

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Faculté des Sciences et
Technologie

Département des Sciences et
Technologie



كلية علوم

والتكنولوجيا

Université de Ghardaïa

قسم العلوم والتكنولوجيا

Projet de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de
Licence académique en Sciences Technologies
Spécialité : Génie des Procèdes

THEME

PGZ 301

Présenté par :

- Hadj kouider abd elghani

Membres du jury

Grade

Agoun mouhamed saleh

Maître assistant classe A

Examineur

Mansouri khaled

Maître assistant classe b

Encadreur

Mai 2015

Remerciements

*Au terme de ce modeste travail je tente a remercier mon **DIEU** qui nous a donné puissance et patience afin de réaliser ce travail. Je tente également à remercier mes **Chères Parents** pour leurs soutient.*

*Je témoigne mes sincères reconnaissances à Mr : **Mansouri Kaled** d'avoir acceptées de me encadrer et me suivre dans mon travail avec intérêt enthousiasme et qui étaient toujours présentes avec ses précieux conseils, remarques et encouragements dans les moments difficiles.*

*Je témoigne mes sincères reconnaissances à Mr : **Agoun med saleh** d'avoir acceptées de me examiner.*

Je me remercie à toute personne, qui par un simple geste, un simple mot, a pu me orientés ou m aider dans ma recherche.

Partie théorique

Page

Introduction générale	01
Chapitre I	Phenomene De Corrosion
I.1. Introduction	03
I. 2. Définition de la corrosion	03
I. 3. Différents types de corrosion	03
I.3.1. Corrosion chimique	03
I.3.2. Corrosion électrochimique	03
I.3.3. Corrosion biochimique	05
I. 4. Les différentes formes de corrosion	05
<i>I.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme</i>	05
<i>I.4.2. Corrosion par piqûres</i>	05
<i>I.4.3. Corrosion galvanique</i>	06
<i>I.4.4. Corrosion sélective</i>	06
<i>I.4.5. Corrosion érosion</i>	07
I.5. Les facteurs influant sur la vitesse de corrosion	08
I.5.1. Influence du pH	08
I.5.2. Effet de la température	08
I.5.3. Influence de la teneur en CO ₂	08
I.6. Cinétique de la corrosion	09
I.6.1. La polarisation	09
I.6.2. Transfert de masse	09
I.6.3. Transfert de charge	09
I.6.4. La migration	09
I.6.5. Courbe de polarisation	09
I.6.6. Condition principale pour la corrosion d'un métal	10
I.7. Les méthodes de protection contre la corrosion	10
I.7.1. Prévention par une forme adaptée des pièces	10
I.7.2. Prévention par le choix des matériaux	11
I.7.3. Protection par les revêtements	11
I.7.3.1. Revêtements métalliques	11
I.7.3.2. Revêtement chimique	12
I.7.3.3. Revêtements organiques	12

I.8. La protection par les inhibiteurs	12	
I.8.1. Les inhibiteurs anodiques	12	
I.8.2. Les inhibiteurs cathodiques	12	
I.8.3. Les inhibiteurs mixtes	12	
Chapitre II	Spectroscopie D'impedance Electrochimique	13
II.1.Introduction		13
II.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle ou SIE		14
II.2.1. Définition et principe		14
II.2.2. La montage de la spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle		15

Partie Experimentale

Chapitre III	Etude Experimentale Sur le PGZ 301	
III.1. VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4)		18
III.1.1. Defition		18
III.2. La potentiométrie		20
III.2.Introduction		20
III.2.1.Etude de vitesse de corrosion		20
III.2.3.Le principe de travail		20
III.3.1.Description des électrodes		21
III.3.2.Conditions expérimentales		22
III.3.3. Le fonctionnement		23
III.4. Résultats et discussion		25
III.3.Méthodes spectroscopie d'impédance électrochimique		27
III .3.1.Principe		27
III .3.2.Les conditions expérimentales		27
III .3.3.Résultant et discussion		28
III .3.4.Condition expérimental		28
III .3.5. L'étude de l'inhibition par (A)		31
Conclusion générale		32
Références bibliographiques		33

INTRODUCTION GENERALE :

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...) mais également d'affecter les appareils et structures en service (matériels de transport par exemple) en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqûres, mais aussi des fissures de corrosion sous tension. Dans les zones soudées ou à leur voisinage. Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une Panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers Constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale. En effet, les nouvelles directives européennes concernant les rejets Industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également à cause de la grande variété des systèmes matériau – environnement agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié, que le développement de nouveaux inhibiteurs organiques a été largement Plébiscité au cours de cette dernière décennie. L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques reste domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides l'industrie notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.

Ce travail s'articule autour de deux parties qui sont étude bibliographique (théorique) et étude expérimentale ; la première partie contient de deux chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une revue bibliographique qui devrait permettre de faire le point sur les notions généraux de corrosion et les méthodes général de protection et leurs mécanismes ; et l'étude de la cinétique et de la corrosion. Elle sera suivie d'un aperçu des inhibiteurs utilisés dans le III ème chapitre. Dans la deuxième chapitre-t-on definire la méthode de la spectroscopie d'impedance electrochimique et leur principe.

A la deuxième partie (expérimentale) ; on représente des notions sur L appareil **voltaLab 40 PGZ**, ainsi que les méthodes expérimentales spécifiques développées dans le cadre de ce travail (la ptontiometrique et la spectroscopie d'impédance électrochimique) dans le dernier chapitre.

Enfin, une conclusion générale de ces trois chapitres.

Chapitre I:

I.1. Introduction

La corrosion est considérée comme l'un des problèmes majeurs de cette époque où les pertes causées par ce phénomène sont chiffrées en millions ou plutôt en milliards de dollars. Elle transforme les nouvelles constructions en squelettes fractales, les machines en vieilles choses usées et les moteurs en un tas de ferrailles inutilisables.

La corrosion gaspille et épuise nos fortunes et le fruit de notre travail, comme elle conduit à des accidents regrettables et à la contamination de nos produits alimentaires, notamment les conserves et les médicaments, ceci a un impact direct sur la santé humaine. [1]

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion des métaux est définie comme le phénomène d'une destruction spontanée des métaux par réaction chimique, électrochimique avec le milieu ambiant. Cette réaction est irréversible d'un matériau avec son milieu ambiant, elle implique la dégradation du matériau ou de ses propriétés. La corrosion donne de nouveaux composés initiaux : des oxydes, des sulfures, des carbonates et autres composés naturels, qui sont plus stables thermodynamiquement. [1]

I.3. Différents types de corrosion

Le processus de corrosion consiste en une réaction hétérogène chimique ou électrochimique qui se produit à la surface de séparation matériau métallique - milieu ambiant. La corrosion est donc un mode de dégradation progressant à partir de la surface du matériau.

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion : [2]

I.3.1. Corrosion chimique

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

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolytique. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de

circulation e courant électrique. La dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué appartient à ce type de corrosion. [14]

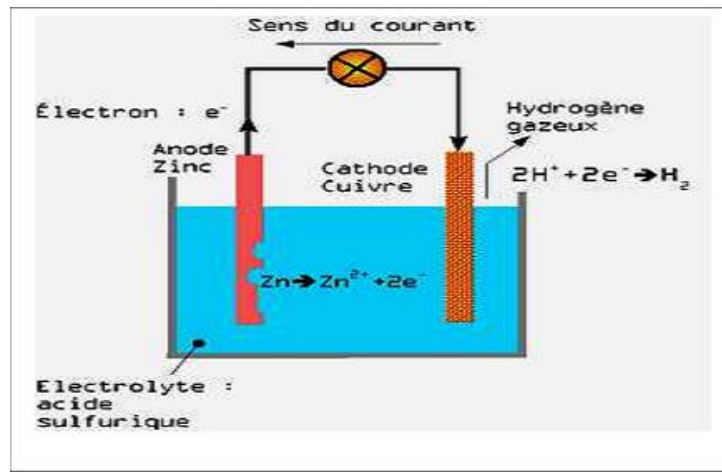


Figure (I.1) : Exemple de corrosion électrochimique

1- Cinétique électrochimique

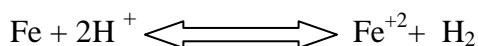
Le mécanisme de la corrosion comprend trois étapes :

- Ionisation du métal à l'anode
- Déplacement des électrons libres vers la cathode
- Interaction avec l'athode [3]

2- L'interaction mécanique de la corrosion électrochimique

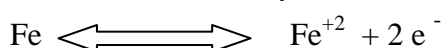
La corrosion électrochimique semble commencer à partir du moment de l'équilibre et en Particulier si les électrons obtenus par ionisation, sont captés.

- Lorsque les sont captés électrons en présence d'oxygène dans ce cas on parle de la Corrosion par de l'oxygène. Lorsque les électrons sont captés par les cations H^+ on parle de la corrosion acide. [3]
- Lorsque les électrons sont captés par n métal noble on parle de corrosion galvanique.
- lorsque on immerger un métal (fer) dans une solution acide H_2O_4 dilué ne contient pas d'oxygène il découvrit a une dégradation acide continu selon l'équation suivante :

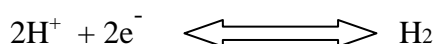


On peut devise cette réaction au deux sou réactions :

Le premier est un réaction d'oxydation c'est-à-dire l'atome de fer donne deux électrons et Devient F^{+2} n dit il ya une réaction anodique



Le deuxième est une réaction de réduction quand deux protons acceptent les deux électrons de fer pour devient H_2



I.3.3. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme de développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal. [2]

I.4. Les différentes formes de corrosion

La corrosion des matériaux métalliques peut prendre diverses formes tels que :

I.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme

La perte du métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu corrosif. Elle se caractérise par une réaction d'oxydoréduction sur la totalité de la surface, et se manifeste par la même vitesse. [4]

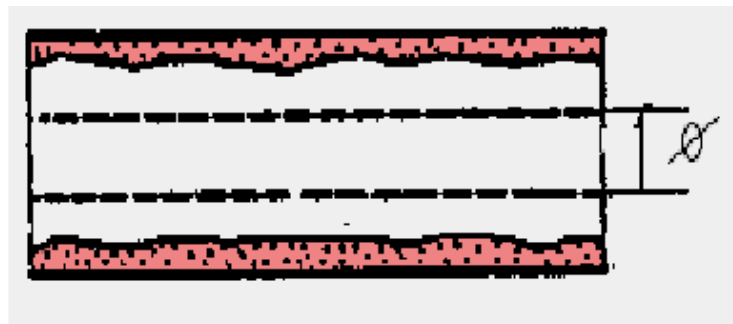


Figure (I.2) : Corrosion uniforme d'un tube en acier

Prévention

- Revêtement métalliques ou organique;
- Modification du milieu (action sur le PH, température et la teneur en O₂)
- Elimination de l'élément corrosif et nettoyage ;

I.4.2. Corrosion par piqûres

C'est une dissolution localisée qui est produite par certains anions agressifs notamment le chlore, sur les surfaces protégées. [4]



Figure (I.3) : Corrosion par piqûres

Prévention

- Utiliser les matériaux les plus résistants à la corrosion par piqûre ;
- L'addition des éléments améliorant la résistance à la piqûre.

I.4.3. Corrosion galvanique

Elle est due, à un contact entre des métaux de nature différente, exposés au même milieu. [4]



Figure (I.4) : Corrosion galvanique

Prévention

- En utilisant avec précaution les revêtements en maintenant le milieu en bon état ;
- En réduisant l'agressivité du milieu (température, ajout d'inhibiteurs) ;

I.4.4. Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant d'alliages qui conduit à la formation d'une structure métallique poreuse. [4]



Figure (I.5) : Corrosion sélective

I.4.5. Corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle a souvent lieu sur les métaux exposés à l'écoulement. [4]



Figure (I.6) : Corrosion érosion

I.4.6. Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. [4]

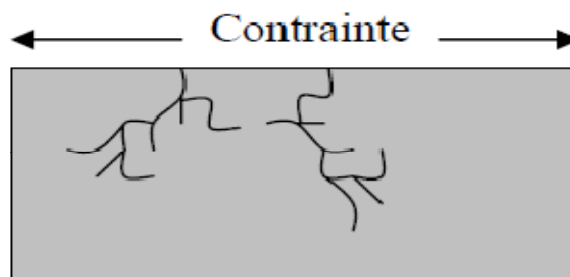


Figure (I.7) : Corrosion sous contrainte

I.5. Les facteurs influant sur la vitesse de corrosion

Dans la pratique, la vitesse de corrosion varie selon plusieurs facteurs tels que : la valeur du PH, la température du milieu, etc. [4]

1.5.1. Influence du pH

Dans les milieux très acides c'est-à-dire en dessous du $\text{pH} = 4.5$, la vitesse de corrosion augmente très rapidement, avec un pH compris entre 4.5 et 8.5 la vitesse de corrosion est pratiquement indépendante de ce dernier. (Voir Figure.8). Ce n'est que dans les milieux très alcalins (à partir d'un $\text{pH} = 8.5$ jusqu'à 12) que la vitesse de corrosion diminue considérablement d'autant plus que le pH augmente.

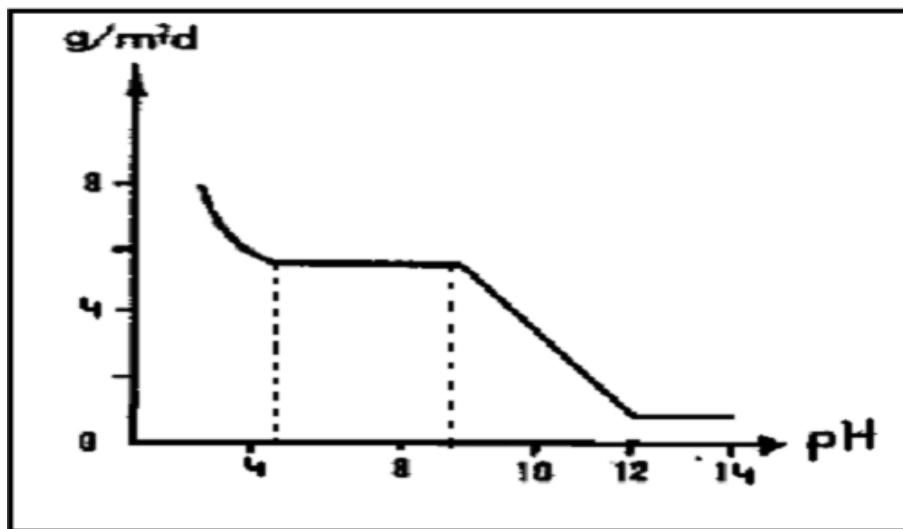


Figure (I.8) : Influence du pH sur la vitesse de corrosion

1.5.2. Effet de la température

La température affecte à la fois la solubilité de CO_2 dans l'eau et la stabilité des couches de carbonate. On estime que les taux de corrosion maximum se rencontrent dans la fourchette 60-80 °C. [4]

1.5.3. Influence de la teneur en CO_2

La vitesse de corrosion par CO_2 dépend de la teneur en CO_2 c'est à dire de la pression partielle de CO_2 dans les gaz associés : [4]

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{totale}} \times \text{pourcentage molaire de CO}_2$$

On admet généralement que :

- pour $P_{\text{CO}_2} < 0.5 \text{ bar}$: pas de corrosion.
- Pour $0.5 \text{ bar} < P_{\text{CO}_2} < 2 \text{ bar}$: corrosion possible.
- $P_{\text{CO}_2} > 2 \text{ bars}$: Corrosion rapide.

I.6. Cinétique de la corrosion

I.6.1. La polarisation

La polarisation exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisée et son potentiel mixte au repos c'est à dire le potentiel de corrosion. [1]

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

Une polarisation non nulle signifie la présence d'un courant global anodique si la polarisation est positive ou la présence d'un courant global cathodique si la polarisation est négative.

I.6.2. Transfert de masse

C'est le transfert de matière entre la solution et la surface de l'électrode, c'est l'apport de réactif à l'électrode ou le départ du produit de l'électrode.

I.6.3. Transfert de charge

C'est le transfert des électrons entre les particules chargées et l'électrode, ce phénomène se produit à la surface de l'électrode.

I.6.4. La migration

La migration est le déplacement des ions sous l'effet du champ électrique dans un gradient de potentiel électrique.

I.6.5. Courbe de polarisation

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel, elle varie linéairement avec la densité de courant selon la loi de Faraday. La densité du courant mesurée en fonction du potentiel donne la courbe de polarisation. Selon la méthode employée, contrôle du potentiel- contrôle courant, on obtient respectivement les courbes de polarisation potentiostatique $i = f(E)$ ou galvanostatique $E = f(i)$. [1]

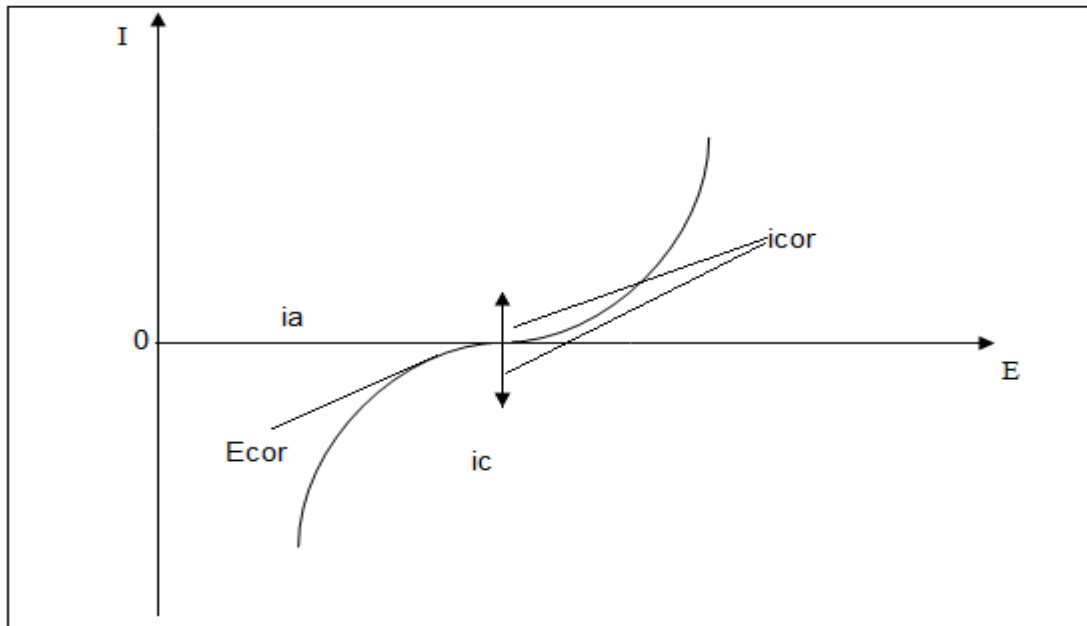


Figure (I.9) : Courbes de polarisation

1.6.6. Condition principale pour la corrosion d'un métal

Pour qu'un métal se corrode, le milieu doit contenir un agent oxydant, tel que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique (E_a) est supérieur au potentiel de réaction cathodique E_c :

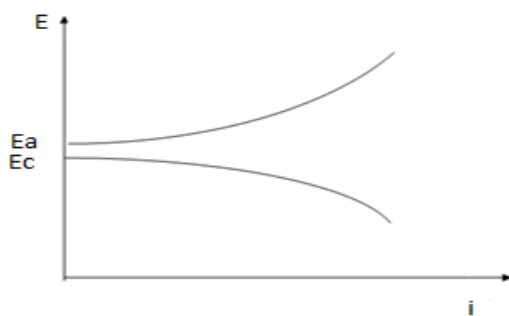
$$E_a > E_c \text{ [13]}$$


Figure (I.10): Courbe non corrosive

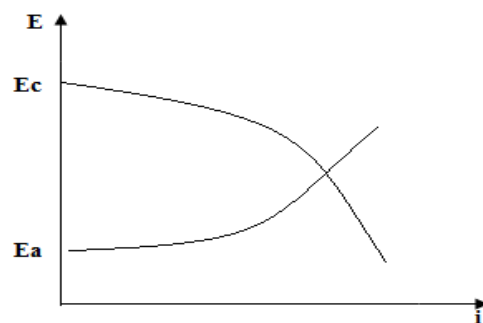


Figure (I.11): Courbe corrosive

III.7. Les méthodes de protection contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion il ya différents types de solutions, on distingue [1] :

III.7.1. Prévention par une forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, le constructeur contrôle la durée de vie de la pièce de façon déterminante. [1]

III.7.2. Prévention par le choix des matériaux

Le comportement vis-à-vis de la corrosion est un critère primordial que l'ingénieur doit prendre en considération lors du choix des matériaux. [1]

Tableau (III.1) : Résistance de quelques métaux [5]

	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn
Air humide	+	+	+	+	+	m
Eau froide Naturelle aérée	m	+	+	+	-	+
Eau de mer	-	+	+	m	m	-
Acide non oxydant	-	m	m	+	-	-
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-
Acide + Cl ⁻	-	+	m	-	-	-
Base + O ₂	+	+	+	+	-	-
Oxydation à haute température	m	+	+	-	-	-

+ : bonne résistance ; m : résistance moyenne ; - : mauvaise résistance

III.7.3. Protection par les revêtements

Les revêtements sont des couches protectrices utilisées pour protéger la surface du métal, il existe différents types de revêtements qui sont : [1]

III.7.3.1. Revêtements métalliques

Les métaux sont recouverts par d'autres métaux de différentes manières. Pour chaque méthode,

il existe souvent une grande variété de techniques. L'acier peut être traité, en prenant comme exemple des pièces en acier qui peuvent être trempées à chaud dans du zinc ou chauffées avec de la poudre de zinc. [1]

III.7.3.2. Revêtement chimique

On produit les revêtements chimiques par anodisation, dans ce processus on produit le revêtement, généralement un oxyde sur une surface de métal de façon à ce que le métal soit une anode dans une pile contenant un électrolyte. [1]

III.7.3.3. Revêtements organiques

Il existe une grande variété de revêtements organiques parmi lesquels les polymères et les peintures, ces revêtements limitent ou empêchent l'accès du milieu corrosif au métal et sont souvent faciles à appliquer. L'utilisation des oxydes de zinc et le carbonate de calcium comme des additifs à la peinture, fait diminuer la perméabilité du revêtement. [1]

III.8. La protection par les inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion.

On classe les inhibiteurs selon leur mode d'action, à inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes. [1]

III.8.1. Les inhibiteurs anodiques

Ils diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. [5]

III.8.2. Les inhibiteurs cathodiques

Ils diminuent la densité de courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. [5]

III.8.3. Les inhibiteurs mixtes

Ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais il ne modifie que le potentiel de corrosion. [5]

Chapitre II:

II.1.Introduction

La spectroscopie d'impédance électrochimique, ou SIE, est une technique utilisée depuis quelques décennies. L'intérêt et la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte ne sont plus à démontrer. Cependant, la technique est limitée à la mesure de grandeurs globales (courant ou potentiel), moyennées sur l'aire totale de la surface active analysée. Les variations de ces grandeurs sont supposées représentatives des processus qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte, mais rendent finalement peu ou pas compte de l'hétérogénéité de la réactivité de la surface. En fait, la réponse associée aux phénomènes locaux est difficile à extraire de cette mesure globale.

A fin de pallier ces difficultés, des techniques visant à obtenir des informations à caractère local ont été développées. Au fil des années, diverses techniques ont été adaptées au domaine de la corrosion, qui nous intéresse ici. Dans un premier temps, des mesures stationnaires, utilisant des techniques comme le microscope électrochimique (SECM), réalisé par Bard et al. [Bar94], ou le SRET (Scanning Référence Electrode Technique) et le SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) introduits par Isaac et permettant d'effectuer respectivement des cartographies de potentiel et de densité de courant ont été réalisées. L'étape suivante a consisté à effectuer des mesures locales non stationnaires. C'est à ce moment-là que la spectroscopie d'impédance électrochimique locale, ou SIEL, a été mise au point par Lillard et al. [Lil92]. La fin des années 1990 apporte une nouvelle technique développée par Suter et al. [Sut97]. Elle consiste en l'utilisation de micro-capillaire comme cellule électrochimique. Toutefois, cette dernière approche axée sur la réduction de la taille de la cellule, diffère de celles citées précédemment (SECM, SVET, SRET, LEIS) qui sont basées sur la réduction de la surface mesurée au sein d'une cellule classique.

Cette thèse est consacrée au développement et à l'application au domaine de la corrosion de la SIEL. La première partie de ce mémoire présente les avancées récentes de cette technique tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. En effet, le changement d'échelle et le caractère local des mesures demandent une adaptation de l'appareillage et du protocole expérimental. Il est également important de développer l'aspect théorique de la SIEL afin de pouvoir interpréter correctement les résultats obtenus. En outre, la réalisation de mesures locales sur toute la surface d'un échantillon permet de mieux comprendre la réponse en SIE. Un chapitre est donc consacré à l'apport des mesures de SIEL dans l'amélioration de l'interprétation des diagrammes de SIE. [13]

La seconde partie de ce mémoire montre l'intérêt de l'utilisation de la SIEL à travers deux applications liées au domaine de la corrosion et de la protection des matériaux. Une première étude concerne les aciers peints : elle est consacrée à la visualisation de la délamination se produisant à

l'interface métal/peinture lorsque le revêtement organique est blessé artificiellement. La seconde application sera dédiée à l'étude des mécanismes de corrosion se produisant sur les alliages d'aluminium de la série 2XXX. La corrosion de ces alliages est principalement due à la présence de couplages galvaniques entre la matrice, composée d'une solution solide de cuivre dans l'aluminium, et des particules intermétalliques riches en cuivre. Cette étude a été réalisée par l'intermédiaire d'alliages et de couples modèles à base d'aluminium et de cuivre. Pour mener à bien ces deux études, il a été nécessaire de coupler les mesures de SIEL avec des techniques d'analyse de surface (observations optiques, MEB, SIMS) et des simulations numériques [13]

II.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle ou SIE

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie, . . . Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie. [13]

II.2.1. Définition et principe

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure I.1). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$. [13]

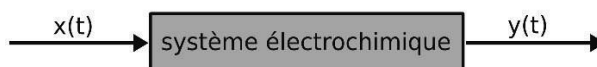


Figure II.1 : Schéma d'une fonction de transfert. [13]

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant la réduction d'espèces à la surface de l'électrode

II.2.2. La montage de la spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle

Le montage classique pour effectuer les mesures de SIE repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode (figure II.1). L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la mesure d'impédance. L'électrode de référence permet la mesure du potentiel dans la cellule. Dans les exemples traités dans cette thèse, le choix de l'électrode de référence se fera en fonction de l'électrolyte et du matériau étudié présent dans la cellule. En présence d'ions chlorures ou quand la présence de chlorure n'est pas gênante, on utilisera l'électrode au calomel saturé (ECS). Dans le cas contraire, ce sera une électrode de référence au sulfate (ESS) qui sera utilisée. La contre-électrode est une électrode en platine de taille suffisante pour que la contre-réaction puisse se dérouler sans perturber le système. [13]

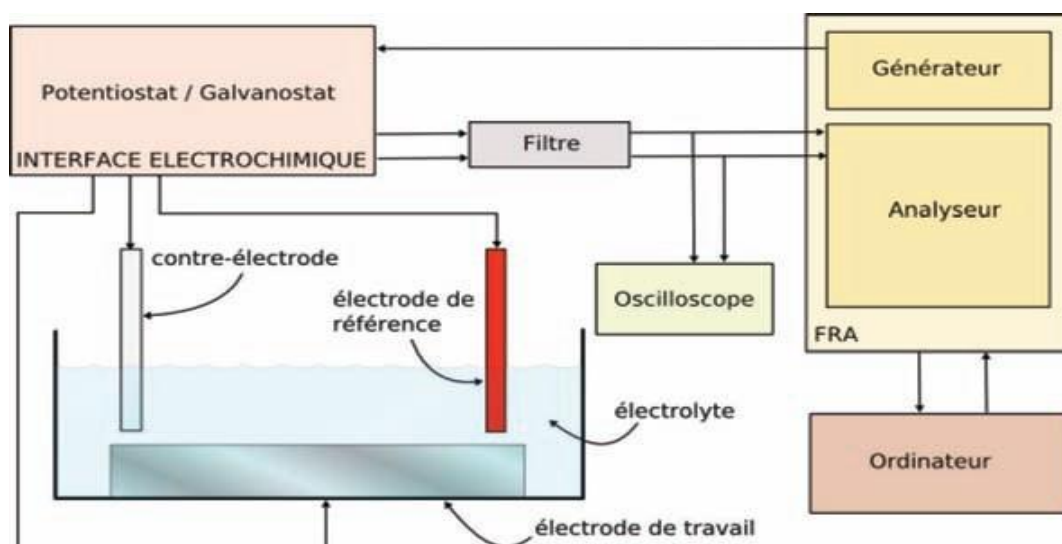


Figure II.2 : Schéma du montage pour les mesures de SIE

La cellule est reliée à une interface électrochimique Solartron SI 1287. Celle-ci permet la régulation et la mesure du potentiel et du courant au sein de la cellule. En impédance électrochimique, cette interface est reliée à un second appareil, le 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. Dans le cas présent, le FRA est un Solartron SI 1250. En l'absence d'indication contraire, la plage de fréquences balayées est comprise entre 65 kHz (maximum accessible par le FRA) et 8,6 mHz (bon rapport information/temps de mesure) avec six points par décade. L'amplitude de perturbation est déterminée au cas par cas car elle doit être adaptée au système étudié pour satisfaire la condition de linéarité évoquée dans le chapitre I. Toutefois, elle se situe généralement entre 5 et 30 mV.

L'interface électrochimique et le FRA sont pilotés par un ordinateur à l'aide du logiciel Zplot (Scribner Associate, inc). L'utilisation d'un filtre (KEMO Dual Variable Filter VBF8) entre l'interface électrochimique et l'analyseur de fréquence permet d'améliorer le rapport signal/bruit. De plus, un oscilloscope est branché en parallèle à la sortie du filtre pour contrôler la qualité des signaux mesurés. Pour certains diagrammes, il est parfois nécessaire de retirer le point le plus proche de la fréquence de 50 Hz qui peut être perturbé par des parasites liés à l'alimentation secteur. [13]

Dans la majorité des cas, la chaîne de mesure est utilisée en mode potentiostatique, c'est-à-dire que le courant est mesuré suite à une perturbation en potentiel. Toutefois, dans certains cas particuliers, quand une faible perturbation génère des courants élevés sur le système étudié, il est plus judicieux d'utiliser le mode galvanostatique. Le courant est alors contrôlé, ce qui permet de limiter la dégradation de l'échantillon.

Afin de pouvoir comparer les propriétés de différents systèmes, les diagrammes de SIE sont généralement normés par la surface analysée afin de ramener les valeurs à l'unité de surface ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). Les diagrammes d'impédance peuvent être traités à l'aide du logiciel Zview (Scribner Associate, Inc) qui permet la construction de circuits électriques équivalents et l'ajustement des spectres à l'aide de ces circuits.

Chapitre III:

III.1. VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4) ; Laboratoire électrochimique dynamique :**III.1.1.Définition:**

Est un système dynamique qui allie performance et facilité d'utilisation exceptionnelle. Il représente une percée majeure dans le domaine de la compensation de chute ohmique en offrant une compensation dynamique contrôlée par mesure d'impédance. C est le choix évident pour les chercheurs de haut niveau. Ce est le potentiostat "-en-un» sur le marché plus facile à utiliser et le plus polyvalent et il est idéal pour la spectroscopie d'impédance électrochimique combiné avec des méthodes classiques telles que la voltamètre. [12]



Figure (III.1) : Appareil voltaLab 40 PGZ 301

PGZ301 Universal Potentiostat	
voltampérométrie	±30 V
Tension de conformité maximum	±1 A
Sortie courant maximale	
La tension de polarisation maximale	±15 V
Meilleure résolution actuelle mesurée	30 pA
Meilleure résolution de potentiel mesurée	60 µV
Les performances de recherche	500 µs
période de mesure	
Max. vitesse de balayage	20 V/s
impédance électrochimique	
Max. fréquence	100 kHz
Min. fréquence	1 mHz
Compensation chute ohmique	100 mV/s
Impédance dynamique	
Driven jusqu'à	1 V/s
Manuelle statique et automatique statique jusqu'à	
Commentaires manuel & Commentaires automatique jusqu'à	20 V/s
général	
source de courant	115/230 Vac +15-18% 47.5-63 Hz 170 VA
taille	485 x 300 x 88 mm
poids	13 kg
informations de commande	
VoltaLab 40 se compose d'un Potentiostat PGZ301 ainsi VoltaMaster 4 électrochimique Software and a set of cables.	
VoltaLab 40 (230 V)	R21V007
VoltaLab 40 (115 V)	R21V008

Tableau (III.1) : les caractéristiques de PGZ 301. [12]

III.2. La potentiométrie :

III.2.1.Introduction :

La méthode potentiométrique est une méthode électrochimique pour examiner le comportement des métaux vis-à-vis du milieu ambiant et ainsi de l'action de certaines substances organiques ou minérales sur la corrosion. [7]

III.2.2.Étude de la vitesse de corrosion:

L'échantillon utilisé est l'acier, le milieu corrosif est de l'eau non traitée et traitée .La vitesse de corrosion peut être spécifiée en utilisant la méthode de test électrochimique. [7]

III.2.3.Le principe de travail :

Notre objectif de travail est l'obtention des courbes de polarisations $i = f(E)$ et courbes de TAFEL à l'aide d'un dispositif expérimental (voir figure. IV.1). Ce dispositif constitué d'un **volta Lab 40 marque PGZ 301** , d'un micro-ordinateur doté d'un logiciel **Volta Master 4** et d'une cellule d'électrolyse en verre de forme cylindrique et de capacité 500 ml, munie de trous sur les côtés pour l'entrée des électrodes : l'électrode de référence, l'électrode auxiliaire, et l'électrode de travail. [7]

Le logiciel permettant le traitement des données, et l'établissement des relations entre le potentiel, le courant et le temps pour déterminer les différents paramètres électrochimiques. [7]



Figure (III.2) : Appareil volta Lab 40 PGZ 301

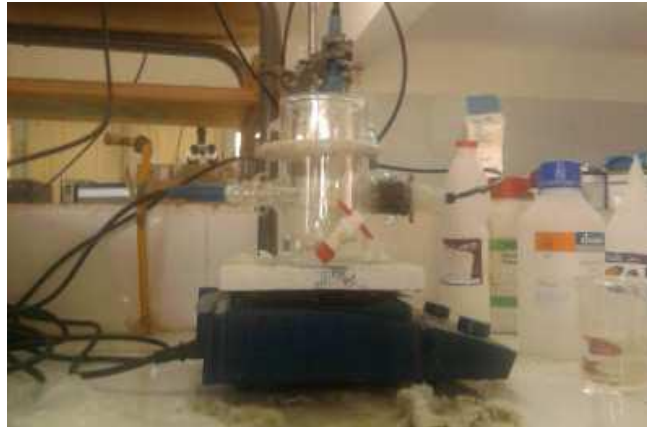


Figure (III.3): Cellule d'électrode



Figure (III.4) : micro-ordinateur

III.2.4.1. Description des électrodes :

Electrode de référence:

Il s'agit d'un type d'électrode calomel saturé dans une solution de chlorure de potassium KCl qui supporte des températures maximales de 60 ° C, et un courant allant de -25 mA à + 25 mA. [7]

Electrode auxiliaire :

Une platine avec une superficie de 1 cm² traversée par un courant électrique dans la cellule d'électrolyse. [6]

Electrode de travail:

Il s'agit d'un support en plastique qui se termine par un morceau cylindrique de surface de 1 cm² en acier. (Voir figure. IV. 2)



Figure (III.5) : Electrode de travail

Tableau (III.2) : La Composition chimique d'électrode de travail.

Elément	C	Mn	Si	P	S	V	Al
%	0,0838	0,3651	0,2119	0,0020	0,0024	0,0050	0,0332

III.2.4.2. Conditions expérimentales :

Pour cette étude, nous avons identifié un ensemble de conditions confinées comme suit.

Traitement d'électrode de travail :

Le traitement permet d'affiner la surface avec du papier en verre de différentes rugosités (150, 220, 320, 400, 600, 800, 1000) dans l'eau, et de les tremper dans de l'eau distillée et les sécher pour prendre la forme d'un miroir brillant. [6]

Mesure du potentiel libre :

Le tracé des courbes de polarisation nécessite la connaissance du temps de stabilisation du potentiel libre. Après plusieurs tentatives nous trouvons que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'une stabilisation du potentiel libre correspondant au trempage de l'échantillon est de 40 minutes. [6]

Choix de la vitesse de balayage :

La vitesse de balayage a été choisie en raison de son importance pour la stabilité de la courbe de polarisation. Cette vitesse de balayage a été fixée à 30 mV / min, permettant d'obtenir le meilleur résultat. [6]

Gamme de tension:

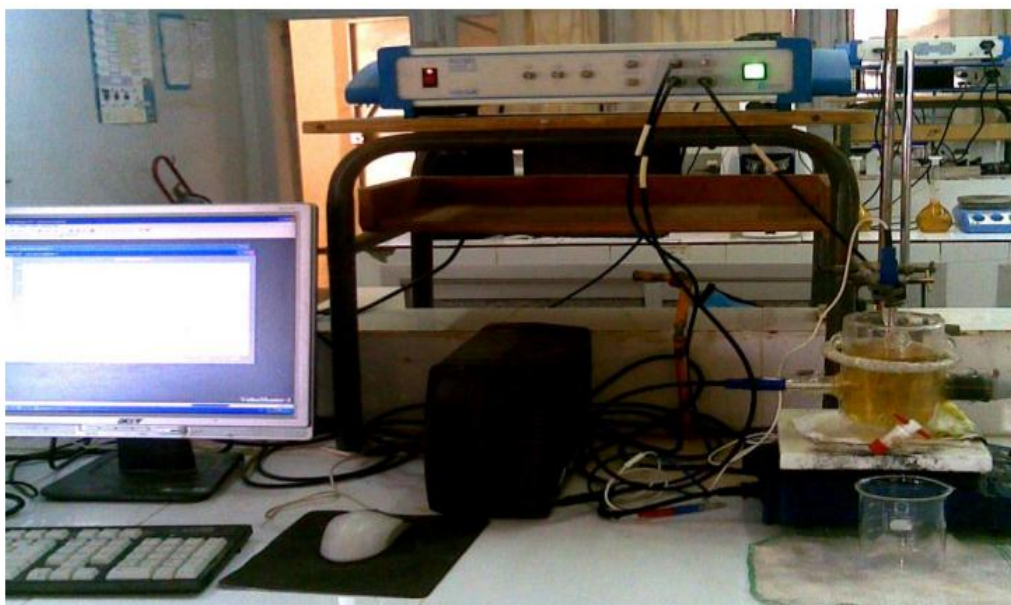
Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel correspondant à une gamme de -900mV à -500mV.

Vitesse d'agitation :

La solution est agitée par un barreau magnétique qui permet une vitesse appropriée sur la solution homogène, sans l'apparition de réactions secondaires. [6]

III.2.4.3. Le fonctionnement :

Après la préparation de l'électrode de travail et l'ajustement des conditions expérimentales sur l'ordinateur et l'installation des électrodes sur la cellule, qui est remplie par de l'eau non traitée et ensuite par de l'eau traitée durant le fonctionnement du dispositif, la courbe $E=f(t)$ apparaît sur l'écran de l'ordinateur, suivie par la courbe $i = f(E)$. A partir de cette courbe, on peut obtenir la courbe TAFEL de la relation $\log |i| = f(E)$. Ces courbes vont décrire le comportement de l'échantillon choisi. [6]



Figure(III.6) : la montage électrochimique

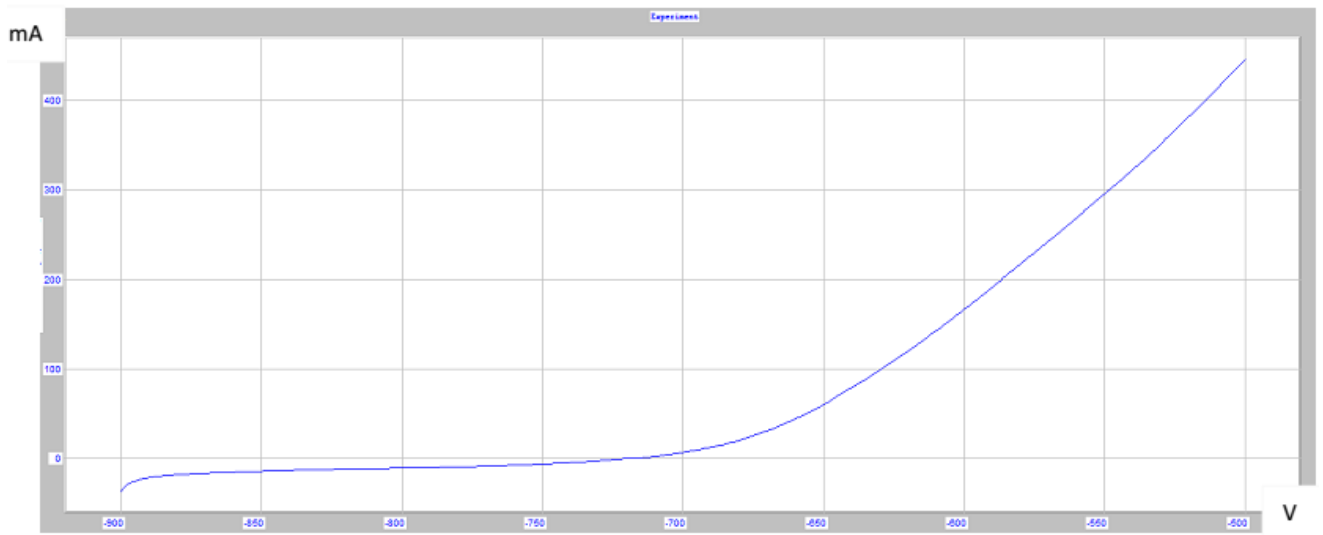


Figure (III.7) : Courbe de polarisation $i=f(E)$ de l'eau non traitée

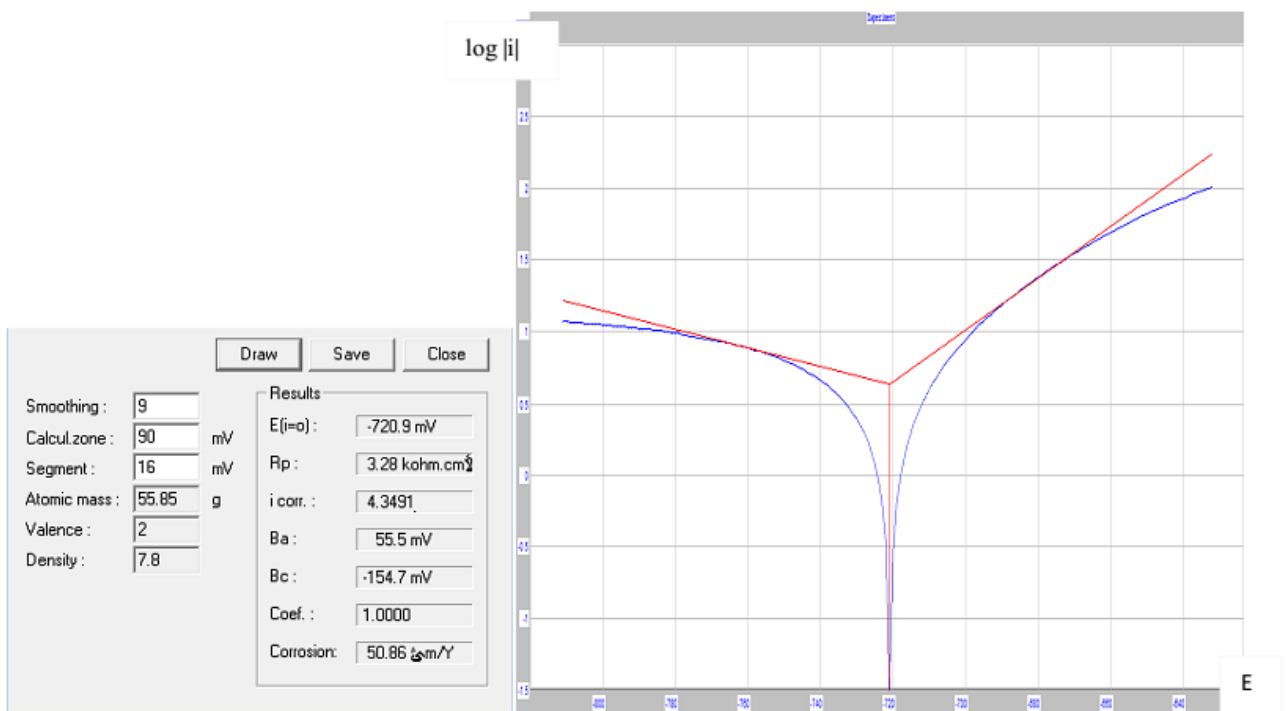


Figure (III.8) : Droite de Tafel $\log |i| = f(E)$ obtenue pour l'eau non traitée

III.2.5. Résultats et discussion:

Les résultats de test électrochimiques sont reportés dans le Tableau IV.2

Tableau (III.3) : Paramètres relatifs de l'acier en présence de l'eau non traitée.

Ecorr mV Potentiel de Corrosion	icorr mA/cm ² Densité de Courant	Vcorr mm/an Vitesse de Corrosion	Ba mV Tangentiel Anodique	Bc mV Tangentiel Cathodique
-720,9	4,3491	50,86	55,5	-154,7

Les résultats obtenus sur les figures (IV.3 et IV.4) représentent le comportement de l'acier vis-à-vis du milieu contenant de l'eau non traitée. La densité de courant est égale à 4,3491 mA/cm² et le potentiel de corrosion obtenu est égale à -720,9 mV avec une vitesse de corrosion de 50, 86 mm/an.

Tableau (III.4) : Paramètres relatifs à l'acier en présence de l'eau traitée par le chlore.

Ecorr mV Potentiel de Corrosion	icorr mA/cm ² Densité de Courant	Vcorr mm/an Vitesse de Corrosion	Ba mV Tangentiel Anodique	Bc mV Tangentiel Cathodique
-709,4	4,9427	57,81	40,4	-66,6

Les résultats obtenus sur les figures (IV.5 et IV.6) représentent le comportement de l'acier vis-à-vis du milieu contenant l'eau traitée, la densité de courant est égale à $4,9427 \text{ mA/cm}^2$ et le potentiel de corrosion obtenu est égal à $-709,4 \text{ mV}$ avec une vitesse de corrosion de $57,81 \text{ mm/an}$.

Les figures (IV.4, IV.6) représentent les courbes de Tafel qui montrent que la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion dans le milieu contenant l'eau traitée sont plus importantes que celles du milieu contenant l'eau non traitée. Ce ci est justifié par la présence de chlore dans le milieu traité qui provoque l'augmentation de la vitesse de corrosion (corrosion par piqûre).

.

III.3. Méthodes spectroscopie d'impédance électrochimique :

III .3.1.Principe :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global . son principe consistée a superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et a suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. [14]

III .3.2.Les conditions expérimentales :

les mesures d'impédance sont réalisées avec un montage a trois électrodes :une contre électrode en platine .une électrode de référence au calomel saturée (ECS) . et l'électrode de travail de 1 cm^2 de section. L'acier retenu dans cette étude. Est un acier au carbone **X52** . [14]

l'électrode de travail est polie a l'aide du papier abrasif jusqu'au grade 4000, puis rincée a l'eau distillé , nettoyée et dégraissée a l'acétone et séchée a l'air libre .

le milieu corrosif est une solution acide sulfurique 20 % obtenue par dilution de l'acide concentré a 98 % de marque FOLKA avec de l'eau distillé. le dispositif expérimental utilisé pour le tracé les diagrammes de nyquist est l'ensemble potentiostat-Galvano stat (**pgz 301**) piloté par un ordinateur et le logiciel **VoltaMaster (4)**, adapté aux mesures d'impédance au potentiel abandon et dans un domaine de fréquence 10^{-3} - 10^5 Hz . [14]



Figure (III.9): Potentiostat-Galvanostat (PGZ 301) [14]

Avant chaque essai , on s'assure que toutes les électrodes sont immergées a la meme profondeur dans la cellule. [14]

III .3.3.Résultant et discussions :

Selon la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (**figure (17)**), nous permettrons de déterminer la fréquence F et les résistances de transfert de charge R_t , et la résistance électrolyte R_e

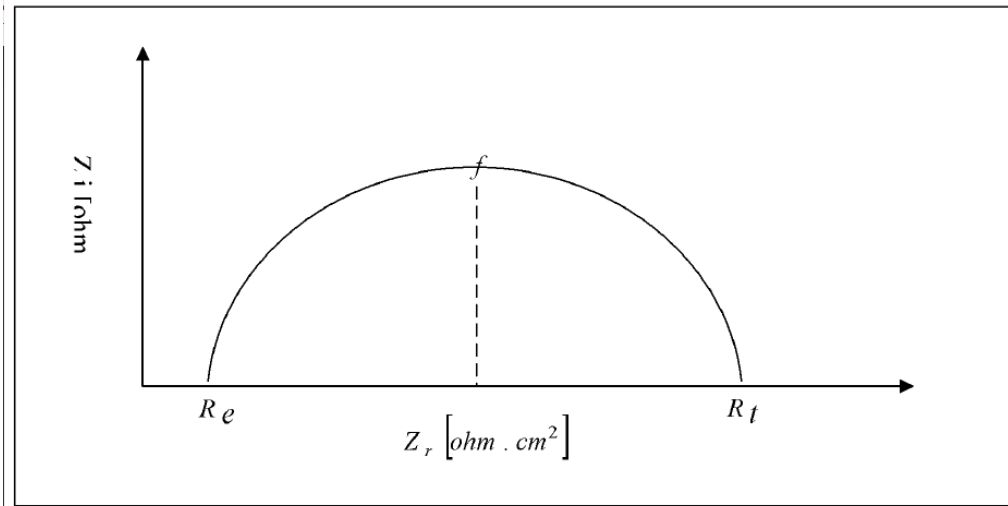


Figure (III.10) : Diagramme de Nyquist.

Détermination de la résistance de transfert de charge :

C'est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_i=f(Z_r)$ avec l'axe des abscisses ; ou elle est calculée à partir de la différence d'impédance haute et basse fréquence sur l'axe du réel ..53..

Détermination de la résistance de l'électrolyte :

C'est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_i=f(Z_r)$ avec l'axe des ordonnées.

Détermination de la fréquence f_- : c'est la valeur maximum du diagramme $Z_i=f(Z_r)$.

III .3.4.Condition expérimental :

Tous les essais les mêmes conditions opératoires.

Domaine de la fréquence : 10^{-3} - 10^5 Hz

Temps d'immersion : après des plusieurs des essais nous avons déterminé le temps 15 min. [14]

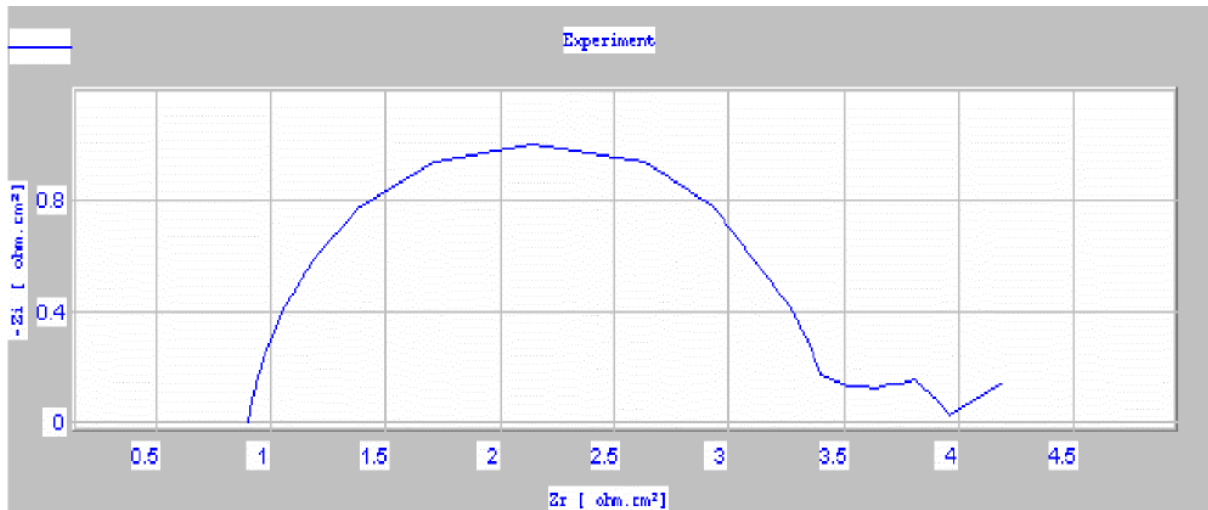
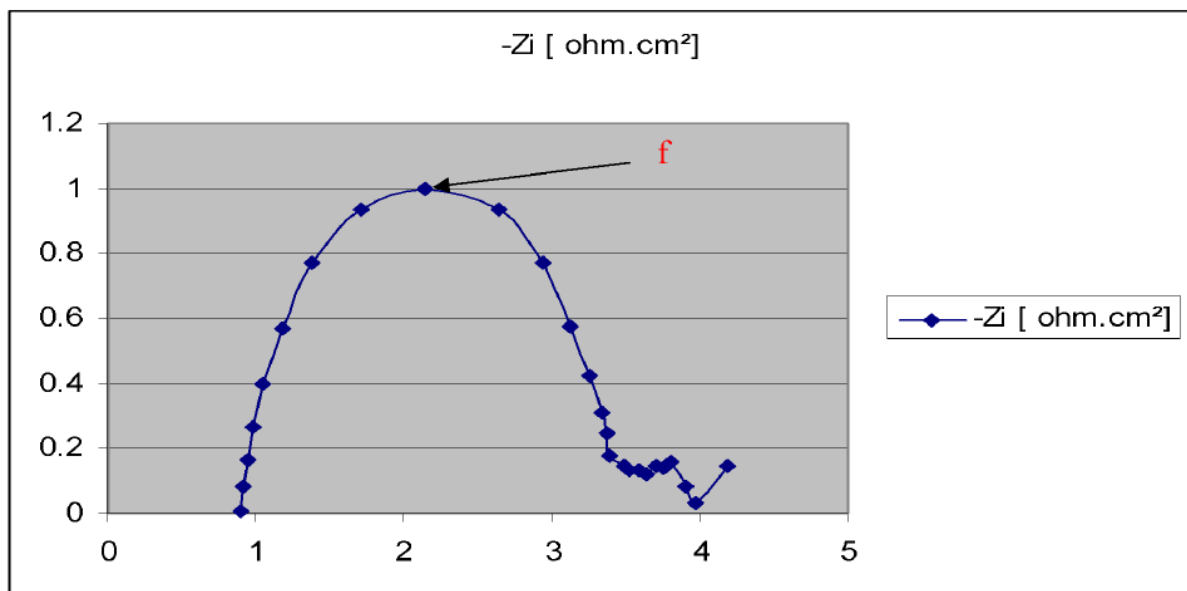


Figure (III.11) : Diagramme de nyquist sans inhibition (20% H_2SO_4)



Le point 9 c'est le plus supérieur correspondant a la valeur de la fréquence.

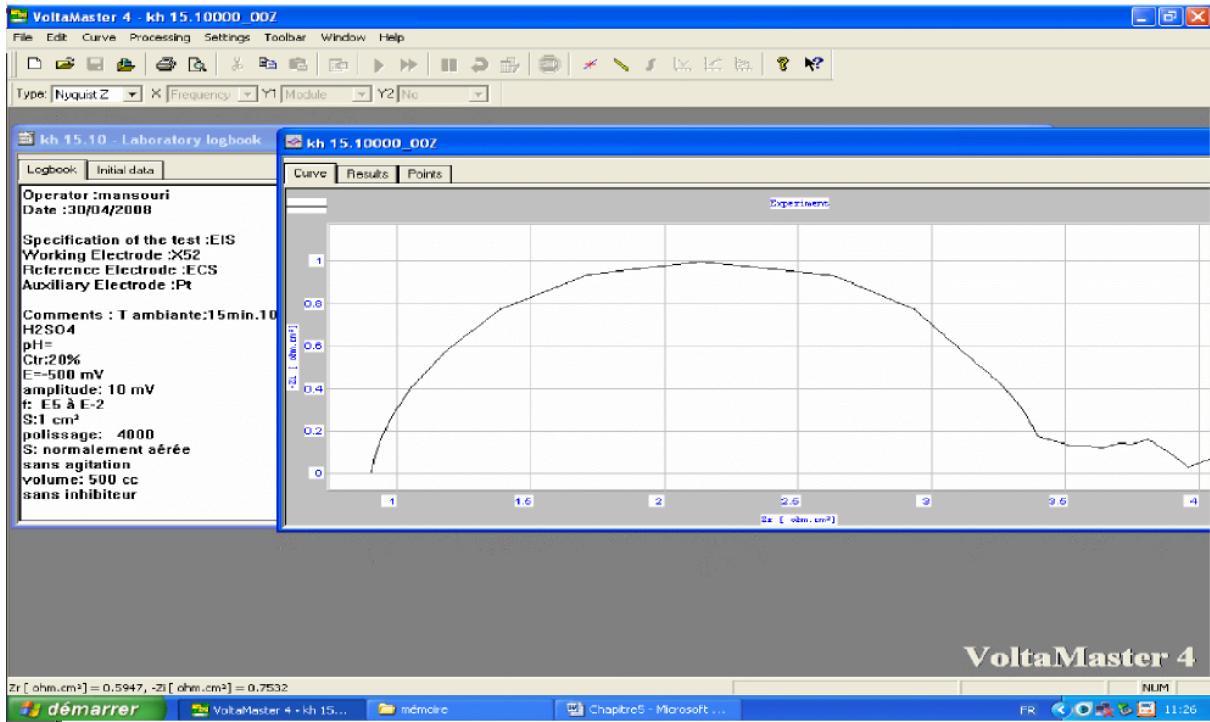


Figure (III.12) : diagramme de Nyquist sans inhibition (20% H₂SO₄)

La détermination de la résistance de transfert de charge a partir de cette diagramme donne la valeur 3.395.

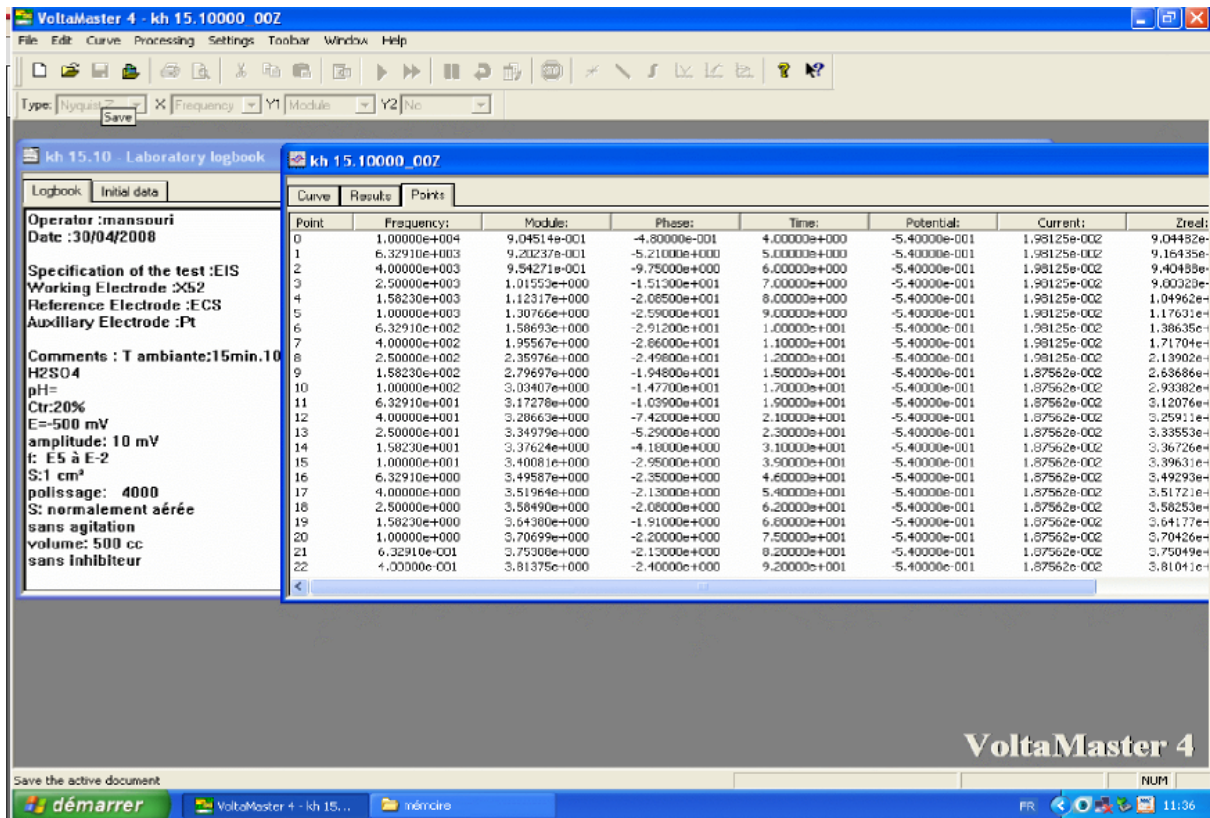


Figure (III.13) : diagramme de Nyquist sans inhibition (20% H₂SO₄)

A partir de la figure (III.8) : $f = 1,5823 \cdot 10^2 \cdot Hz$

$$F(-Z''_{max}) = 1/5(2\pi C_{dt} \cdot R_t) \quad C_{dt} = 2,96 \times 10^{-4} (\mu \cdot f \cdot cm^2).$$

III .3.5. L'étude de l'inhibition par (A) :

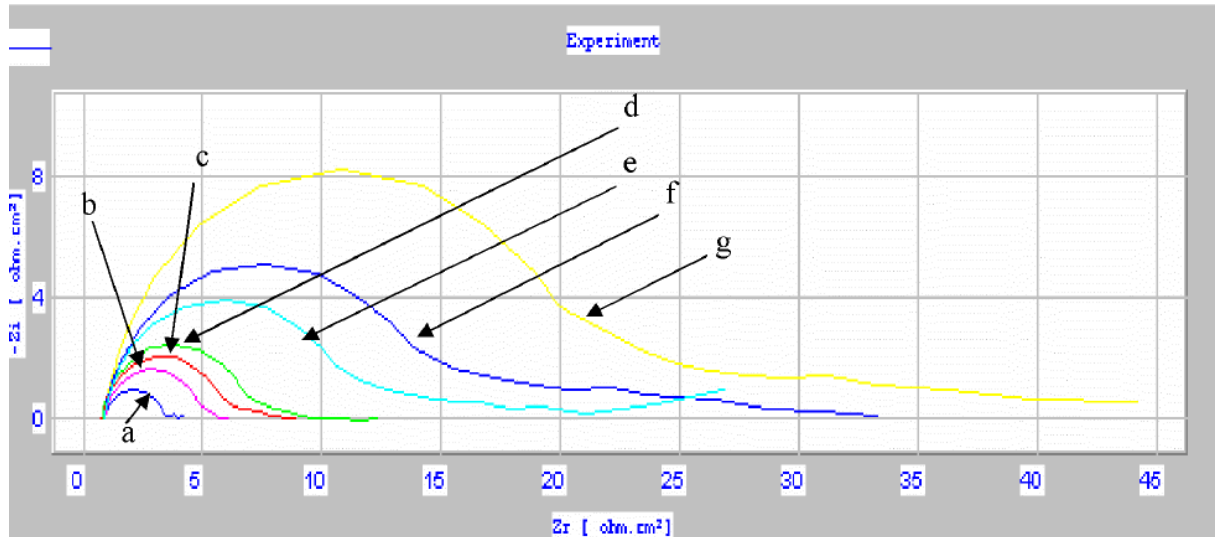


Diagramme	a	b	C	d	e	f	G
Concentration(ppm)	0	5	10	15	20	25	30

Figure(III.14) : diagramme de Nyquist de l'acier en milieu H₂SO₄ 20% sans et avec l'addition du (A) a différent concentration . [14]

Concentration du (A) (ppm)	R _t (Ω cm ²)	C _{dt} 10 ⁻⁴ .(μ.F.cm ²)	P (%)
0	3.395	2.96	---
5	24.37	1.03	68.06
10	9.55	2.03	64.45
15	8.84	2.84	61.59
20	9.19	2.73	63.05
25	16.63	2.39	79.58
30	14.9	1.68	77.21

Tableau (III.5) : efficacité inhibitrice et paramètre relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier en milieu H₂SO₄ 20 % sans et avec (A).

Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées , la présence d'une seule boucle capacitive correspondant a la résistance de transfert de charge . [14]

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H₂SO₄ 20% avec et sans (A) sont regroupé dans tableau (III.3) . a partie du quel nous pouvons faire les remarques suivantes :

- 1)- la résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue . [14]
- 2)- l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur

Conclusion
generale :

Conclusion :

Grâce à cette étude, nous concluons que **VoltaLab 40 (PGZ301)** est un moyen important dans la lutte contre la corrosion grâce à son rôle au sérieux important dans le calcul de la vitesse de corrosion et patrouille de surveillance des métaux dans le cadre du laboratoire de recherche des industries intéressées et tout cela dans le but de réduire les pertes importantes résultant des interactions conduisant à l'équipement industriel comme les installations et des dispositifs qui a coûté beaucoup de dégâts de l'argent mettre à jour ou acheter de nouveaux.

Lorsque on utilise **VoltaLab 40 (PGZ301)** nous pouvons voir les moyens les plus importants qui aident à réduire le risque de corrosion, y compris:

- Choix judicieux des matériaux;
- Forme adaptée des pièces;
- Ajout d'inhibiteurs de corrosion aux circuits ;
- Utilisation de revêtements (métallique ou par revêtement non métallique);
- Protection électrochimique (La protection cathodique ou anodique).

Tous ces moyens nous ne pouvons pas savoir si oui ou non leur efficacité sans l'utilisation de **VoltaLab 40 (PGZ301)**, qui est un saut qualitatif dans le domaine, en particulier l'industrie chimique et l'application associée routes électrochimique qui nous donnent des résultats peut pas indispensables pour atteindre les plus grands rapports de réussites industrielles industries présentes et futures.

Donc, avec tous les privilèges que nous pouvons dire que le succès de **VoltaLab 40 (PGZ301)** c'est la diode d'industries et de les empêcher de corrosion.

Références bibliographiques

- [1] M. Saide ; M. Dakmouche; Aperçu sur la Corrosion: Rapport interne; Université Kasdi Merbah Ouargla ; (2008-2009).
- [2] A. Zeghloul ; Mécanismes D'endommagement des Structures, Unité de Formation et de Recherche, Université-Mez.
- [3] ز.حسين : تحضير بعض المركبات الازوتية ومركبات الفوسفين وأكسيد الفوسفين الجديدة ودراسة فعالية تثبيطها في وسط حامضي ومياه جوفية : مذكرة ماجستير , جامعة ورقلة 2004/2003 . ص 24
- [4] B .Boufatah ; Efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les unités GPL a Hassi Messaoud ; Mémoire d'ingénieur IAP 2008 ; P (6 – 10)
- [5] D. Landolt ; Corrosion et Chimie De Surface Des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [6] V. Alexéev ;Analyse Quantitative ; Edition ;Mascou,1980.
- [7] D.A.Skoog ; D.M.West ; et F.J.Holler ; Chimie Analytique, 7ème édition, 1997.
- [8] F.Andreola ;E.Castellini ;T.Manferedini;M.Romagnoli ;the role of sodium hexamétophosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin ; journal of the European ceramic society 24(2004) 2113-2124.
- [9] Manuale d'uso; Elan-apparecchi anticare –seie E-EI (2005) 4-21.
- [10] C. Gabrielli, R.Jaouhari, G.Maurin, M. Keddami; Magnetic water treatment for scale prevention; Wat. Res.Vol 35 (2001) 3249-3259.
- [11] S.Baker.J et S.Judd ;Magnetic Amelioration of scale formation; Water Research 30 (1996)247-260.
- [12] www.voltalab.com
- [13] L etude de la spectroscopie d'impédance électrochimique
- [14] Mémoire majister Mr ; Khaled Mansouri (de la page 27 vars 31)