à savoir :

- le suivi du potentiel libre $E_{im}=f(t)$,
- le tracé de la courbe de polarisation I-E.

Dans la deuxième partie, nous avons consacré notre travail à l'étude de la protection cathodique de l'acier par anode soluble et par des courants (ou des potentiels) imposés.

II.1. Etude cinétique de la corrosion de l'acier

II.1.1. Suivi du potentiel libre

Nous avons étudiés premièrement le comportement thermodynamique du métal dans un milieu constitué d'une solution de chlorure de sodium à 3% en poids, aérée et à température ambiante voisine de 22°C, pour une courte durée d'immersion.

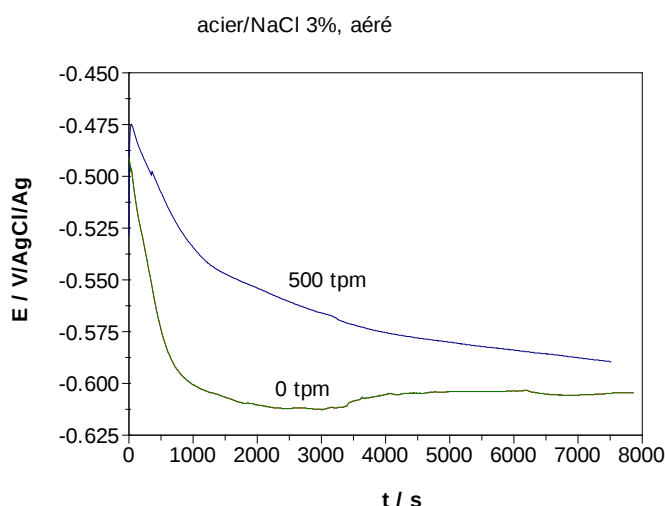


Fig. II.1: Evolution du potentiel libre de l'acier dans NaCl (3%) aéré.

Selon l'allure de la courbe présentée en **Fig. II.1**, nous notons une diminution du potentiel avec le temps d'immersion, ce qui est synonyme d'une évolution de la corrosion de l'acier, pour atteindre après 15 minutes d'immersion, une valeur quasi-stationnaire de l'ordre de - 0.6 V/(Ag/AgCl).

L'effet de l'agitation sur le potentiel est aussi présenté, en effectuant la mesure avec une électrode à disque tournant à 500 tpm. On voit que l'état stationnaire est difficile à atteindre vu que l'électrode continue à se dissoudre sous l'effet de l'arrachement des produits de corrosion par le mouvement de l'électrolyte (la mise à nue de la surface) et la régénération de la solution à l'interface de l'acier.

Pour une longue durée (un mois), des mesures ponctuelles de potentiel ont été effectuées au moyen d'un millivoltmètre (Tacussel), par rapport à l'électrode Ag/AgCl/KCl

saturé. L'évolution présentée en Fig. II-2, montre une diminution continue qui est significatif d'une évolution de la corrosion jusqu'à atteindre une valeur minimale de - 0.66 V/Ag/AgCl après 8 jours (**Fig. II.2**), puis une reprise timide à l'augmentation, ce qui est un signe de formation d'une couche de produits de corrosion, plus ou moins protectrice, et/ou la saturation de la solution par les ions Fe(II), pour atteindre - 0.6 V/Ag/AgCl) après un mois d'immersion.

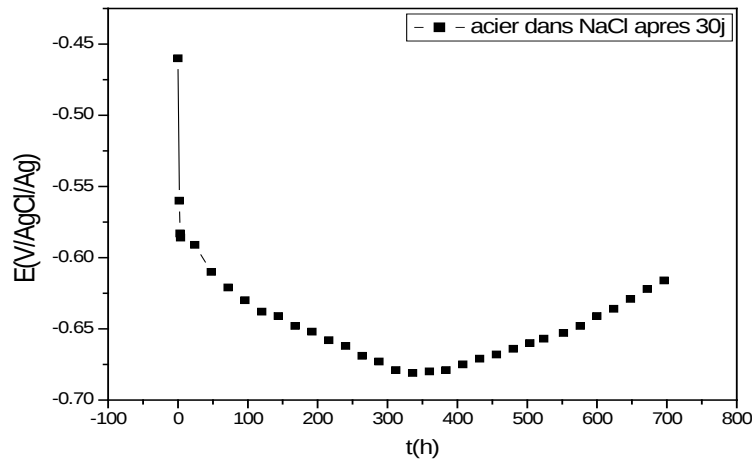


Fig. II.2 : Evolution du potentiel libre de l'acier dans NaCl durant un mois.

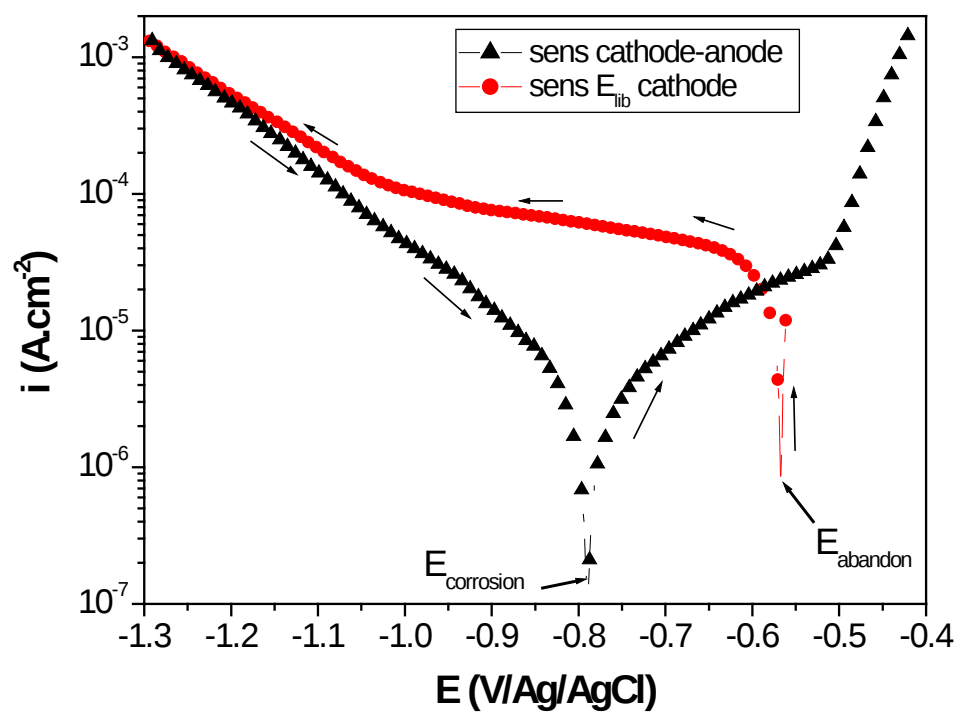
II.1.2. Courbe de polarisation potentiodynamique $i = f(E)$

a. Tracé des courbes de polarisation et leur correction de diffusion et de chute ohmique

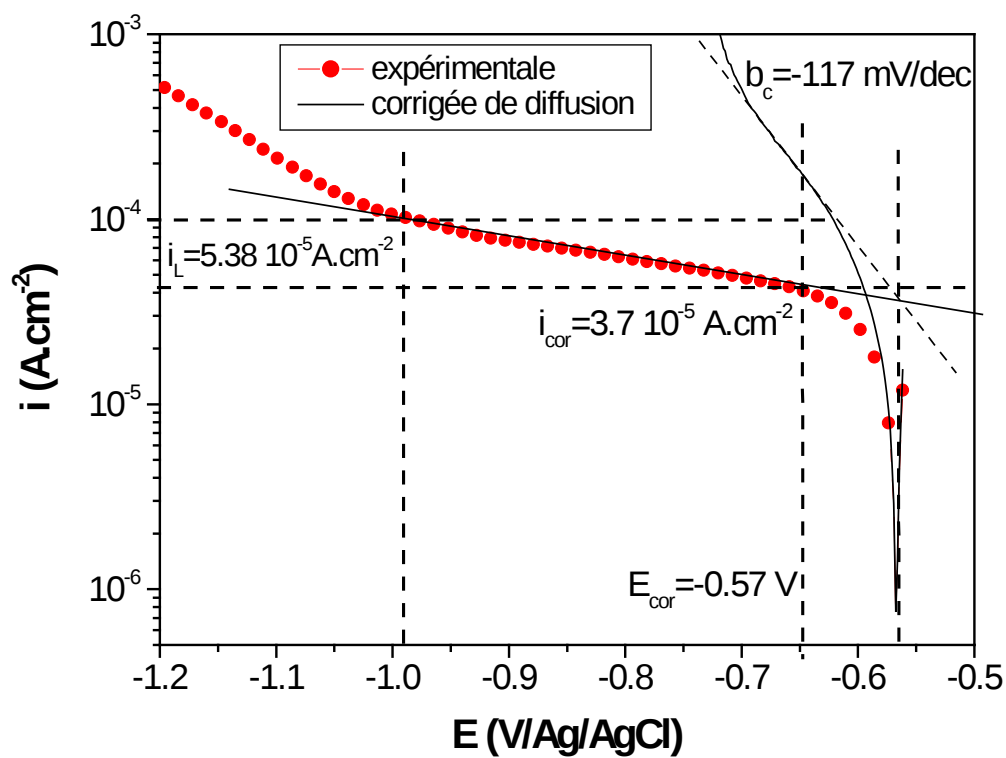
Prévoir la quantité de corrosion galvanique et la demande en courant pour la protection cathodique en milieu corrosif nécessite des données de polarisation précises. La connaissance du potentiel d'un matériau, à partir de la série galvanique, permet juste de connaître la tendance à la corrosion dans un couple galvanique.

La courbe (**Fig. II.3**) relative au comportement de l'acier, caractérise l'allure générale d'une courbe de polarisation obtenue dans une solution de chlorure de sodium à 3% en poids, dans les conditions expérimentales suivantes : temps d'immersion $t_{im} = 1$ h, vitesse de balayage $v_b = 0.1$ mV.s⁻¹, température ambiante et milieu aéré.

Le tracé de la courbe de polarisation, est effectué à partir des potentiels électronégatifs (-300 mV/E_{lib}) vers les potentiels anodiques. Il est composé de deux branches : l'une cathodique ($|i_c| \gg i_a$) et l'autre anodique ($|i_c| \ll i_a$).



a)



b)

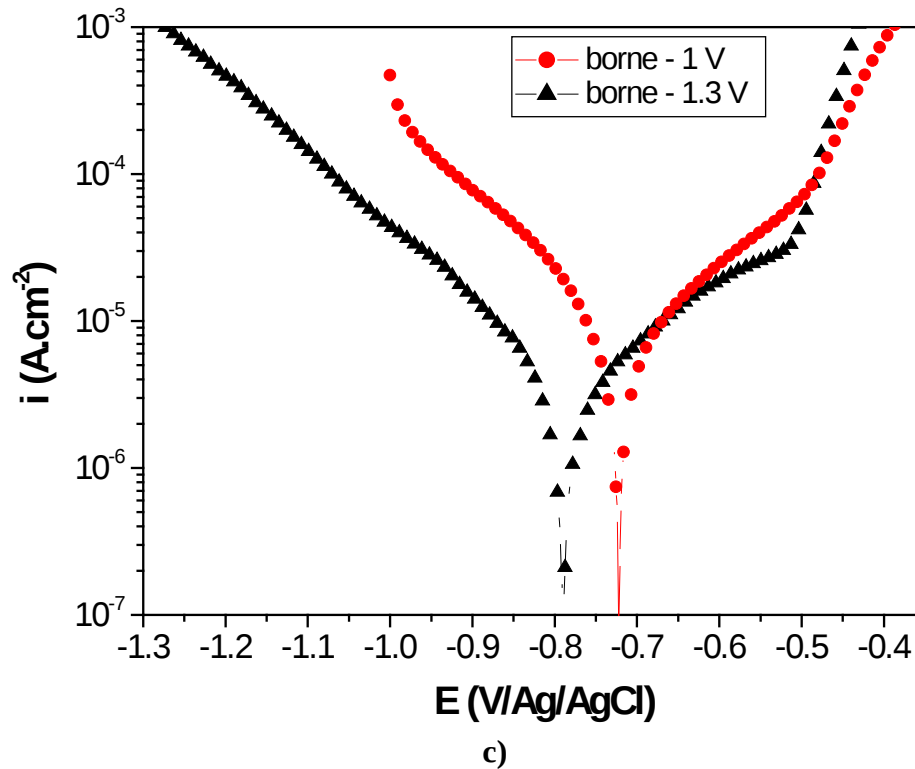


Fig. II.3 : a) Courbe de polarisation de l'acier après 1 h d'immersion dans NaCl à 3% à 0.1 mV/s et. b) Présentation de la correction de diffusion de la branche de polarisation cathodique tracée à partir de E_{lib} , c) effet de la borne cathodique.

Les mécanismes réactionnels à l'interface acier / solution de NaCl 3% sont discutés ci-dessous.

- **Domaine cathodique :**

Dans le domaine cathodique, on note une droite de - 190 mV/déc, dans la zone de Tafel, correspondant à la réaction de réduction de l'oxygène selon :



Aux fortes surtensions, on observe un changement de pente qui correspond à la vague de réduction de l'eau :



La pente de Tafel cathodique, b_c , est de valeur élevée par rapport à la valeur théorique du transfert de charge (-120 mV/déc). Le régime cinétique est donc mixte, transfert de charge-diffusion.

L'absence d'un palier bien définie n'a pas nécessité une correction de diffusion. Et le fait que la solution soit très conductrice (41.5 mS/cm), la chute ohmique est de ce fait négligeable, et sa correction n'est pas utile sauf aux très grandes surtensions.

- **Domaine anodique :**

Dans le domaine anodique, la dissolution de l'acier dans la solution de NaCl à 3% en poids, engendre la formation de la rouille selon les étapes suivantes :



La pente de Tafel anodique, b_a , est de 316 mV/dec, une valeur très élevée, loin de la valeur théorique du transfert de charge (60 mV/déc pour $n = 1$ et 30 mV/déc pour $n = 2$). Ceci est dû à la formation d'une couche de produits de passivation dont le courant de passivation, i_{pass} est voisin de $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui ralentit la dissolution et rend l'intersection des deux pentes de Tafel impossible.

Dans ces conditions la vitesse de corrosion, i_{corr} , est déterminée à partir de l'intersection de la branche cathodique avec la verticale du potentiel de corrosion, E_{corr} . Les paramètres cinétiques sont regroupés dans le Tab. II.1.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}), ayant la valeur de **-0.78 V/(Ag/AgCl)**, se situe à la valeur pour laquelle les deux composantes de la densité de courant (anodique et cathodique) sont égales $|i_c| = i_a = i_{\text{corr}}$. Il est plus négatif que le potentiel d'abandon (ou libre), E_{ab} -0.56 V/Ag/AgCl. L'écart entre E_{corr} et E_{ab} est dû soit à l'oxygène qui forme une couche d'oxyde qui se réduit aux potentiels cathodiques et dépend ainsi de la borne cathodique (Fig. II.3.c), soit du fait qu'on polarise à partir des potentiels cathodiques, la réaction cathodique majoritaire implique la réduction de l'oxygène ou celle de l'eau (éq. II. ou éq. II.) qui se traduit par la production d'ions OH^- . Ces réactions provoquent une augmentation du pH interfacial et donc une modification de l'état de surface [32].

Ceci est justifié par le tracé de la branche cathodique à partir du potentiel libre vers les valeurs de potentiels les plus cathodiques (Fig. II.3.b). L'allure de cette courbe est différente du tracé initial. Elle présente un palier de diffusion de l'oxygène, de densité de courant limite, i_L , voisine de $-5.38 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, dont les paramètres électrocinétiques, nécessitant une correction de diffusion, sont présentés dans le Tableau II.1. Seule cette branche cathodique est conservée pour la détermination de la gamme des potentiels et des densités de courants pour la protection cathodique.

Tableau II.1 : Paramètres électrocinétiques cathodiques corrigés de la diffusion déterminés à partir de la Fig. I.3.

	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	$-i_L$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Tracé cathodique-anodique	-0.78	190	316	-	2.5
Tracé cathodique seul	-0.572	987		53.83	37
Tracé cathodique seul corrigé de diffusion	-0.572	117		-	36

- Chute ohmique

La chute ohmique joue un rôle essentiel dans l'exploitation des résultats car la prise en compte de cette dernière peut modifier considérablement les courbes de polarisation. Grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique, on détermine la résistance de l'électrolyte en extrapolant la boucle haute fréquence des diagrammes de Nyquist jusqu'à se qu'elle coupe l'axe des abscisses à la valeur de R_s (résistance de la solution). La valeur de cette résistance, déterminée plus loin, est de $15.45 \Omega \cdot \text{cm}^2$ permet de corriger le potentiel mesuré en retranchant la valeur du produit ($R_s \times i$), avec i la densité de courant correspondante à la valeur de E mesuré. La Fig II.4 présente la courbe de polarisation corrigée, de l'acier après 1h d'immersion dans NaCl à 3% obtenue à la vitesse de 0.1 mV/s. Nous remarquons bien que la correction n'apporte pas aucune modification puisque la solution est très conductrice ($41.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$).

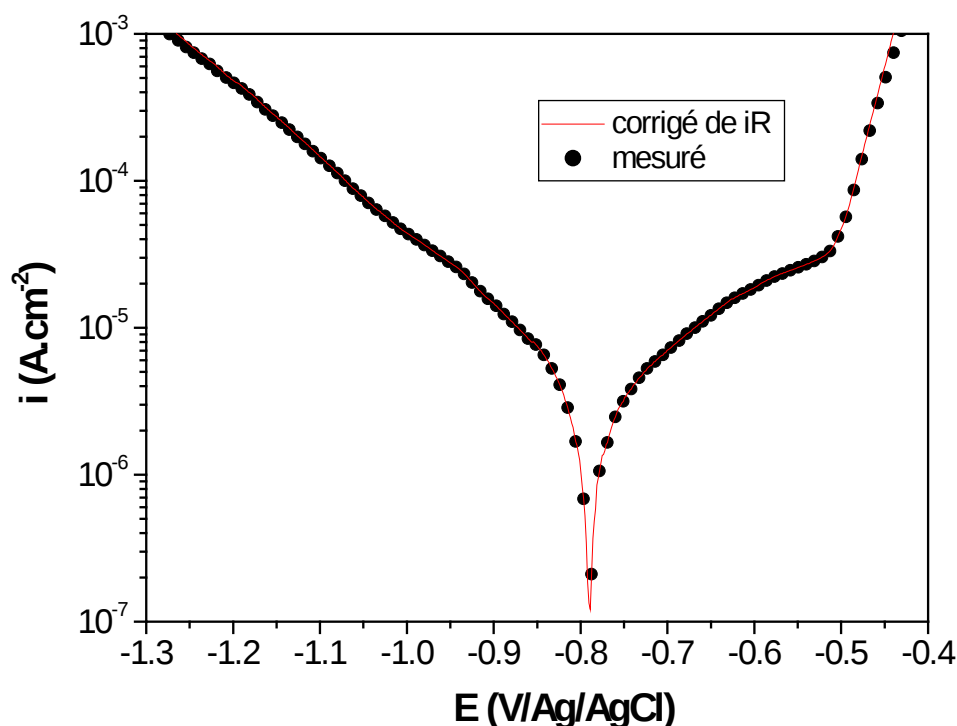


Fig. II.4 : Présentation de la correction de chute ohmique de la courbe de polarisation de l'acier dans NaCl 3% à 0.1 mV/s après 1 h d'immersion.

b. Influence de la vitesse de balayage en potentiel

Nous avons réalisé une série d'expériences potentiodynamiques, à différentes vitesses de balayage en potentiel, v_b : 1, 0.1 et 0.01 mV/s. L'allure de la courbe de polarisation n'est pas modifiée (**Fig. II.5**), par contre les valeurs de i et de E ont été largement influencés par la vitesse de balayage. Nous remarquons qu'à faible vitesse la courbe est déplacée vers les potentiels anodiques et que le potentiel de corrosion est plus proche du potentiel d'abandon. Ceci est probablement dû au fait qu'à faible vitesse l'état stationnaire est mieux atteint. Nous remarquons aussi, qu'à faible vitesse, les densités de courant sont plus élevées avec une augmentation de vitesse de corrosion et de palier de passivation.

Les valeurs des paramètres cinétiques sont regroupées dans le Tableau II.2. Les pentes cathodiques augmentent avec v_b ce qui peut signifier que le régime de diffusion prend de l'ampleur aux faibles vitesses.

Nous recommandant donc des polarisations à faibles vitesses de balayage afin d'obtenir des courbes de polarisation quasi-stationnaires, exploitables pour l'étude de la protection cathodique.

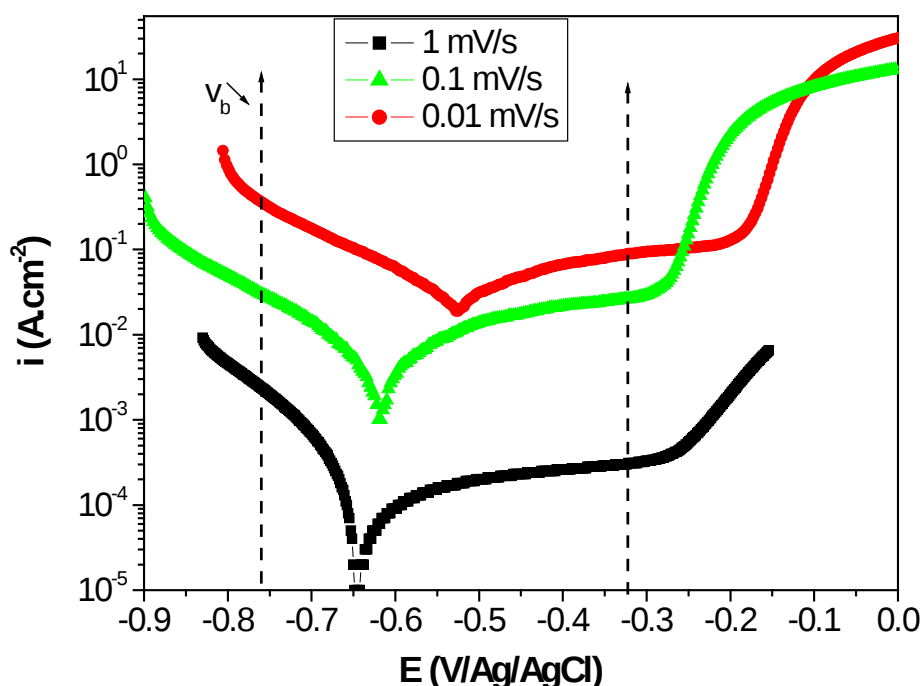


Fig. II.5 : Courbes de polarisation de l'acier dans NaCl 3% à différentes vitesses de balayage en potentiel.

Tableau. II.2 : Paramètres cinétiques déterminés à partir de la Fig. II.5.

Vitesse de balayage (mV/s)	0.01	0.1	1
E_{corr} (V/Ag/AgCl)	-0.527	-0.616	-0.647
b_c (mV/dec)	-220	-190	-130
b_a (mV/dec)	587.15	508.64	807.51
i_{pass} (A/cm ²)	10^{-1}	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
i_{corr} (A/cm ²)	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$

c. Effet du temps d'immersion

Les courbes de polarisation dépendent aussi du temps d'immersion. Ce paramètre a été étudié dans cette partie.

La Fig. II.6 présente les courbes de polarisation de l'acier après 1 h et 24 h d'immersion dans NaCl à 3% en poids, aéré, à la vitesse de balayage 0.1 mV/s. les paramètres cinétiques sont regroupés dans le Tableau II.3.

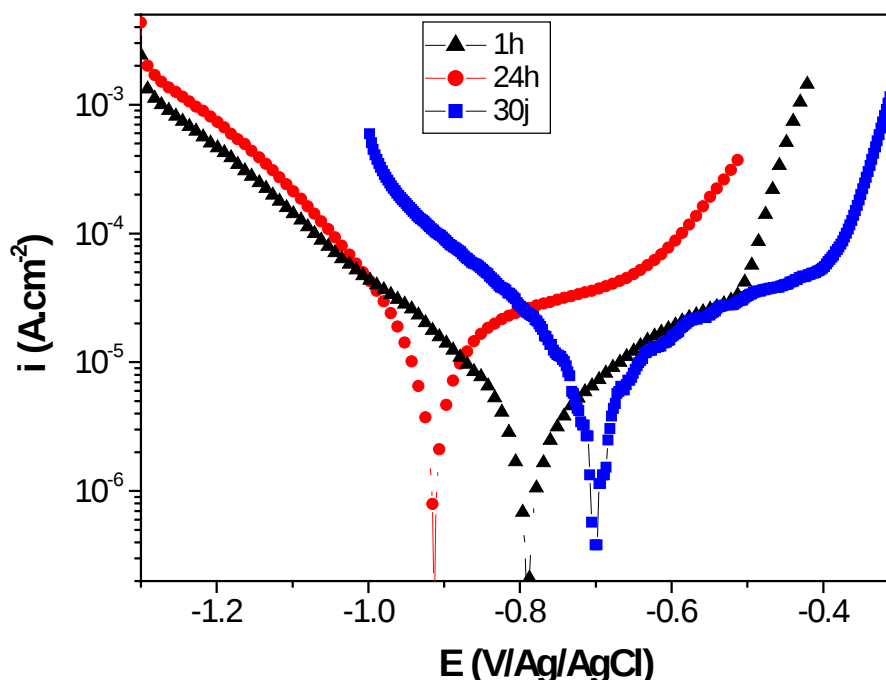


Fig. II.6 : Courbes de polarisation de l'acier pour différents temps d'immersion dans NaCl à 3%, obtenues à 0.1 mV/s.

On remarque que la courbe après un jour d'exposition, est déplacée vers les potentiels les plus cathodiques et donc la valeur de E_{corr} diminue, l'inverse est obtenu après un mois ceci est en accord avec les mesures de E_{lib} (diminution avec le temps), ce qui implique une accélération de la corrosion, au premier jour probablement suite à l'attaque du film superficiel par les ions chlorures puis avec le temps la couche de rouille devient une barrière qui ralentit la corrosion.

On constate que les branches cathodiques sont presque parallèles, ce qui indique que la réaction de réduction de l'oxygène se déroule avec un même mécanisme.

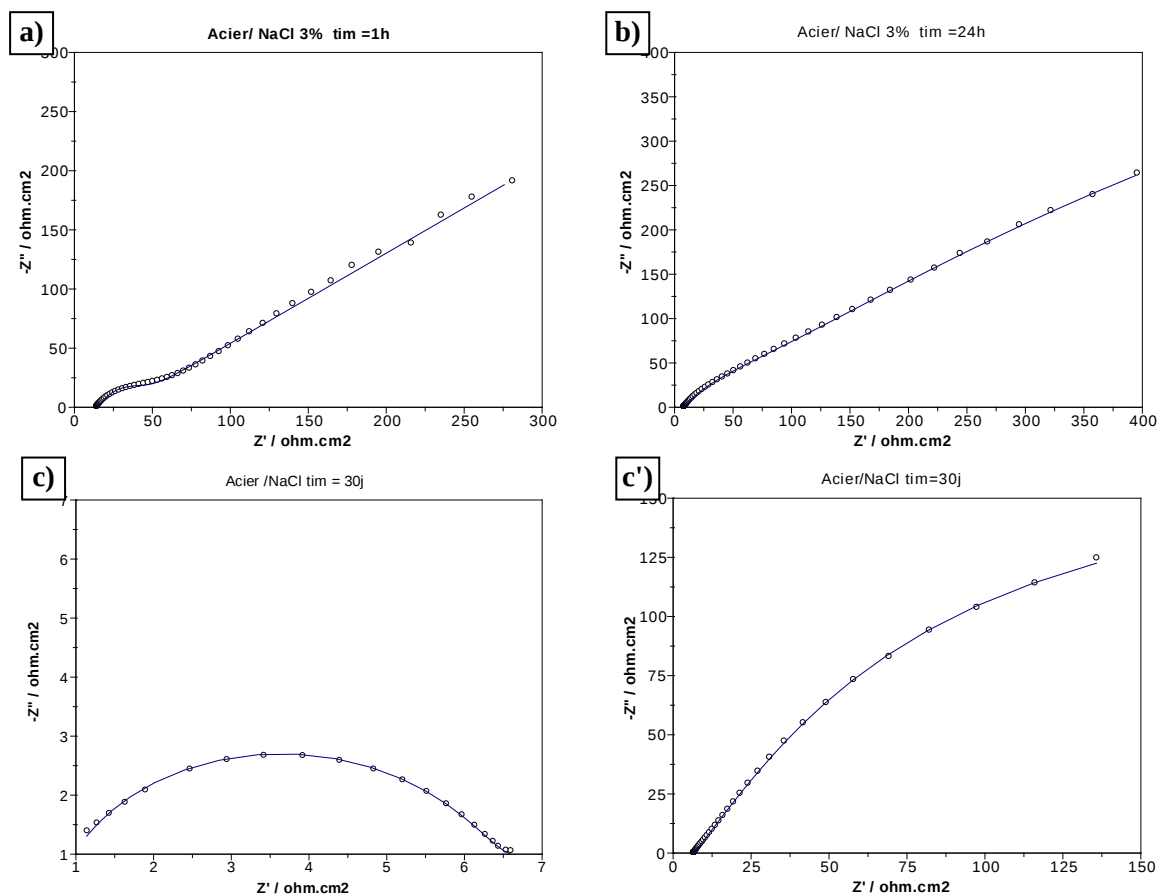
La branche anodique présente la même allure, due à la réaction de dissolution active du fer, mais avec un palier de passivation plus élevé au premier jour. Ce phénomène laisse penser que la couche d'oxyde préexistante formée à l'air se dissout avec le temps et que la couche de produits de corrosion est poreuse laissant passer l'oxygène qui continue à oxyder l'acier. Ainsi la vitesse de corrosion augmente avec la formation de la couche de rouille. Pour un temps suffisamment lent (30 j) les produits de corrosion deviennent une barrière qui empêche la dissolution de l'acier ainsi la vitesse de corrosion est plus faible qu'à 24h.

Tableau II.3 : Paramètres cinétiques déterminés à partir de la Fig. II.6.

Temps d'immersion	1 h	24 h	30 j
E_{lib} (V/Ag/AgCl)	-0.561	-0.6	-0.6
E_{corr} (V/Ag/AgCl)	-0.78	-0.915	-0.7
$-b_c$ (mV/dec)	190	160	192
b_a (mV/dec)	316	470	322
i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	18	40	35
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4.5	14	8

II.1.3. Evolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion

L'évolution de l'état de l'interface acier-NaCl à 3%, a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les diagrammes obtenues après différents temps de stabilisation (1 h, 24 h, 30 j) au potentiel de corrosion, sont représentés dans la Fig. II.7, en représentation de Nyquist.



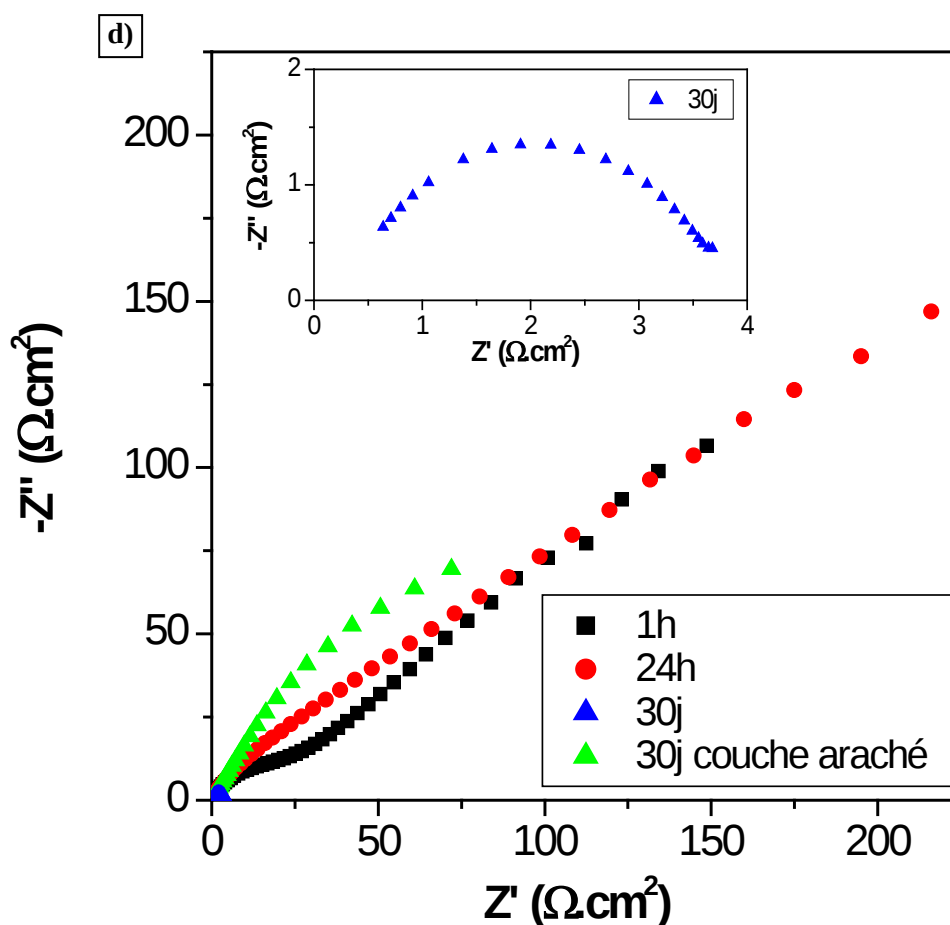


Fig. II.7 : Diagrammes de Nyquist, obtenus avec l'acier dans NaCl à 3% après différents temps d'immersion : simulation (a, b, c et c') et regroupement (d).

Le diagramme après 1 h de stabilisation de l'interface acier/NaCl 3% au potentiel libre, présente une boucle capacitive de transfert de charge à hautes fréquences (HF) suivie d'une portion linéaire à basses fréquences (BF), attribuée à la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, et dite droite de Warburg.

Cette allure peut être ajustée avec le circuit équivalent suivant : une résistance de la solution, R_s , en série avec une capacité de double couche, C_{dc} , qui est elle-même en parallèle avec une résistance de transfert de charge, R_{tc} , en série avec un élément Warburg, W (Fig. II.8.a).

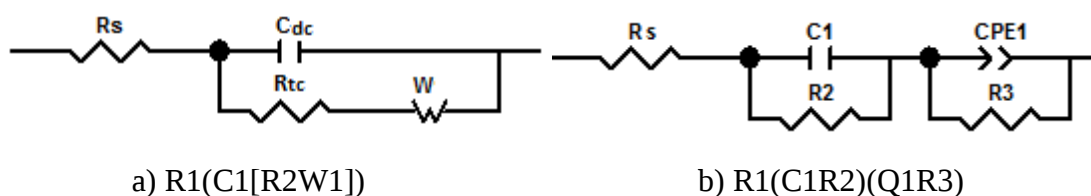


Fig. II.8 : Circuit électrique équivalent de l'interface électrolyte/acier après un temps d'immersion de a) 1 h, 24 h, 30j et b) 30 j (couche détachée).

La simulation de ces diagrammes, est effectuée avec le logiciel FRA de l'AUTOLAB, en considérant les circuits de la Fig. II.8, présentant la résistance de la solution, R_s , en série avec l'impédance de l'électrode. La connaissance de R_s permet de corriger du terme de « chute ohmique » le diagramme d'impédance. Les spectres mesurés et simulés sont présentés dans la Fig. II.7. Les résultats des simulations montrent bien que les circuits proposés sont adéquats et une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées sur les spectres observés et vu la valeur du facteur d'erreur (chi-square : χ^2) qui est toujours inférieur à 0.01. Les valeurs des paramètres électriques de l'interface obtenues après analyse, sont présentées dans le Tableau II.4. L'analyse de ce tableau nous permet de constater que :

Pour des temps d'immersion plus lent, le diagramme d'impédance change suite aux produits de corrosion formés. On remarque que le diamètre de la boucle HF qui représente, rappelons-le la résistance de transfert de charge, R_{tc} (valeur *), diminue avec le temps de stabilisation au potentiel libre, ce qui implique que les produits de corrosion formés (la rouille) sont moins protecteurs que la couche native. Ceci est probablement vrai puisque le diagramme enregistré après 1 mois présente une très petite boucle aplatie, arrêtée à 2 Hz, suite au décollement d'une partie de la couche de produits de corrosion, non adhérents, et juste après un deuxième diagramme a été tracé et a donné une grande boucle. La dégradation de cette couche d'oxydes est attribuée à la pénétration des ions chlorures, Cl^- , par diffusion à l'intérieur du film fin formé à l'air. L'explication liée à cette couche initiale est en accord avec les résultats des courbes potentiodynamiques précédentes.

Malheureusement, les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance sont dépendants du temps d'immersion et de la vitesse de balayage en potentiel, rendant inexacts la prévision quantitative à partir de temps d'exposition courts.

II.2. Etude gravimétrique

L'échantillon laissé en corrosion libre a été pesée avant et après **un mois** d'immersion dans NaCl à 3% en poids. On observe sur l'échantillon corrodé, un dépôt de rouille rouge-brun (l'hématite : Fe_2O_3) et un composé noir à l'intérieur (la magnétite : Fe_3O_4), ainsi qu'une forte coloration de la solution en orange (Fig. II.9).

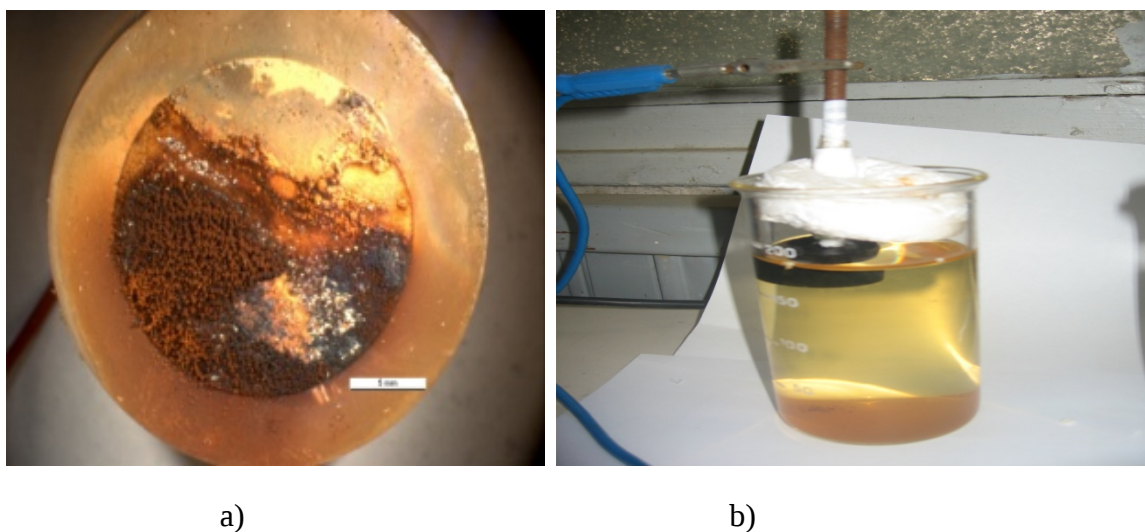


Fig. II.9 : Photographie de la surface de l'acier et de la solution après un mois de corrosion libre dans NaCl à 3%.

La valeur de la vitesse de corrosion déterminée par perte de masse est relativement faible car la résine utilisée a une capacité à absorber l'eau et la vis de contact en acier a subi elle aussi une corrosion et donc une certaine masse de rouille est coincée à l'intérieur du filetage de l'échantillon. Les valeurs présentées par cette méthode sont donc erronées, car minorées de la prise en eau de la résine et de la masse de rouille de la vis.

Tableau II.5 : Valeurs de la perte de masse après un mois d'exposition de l'acier.

Δm après 30 j (g)	Δm après 30 j et séchage de 3 j à l'étuve (g)	V_{corr} (mm.an ⁻¹)
0.196	0.072	2.213

II.3. Analyse Morphologique

L'analyse morphologique de l'état de surface des échantillons a été effectuée au microscope électronique à balayage (MEB) sur les échantillons sains (polis) et corrodés. Des détails supplémentaires ont été obtenus à différents grossissements.

II.3.1. Avant immersion

L'état de surface de l'acier (Fig. II.10) ne présente aucun signe particulier de corrosion. Nous constatons que la surface est homogène.

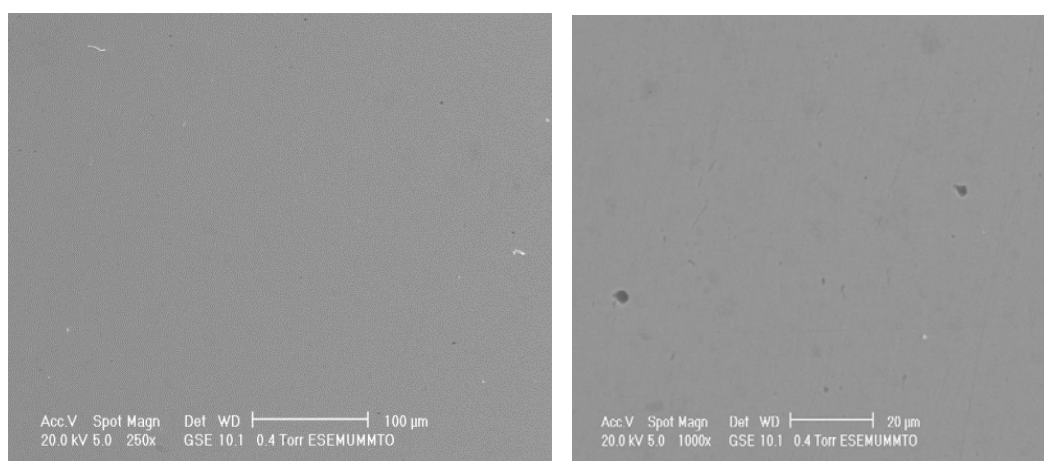


Fig. II.10 : Micrographie de la surface de l'acier au carbone après polissage.

II.3.2. Après d'immersion

Par comparaison des images MEB prise avant (**Fig. II.10**) et après 1 h d'immersion (**Fig. II.11**), on remarque une couche non uniforme de produits de corrosion, formée suite à l'oxydation de l'acier suivant les stries du polissage et ayant une côte plus élevée que la résine.

Les images MEB de l'acier corrodé durant 24 h d'immersion dans NaCl, après un nettoyage de la surface, sont présentées en Fig. II.12.

On remarque des piques circulaires caractéristiques de la porosité de la rouille et de l'attaque des chlorures après rupture du film passif. L'attaque se prolonge en profondeur dans l'acier.

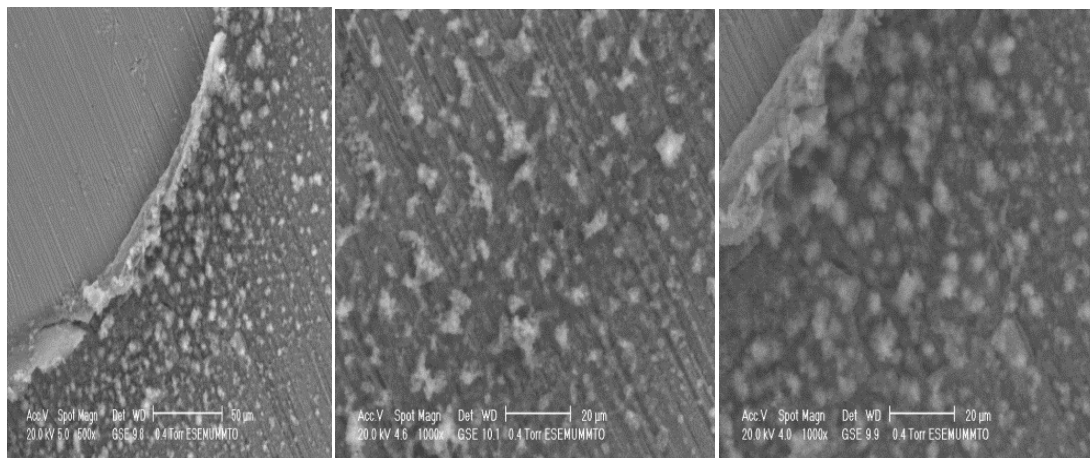


Fig. II.11 : Micrographie de la surface de l'acier au carbone après 1 h d'immersion dans NaCl à 3% en poids.

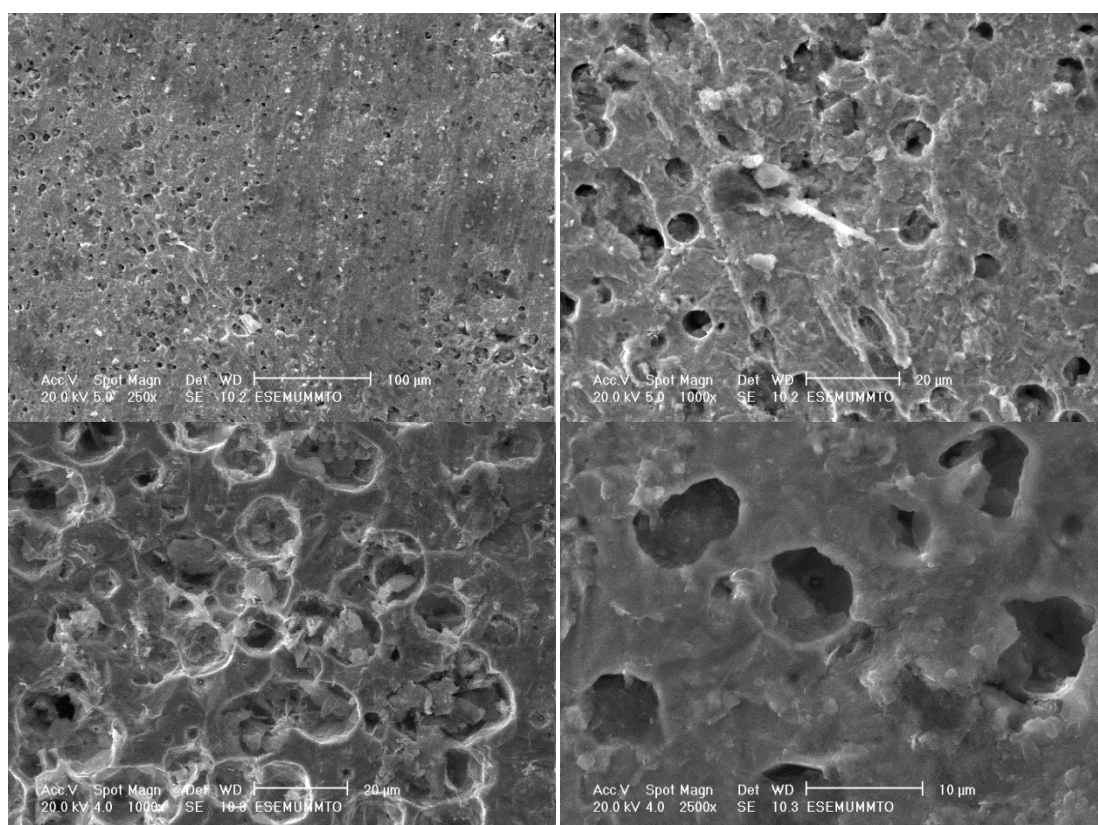


Fig. II.12 : Micrographie de la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion dans NaCl à 3% en poids.

II.4. Etude de la protection cathodique de l'acier

II.4.1. Protection cathodique de courte durée (1 heure)

L'acier au carbone exposé à une solution de NaCl à 3% en poids, est susceptible de s'oxyder. La polarisation à des potentiels inférieurs au potentiel d'abandon, permet une oxydation à des cinétiques très faibles, jugées acceptables. Une contre électrode, placée près de l'ouvrage à protéger et polarisée au-dessous du potentiel d'abandon, permet de fournir le courant nécessaire à l'ouvrage protégé pour réduire les espèces susceptibles d'oxyder le métal.

Les paramètres de protection cathodique (E_{pro} et i_{pro}), ont été déterminés à partir de la branche cathodique de l'acier après 1 h d'immersion dans NaCl à 3%, et tracée à partir du potentiel d'abandon, à 0.1 mV/s.

La réaction cathodique se produisant sous PC imposée peut être déterminée par le calcul thermodynamique électrochimique. Le potentiel de l'évolution de l'hydrogène est :

$$E_{\text{H}}(\text{Ag/AgCl}) = -0.06 \text{ pH} - 0.199$$

Le pH de la solution est autour de 6, et ainsi, le potentiel de l'évolution de l'hydrogène est autour de -0.56 V/Ag/AgCl.

La gamme de protection cathodique est présentée sur la branche cathodique de la Fig. II.3. La réaction de réduction de l'oxygène (éq. II.1) domine dans une gamme qui s'étale de -0.65 à -1 V/Ag/AgCl, correspondant à la gamme de densité de courant de 35 à 108 $\mu\text{A.cm}^{-2}$. Avant la gamme ($\eta_{\text{imp}} < 100 \text{ mV}$) le matériau sera en sous-protection et ne va pas être bien protégé. Supérieur à cette gamme ($\eta_{\text{imp}} > 400 \text{ mV}$) l'acier sera en sur-protection puisque le fort dégagement de l'hydrogène (éq. II.2) domine le processus cathodique impliquant une corrosion par fragilisation à l'hydrogène (les atomes H pénètrent dans le réseau cristallin de l'acier et s'accumulent dans des défauts locaux).

Le courant traversant la cellule est mesuré entre la cathode (l'acier) et une anode (métal inerte : Pt ou graphite), sur cette dernière, la réaction d'oxydation de l'eau conduit à l'évolution de l'oxygène selon :



Les valeurs des densités de courants imposées dès l'immersion, correspondent aux valeurs de potentiel suivantes : -800, -900, -1000 et -1100 V/Ag/AgCl. Les points choisis sont représentés sur la Fig. II-13.

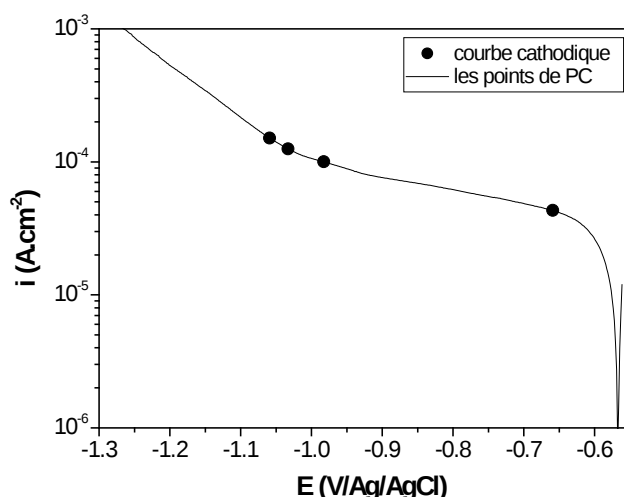


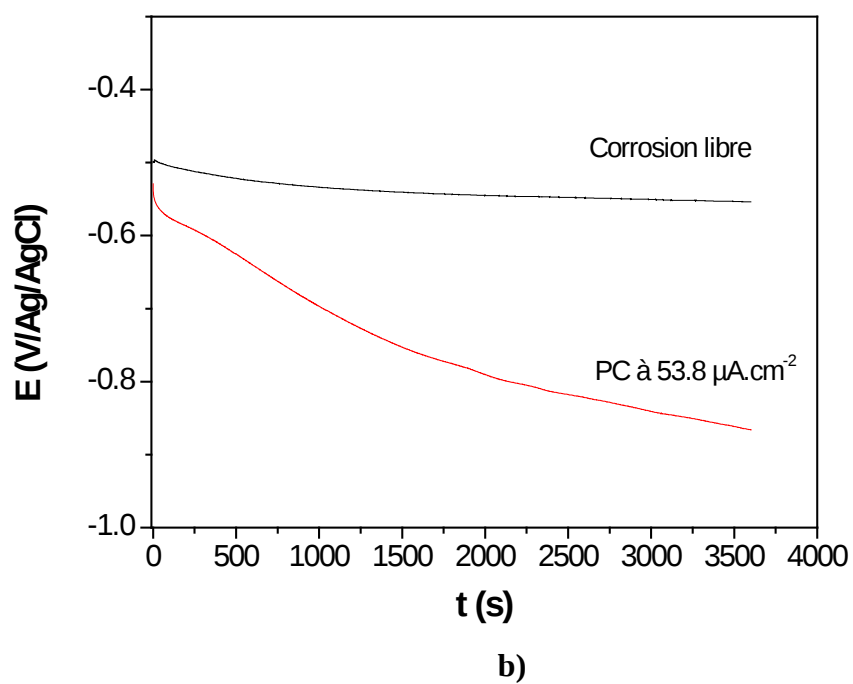
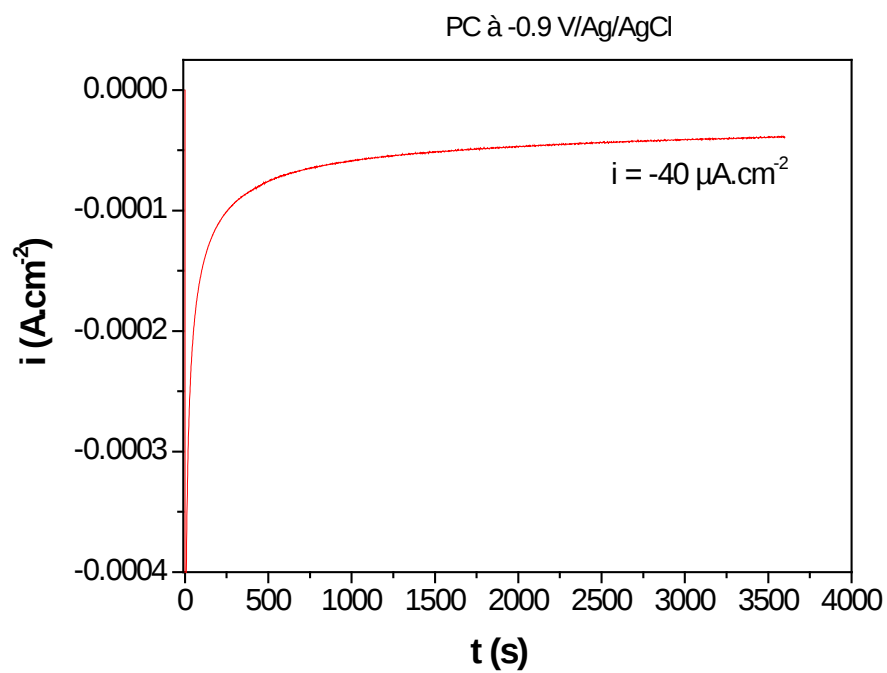
Fig. II.13 : Courbes de polarisation cathodique de l'acier après 1 h de corrosion libre dans NaCl à 3% à 0.1 mV.s^{-1} .

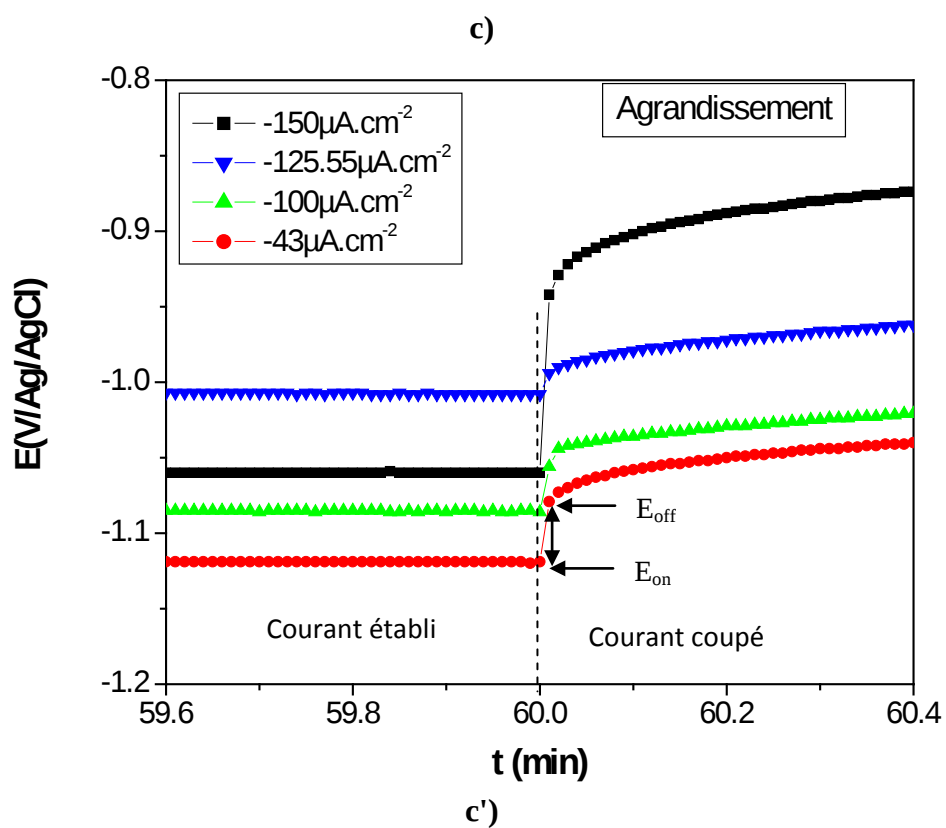
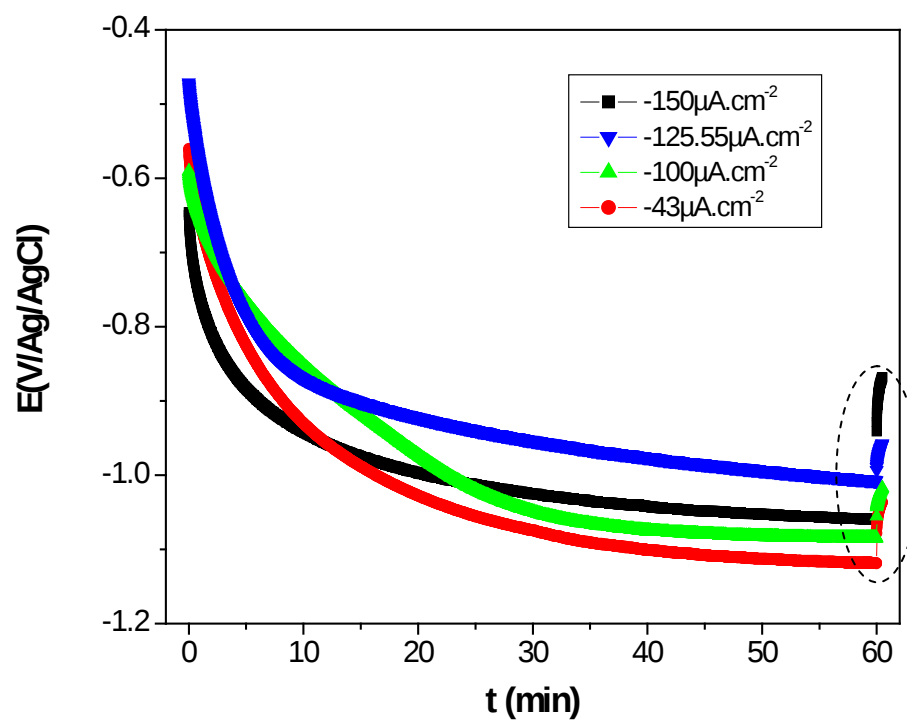
Les transitoires $E = f(t)$ correspondants aux différentes PC de l'acier dans NaCl à 3% en poids, maintenues pendant 1 h, sont présentés sur la **Fig. II.14**.

Une polarisation potentiostatique à -0.9 V/Ag/AgCl a donné le transitoire en (**Fig. II.14.a**) présentant une diminution du courant jusqu'à atteindre un état stationnaire de $40 \mu\text{A.cm}^{-2}$, assurant une bonne protection.

En corrosion libre ($i = 0$) le potentiel diminue dans le premier quart d'heure pour se stabiliser à -0.56 V/Ag/AgCl suite à la résistance et l'effet bloquant du film de produits de corrosion (**Fig. II.14.b**). Pour une PC à courant imposé, choisi sur le palier de diffusion de l'oxygène égale au courant limite de diffusion $i_L = 53.8 \mu\text{A.cm}^{-2}$, le potentiel diminue en continu jusqu'à atteindre la valeur de -0.86 V/Ag/AgCl .

On remarque que pour les différentes valeurs de densités de courant imposées (**Fig. II.14.c**), la valeur du potentiel de l'électrode diminue à partir du potentiel libre, vers des valeurs de potentiel plus faibles jusqu'à stabilisation relative inférieure au seuil de protection, -900 mV/Ag/AgCl (Annexe III), impliquant une bonne protection de l'acier puisque la densité de courant reste supérieure (en valeur absolue) au seuil de protection rapporté dans la littérature, $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ (Annexe III).





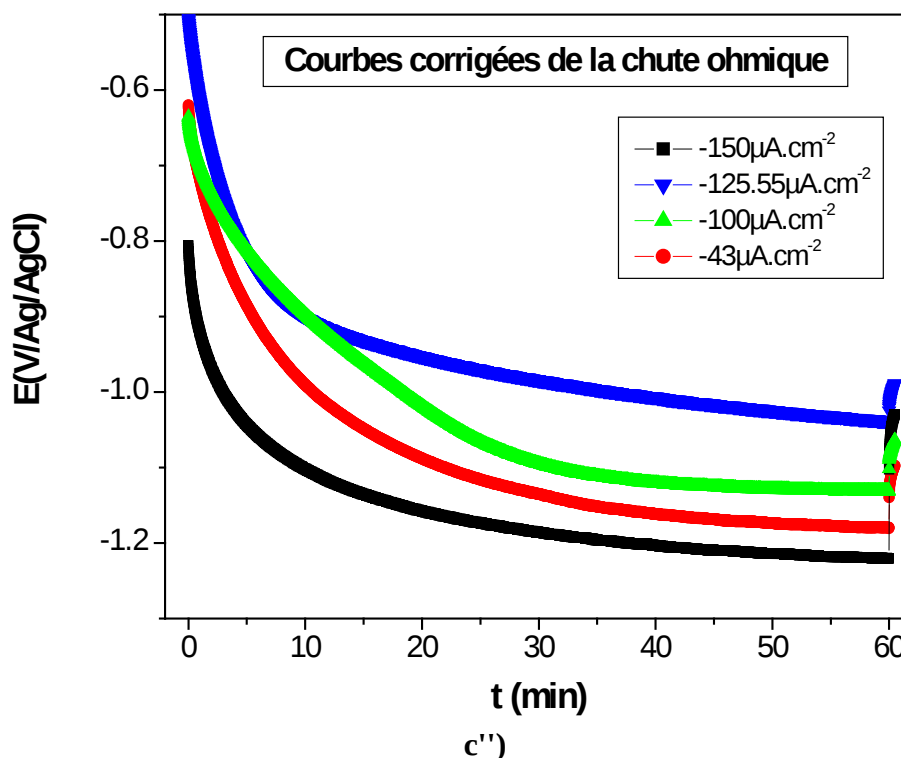


Fig. II.14 : Courbes de polarisation a) potentiostatiques, b) et c) galvanostatique pour différentes valeurs de densité de courants, c') agrandissement de c) et c'') les courbes chronopotentiométriques corrigées de la chute ohmique, durant 1 h de protection.

A la fin du tracé, après 60 min, on réinitialise le courant à 0 (l'arrêt de la PC), et le potentiel se déplace vers la direction positive du potentiel de corrosion, ce qui permet de déduire le potentiel off, E_{off} , mesuré 0.17 milli seconde après l'arrêt de la polarisation.

La mesure du potentiel OFF (Fig. II.14.c), permet de s'affranchir de la **chute ohmique** causée par les courants électriques de protection cathodique, entre l'électrode de référence et l'échantillon ($R_e I = E_{\text{on}} - E_{\text{off}}$). Cette chute ohmique augmente aux densités de courant élevées. On remarque que l'acier est bien à la norme de protection puisque les valeurs de E_{off} restent < -900 mV/Ag/AgCl.

Les paramètres des différentes PC sont regroupés dans le Tableau II.6 suivant :

Tableau II.6 : Paramètres cinétiques déterminés à partir de la Fig. II.14 après 1 h PC.

i_{pro} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pro} (mV/Ag/AgCl)	E_{on} (mV/Ag/AgCl)	E_{off} (mV/Ag/AgCl)	$R_e I$ mV	pH	Conductivité (mS/cm)
-150	-1060	-1060	-910	160	5.72	42.1
-125	-1033	-1010	-980	30	5.68	47.5
-100	-983	-1085	-1040	45	5.10	48.3
-43	-660	-1120	-1060	60	5.03	48.8

Les valeurs de pH augmentent et les conductivités diminuent (Tab. II.6) suite à l'augmentation de la densité de courant de protection imposée, ce qui peut être expliqué par le dégagement de l'hydrogène selon la réaction de réduction de l'eau (eq. II.2), aux potentiels très cathodiques.

II.4.2. Protection cathodique pendant 24 h

Nous présentons ici les résultats relatifs aux PC de l'acier dans NaCl 3% maintenue pendant 24 h. La branche cathodique de l'acier dans NaCl à 3% tracée à 0.1 mV/s à partir du potentiel libre (Fig. II.15), nous a permis de déterminer les potentiels et les densités de courants à imposer pour la protection cathodique.

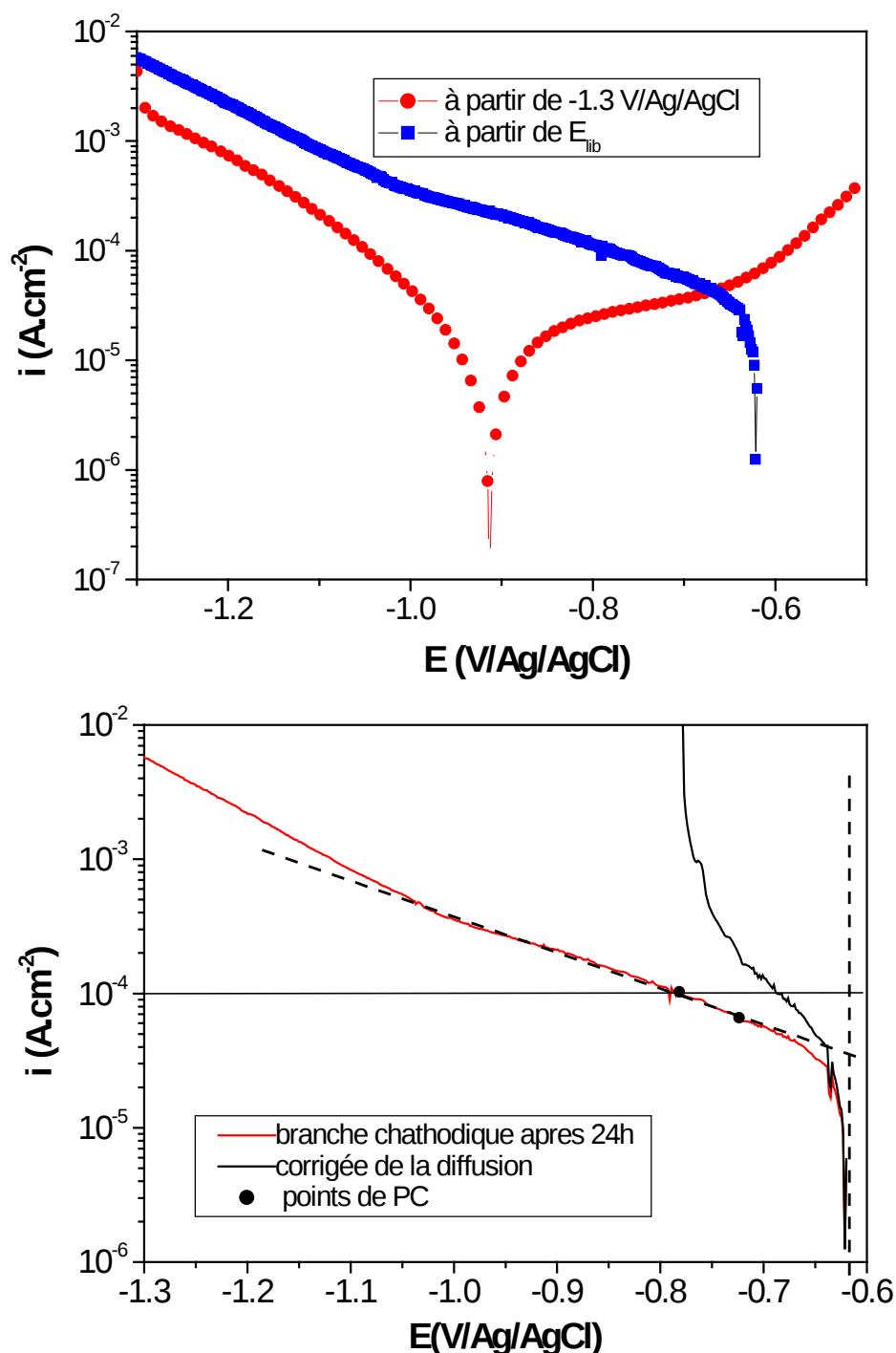
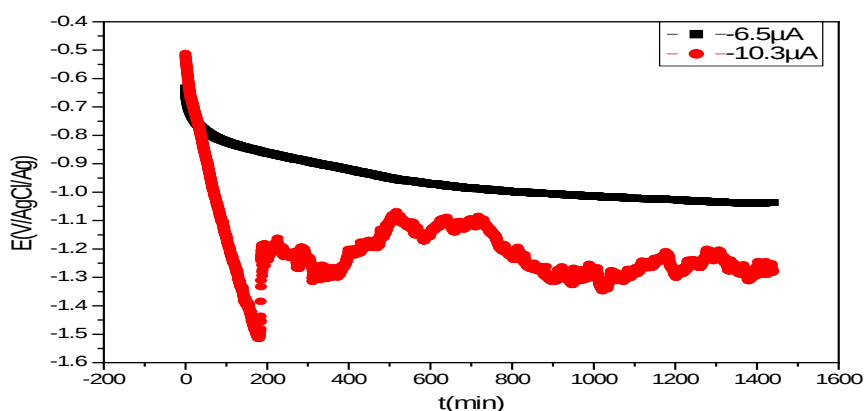
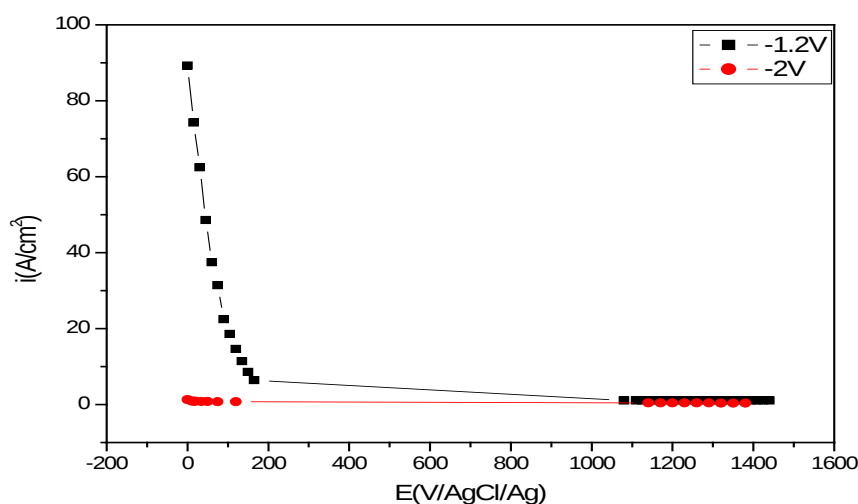


Fig. II.15 : Courbe de polarisation cathodique de l'acier dans NaCl 3% à 0.1 mV/s après 24 h d'immersion avec correction de diffusion

La protection cathodique pour une durée de 24 h a été effectuée en polarisation galvanostatique (potentiométrie) aux densités de courant imposées égales à 65 et 103 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ (Fig. II.16.a) et en potentiostatique (ampérométrie) en imposant une tension de protection de 1.2 et 2 V (Fig. II.16.b). Le montage utilisé dans cette partie comprend une source ou un générateur de tension (PE/644DCpower supply 40V-TOA philips) fournissant une tension électrique entre l'électrode de platine (l'anode) et l'électrode en acier (la cathode), nécessaire pour que la tension entre l'électrode de travail (l'acier) et l'électrode de référence (Ag/AgCl) soit maintenue égale à la valeur contrôlée sur un millivoltmètre (Tacussel) mis en parallèle. Le courant passant entre l'électrode de travail (l'acier) et la contre électrode (platine ou graphite) est mesuré avec un ampèremètre (Peaktech3355DMM), placé en série.



a)



b)

Fig. II.16 : Evolution du a) potentiel de protection aux densités de courants et de b) la densité de courant cathodique à tension imposé de 1.2 et 2 V, en fonction du temps de protection.

Le potentiel on, E_{on} , obtenu en imposant $65 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspond à -1.06 V/Ag/AgCl et à $103 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ on obtient des fluctuations entre -1.1 et -1.3 V/Ag/AgCl dues à l'évolution de l'hydrogène. La cinétique des mécanismes de corrosion est, bien entendu, fortement ralentie sous PC.

La tension 1.2 V appliquée entre l'acier et le graphite donne une densité de courant cathodique de $1.07 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ce qui signifie que l'acier est activé et n'est plus protégé contre la corrosion et des piqures se forment suite à l'attaque par les ions chlorures.

Cette tension n'est donc pas suffisante et devrait être de l'ordre de -2 V . Cette dernière donne une meilleure protection avec une densité de courant de $0.35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Elle correspond à la limite de l'électrolyse de l'eau ($E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = -0.83 - 1.23 = -2.06 \text{ V}$) sur des électrodes de platine selon les réactions (II.2) et (II.6).

La détermination de R_s , en utilisant l'impédance à hautes fréquences, permet de calculer la chute ohmique $R_s I$ (en mV).

Tableau II.7 : Paramètres cinétiques déterminés à partir de la Fig. II.16.

i_{on} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{on}	$R_s I$ (mV)	pH	Conductivité (mS/cm)
-65	-1050 V/AgCl/Ag	3.3	7.5	41.6
-103	-1250 V/AgCl/Ag	8.2	6.5	45.2
- 0.3	-1200 mV		6.23	50.1
- 110	-2000 mV		6.15	

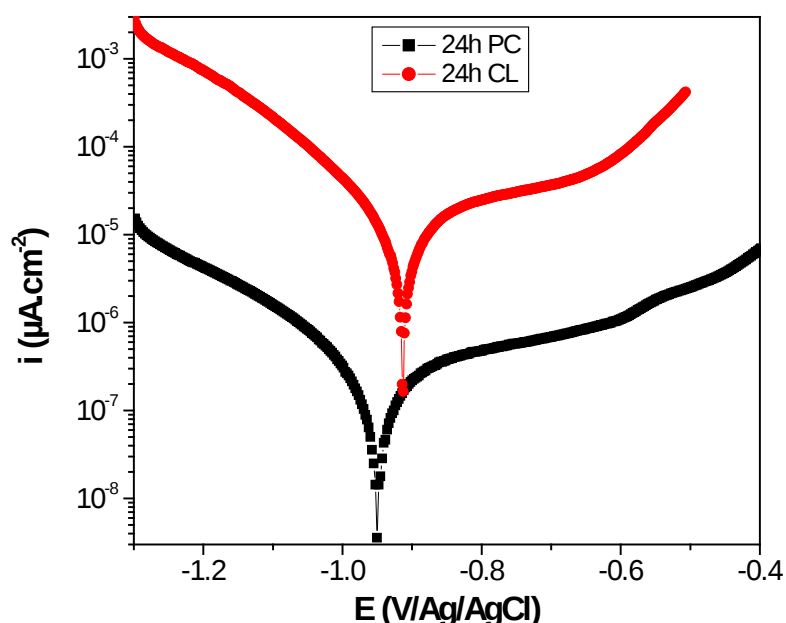


Fig. II.17 : a) Courbes de polarisation de l'acier après 24h de corrosion libre et de protection cathodique (impose $103 \mu\text{A}$) dans NaCl à 3% et à $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

On remarque, d'après la Fig. II.17, que le potentiel de corrosion E_{corr} est plus anodique après 24 h de corrosion libre, CL, qu'après 24h de protection cathodique, PC. En effet l'augmentation de E_{corr} peut être due à l'évolution de la surface du métal suite à la formation de produits de corrosion.

Tableau II.8 : Paramètres cinétiques déterminés à partir de la Fig. II.17.

Temps d'immersion	24 h CL	24 h PC
E_{lib} (V/Ag/AgCl)	-0.6	
E_{corr} (V/Ag/AgCl)	-0.914	-0.95
$-b_c$ (mV/dec)	155	220
b_a (mV/dec)	420	590
i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	14	0.3
V_{corr} ($\mu m.an^{-1}$)	162.6	3.5

La vitesse de corrosion est calculée en appliquant l'équation (III.27) qui devient :

$$V_{corr} (\mu m.an^{-1}) = i_{corr} (\mu A.cm^{-2}) \times 3.28 M/n\rho \quad (II.7)$$

Pour l'acier $M = 55.8 g.mol^{-1}$, $n = 2$ et $\rho = 7.88 g.cm^{-3}$, on obtient :

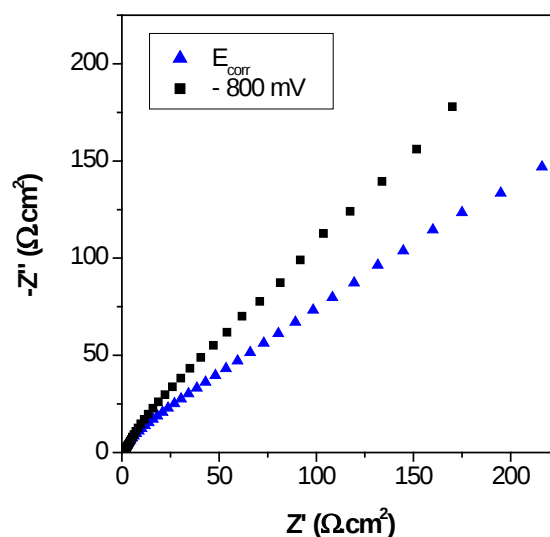
$$V_{corr} (\mu m.an^{-1}) = 11.61. i_{corr} (\mu A.cm^{-2}) \quad (II.8)$$

La vitesse de corrosion libre a été estimée à $162.6 \mu m.an^{-1}$. L'application de la PC fait diminuer cette vitesse à $3.5 \mu m.an^{-1}$.

La densité de courant théorique à appliquer pour obtenir une vitesse de $10 \mu m.an^{-1}$ est de $0.86 \mu A.cm^{-2}$, limite seuil de la corrosion.

II.4.3. Diagrammes d'impédance après 24 h de PC

Afin de mieux comprendre le processus de corrosion sous protection, nous avons présenté les courbes d'impédance de l'acier dans NaCl après 24 h de protection aux différentes valeurs de potentiel et densités de courants cathodiques (Fig. II.18).



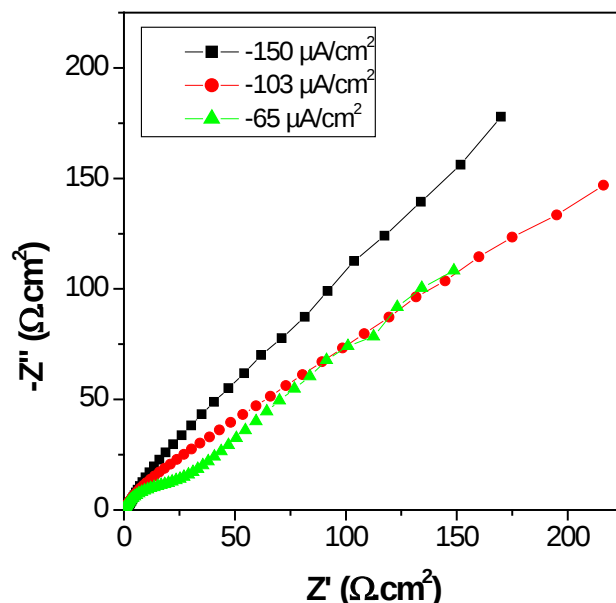


Fig. II.18 : Diagrammes d'impédances de l'acier dans NaCl à 3% après 24 h de PC à différentes valeurs de densités de courants.

L'augmentation du module de l'impédance, à i ou E imposé, est en accord avec un film rendant la surface plus résistante à la réaction de transfert de charge et à la diffusion de l'oxygène, conduisant à la diminution de la vitesse de dissolution et la réduction de l'oxygène. Autrement dit, l'augmentation du courant PC, augmente la résistance au transfert de charge.

Tableau II.9 : Paramètres cinétiques déterminés à partir de la Fig. II.18

	$R_s(\Omega.cm^2)$	$C_{dc}(\mu F.cm^{-2})$	$R_{tc}(K\Omega.cm^2)$	W
-65 ($\mu A/cm^2$)	50.96	4.44	10.52	0.394
-103 ($\mu A/cm^2$)	79.44	1.836	3.55	10.71
-150 ($\mu A/cm^2$)	115.68	2.42	0.28	4.76
-800 (mV/Ag/AgCl)	8.64	2.34	0	0.0162

II.4.4. Effet du temps de protection (1h et 24h)

Lorsque l'électrode d'acier est sous polarisation potentiostatique aux potentiels de -800 et -900 mV, la densité de courant est négative. Il est à remarquer qu'avec l'augmentation du temps de polarisation, la densité de courant est moins négative. Ainsi, une augmentation du temps génèrerait plus de densité de courant anodique pour compenser la densité de courant cathodique totale.

II.5. Etude de la protection par anode sacrificielle

La protection cathodique de l'acier a été effectuée avec une anode sacrificielle, l'alliage Al-5%Zn-0.4%Sn durant un mois de couplage galvanique. Durant cette période le potentiel du couple et la densité de courant ont été mesurés.

II.5.1. Mesure du potentiel du couple galvanique

Les valeurs du potentiel galvanique ont été prise point par point. Après 30 j de couplage galvanique le potentiel libre vaut **-908 mV/Ag/AgCl**.

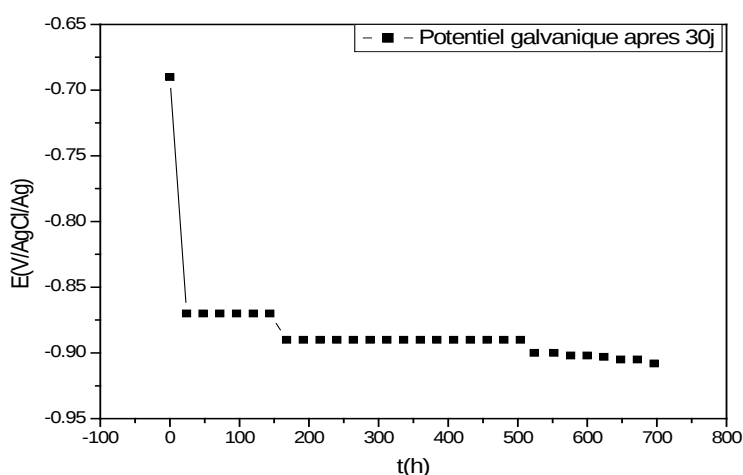


Fig. II.19 : Evolution du potentiel de l'anode AlZnSn durant un mois de couplage à l'acier dans NaCl à 3%.

II.5.2. Mesure du courant galvanique

La figure II.20 présente la mesure du courant galvanique de l'acier et de l'alliage (Al-5%Zn-0.4%Sn), dans NaCl à 3% en poids de pH = 6 et conductivité 41.5 mS.cm^{-1} , en utilisant le potentiostat en ZRA. La valeur de la densité de courant galvanique à l'état stationnaire est égale à **$12.98 \mu\text{A/cm}^2$** , après 30 jours de couplage avec un rapport de surface $S_a/S_c = 0.5/0.28 = 1.8$. La mesure directe avec un ampèremètre relié aux deux électrodes, donne une valeur voisine **$13.5 \mu\text{A.cm}^{-2}$** . La valeur du pH de la solution a augmenté à 8.48 ainsi que celle de la conductivité qui devient 47.2 mS.cm^{-1} , suite à la réduction cathodique formant des ions OH^- .

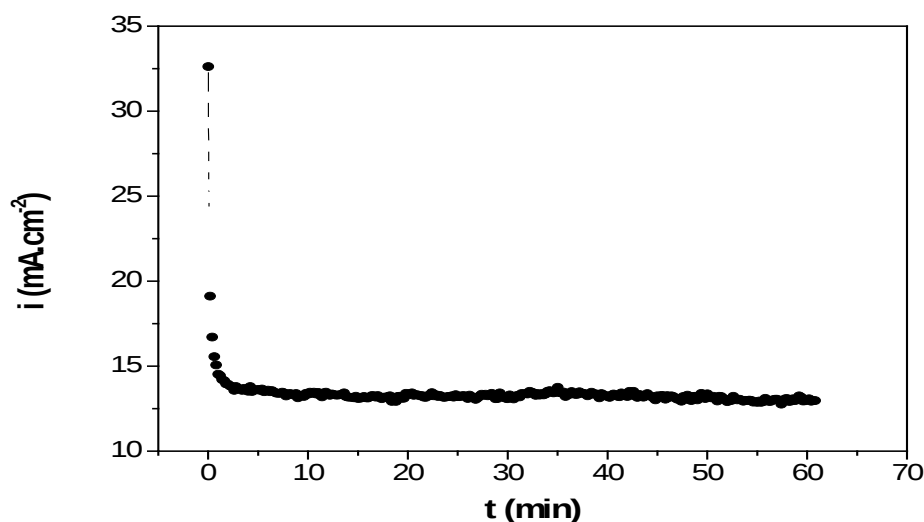
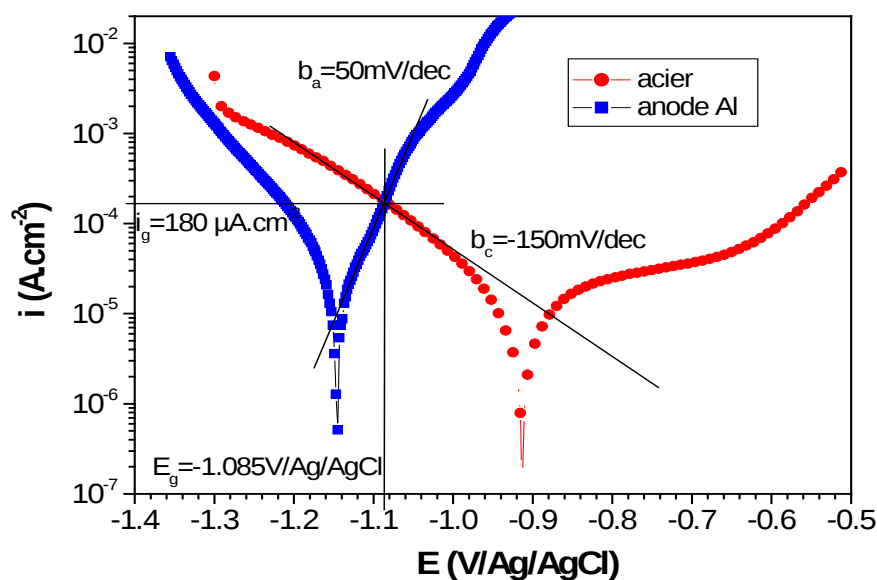


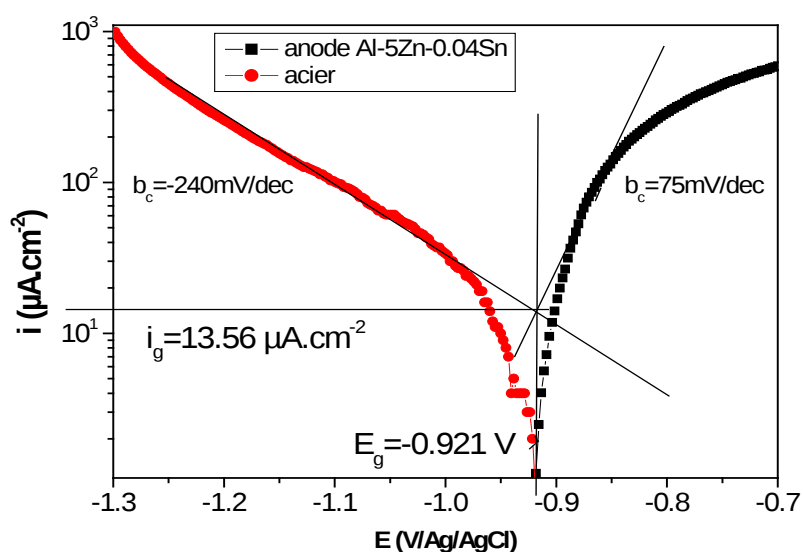
Fig. II.20 : Mesure du courant galvanique du couple acier-anode de Al après un mois de couplage dans NaCl 3% avec un potentiostat en ZRA.

II.5.3. Détermination du courant galvanique avec la méthode du potentiel mixte

Le tracé, en régime potentiodynamique, des courbes de polarisation après 24h de corrosion libre (CL) et 30 j de couplage (CP) est effectué pour chaque matériau (Fig. II.21). Le balayage est effectué de la zone cathodique vers la zone anodique avec une vitesse de balayage en potentiel de 0.1 mV/s et dans un domaine de balayage compris entre -1300 et -920 mV pour la cathode (acier) et entre -920 et -500 mV pour l'anode (l'alliage Al-5%Zn-0.4%Sn).



a)



b)

Fig. II.21 : Courbes de polarisation de l'acier et de l'alliage Al-5%Zn-0.4%Sn après a) 24h de corrosion libre, c) après 30 j de couplage dans NaCl à 3% en poids à 1 mV/s.

L'intersection des pentes des branches cathodique de l'acier et anodique de l'anode d'aluminium après 30 j dans NaCl 3%, a permis de déterminer la densité de courant galvanique $13.56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et le potentiel du couple galvanique $E_g = -921 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$.

Tableau II.10 : Paramètres cinétiques déterminés à partir de la Fig. II.21.

t		$-E_{\text{corr}}$ V/Ag/AgCl	b_a mV.dec ⁻¹	$-b_c$ mV.dec ⁻¹	i_{corr} $\mu\text{A.cm}^{-2}$	$-E_g$ V/Ag/AgCl	i_g $\mu\text{A.cm}^{-2}$
24h CL	acier	0.91		150	15	1.085	180
	Al5Zn0.4Sn	1,145	50		30		
30j PC	acier	0.92		100		0.92	13.56
	Al5Zn0.4Sn	0.92	65				

II.5.4. Contrôle visuel

La photographie suivante (Fig. II.22) présente l'état de surface des deux électrodes, une fois rincées et séchées. On constate que l'acier présente un état de surface non corrodé contrairement à l'anode qui a subi une forte corrosion. Donc la protection cathodique de l'acier avec l'anode d'Al, est bien efficace. Ceci est aussi vérifié à partir de la couleur de la solution (Fig. II.23) où on remarque une forte coloration de la solution contenant l'acier seul contrairement à celle contenant le couple galvanique qui est restée limpide.



Fig. II.22 : Photographie des deux matériaux acier et alliage d'Al après 30 jours de couplage dans NaCl à 3%.



Fig. II.23 : Photographie des solutions de NaCl à 3% utilisées après 30 jours de **a)** corrosion libre de l'acier et **b)** son couplage galvanique avec l'anode AlZnSn.

II.5.5. Contrôle par le calcul de la perte de masse

La perte de masse de l'anode Δm_a après 30 j de couplage est 0.023 g et après séchage de 3 j à l'étuve elle a diminué. Cette méthode donne des résultats erronés et donc non exploitables.

Tableau II.10 : Valeurs de la perte de masse après un mois d'exposition de l'anode.

Δm_a après 30 j (g)	Δm_a après 30 j et séchage de 3 j à l'étuve (g)	$V_{\text{corr},a}$ (m/an)
0.023	- 0.0154	5.728

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a été consacré à la protection cathodique de l'acier au carbone dans la solution de NaCl à 3% en poids. La démarche s'est articulée autour de deux approches qui se distinguent par l'utilisation d'un générateur de courant imposé et/ou d'une anode sacrificielle. Les mesures ont été effectuées par des méthodes électrochimiques stationnaires (polarisations potentiodynamiques) et/ou transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis, dans un premier temps, d'identifier les principaux phénomènes régissant le processus réactionnel à l'interface acier/solution de NaCl.

Le suivi du potentiel en circuit ouvert avec le temps d'immersion a montré que le potentiel de corrosion diminuait (corrosion active) jusqu'aux valeurs les plus électronégatives où on a des paliers de stabilité. L'étude thermodynamique a montré que la corrosion de l'acier dépend beaucoup du temps d'exposition au milieu corrosif. Elle correspond à la fois à des attaques uniformes, et localisées sous forme de piqûres, conduisant à une répartition inhomogène des produits de corrosion associés à l'extension des piqûres.

La polarisation potentiodynamique a permis de vérifier la dépendance des courbes de polarisation de la vitesse de balayage et du temps d'immersion. Elle a permis entre autre de déterminer les conditions de corrosion et de protection en courant et en potentiel. Les mesures d'impédance électrochimique ont permis d'évaluer de façon rapide des paramètres en accord avec ce qui est observé avec les méthodes stationnaires.

Les mesures de la résistance et de la capacité ont permis d'évaluer la corrosion de l'acier en fonction du temps d'immersion. La diminution de la résistance de transfert de charge parallèlement à l'augmentation de la capacité de double couche, lorsque le temps d'immersion augmente, traduit l'effet non protecteur de la rouille.

L'effet inverse est obtenue en imposant des densités de courant (ou des potentiels). Dans ce cas les valeurs de résistance de transfert de charge augmentent, accompagnée de la diminution des capacités.

Conclusion générale

Malheureusement, les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance sont dépendants du temps d'immersion et de la vitesse de balayage en potentiel, rendant inexacts la prévision quantitative à partir de temps d'exposition courts. Pour déterminer les densités de courants pour la protection cathodiques en eau de mer, nous proposons donc de tracer les courbes de polarisation cathodiques pour des temps d'immersion très lents, 120 jours et plus.

Il était difficile de se faire une idée sur les vitesses de corrosion obtenues par perte de masse, du fait que les mesures de perte de masse n'avaient aucun sens puisque la résine possède une prise en eau faussant les pesées. Il aurait été intéressant de refaire l'enrobage à la résine de l'échantillon avec sa tige de connexion et ainsi recalculer les vitesses de corrosion en tenant compte de l'erreur due à la prise en eau après un lent séchage à l'étuve.

La protection cathodique par l'anode sacrificielle Al-5%Zn-0.4%Sn, a permis de déplacer le potentiel de l'acier vers des valeurs très cathodiques et d'avoir ainsi une bonne protection durant un mois de couplage. Cela a été vérifié par les mesures de la densité de courant galvanique et du potentiel de couplage.

Il serait plus judicieux d'étudier cette protection pour de plus longue durée, et pouvoir tracer les diagrammes d'impédance à différentes densités de courant cathodiques pour différents temps de protection et pouvoir utiliser la méthode de perte de masse sur des échantillons de surfaces plus grandes. Il serait intéressant aussi d'étudier l'effet de l'agitation ou de l'écoulement de la solution dans une eau de mer naturelle.

Références bibliographique

- [1] D. Gamra et A. Hadjadja, Mémoire de Licence « Mesure des paramètres cinétiques sur une droite de Tafel lors de la corrosion de l'acier X52 dans un milieu acide sulfurique » (2009).
- [2] B. Grosogeat, P.Colon, Cours sur la corrosion, p. (5) (2010).
- [3] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [4] Document de synthèse relatif à une barrière technique de sécurité (BTS), Protection cathodique, (2008) p. 8.
- [5] Document de synthèse relatif à une barrière technique de sécurité (BTS) Protection cathodique, (2008) p. 11.
- [6] <http://www.intercorr.com/failures.html>
- [7] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Tome 1, Editeur Gauthier-Villars (1963).
- [8] L. Ghilani, Mémoire de Magister, « Tenue a la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier X45 », (2008) p. 41.
- [9] Cefracor, Cours 05, Matériaux métalliques-Phénomène de corrosion : V Protection et lutte contre la corrosion, <http://www.cefracor.org/doc/cours-05.pdf>.
- [10] Badoris, Document de synthèse relatif à une barrière technique de sécurité (BTS), Protection cathodique, Version 1.1 (2008).
- [11] M. Roche, Cours 2 : Protection cathodique – Définitions – Critères,
- [12] M. Roche, Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers, Tome 3, Editeur IFP (1978).
- [13] D. Bouzidi, Mémoire de maîtrise, Ecole de technologie supérieure, Université du Québec (2011).
- [14] Nguyen –Thuy LE, Rapport technique de l'INERIS, INERIS-DRA-PREV-01/2008, Paris (2008).
- [15] H.H. Uhlig, Corrosion and corrosion control, Tome 1, Editeur J.Wiley & sons (1962).
- [16] L. L. Shreir, Corrosion, Vol.2, Butterworth, 3rd Edition, (1994).

- [17] S. Khireche, Mémoire de Magister en chimie « Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution 3% en points de NaCl », (2011) p. 44.
- [18] M. Daamouche, Mémoire de Magister en Physique des Matériaux Métalliques et Semi-conducteurs, « Mise en point d'une technique d'élaboration des couche minces métallique par vois électrochimique » (2009) p. 30-31.
- [19] J-P. Diard, Cours cinétique et techniques électrochimiques (2004).
- [20] H. B. Ladouani, Mémoire de Magister en chimie, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène », (2011) p. 37.
- [21] L. Ghilani, Mémoire de Magister en Mécanique, « Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat acier », (2008) p. 26.
- [22] Cours de chimie option électrochimie sur les réactions d'oxydoréduction, PDF
- [23] N. Boudieb, Mémoire de Magister en Chimie, « Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques », (2008) p. 36.
- [24] Site web GAMRY Instruments.
- [25] L. Lanarde, Thèse de Docteur , « Eude de l'influence de la polarisation cathodique sur la nature des produits de corrosion d'un acier bas carbone dans le sol », (2005).
- [26] Corrosion/Electrolyse/Ecaillage - La protection cathodique des bateaux de plaisance.
- [27] <http://www.corrosionsource.com>
- [28] Nguyen –Thuy LE, B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, « Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique », Presses Polytechniques et universitaires romandes, (2004).
- [29] Thèse Doctorat, D. Boughrara, Université de Tizi-Ouzou (2008).
- [30] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **98** (1951) 116
- [31] Hack, Atlas of polarization diagrams (1998).
- [32] M. Barbalat Thèse Docteur de l'Université de la Rochelle (2012)

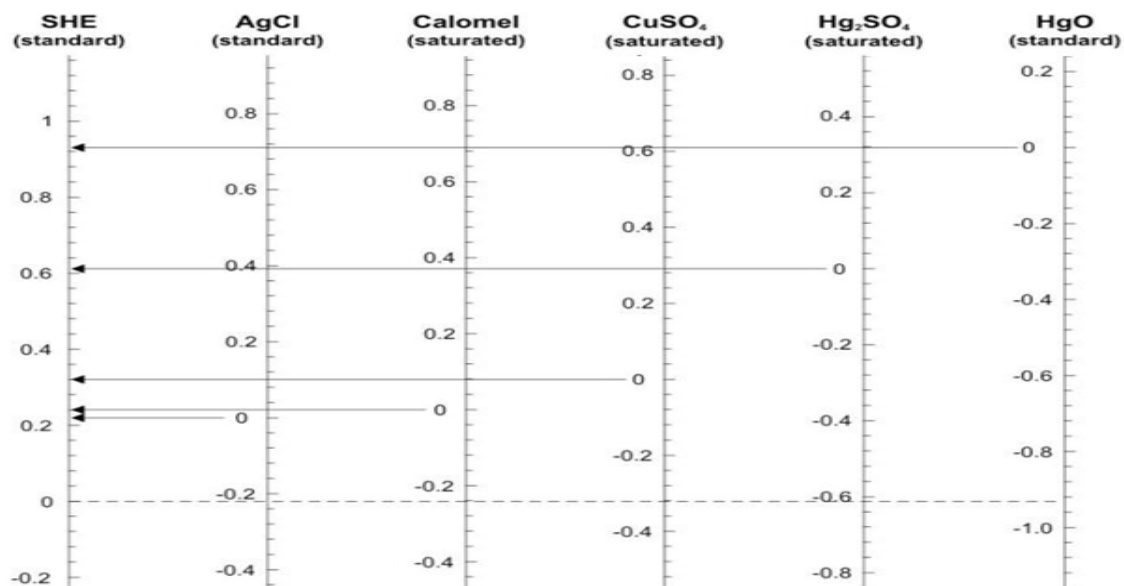
Annexe I**Potentiel des couples Ox/Red à 25°C | le couple n°1 étant le plus OXYDANT**

Ox/Red	E°(V)	Ox/Red	E°(V)	Ox/Red	E°(V)
1. F ₂ / F ⁻	2,87	32. Ag ⁺ / Ag	0,80	63. CrO ₄ ²⁻ / Cr ³⁺	-0,11
2. O ₃ /H ₂ O	2,07	33. Hg ²⁺ / Hg	0,796	64. Pb ²⁺ / Pb	-0,1263
3. S ₂ O ₈ ²⁻ / SO ₄ ²⁻	2,0	34. NO ₃ ⁻ / NO ₂	0,775	65. Pb ²⁺ / Pb(Hg)	-0,1205
4. Co ³⁺ / Co ²⁺	1,842	35. Fe ³⁺ / Fe ²⁺ (1M HCl)	0,77	66. Sn ²⁺ / Sn	-0,136
5. H ₂ O ₂ / H ₂ O	1,776	36. PtCl ₆ ²⁻ /PtCl ₄ ²⁻	0,74	67. AgI/Ag	-0,152
6. PbO ₂ / PbSO ₄	1,685	37. PtCl ₄ ²⁻ /Pt	0,73	68. Ni ²⁺ / Ni	-0,23
7. Au ⁺ / Au	1,68	38. F(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (1M H ₂ SO ₄)	0,69	69. V ³⁺ /V ²⁺	-0,255
8. HClO / Cl ₂	1,63	39. O ₂ / H ₂ O ₂	0,682	70. Co ²⁺ /Co	-0,28
9. HBrO / Br ₂	1,6	40. MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	0,6	71. Tl ⁺ /Tl	-0,3363
10. Mn ³⁺ / Mn ²⁺	1,51	41. Hg₂SO₄/Hg (K₂ SO₄ saturé)	0,6158	72. Tl ⁺ /Tl(Hg)	-0,3338
11. MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	1,491	42. I ₂ / I ⁻	0,5338	73. Cd ²⁺ /Cd(Hg)	-0,3521
12. BrO ₃ ⁻ / Br ₂	1,48	43. I ₃ ⁻ /I ⁻	0,522	74. PbSO ₄ /Pb	-0,356
13. ClO ₃ ⁻ / Cl ₂	1,47	44. Cu ⁺ / Cu	0,45	75. Cd ²⁺ / Cd	-0,4026
14. PbO ₂ / Pb ²⁺ (H ⁺)	1,46	45. H ₂ SO ₃ / S	0,401	76. Fe ²⁺ / Fe	-0,409
15. Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ (1M H ₂ SO ₄)	1,44	46. O ₂ / OH ⁻	0,342	77. Cr ³⁺ / Cr ²⁺	-0,41
16. Cl ₂ / Cl ⁻	1,33	47. Ag ₂ O/Ag	0,3402	78. Eu ³⁺ /Eu ²⁺	-0,43
17. Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr ³⁺	1,29	48. Cu ²⁺ / Cu	0,337	79. S / S ²⁻	-0,508
18. Au ³⁺ / Au	1,247	49. VO ²⁺ /V ³⁺ (H ⁺)	0,268	80. Cr ³⁺ / Cr	-0,557
19. Tl ³⁺ /Tl ⁺	1,229	50. Hg ₂ Cl ₂ /Hg	0,2415	81. Ni(OH) ₂ /Ni	-0,66
20. O ₂ / H ₂ O	1,23	51. Hg₂Cl₂/Hg (KCl saturé)	0,2223	82. Zn ²⁺ / Zn	-0,763
21. MnO ₂ / Mn ²⁺	1,2	52. AgCl/Ag	0,222	83. H ₂ O / H ₂	-0,828
22. Pt ²⁺ /Pt	1,19	53. SO ₄ ²⁻ / H ₂ SO ₃	0,158	84. Mn ²⁺ /Mn	-1,029
23. IO ₃ ⁻ / I ₂	1,12	54. Cu ²⁺ / Cu ⁺	0,15	85. V ²⁺ /V	-1,2
24. Cu ²⁺ /Cu(CN) ₂ ⁻	1,087	55. Sn ⁴⁺ / Sn ²⁺	0,141	86. ZnO ₂ ²⁻ /Zn	-1,216
25. Br ₂ / Br ⁻	1	56. S / H ₂ S	0,0984	87. Al ³⁺ / Al	-1,706
26. VO ₂ ⁺ /VO ²⁺ (H ⁺)	0,96	57. S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	0,09	88. Mg ²⁺ / Mg	-2,375
27. NO ₃ ⁻ / NO	0,94	58. HgO/Hg	0,07	89. Na ⁺ / Na	-2,71
28. NO ₃ ⁻ / HNO ₂	0,905	59. AgBr/Ag	0,00	90. Ca ²⁺ / Ca	-2,76
29. Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺	0,83	60. H⁺ / H₂	-0,04	91. Ba ²⁺ / Ba	-2,90
30. Pd ²⁺ /Pd	0,9	61. Fe ³⁺ / Fe	-0,065	92. K ⁺ / K	-2,924
31. ClO ⁻ / Cl ⁻		62. H ₂ O/OH ⁻		93. Li ⁺ / Li	-3,045
				94. N ₂ / HN ₃	-3,1

Potentiel d'équilibre des électrodes de référence les plus utilisées en électrochimie, à 25°C

Name	Equilibrium reaction and Nernst Equation	Conditions	Potential (V vs. SHE)	T coefficient (mV °C ⁻¹)
Standard hydrogen electrode (SHE)	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	pH = 0	0.00	
	$E^\circ - 0.059 \text{ pH}$			
Silver chloride	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$a_{\text{Cl}^-} = 1$	0.2224	-0.6
	$E^\circ - 0.059 \log_{10} a_{\text{Cl}^-}$	0.1 M KCl	0.2881	..
		1.0 M KCl	0.235	..
		Saturated (KCl)	0.199	..
		Seawater	-0.250	..
Calomel	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$a_{\text{Cl}^-} = 1$	0.268	
	$E^\circ - 0.059 \log_{10} a_{\text{Cl}^-}$	0.1 M KCl	0.3337	-0.06
		1.0 M KCl	0.280	-0.24
		Saturated	0.241	-0.65
Mercurous sulfate	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$	0.6151	
	$E^\circ - 0.0295 \log_{10} a_{\text{SO}_4^{2-}}$			
Mercuric oxide	$\text{HgO} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$		0.926	
	$E^\circ - 0.059 \text{ pH}$			
Copper sulfate	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ (sulfate solution)	$a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$	0.340	
	$E^\circ + 0.0295 \log_{10} a_{\text{Cu}^{2+}}$	saturated	0.318	

Schéma pour comparer des potentiels des électrodes de référence les plus utilisées

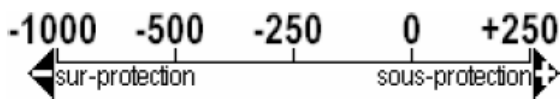


Annexe II

Potentiel des métaux dans un sol type par rapport à Cu/CuSO₄ [Badoris][32]

Matériau	Potentiel (V)
Graphite	+0.1
Fonte à forte teneur en silicium	+0.1
Cuivre, laiton et bronze	+0.1
Fonte	-0.2
Acier doux rouillé	+0.1 à -0.2
Acier doux propre	-0.5 à -0.2
Aluminium	-0.5
Zinc	-0.8
Magnésium	-1.3

Potentiel en eau de mer 10 à 25°C – Réf. Ag/AgCl.

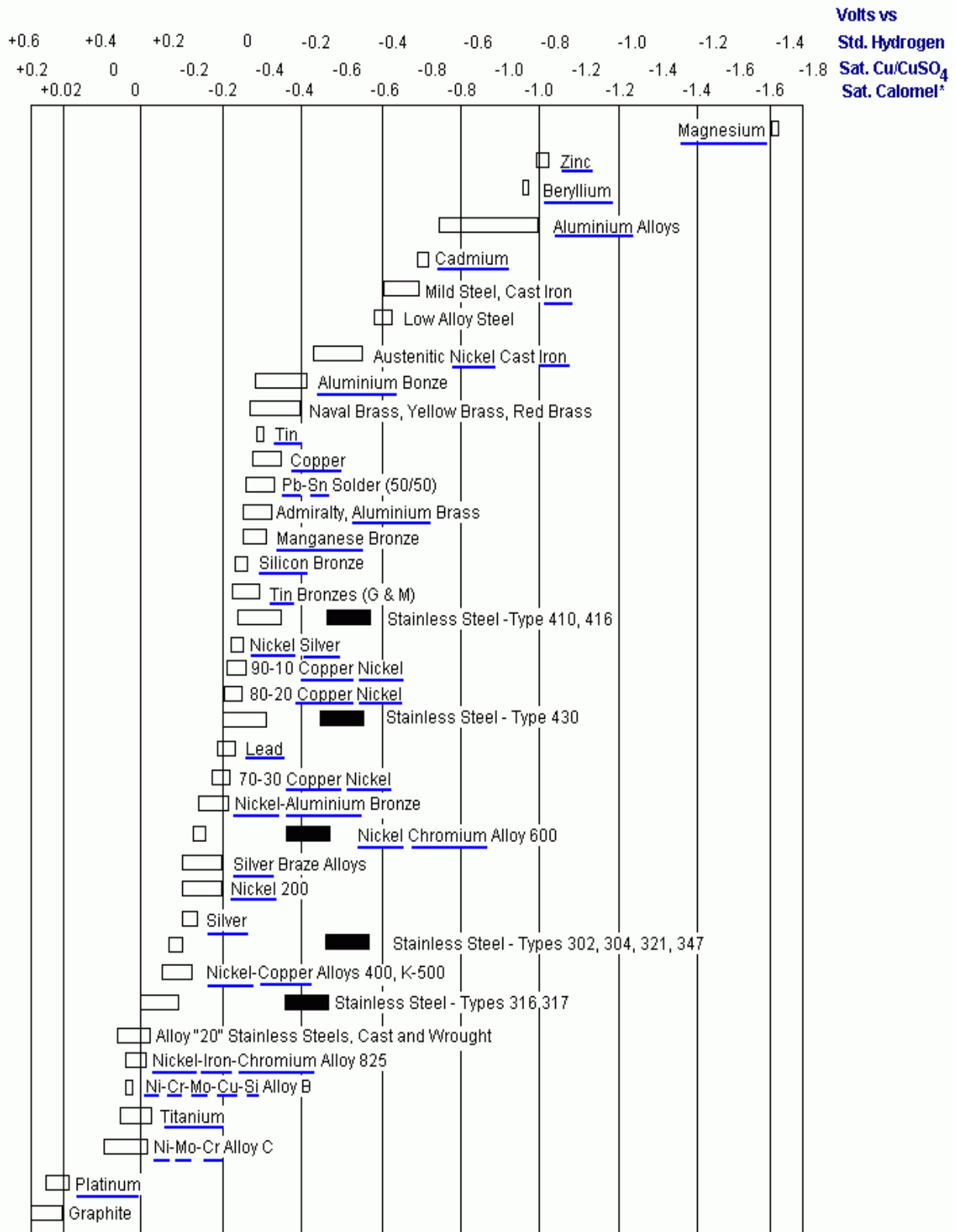


Anode Magnésium	-1600 mV
Acier galvanisé	-1100 mV
Anode Aluminium	-1050 mV
Anode Zinc	-1030 mV
Embase Aluminium	-700 mV
Aluminium 5000+	-650 mV
Acier doux	-650 mV
Acier inox actif*	-550 mV
Laiton	-350 mV
Cuivre	-330 mV
Etain	-320 mV
Soudure	-320 mV
Bronze	-280 mV
Plomb	-220 mV
Nickel	-150 mV
Acier inox passif*	-50 mV

Schéma du classement des alliages en eau de mer, dans l'ordre de leur potentiel.

Le symbole (■) indique une eau légèrement agitée ou faiblement aérée, dans laquelle certains alliages peuvent devenir actifs et présenter un potentiel voisin de -0.5 volts. [27]

Annexe



Annexe III

Caractéristiques des anodes sacrificielles les plus utilisées pour la protection de l'acier [Landolt].

	Magnésium	Aluminium	Zinc
E^0 (V)	- 1.5	- 1.28	- 0.76
E_{cor} dans le sol (V)	- 1.1 à - 1.3	- 0.6 à - 0.9	- 0.6 à - 0.8
potentiel par rapport à l'acier (V)	- 0.6	- 0.3	- 0.2
capacité théorique (Ah/dm ³)	3840	8050	5840
rendement (%)	50	80	90
masse pouvant fournir 0.1 A pendant 10 ans (kg)	8	3.7	12

Domaines de potentiels de protection préconisés, pour différents métaux dans différents milieux. [18] et selon la norme EBS 736 [NACE (2007)].

Critères du seuil de potentiel de protection selon la norme DIN 30676 [NACE (2007)].

Material	Temperature, °C or Electrolyte	Potential V_{CSE}
Unalloyed & low-alloy ferrous materials	Below 40 °C (104 °F)	-850 mV
Same	Greater than 60 °C (140°F)	-950 mV
Same	Anaerobic media	-950 mV
Same	Sandy soil, $\rho > 500 \Omega\cdot m$	-750 mV
Stainless steels with $Cr \geq 16\%$	Soil or fresh water and less than 40°C	-100 mV
Same	Soil or fresh water and higher than 40°C	-300 mV
Same	Salt water	-300 mV
Copper, Copper-nickel alloys		-200 mV
Lead		-650 mV
Aluminum	Fresh water	-800 mV
Same	Salt water	-900 mV
Steel in contact with concrete		-750 mV
Galvanized steel		-1200 mV

Les valeurs de densités de courants de protection [28] :

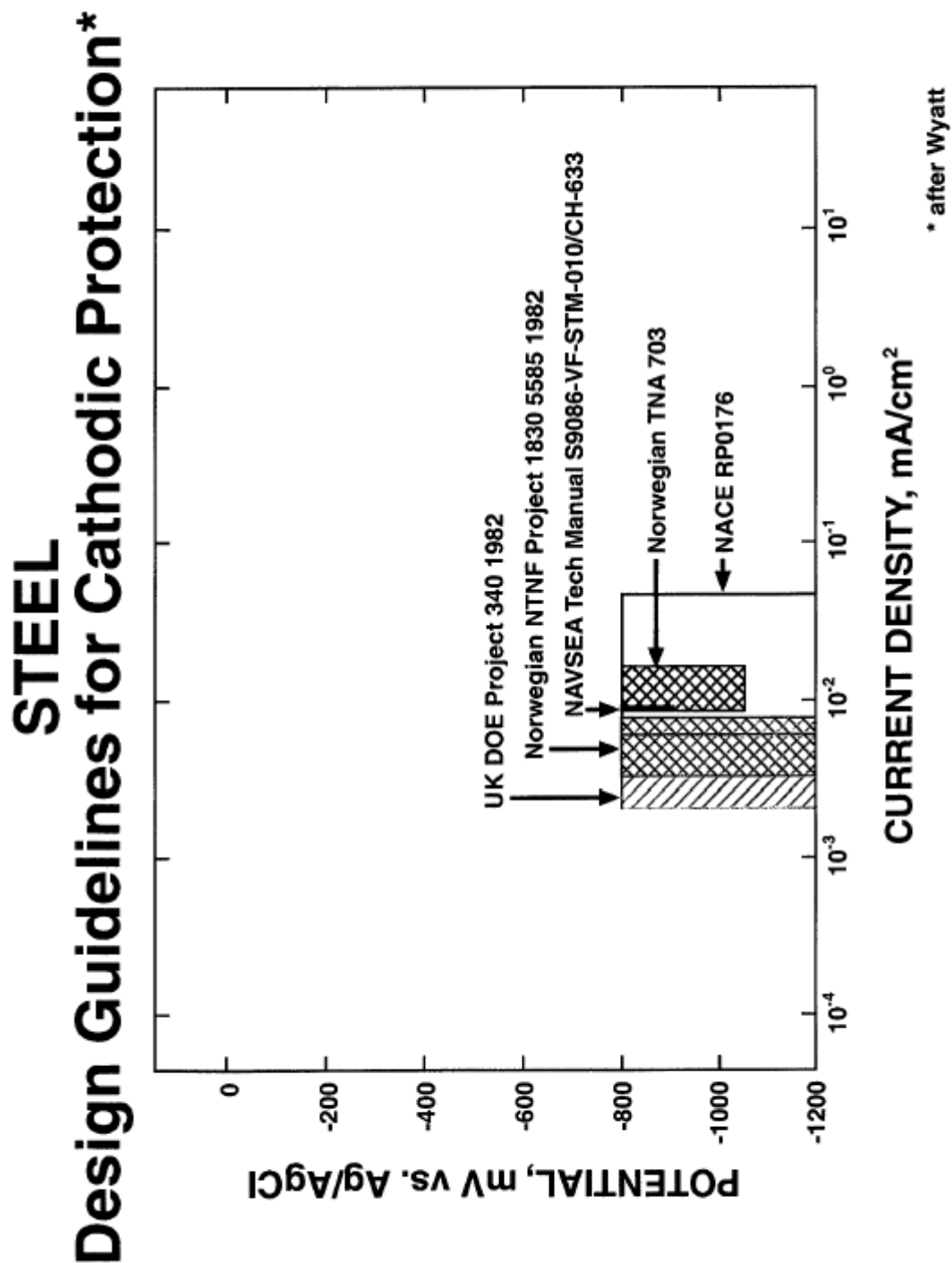
Milieu électrolytique	Densité de courant
Sols :	
a) sol sec	10 mA/m ²
b) sol humide agressif	jusqu'à 30 mA/m ²
Acier enrobé de béton :	0,1 mA/m ² (prévention)
a) béton de bonne qualité	1 mA/m ²
b) béton dégradé	10 mA/m ² (curatif)
Eaux douces :	
a) eau froide en mouvement	150 mA/m ²
b) eau chaude aérée	50 mA/m ²
Eau de mer	60 à 220 mA/m ²
Fonds marins	25 mA/m ² (initial) 20 mA/m ² (maintien)

Courant nécessaire pour la protection cathodique d'une surface de 1m² [3]

Annexe

Structure protégée	Milieu	$I_{\text{prot}}/\text{mA}$
acier non revêtu	sol	10-50
	eau de mer	20-150
acier avec revêtement polyéthylène de 2 mm épaisseur	sol	5×10^{-4}

Annexe IV



CARDIVNSWC-TR-61-94/44

151

Données confectionnées par NACE International, conseils techniques par Naval Sea Systems Command, et les lignes directrices de conception par la Norvège et le Royaume-Uni [31].

Tous recommandent une protection à **-800 mV/Ag/AgCl** et une densité de courant dans une gamme centrée autour de la valeur **10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$** .