

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire de Fin d'Etude :

2^{ème} Année Master

=====

***Influence du coefficient de transfert de charge
sur l'allure des courbes de voltampérométrie :
Etude de la corrosion des aciers***

=====

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

Ikram Brinis

Lina Sissaoui

Directeur de mémoire : Pr. Abed Mohamed AFFOUNE

2022-2023

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma raison de vivre, d'espérer

Ma source de courage, à ceux que j'ai de plus cher

Ma mère : Dalila zebiri

mon père : Nabil Sissaoui

Mes chères sœurs :

ABIR , ILINE , SOUNDIOUS , CHAHD

Mon frère

FADI

Mon binome : Brinis Ikram

Toute la famille Sissaoui et zebiri

Tous et toutes mes ami(e)s.

*Toutes personnes qui m'ont soutenu de près ou de loin tout
au long de ce projet.*

SISSAOUI LINA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma raison de vivre, d'espérer

Ma source de courage, à ceux que j'ai de plus cher

Ma mère : Dalila BELMARES

mon père : SALAH BRINIS

Mes chères sœurs :

NADA , NOURCINE

Mes frères

NADAM , NAWFEL, ZAYD ABDE RAHMEN

Mon binome : SISSAOUI LINA

Toute la famille BRINIS , BELMARES

Tous et toutes mes ami(e)s.

*Toutes personnes qui m'ont soutenu de près ou de loin tout
au long de ce projet.*

BRINIS IKRAM

REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste travail, Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant qui nous a donnée la force d'achever cette étude.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance.

Tout d'abord, ce travail ne saurait être aussi riche et n'aurait pas vu le jour sans l'aide et l'encadrement du Pr .AFFOUNE ABED MOHAMED, que nous remercions beaucoup pour son aide, son soutien, ses précieux conseils et surtout pour sa patience, ainsi que ses nombreuses qualités professionnelles et humaines, qui nous a permis de réaliser ce travail dans une atmosphère des plus agréables. Merci beaucoup.

Nous tenons en outre à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à tous les enseignants pendant toute notre formation universitaire ainsi que l'ensemble du personnel de la bibliothèque au niveau de l'université 8 Mai 1945 Guelma qui a bien voulu mettre à notre disposition sa précieuse documentation.

Nous tenons également à présenter nos plus vives sympathies à tous les ami(e)s pour leurs aide, leurs encouragement, leurs dévouement ainsi qu'à leurs serviabilité dont ils ont fait preuve.

Enfin, un très grand merci à nos très chers parents pour leurs soutiens et leurs patiences.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à tous.

ملخص

في هذا العمل، أجرينا دراسة نظرية حول تأثير معاملات نقل الشحنة الأنودية والكاثودية وكذلك الثابت الحركي عديم الأبعاد λ على تطور خطوط Tafel. منحدرات خطوط Tafel من voltammograms التي تم الحصول عليها في منطقة ما قبل التوازن للأنظمة شبه القابلة للعكس أو التي لا رجعة فيها وكذلك الخطوط التي تم الحصول عليها في منطقة التنشيط الخالص للأنظمة القابلة للانعكاس تساوي المجموع $\alpha + \beta$. علاوة على ذلك، تم الحصول على منحدرات خطوط Tafel من voltammograms في منطقة التنشيط الخالص للأنظمة التي لا رجعة فيها تساوي α . وجدنا أيضاً أنه لا يتم ملاحظة الجزء المستقيم في منطقة التنشيط الخالص للأنظمة شبه القابلة للعكس $10^{-2} < \lambda < 10^0$. من ناحية أخرى، يمكن للمرء أن يلاحظ بين ذروة انوديك ومنطقة التنشيط الخالص للأجزاء الخطية التي تقدم المنحدرات التي تساوي α . استكملنا هذا العمل بدراسة تجريبية تتعلق بتآكل بعض الفولاذ. تم تحليل نتائج التآكل بواسطة خطوط Tafel.

الكلمات المفتاحية: قياس الفولتميتر، خطوط Tafel، ثابت حركي الأبعاد، معامل نقل الشحنة الأنودية، معامل نقل الشحنة الكاثودية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique sur l'influence des coefficients de transfert de charge anodique α et cathodique β ainsi que la constante cinétique adimensionnel Λ sur l'évolution des droites de Tafel. Les pentes des droites de Tafel des voltampérogrammes obtenus dans la zone de pré-équilibre pour les système quasi-réversible ou irréversible ainsi que celles des droites obtenus dans la zone d'activation pure pour les systemes reversible égales à la somme $\alpha + \beta$. Par ailleurs, les pentes des droites de Tafel des voltampérogrammes obtenus dans la zone d'activation pure pour les systemes irreversible égales à α . Nous avons également trouvé qu'on n'observe pas une partie droite dans la zone d'activation pure pour les systèmes quasi-réversible ($10^0 < \Lambda < 10^{-2}$). Par contre, on peut observer entre le pic anodique et la zone d'activation pure des parties linéaires présentant des pentes égales à α . Nous avons complété cette étude théorique par une étude expérimentale relative à la corrosion des quelques aciers. L'analyse des résultats de la corrosion ont été effectuée par les droites de Tafel.

Mots clés : Voltampérométrie, Droites de Tafel, Constante cinétique adimensionnel, Coefficient de transfert de charge anodique, Coefficient de transfert de charge cathodique.

Abstract

In this work, we carried out a theoretical study on the influence of the anodic α and cathodic β charge transfer coefficients as well as the dimensionless kinetic constant Λ on the evolution of Tafel lines. The slopes of the Tafel lines of the voltammograms obtained in the pre-equilibrium zone for quasi-reversible or irreversible systems as well as those of the lines obtained in the pure activation zone for reversible systems equal to the sum $\alpha + \beta$. Moreover, the slopes of the Tafel lines of the voltammograms obtained in the zone of the pure activation zone for the irreversible systems equal to α . We also found that a straight part is not observed in the pure activation zone for quasi-reversible systems ($10^0 < \Lambda < 10^{-2}$). On the other hand, one can observe between the anodic peak and the zone of pure activation of the linear parts presenting of the slopes equal to α . We supplemented this work by an experimental study relating to the corrosion of some steels. The analysis of the results of the corrosion were carried out by the straight lines of Tafel.

Keywords : Voltammetry, Tafel lines, Adimensional kinetic constant, Anodic charge transfer coefficient, Cathodic charge transfer coefficient.

Liste de figures

Figure	Titre de figure	Page
Figure I.1	Densité du courant totale i avec les deux densités de courants partiels anodique i_a et cathodique i_c .	4
Figure I.2	Influence de la densité du courant d'échange i_0 sur la surtension d'activation nécessaire pour obtenir une densité du courant global donnée. (a) $i_0=10^{-3}$ A.cm ⁻² , (b) $i_0=10^{-6}$ A.cm ⁻² , pour $\alpha = 0.5$, $n = 1$, $T = 298$ K.	7
Figure I.3	Influence du coefficient de transfert sur les courbes de polarisations.	7
Figure I.4	Droites de Tafel (rouge) relatives à une courbe de polarisation (noir).	10
Figure I.5	Droites de Tafel relative à un système de corrosion.	10
Figure I.6	Différentes formes de la voltampérométrie.	11
Figure I.7	Voltampérogramme à balayage aller-retour de potentiel en utilisant une représentation normée du potentiel et du courant.	14
Figure I.8	Schéma de dispositif expérimental utilisé pour l'établissement des voltampérogrammes.	15
Figure I.9	Corrosion Généralisée.	16
Figure I.10	Corrosion galvanique.	17
Figure I.11	Corrosion Caverneuse.	17
Figure I.12	Corrosion par piqûres.	17
Figure I.13	Corrosion inter granulaire.	18
Figure I.14	Corrosion sélective.	18
Figure I.15	Corrosion érosion.	19
Figure I.16	Corrosion sous contrainte.	19
Figure II.1	Schéma de l'électrode de travail.	26
Figure II.2	Chaîne électrochimique de corrosion Gammry.	26
Figure II.3	Schéma de la cellule électrochimique.	27

Figure III.1	Volampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-6}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b)	30
Figure III.2	Volampérogramme dimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-6}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$, $n=1$, $T=298K$ (a) et son tracé logarithmique (b).	31
Figure III.3	Différentes zones qu'on peut observer sur un voltampérogramme linéaire soluble-soluble.	36
Figure III.4	Volampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^2$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,3$ (a) et son tracé logarithmique (b).	37
Figure III.5	Volampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-3}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,3$ (a) et son tracé logarithmique (b).	38
Figure III.6	Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-3}$, $\alpha=0,4$ et $\beta=0,4$ (a) et son tracé logarithmique (b).	39
Figure III.7	Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-1.5}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b).	40
Figure III.8	Différentes zones qu'on peut observe sur un voltampérogramme linéaire insoluble-soluble.	41
Figure III.9	Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{+6}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b).	42
Figure III.10	Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^0$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b).	43
Figure III.11	Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-6}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b).	43
Figure III.12	Courbes de polarisation logarithmique de l'acier ordinaire (a) et Inox brut (b), dans la solution de HCL à 1 M.	45

Liste des tableaux

Tableau II.1	Composition chimique de l'acier AISI316L	25
Tableau II.2	Composition chimique de l'acier A9	25
Tableau III.1	Voltampérogrammes (a) et leurs tracés logarithmiques (b) obtenus à différentes valeurs de Λ , α et β pour les systèmes soluble-soluble	33
Tableau III.2	Propriétés électrochimiques de corrosion	46

Liste des abréviations

Λ	: Constante cinétique adimensionnelle
α	: Coefficient de transfert de charge anodique
β	: Coefficient de transfert de charge cathodique
E	: Potentiel d'électrode, V
E^0	: Potentiel standard d'électrode, V
T	: Température absolue, K
F	: Constante de Faraday = 96485,31 C mol ⁻¹
R	: Constante des gaz parfaits
C	: Concentration
n	: Nombre d'électrons
i	: Densité de courant, A cm ⁻²
k^0	: Constante standard de vitesse du transfert de charge, cm s ⁻¹
$C_{Red}(0, t)$: Concentration de l'espèce Red à la surface de l'électrode (x=0)
$C_{Ox}(0, t)$: Concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode (x=0)
I_a	: Densité de courant anodique
I_c	: Densité de courant cathodique
E_{eq}	: Potentiel d'électrode à l'équilibre
$C_{Red}(0, t)_{eq}$: Concentration de l'espèce Red à l'équilibre
$C_{Ox}(0, t)_{eq}$: Concentration de l'espèce Ox à l'équilibre
η	: Surtension, V
IND	: Electrode indicatrice
Ref	: Electrode de référence
Aux	: Electrode auxiliaire ou contre électrode
E_{adm}	: Potentiel dimensionnel
I_{adm}	: Courant dimensionnel

I_p	: Courant de pic
I_{pa}	: Courant de pic anodique
I_{pc}	: Courant de pic cathodique
$I_{p/2}$: Courant de demi-pic.
$I_{1/2}$: Courant de demi-vague.
E_p	: Potentiel de pic
E_{pa}	: Potentiel de pic anodique
E_{pc}	: Potentiel de pic cathodique
$E_{1/2}$: Potentiel de demi-vague
$E_{p/2}$: Potentiel de demi-pic

Sommaire

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Liste des abréviations	iv
Introduction générale	1

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction	3
I.2. Cinétique électrochimique	3
I.2.1. Loi de Butler-Volmer	3
I.2.2. Relation courant-surtension	5
I.2.3. Lois limites de la surtension	6
I.2.3.1. Transfert de matière est d'un effet négligeable	6
I.2.3.2. Cinétique rapide de transfert de charge	7
I.2.3.3. Comportement pour des faibles surtensions	8
I.2.3.4. Comportement pour des grandes surtensions	9
I.2.3.5. Courbes de polarisation de Tafel	10
I.3. Voltampérométrie	11
I.3.1. Définition et formes de la voltampérométrie	11
I.3.1.1. Définition	
I.3.1.2. Formes de la voltampérométrie	11
I.3.2. Techniques de voltampérométrie	12
I.3.3. Lois de la voltampérométrie linéaire transitoire	13
I.3.4. Montage pour tracés les courbes de voltampérométrie	15
I.4. Corrosion	15
I.4.1. Définition	15
I.4.2. Modes de la corrosion	16
I.4.2.1. Corrosion chimique	16
I.4.2.2. Corrosion biochimique	16
I.4.2.3. Corrosion électrochimique	16
I.4.3. Formes de corrosion	16
I.4.3.1. Corrosion uniforme	16

I.4.3.2. Corrosion galvanique	17
I.4.3.3. Corrosion caverneuse	17
I.4.3.4. Corrosion par piqûres	17
I.4.3.5. Corrosion intergranulaire	18
I.4.3.6. Corrosion sélective	18
I.4.3.7. Corrosion érosion	19
I.4.3.8. Corrosion sous contrainte	19
I.4.4. Protection contre la corrosion	19
I.4.4.1. Protection par revêtements	19
I.4.4.1.1. Revêtements métalliques	20
I.4.4.1.2. Revêtements non métalliques	20
I.4.4.2. Protection électrochimique	20
I.4.4.2.1. Protection cathodique	20
I.4.4.2.2. Protection anodique	20
I.4.4.3. Inhibiteurs de corrosion organiques	21
I.5. Conclusion	21

Chapitre II

Outils de simulation et conditions expérimentales des tests de corrosion

II.1. Introduction	24
II.2. Outils de calcul et de simulation	24
II.2.1. Système étudié	24
II.2.2. Simulation des voltampérogramme	24
II.2.3. Fortran – Origin	25
II.3. Conditions expérimentales des tests de corrosion	25
II.3.1. Matériau d'étude	25
II.3.2. Préparation des échantillons	25
II.3.3. Montage électrochimique	26

Chapitre III

Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur les droites de Tafel

Etude de la corrosion des aciers

III.1. Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur les droites de Tafel	29
III.1.1. Détermination du coefficient de transfert de charge	29
III.1.2. Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur l'oxydation anodique d'une espèce soluble	31
III.1.3. Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur l'oxydation anodique d'une espèce insoluble	41
III.2. Tests de corrosion	44
III.2.1. Détermination du potentiel de corrosion E_{corr} et Courant de corrosion I_{corr}	44
III.2.2. Détermination des coefficients de transfert de charge	45
III.3. Conclusion	46
Conclusion générale	48

Introduction générale

En méthodologie électrochimique, plusieurs techniques sont utilisées pour étudier les systèmes électrochimiques. La voltampérométrie cyclique est la méthode la plus utilisée dans les premières investigations. Elle consiste à enregistrer l'évolution du courant (I) en fonction du potentiel d'électrode (E). La variation $I=f(E)$, appelée voltampérogramme, fournit des informations sur les réactions produites sur la surface d'électrode telles que la solubilité des couples rédox, la réversibilité du transfert de charge, les phénomènes de surface. Elle peut être également utilisée pour déterminer des paramètres cinétiques et thermodynamiques.

La cinétique de transfert d'électrons aux cours des réactions d'oxydoréduction est généralement classée en trois catégories. Si le transfert électronique, caractérisé par la constante standard de transfert de charge k^0 , s'effectue très rapidement, le système est dit réversible. Lorsque le transfert d'électrons est très lent, le système est dit irréversible. Entre ces deux limites le système est dit quasi-réversible et se caractérise par une vitesse de transfert d'électrons intermédiaire. De plus le transfert de charge est influencé par la symétrie de la barrière énergétique caractérisée par les coefficients de transfert de charge anodique α et cathodique β .

Les courbes théoriques adimensionnel de voltampérométrie dépendent, indépendamment de la solubilité des espèces rédox, essentiellement de trois paramètres : La constante cinétique adimensionnel Λ , les coefficients de transfert de charge anodique α et cathodique β .

Parmi les applications diverses des courbes de voltampérométrie, il y a les tracés de Tafel. Il consiste à faire une transformation logarithmique du courant. Les droites de Tafel, $\ln(I)=f(E)$, peuvent être exploités pour déterminer k^0 , α et β lorsqu'il s'agit d'un seul couple rédox. Elles peuvent également être exploités pour déterminer le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), α et β lorsqu'il s'agit d'une réaction de corrosion entre un métal M et une espèce oxydante.

Dans ce travail, nous avons d'abord effectué une étude théorique sur l'influence des coefficients de transfert de charge α et β ainsi que la constante cinétique adimensionnel Λ sur l'évolution des droites de Tafel. Ensuite, nous avons complété ce travail par une étude expérimentale relative à la corrosion des quelques aciers. L'analyse des résultats de la corrosion ont été effectuée par les droites de Tafel.

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la cinétique électrochimique, les droites de Tafel, la voltampérométrie ainsi que la corrosion. Le deuxième chapitre porte sur les outils de calcul et de simulation, les matériaux utilisés et les méthodes expérimentales. Les effets du coefficient de transfert de charge α et β sur les droites de Tafel en fonction de la constante cinétique adimensionnel Λ sont présentés et discutés dans la première partie du troisième chapitre. La deuxième partie a porté sur l'analyse des résultats de la corrosion des aciers par les droites de Tafel. Enfin, le manuscrit est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons donner un aperçu général sur la cinétique électrochimique, les droites de Tafel, la méthode de voltampérométrie et le phénomène de corrosion.

I.2. Cinétique électrochimique

I.2.1. Loi de Butler-Volmer

Pour une réaction d'oxydoréduction :



L'équation générale de la variation de la densité de courant (i) en fonction du potentiel d'électrode (E) s'écrit [1]:

$$i = nFk^0 \left[C_{\text{Red}}(0, t) \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^0)\right) - C_{\text{Ox}}(0, t) \exp\left(\frac{-\beta nF}{RT} (E - E^0)\right) \right] \quad (2)$$

où :

i	: Densité de courant, A cm^{-2}
n	: Nombre d'électrons
F	: Constante de Faraday, C mol^{-1}
k^0	: Constante standard de vitesse du transfert de charge, cm s^{-1}
$C_{\text{Red}}(0, t)$: Concentration de l'espèce Red à la surface de l'électrode ($x=0$)
$C_{\text{Ox}}(0, t)$: Concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode ($x=0$)
α	: Coefficient de transfert de charge anodique
β	: Coefficient de transfert de charge cathodique
R	: Constante des gaz parfaits
T	: Température absolue, K
E	: Potentiel d'électrode, V
E^0	: Potentiel standard d'électrode, V

Cette relation et celles qui en dérivent, connues sous le nom de formules de **Butler-Volmer**, constituent les équations de base de la cinétique électrochimique.

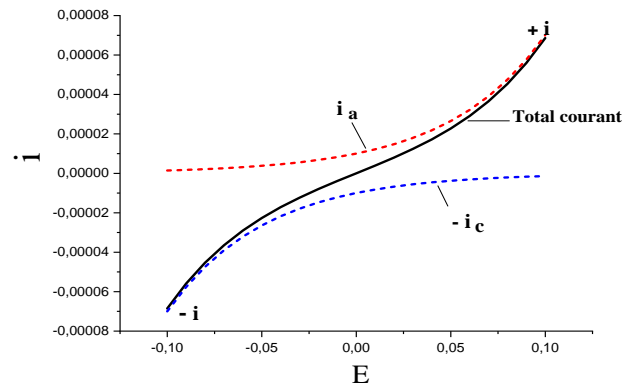


Figure I.1 : Densité du courant totale i avec les deux densités de courants partiels anodique i_a et cathodique i_c .

La densité du courant total i (Figure I.1) est la somme de deux densités de courants partiels ; la première est une densité de courant anodique i_a , positive, et la deuxième est une densité de courant cathodique i_c , négative :

$$i = i_a + i_c \quad (3)$$

$$i_a = nFk^0 C_{Red}(0, t) \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0)\right) \quad (4)$$

$$i_b = -nFk^0 C_{Ox}(0, t) \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} (E - E^0)\right) \quad (5)$$

A l'équilibre, la densité du courant total i est nulle, ce qui implique que la valeur absolue des deux densités de courant partielles sont égales :

$$i=0 = (i_a)_{eq} + (i_c)_{eq} \quad (6)$$

où:

$$(i_a)_{eq} = nFk^0 C_{Red}(0, t)_{eq} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E_{eq} - E^0)\right) \quad (7)$$

$$(i_c)_{eq} = -nFk^0 C_{Ox}(0, t)_{eq} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} (E_{eq} - E^0)\right) \quad (8)$$

E_{eq} : Potentiel d'électrode à l'équilibre

$C_{Red}(0, t)_{eq}$: Concentration de l'espèce Red à l'équilibre

$C_{Ox}(0, t)_{eq}$: Concentration de l'espèce Ox à l'équilibre

On définit ainsi la densité de courant d'échange i_0 , qui peut être exprimée par l'une des deux relations suivantes :

$$i_0 = (i_a)_{eq} = nFk^0 C_{Red}(0, t)_{eq} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} (E_{eq} - E^0)\right) \quad (9)$$

$$i_0 = |(i_c)_{eq}| = nFk^0 C_{Ox}(0, t)_{eq} \exp\left(\frac{-\beta nF}{RT} (E_{eq} - E^0)\right) \quad (10)$$

On peut également retrouver la loi de Nernst à partir de celle de Butler-Volmer, en utilisant les paramètres définissant l'état d'équilibre :

$$i=0, \quad E = E_{eq}, \quad C_{Red}(0, t) = C_{Red}(0, t)_{eq}, \quad C_{Ox}(0, t) = C_{Ox}(0, t)_{eq}$$

$$C_{Red}(0, t)_{eq} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^0)\right) = C_{Ox}(0, t)_{eq} \exp\left(\frac{-\beta nF}{RT} (E - E^0)\right) \quad (11)$$

$$\ln\left(\frac{C_{Ox}(0, t)_{eq}}{C_{Red}(0, t)_{eq}}\right) = \frac{(\alpha + \beta)nF}{RT} (E_{eq} - E^0) \quad (12)$$

$$(E_{eq} - E^0) = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln\left(\frac{C_{Ox}(0, t)_{eq}}{C_{Red}(0, t)_{eq}}\right) \quad (13)$$

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln\left(\frac{C_{Ox}(0, t)_{eq}}{C_{Red}(0, t)_{eq}}\right) \quad (14)$$

L'équation (14) représente la loi de Nernst.

I.2.2. Relation courant-surtension

En remplaçant le produit nFk^0 par ces expressions déduites des relations (9) et (10), dans l'équation (2), on obtient l'expression suivante [2]:

$$i = i_0 \left[\frac{C_{Red}(0, t)}{C_{Red}(0, t)_{eq}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq})\right) - \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Ox}(0, t)_{eq}} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} (E - E_{eq})\right) \right] \quad (15)$$

En utilisant, la relation de la surtension η

$$\eta = E - E_{eq} \quad (16)$$

L'équation (15) devient :

$$i = i_0 \left[\frac{C_{Red}(0, t)}{C_{Red}(0, t)_{eq}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Ox}(0, t)_{eq}} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (17)$$

Cette relation, appelée relation courant-surtension, exprime la variation de la densité de courant i (la réponse du système) en fonction de la surtension η traduisant la polarisation de l'électrode (l'excitation du système). Le premier terme de l'équation (17) représente la composante anodique de la densité de courant, le second représente la composante cathodique.

I.2.3. Lois limites de la surtension

I.2.3.1. Transfert de matière est d'un effet négligeable

L'équation développée (17) peut se réduire en une forme plus simple dans le cas où la solution est rigoureusement agitée ou lorsqu'on procède avec des faibles densités de courant conduisant à des gradients de concentrations négligeables d'une manière qu'on puisse prendre :

$$\frac{C_{\text{Red}}(0,t)}{C_{\text{Red}}(0,t)_{\text{eq}}} \approx 1, \frac{C_{\text{Ox}}(0,t)}{C_{\text{Ox}}(0,t)_{\text{eq}}} \approx 1$$

On trouve ainsi :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (18)$$

Les figures I.2 et I.3 illustrent l'influence des paramètres cinétiques α, i_0 sur la densité de courant réactionnel. La figure I.2 indique qu'un système caractérisé par une densité de courant d'échange i_0 importante, peut fournir des courants intenses de transfert de charge pour des valeurs de surtension infiniment petites. A l'encontre, lorsqu'on a affaire à un système pour lequel i_0 est très faible, on ne peut s'attendre au passage de courant réactionnel qu'à des valeurs de surtension considérables. Par conséquent, la densité de courant d'échange i_0 peut être considérée comme une sorte de vitesse caractéristique de l'échange des charges à l'interface ; donc c'est une mesure de la capacité du système électrochimique à fournir des courants électriques sans perte notable de l'énergie d'activation.

De la même manière, l'influence du coefficient de transfert de charge α sur le phénomène de l'électrode peut s'illustrer à partir de la figure I.3 et partant, on trouve que ce paramètre peut à son tour nous renseigner sur la cinétique du transfert de charge à la surface de l'électrode, donc on peut dire qu'il traduit le degré de l'influence qu'exerce le champ électrique à l'interface sur l'énergie d'activation du stade électrochimique.

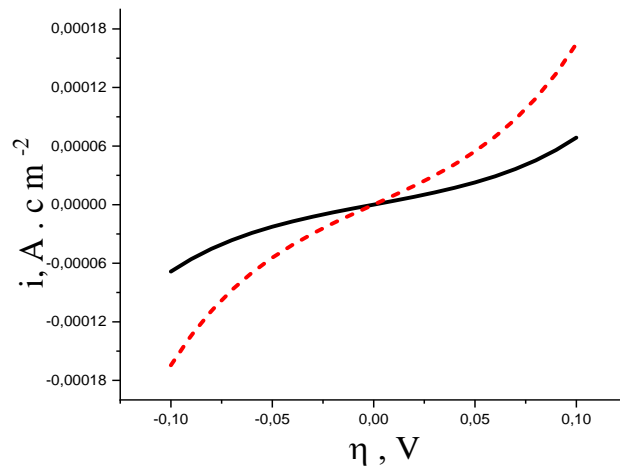


Figure I.2 : Influence de la densité du courant d'échange i_0 sur la surtension d'activation nécessaire pour obtenir une densité du courant global donnée : $i_0=0.00001 \text{ A.cm}^{-2}$ (noir), $i_0=0.00003 \text{ A.cm}^{-2}$ (rouge), pour $\alpha = 0.5$, $n = 1$, $T = 298 \text{ K}$.

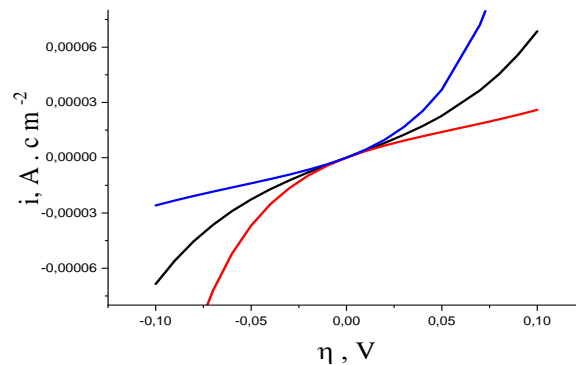


Figure I.3 : Influence du coefficient de transfert de charge anodique sur les courbes de polarisations : $\alpha = 0.75$ (bleu), $\alpha = 0.5$ (noir), $\alpha = 0.25$ (rouge)

I.2.3.2. Cinétique rapide de transfert de charge

Un cas limite caractéristique des systèmes réversibles intervient lorsqu'on rencontre des densités de courant d'échange élevées de façon qu'on puisse avoir pour une certaine polarisation d'électrode $i \ll i_0$ et l'équation cinétique générale (17) devient :

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_{\text{Red}}(0,t)}{C_{\text{Red}}(0,t)_{\text{eq}}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{\text{eq}})\right) - \frac{C_{\text{Ox}}(0,t)}{C_{\text{Ox}}(0,t)_{\text{eq}}} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} (E - E_{\text{eq}})\right) \approx 0 \quad (19)$$

Ce qui implique :

$$\frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} = \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}(E - E_{eq})\right) / \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT}(E - E_{eq})\right) \right] \frac{C_{Ox}(0,t)_{eq}}{C_{Red}(0,t)_{eq}} \quad (20)$$

En introduisant la relation suivante qu'on peut déduire de la relation (14):

$$\frac{C_{Ox}(0,t)_{eq}}{C_{Red}(0,t)_{eq}} = \exp\left(\frac{(\alpha+\beta)nF}{RT}(E_{eq} - E^0)\right) \quad (21)$$

il vient :

$$\frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} = \exp\left(\frac{(\alpha+\beta)nF}{RT}(E - E_{eq})\right) \quad (22)$$

On trouve finalement :

$$E = E^0 + \frac{RT}{(\alpha+\beta)nF} \ln \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} \quad (23)$$

L'expression résultante indique que le potentiel de l'électrode et les concentrations des espèces réagissantes à sa surface sont liés à tout moment d'électrolyse et pour chaque valeur de courant par une équation de type **Nernstien**.

I.2.3.3. Comportement pour des faibles surtensions

Pour des valeurs de surtension peu importantes aux quelles le système se trouve au voisinage de son état d'équilibre (C.à.d. il ne s'écarte que légèrement de l'équilibre), les exposants de la relation (18) pourraient être développés en série en se limitant au premier ordre. L'équation (18) se réduit de ce fait à la forme :

$$i = i_1 - i_2 = i_0 \left[1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta - \left(1 - \frac{\beta n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (24)$$

Soit :

$$i = i_0 \frac{(\alpha+\beta)nF}{RT} \eta \quad (25)$$

La relation (14) témoigne que dans un domaine étroit de polarisation de l'électrode, au voisinage de potentiel d'équilibre, le courant effectif devient une fonction linéaire de la surtension.

Le rapport déterminé par $\left[\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{(\alpha+\beta)nFi_0} \right]$ est connu par la résistance de transfert de charge R_{ct} .

Ce paramètre est pratiquement mesurable, il renseigne sur la facilité du transfert électronique.

I.2.3.4. Comportement pour des grandes surtensions

Dans le cas où le système électrochimique est parcouru par un courant de densité i suivant des valeurs considérables de surtension, l'une des composantes du courant global

(i_1 ou i_2) devient négligeable en regard de celle en question et l'équation (18) sera alors :

* Pour un processus anodique où $\eta \gg 0$, on trouve :

$$\text{Ln}|i| = \text{Ln}|i_0| + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad (26)$$

Ou :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \text{Ln}|i| - \frac{RT}{\alpha n F} \text{Ln}|i_0| \quad (27)$$

En introduisant les notations :

$$a = - \frac{RT}{\alpha n F} \text{Ln}|i_0| \quad (28)$$

$$b = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (29)$$

On aboutit à la relation :

$$\eta = a + b \log|i| \quad (30)$$

Cette relation fournit la formule de **Tafel** établie à partir des expériences réalisées sur la cinétique des systèmes électrochimiques qui ont montré que le courant réactionnel croît exponentiellement en fonction de la surtension imposée.

* Pour un processus cathodique où $\eta \ll 0$, on se trouve avec la même expression :

$$\text{Ln}|i| = \text{Ln}|i_0| - \frac{\beta n F}{RT} \eta \quad (31)$$

où :

$$\eta = a' + b' \log|i| \quad (32)$$

$$a' = \frac{RT}{\beta n F} \text{Ln}|i_0| \quad (33)$$

$$b' = - \frac{RT}{\beta n F} \quad (34)$$

La loi de **Tafel** est en l'occurrence uniquement valable à décrire le comportement des systèmes dont la cinétique réactionnelle à l'électrode est assez lente et demande une surtension d'activation importante.

I.2.3.5. Courbes de polarisation de Tafel

La représentation graphique de la loi de **Tafel**, (figure I.4) permet la détermination des paramètres cinétiques du système étudié à savoir :

La densité de courant d'échange i_0 et les coefficients de transfert de charge α et β .

Aux faibles valeurs de la surtension électrochimique, la courbe $\log|i| = f(\eta)$ semble nettement différente de la droite du fait qu'au voisinage de l'équilibre de l'électrode, les deux réactions élémentaires de transfert de charge (réactions aller et retour) peuvent intervenir simultanément et le système n'obéira pas alors à la loi de **Tafel**.

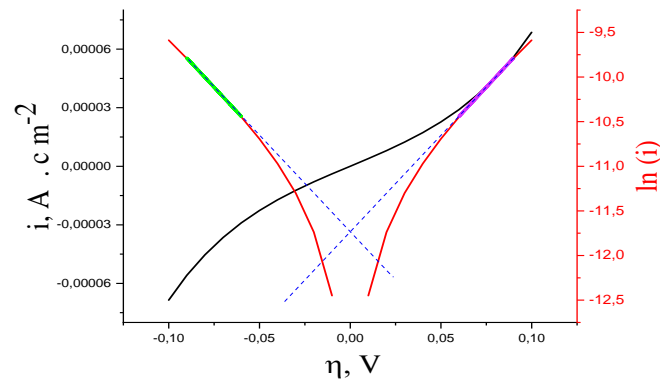


Figure I.4 : Courbes de Tafel (rouge) relatives à une courbe de polarisation (noire)

Dans le cas de réactions de corrosion, deux couples rédox interviennent et les droites de Tafel (Figure I.5) peuvent être utilisés pour déterminer E_{corr} , I_{corr} et les coefficients de transfert de charge α et β [3]:.

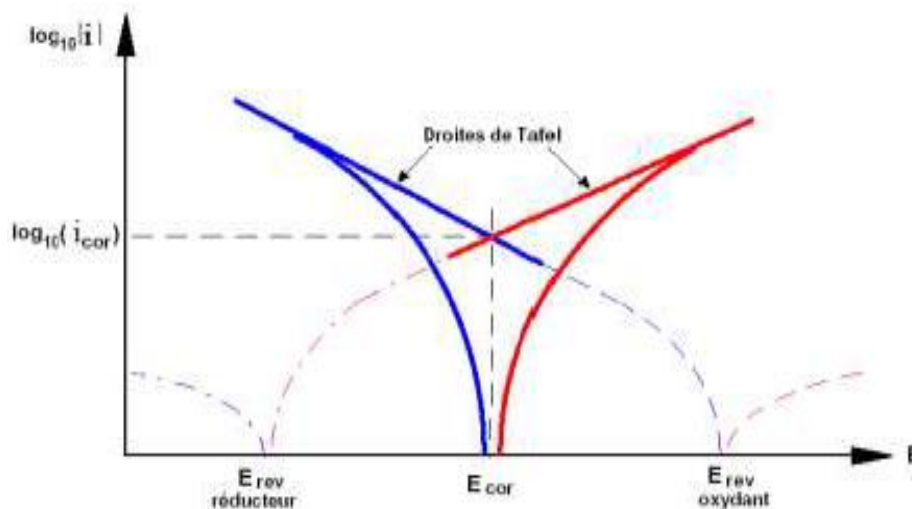


Figure I.5 : Droites de Tafel relative à un système de corrosion [3]

I.3. Voltampérométrie

I.3.1. Définition et formes de la voltampérométrie

I.3.1.1. Définition

La voltampérométrie est une méthode potentiodynamique couvrant une zone étendue de tension. Elle est sans aucun doute la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation des mécanismes des réactions ou comme technique analytique. Le principe de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (le courant I) du système étudié à une excitation (le potentiel E). Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive de potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Le mode de balayage généralement utilisé correspond à une variation linéaire du potentiel avec le temps. On choisit le sens de balayage aller à partir du potentiel d'équilibre ou plus correctement le potentiel initial E_i , jusqu'à une valeur limite de potentiel (E_λ), et on enregistre le courant en fonction du potentiel.

En tenant compte de la variation linéaire du potentiel E (V) avec le temps t (s) à la vitesse de balayage v (V/s) : $E(t) = E_i \pm vt$ (35)

I.3.1.2. Formes de la voltampérométrie

On peut définir les différentes formes de la voltampérométrie (figure I.6).

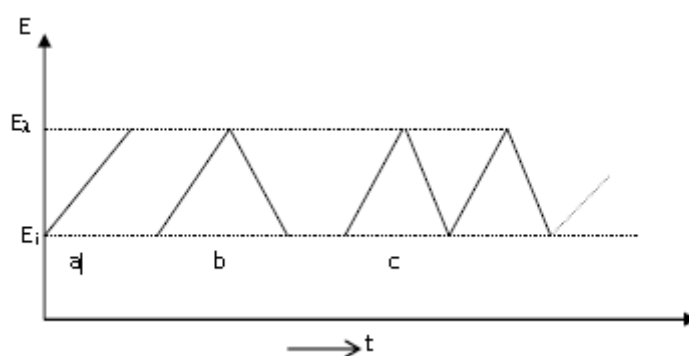


Figure I.6 : Différentes formes de la voltampérométrie

- a) La voltamperométrie linéaire.
- b) La voltamperométrie triangulaire.
- c) La voltamperométrie triangulaire cyclique

On constate que la voltampérométrie triangulaire permet d'étudier la variation linéaire

de potentiel avec le temps t (un balayage aller) qui subit ensuite à une inversion de sens de balayage, on fait donc un balayage aller-retour (cycle). Par contre, la voltampérométrie triangulaire cyclique permet de donner des cycles répétitifs de balayage.

Selon le mode de transfert de matière, on peut distinguer deux méthodes Voltampérométriques :

- La voltampérométrie en régime de diffusion naturelle pure
- La voltampérométrie en régime stationnaire ou voltampérométrie hydrodynamique. Dans ce cas, on utilise un dispositif d'électrode indicatrice tournante permettant d'opérer en régime de diffusion convective stationnaire.

Selon le mode de variation de potentiel, on peut aussi distinguer d'autres méthodes voltampérométriques [4] :

- Voltamétrie impulsionnelle normale
- Voltamétrie impulsionnelle différentielle
- Voltamétrie à signaux carrés de potentiel.

I.3.2. Techniques de la voltampérométrie

I.3.2.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Elles sont utilisées pour :

- Suivi du potentiel en circuit ouvert pour apporter des informations sur les processus à l'interface (corrosion, passivation).
- Courbes de polarisation (courant-tension) stationnaires pour estimer la vitesse de corrosion et la formation du film inhibiteur.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable [5].

I.3.2.2. Techniques transitoires

Les techniques transitoires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état hors équilibre thermodynamique ; sont considérées comme les plus appropriées à l'étude des processus réactionnels en électrochimie.

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué de E en fonction de temps : une impulsion (chronoampérométrie), un balayage (Voltampérométrie) ou une modulation (spectroscopie d'impédance électrochimique/SIE). Généralement, ces méthodes sont utilisées dans la microélectrolyse dynamique (hors équilibre) [5].

I.3.3. Lois de la voltampérométrie linéaire transitoire

Un système est dit réversible lorsque le transfert de charge entre les espèces oxydoréductrices atteint rapidement l'état d'équilibre, quel que soit la tension appliquée aux électrodes. Le potentiel de l'électrode obéit à tout moment à la relation de Nernst. Si les espèces Ox et Red sont solubles, on dit que le système est réversible soluble-soluble. Si le Red est insoluble le système prend la classification d'un système réversible soluble-insoluble.

Par contre l'irréversibilité d'un système apparaît si le transfert de charge est très lent. Dans ce cas le système n'obéit pas à la loi de Nernst. Entre la réversibilité et l'irréversibilité on parle du quasi- réversibilité.

Quel que soit la réversibilité des systèmes, le transfert d'électron peut être accompagnée par des réactions homogènes qui mettent en jeu les espèces Ox et Red. Alors, il est commode de classer les différentes réactions homogènes qui sont associées aux étapes hétérogènes du transfert d'électron, en utilisant des lettres symbolisant la nature de l'étape. E représente un transfert d'électron à la surface de l'électrode, et C une réaction chimique homogène.

Un mécanisme réactionnel dans lequel le transfert de l'électron est suivi d'une réaction chimique faisant intervenir le produit formé à l'électrode, sera désigné par EC . Cette réaction est appelée aussi réaction consécutive. Dans ce cas, le produit de réaction à l'électrode réagit pour donner une autre espèce non électro active. Une réaction de type CE (ou réaction antécédente) correspond un cas où l'espèce électro active Ox ou Red est générée par une réaction précédente de transfert de charge à l'électrode. Un autre type appelé EC_{cat} qu'il s'agit d'un cas particulier de réaction EC . Dans ce type, le produit formé à l'électrode peut réagir avec une espèce non électroactive présente en solution, pour régénérer le réactif de départ. Il y a aussi le mécanisme ECE qui correspond à deux réactions de transfert de charge

qui peuvent avoir lieu lorsque le produit formé lors de réaction chimique consécutive est lui-même électro active dans la zone de potentiel où s'est produit le premier transfert d'électron.

Chaque voltampérogramme est caractérisé par des critères spécifiques (figure I.7).
Ces critères sont : I_p , $I_p/2$, $I_{1/2}$, E_p , $E_p/2$, $E_{1/2}$

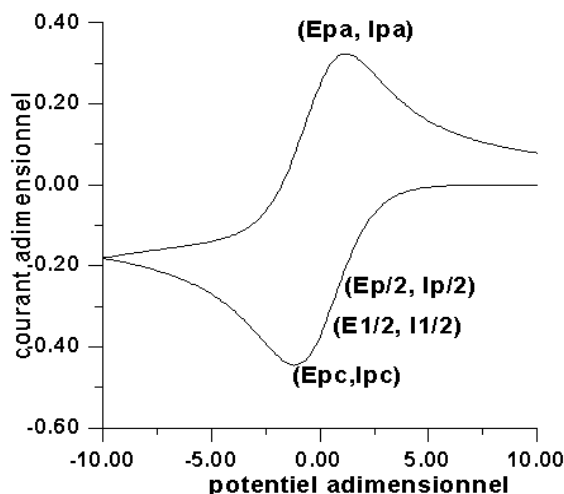


Figure I.7 : Voltampérogramme à balayage aller-retour de potentiel en utilisant une représentation normée du potentiel et du courant.

I_p : courant de pic (I_{pa} : courant de pic anodique, I_{pc} : courant de pic cathodique).

$I_p/2$: courant de demi pic.

$I_{1/2}$: courant de demi vague.

E_p : potentiel de pic (E_{pa} : potentiel de pic anodique, E_{pc} : potentiel de pic cathodique).

$E_{1/2}$: potentiel de demi vague.

$E_p/2$: potentiel de demi pic.

Pour un système réversible soluble-soluble, on obtient les critères suivants :

$$I_p = -0.4463nFAC_{Ox}^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} (vD_{Ox})^{1/2} \quad (36)$$

La valeur -0.4463 représente le courant de pic adimensionnel.

Si l'on exprime A en cm^2 , D_{Ox} en cm^2/s , C^*_{Ox} en mol/cm^3 et v en V/s , l'expression dimensionnelle du courant en A à 25 °C s'écrit :

$$I_p = -(2.69 \times 10^5)n^{3/2}FAC_{Ox}^*(vD_{Ox})^{1/2} \quad (37)$$

Pour un système irréversible, le courant de pic dimensionnel est caractérisé par l'expression suivante :

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A C_{Ox}^* (v D_{Ox})^{1/2} \quad (38)$$

I.3.4. Montage pour tracés les courbes de voltampérométrie

Pour obtenir un voltampérogramme, on utilise le dispositif expérimental présenté dans (Figure I.5). En imposant un potentiel à l'aide d'un montage à trois électrodes (l'électrode de travail ou indicatrice (IND), l'électrode de référence (Ref) et l'électrode auxiliaire (Aux) ou contre électrode) et un instrument appelé potentiostat.

Le potentiostat contrôle le potentiel d'électrode, c.-à-d la tension entre IND et Ref, en passant du courant entre IND et Aux. Le potentiostat est équipé par un générateur de signaux qui permette au potentiostat de connaître le potentiel initial, la vitesse de balayage et le potentiel d'inversion. Dans les montages classiques, le générateur de signaux n'est pas intégré dans le potentiostat [4].

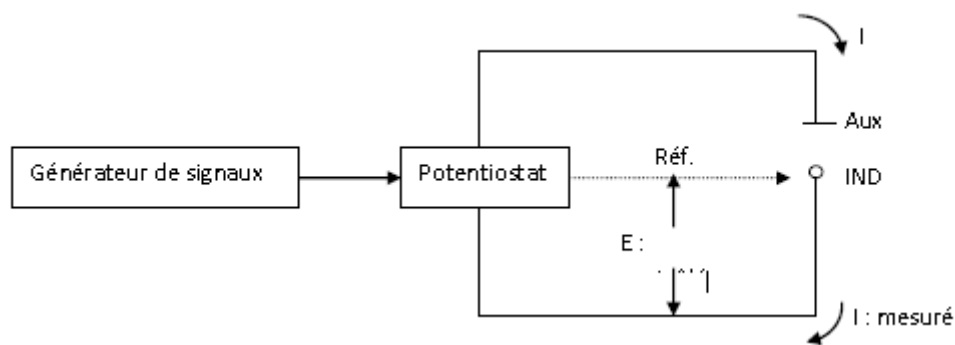


Figure I.8 : Schéma de dispositif expérimental utilisé pour l'établissement des voltampérogrammes.

I.4. Corrosion

I.4.1. Définition

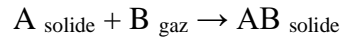
Le terme "corrosion" du latin corroder, signifie ronger, attaquer. La corrosion peut être définie d'une manière simple, comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant [6].

I.4.2. Modes de la corrosion

I.4.2.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (d'O₂, H₂Et CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [7,8].

La réaction qui se produit est de la forme :



I.4.2.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [9].

I.4.2.3. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal par l'agent corrosif existant dans la solution d'électrolyte. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [10].

I.4.3. Formes de corrosion

I.4.3.1. Corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [11].



Figure I.9: Corrosion Généralisée [12]

I.4.3.2. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [11].

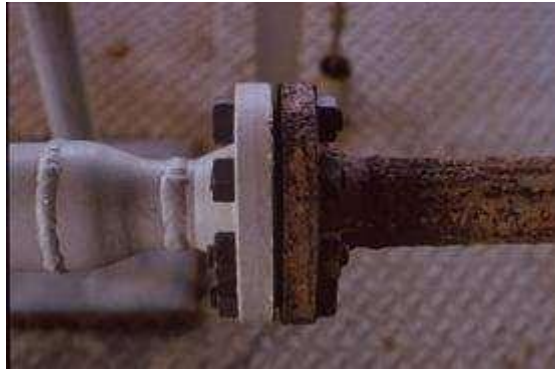


Figure I.10: Corrosion galvanique [11].

I.4.3.3. Corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [2].



Figure I.11: Corrosion Caverneuse [13]

I.4.3.4. Corrosion par piqûres

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [11].



Figure I.12 : Corrosion par piqûres. [12]

I.4.3.5. Corrosion inter granulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [11].

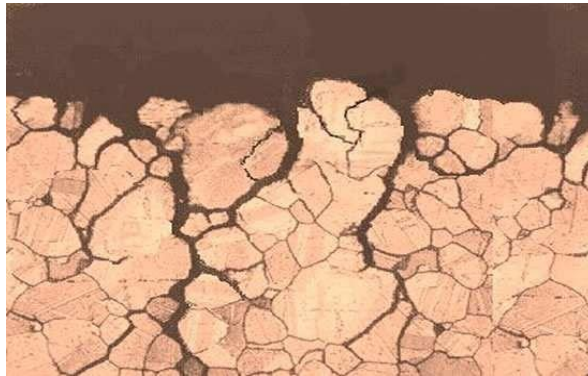


Figure I.13 : Corrosion inter granulaire [13]

I.4.3.6. Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [11].



Figure I.14 : La corrosion sélective [12]

I.4.3.7. Corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [11].



Figure I.15 : La corrosion érosion [12]

I.4.3.8. Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [11].



Figure I.16 : La corrosion sous contrainte [11].

I.4.4. Protection contre la corrosion

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'allié d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par [14]:

- protection par revêtements
- protection électrochimique
- protection par inhibiteurs de corrosion

I.4.4.1. Protection par revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [15].

I.4.4.1.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti corrosion ils remplissent souvent une fonction décorative [15].

I.4.4.1.2. Revêtements non métalliques

a. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre les substrat métallique et le milieu.

b. Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [16]:

➤ **Les couches de conversion**

➤ **Les couches étrangères aux substrats**

I.4.4.2. Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle. On distingue deux méthodes de protection [16] :

- la protection cathodique.
- la protection anodique.

I.4.4.2.1. La protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{\text{prot}}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service.

Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- la protection par anode sacrificielle ;
- la protection par courant imposé.

I.4.4.2.2. La protection anodique

Elle consiste à élever la tension (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone dépassivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_{\text{passiv}}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. 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.

La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane et le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés [17].

I.4.4.3. Inhibiteurs de corrosion organiques

Selon la définition donnée par la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE), un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu, sans modifier la nature de ce dernier [18].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé une étude bibliographique dont laquelle nous avons présenté des généralités sur différents aspects de bases d'électrochimie. Nous avons d'abord exposé un aperçu sur la cinétique électrochimique. Ensuite, nous avons décrit la méthode de voltampérométrie. Enfin, nous avons donné un aperçu sur le phénomène de corrosion.

Références bibliographies

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods — Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980
- [2] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, 1993
- [3] Merzougui Ahlem, Gasmi Nadhra, *Etude de L'inhibition de La corrosion de L'acier XC48 par un Ligand Macrocyclique*, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, Bordj BouArreridj, 2021
- [4] Cours : Méthodes électrochimiques d'Analyse, Master 1 Génie des Procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020
- [5] Bourazi Seyf Eddine, « Etude de l'influence du potentiel d'inversion en voltampérométrie cyclique », Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945-Guelma, 2021
- [6] 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)
- [7] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda, 2008
- [8] D. Nadir ; R. Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion, 2004
- [9] Lefevre, B. (2014). Corrosion des aciers revêtus de Zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI
- [10] Phénomènes de corrosion ; protection des métaux
- [11] D. Landolt, *Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, 1ère Edition, CH-1015 Lausanne 1993
- [12] BENMAAZOU Marwa, « Etude du comportement à l'usure et à la corrosion des Couches Nitrocarburées de l'acier 25CD4 », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2020
- [13] Mohamed el Mokhtar MANSOURI, « Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs », Mémoire de Master, Université Biskra, 2019
- [14] H. Uhlig, *Corrosion et Protection*, DUNOD, Paris, France 1970
- [15] J. Catonné, *les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe -Applications – Choix*, CAST LYON, 1977
- [16] A. Campa, *Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2*, Paris, les Editions Foucher, 1971

[17] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, ε160, Technique de l'Ingénieur, 2000

[18] Nace Glossary of Corrosion Terms, Mat. Prot., 4(1965)79

Chapitre II

Outils de simulation et conditions expérimentales des tests de corrosion

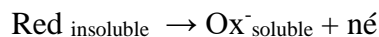
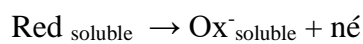
II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous exposons les outils utilisés pour le calcul et la simulation dans ce travail. Nous présentons également les méthodes de préparation des échantillons et l'essai électrochimique.

II.2. Outils de calcul et de simulation

II.2.1. Systèmes étudiés

Les systèmes étudiés dans ce mémoire sont les systèmes soluble-soluble et soluble-insoluble qui sont représentés par les deux équations suivantes respectivement :



Red représente l'espèce réducteur alors que Ox représente l'espèce oxydante dans un couple d'oxydoréduction. n est le nombre d'électrons échangée. Les indices soluble et insoluble exprime la solubilité (cation, anion, molécule) ou l'insolubilité (métal, composé solide) de l'espèce électroactive.

II.2.2. Simulation des voltampérogrammes

Dans ce mémoire, nous avons utilisé des programmes écrits en langage Fortran relatifs au calcul des voltampérogrammes théoriques. Ces programmes ont été écrits par des chercheurs de l'équipe de notre directeur de mémoire, Pr. Affoune Abed Mohamed, du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux, Université 8 Mai 1945 Guelma [1, 2]. Les programmes informatiques sont basés sur une méthode semi-analytique développée par Nicholson et Shain [3] et employée pour le calcul des voltampérogrammes des systèmes électrochimiques dont la cinétique est gouvernée par l'équation de Butler-Volmer.

II.2.3. Fortran - Origin

Fortran 90 est le langage de programmation qui a été utilisé pour le calcul des voltampérogrammes théoriques.

La plate-forme logicielle Origin a été utilisée pour analyser et traiter les données afin de tracer divers graphiques dans cette mémoire.

II.3. Conditions expérimentales des tests de corrosion

II.3.1. Matériau d'étude

Dans cette étude on a utilisé deux types d'acier : l'acier inoxydable de nuance AISI316L et l'acier ordinaire de nuance A9 à son état brut de laminage (non traité ou revêtu).

Les compositions chimiques des deux aciers sont données par les tableaux II.1 et II.2

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier AISI316L

AISI 316L				
Elément	C	Ni	Mo	Cr
% en poids	≤0.03	10.0-13.0	2.0-2.5	16.5-18.5

Tableau II.2 : Composition chimique de l'acier A9

A9						
Elément	C	Mn	Si	S	P	Al
% en poids	0.06	0.45	0.04	0.02	0.02	0.05

II.3.2. Préparation des échantillons

Les électrodes de travail se présentent sous forme des coupes carré d'une longueur de 1cm et une surface de 1.40 cm² enrobés dans une résine isolante. Une seule face est active, l'autre étant recouverte de résine inerte chimiquement. Afin d'assurer le contact électrique avec le montage électrochimique, un fil conducteur a été soudé à l'extrémité de la surface inactive (Figure II.1).

Pour avoir une bonne reproductibilité des mesures, il est nécessaire d'avoir un état de surface bien propre. A cet effet, la surface active des échantillons A9 et inox subit un polissage

mécanique par frottement sur papiers abrasifs de granulométrie croissante allant de grade 240 au grade 4000 (240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 4000).

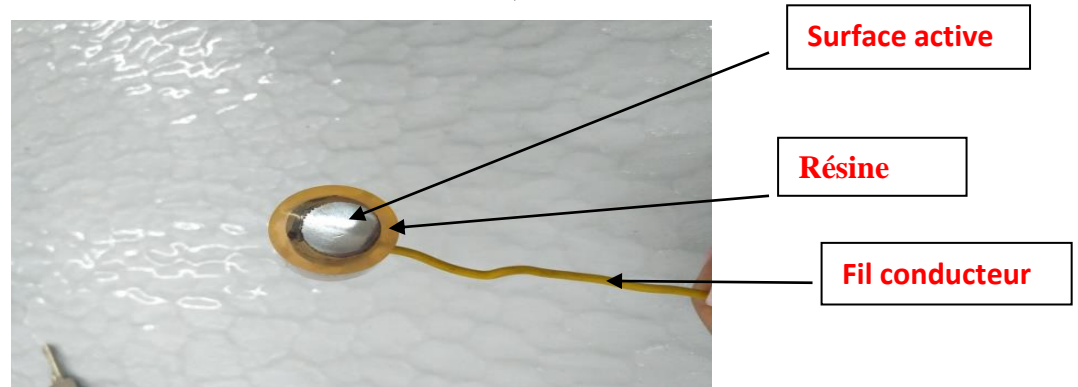


Figure II.1 :Schéma de l'électrode de travail

II.3.3. Montage électrochimique

L'essai électrochimique a été réalisé à l'aide d'une chaîne électrochimique (Figure II.2) qui comprend :

- une unité de traitement informatique dotée d'un logiciel permettant de tracer la courbe de polarisation et de déterminer la vitesse, le courant et le potentiel de corrosion.

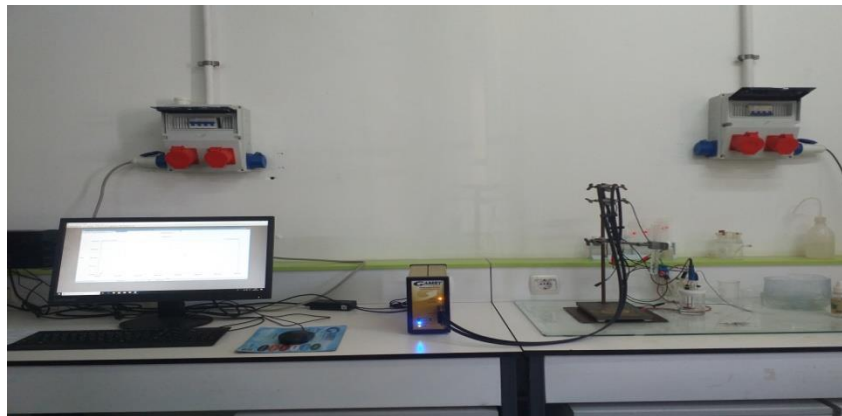


Figure II.2 : Chaîne électrochimique de corrosion Gamry.

- une cellule électrochimique à trois électrodes reliées à un potentiostat –de type Gamery modèle 600+, qui comprend:

- **Une électrode de travail (l'échantillon) :** C'est l'électrode sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat.
- **Une électrode de référence (Calomel) :** C'est l'électrode par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré.

- **Contre électrode en platine** : Aussi appelée électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une grille de platine circulaire (métal inerte), son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule électrochimique (montage électrochimique à trois électrodes).

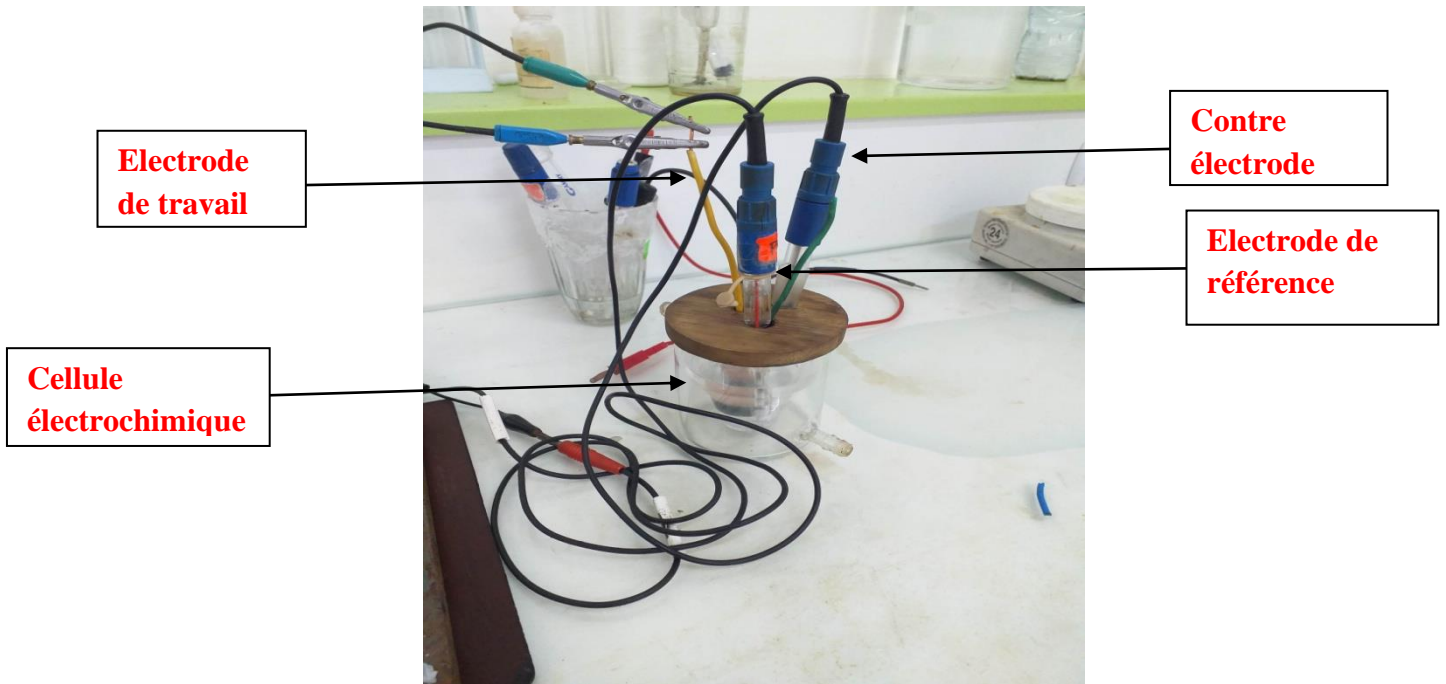


Figure II.3 : Schéma de la cellule électrochimique.

Les essais électrochimique sont réalisés dans les conditions suivant :

- Un milieu de chlorure d'hydrogène HCl de concentration 1M.
- Une vitesse de balayage en tension de 0.5 mV/s.

Références bibliographiques

- [1] F. Kesri, Mémoire de Magister, Univ. 8 Mai 1945, Guelma, 2006
- [2] A. Saila, Etude des systèmes électrochimiques quasi-réversibles par voltamperométrie à balayage linéaire et semi-intégration. Applications aux comportements de rhénium et dysprosium en milieux de sels fondus, Univ. Badji Mokhtar, Annaba, 2010.
- [3] R.S. Nicholson, Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351–1355.

Chapitre III

Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur les droites de Tafel Etude de la corrosion des aciers

III.1. Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur les droites de Tafel

III.1.1. Détermination du coefficient de transfert de charge

Sur la figure III.1, nous avons présenté un voltampérogramme adimensionnel (courbe a) obtenu avec $\Lambda=10^{-6}$, $\alpha=0.3$ et $\beta=0.7$ (Λ : constante cinétique adimensionnelle, α : coefficient de transfert de charge anodique et β : coefficient de transfert de charge cathodique). Le trace logarithmique de la courbe (a) est présenté par la courbe (b).

L'expression de la constante cinétique adimensionnelle Λ est la suivante [Sabrina] :

$$\Lambda = \frac{k^0 \sqrt{RT}}{\sqrt{nFvD_{Red}}}$$

v est la vitesse de balayage de potentiel ($V s^{-1}$). Les autres paramètres sont définis dans la section I.2.1.

Par interpolation, l'équation de la droite du tracé logarithmique est de la forme :

$$y = a + bx$$

$$\ln(I_{adim}) = 14,39 + 0.3E_{adim}$$

Cette équation montre que la valeur de la pente de la droite, égale à 0,3, est identique à celle de la valeur de α . Nous avons vérifié ces résultats avec d'autres exemples, nous avons conclu que les pentes des droites anodiques des tracés logarithmiques des voltampérogrammes adimensionnels sont égales aux valeurs des coefficients de transfert de charge anodique α .

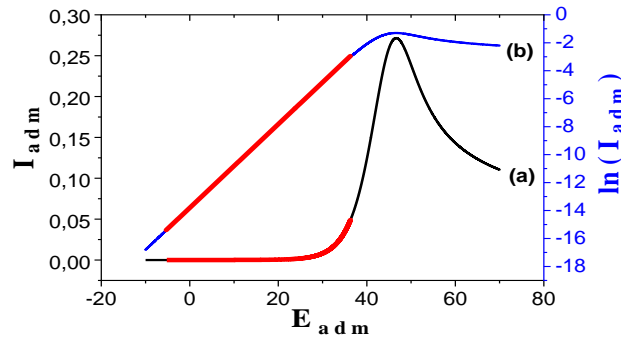


Figure III.1 : Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-6}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b)

Sur la figure III.2, nous avons présenté un voltampérogramme dimensionnel (courbe a) obtenu avec $\Lambda=10^{-6}$, $\alpha=0,3$, $\beta=0,7$, $n=1$, $T=298K$. Le tracé logarithmique de la courbe (a) est présenté par la courbe (b).

La relation entre le courant dimensionnel (I) et le courant adimensionnel (I_{adm}) est donnée par l'expression [1]:

$$I = nFAC_{Red^*}(D_{Red^*})^{1/2} \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2} \pi^{1/2} I_{adm}$$

Par ailleurs, la relation entre le potentiel dimensionnel (E) et le potentiel adimensionnel (E_{adm}) est donnée par l'expression [1]:

$$E_{adm} = \frac{nF}{RT}(E - E^0)$$

Par interpolation, l'équation de la droite anodique de la figure III.2 s'écrit sous la forme :

$$y = a + bx$$

$$\ln(I_{dim}) = 16,02 + 11,30E_{dim}$$

La valeur de la pente de la droite égale à 11,30. Nous avons calculé le coefficient du transfert de charge anodique α en utilisant la relation de Tafel (29) :

$$b = \alpha \frac{nF}{RT}$$

$$\alpha = \frac{bRT}{nF} = \frac{11.30 \times 8.314 \times 298}{1 \times 96485.31} = 0.29$$

Ceci montre que la valeur de la pente de la droite permet de calculer la valeur de α . En conclusion, les pentes des droites anodique des tracés logarithmiques des voltampérogrammes dimensionnels permettent de déduire les valeurs des coefficients de transfert de charge anodique α .

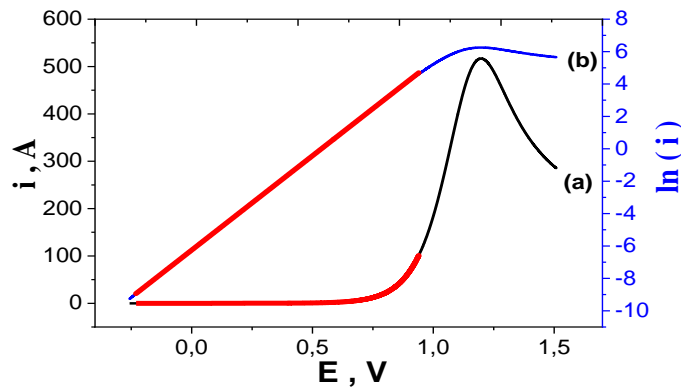


Figure III.2 : Voltampérogramme dimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-6}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$, $n=1$, $T=298K$ (a) et son tracé logarithmique (b)

III.1.2. Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur l'oxydation anodique d'une espèce soluble

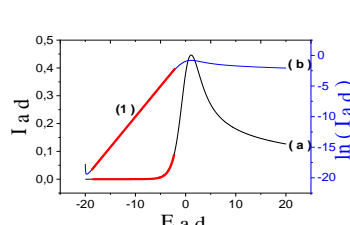
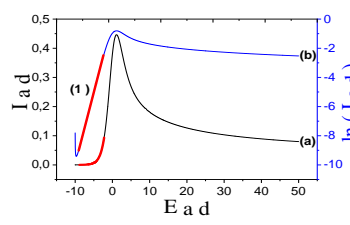
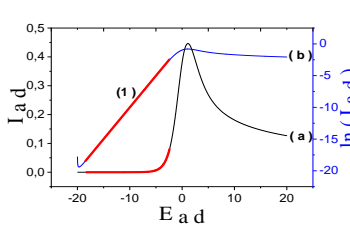
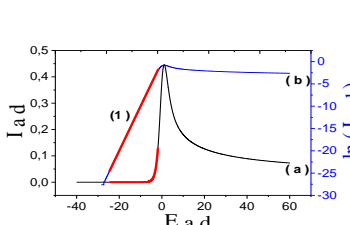
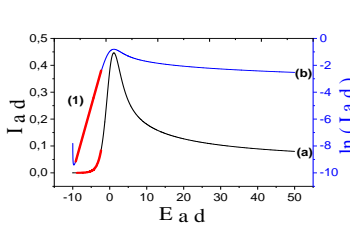
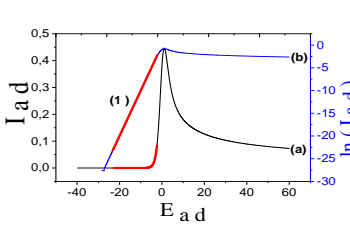
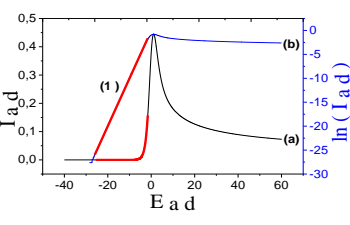
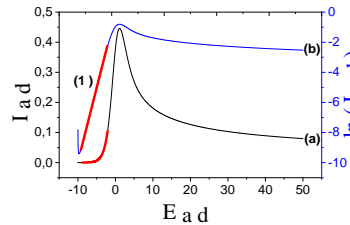
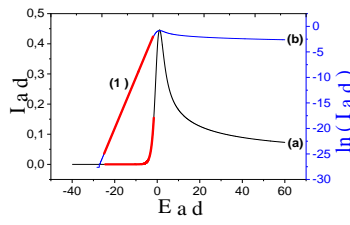
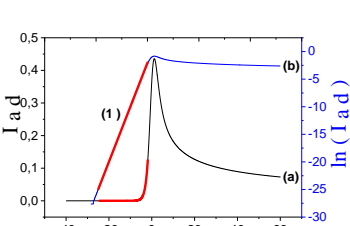
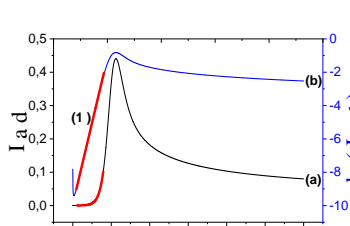
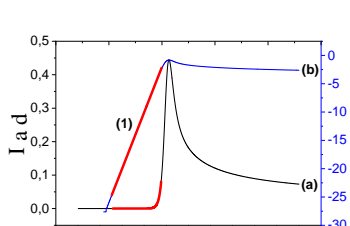
Dans ce cas, l'espèce électroactive est une espèce soluble qui est oxydée anodiquement et le produit de l'oxydation est une espèce également soluble comme l'oxydation de Fe^{2+} et Ce^{3+} qui donnent respectivement Fe^{3+} et Ce^{4+} .

Dans le tableau 3.1, nous avons présenté les différents voltampérogrammes et leurs tracés logarithmiques pour différentes valeurs de Λ , α et β . Lorsque les tracés logarithmiques présentent une seule partie linéaire la pente est dénommée pente 1. Lorsque les tracés logarithmiques présentent deux parties linéaires, les pentes correspondantes sont dénommées

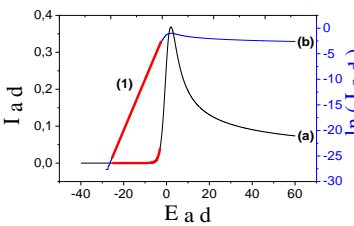
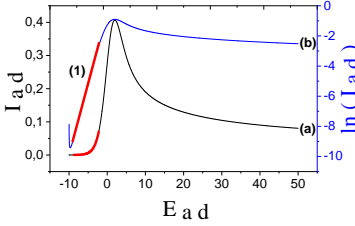
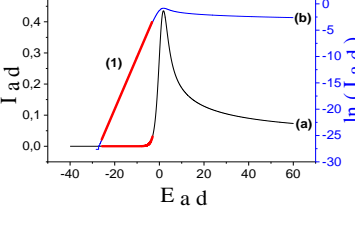
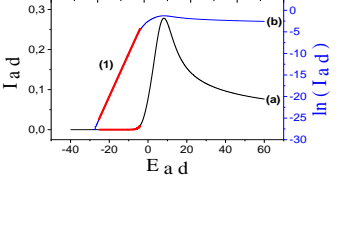
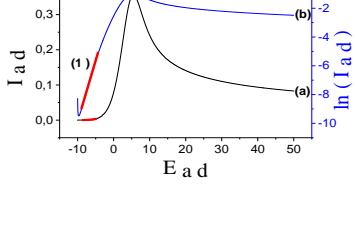
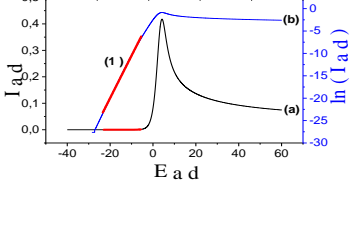
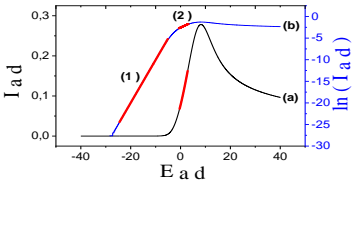
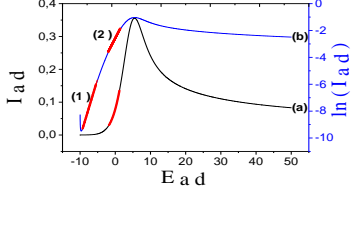
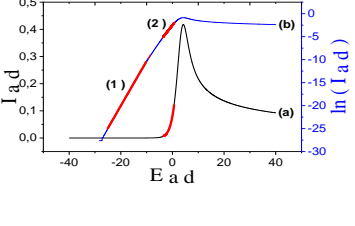
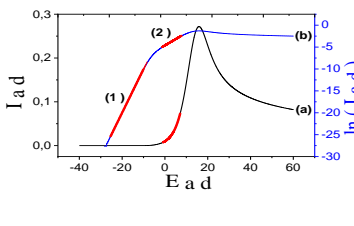
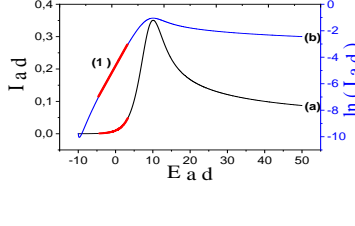
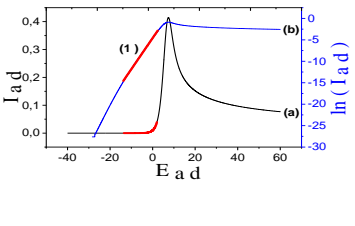
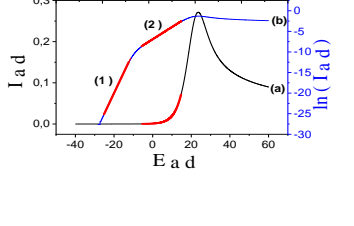
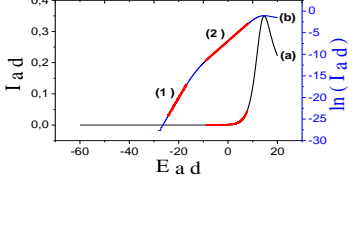
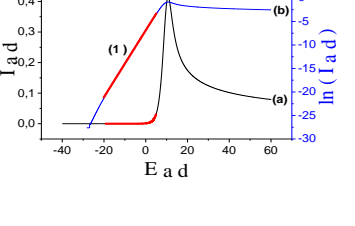
penne 1 et penne 2. La penne 1 est relative à la partie la moins anodique c.-à-d. celle où le courant correspondant est négligeable.

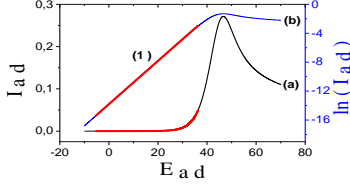
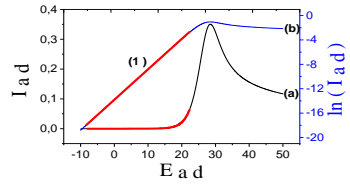
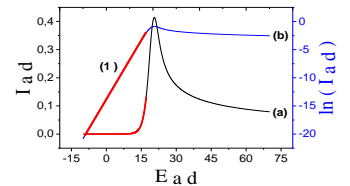
Les voltampérogrammes du Tableau III.1 sont des courbes adimensionnels. Le calcul des penes des droites donnent directement les valeurs de α comme il a été expliqué dans la section III.1.1.

Tableau III.1 : Voltampérogrammes (a) et leurs tracés logarithmiques (b) obtenus à différentes valeurs de Λ , α et β pour les systèmes soluble-soluble

Λ	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.5$	$\alpha=0.7$
10^6			
	Pente1= 0,99658	Pente1= 0,98378	Pente1= 0,99720
10^3			
	Pente 1= 0.99748	Pente 1= 0,98345	Pente 1= 0.99902
10^2			
	Pente 1= 0.99770	Pente 1= 0,98197	Pente 1= 0.99784
10^1			
	Pente 1 = 0.99758	Pente 1 = 0.97539	Pente 1= 0.99677

Chapitre III : Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur les droites de Tafel
Etude de la corrosion des aciers

10^0			
	Pente 1= 0,99618	Pente 1= 0.94482	Pente 1 = 0,98924
10^{-1}			
	Pente 1= 0,99065	Pente 1 = 0,84513	Pente 1= 0,94709
$10^{-1.5}$			
	Pente 1= 0,9931 Pente 2= 0,2687	Pente 1=0.86732 Pente 2=0.50635	Pente 1=0,9746 Pente 2=0,71237
10^{-2}			
	Pente 1=0,99679 Pente 2=0,28637	Pente 1 = 0.50579	Pente 1= 0,724
10^{-3}			

	Pente 1= 0.99168 Pente 2= 0.29639	Pente 1= 0.97397 Pente 2= 0.50105	Pente 1 = 0,7093
10^{-6}			
	Pente 1= 0.29906	Pente 1= 0.48895	Pente 1= 0.69813

Sur la figure III.3, nous avons mentionné les différentes zones qu'on peut observer sur un voltampérogramme de type soluble-soluble. Il y a quatre types de zone :

1. Zone de pré-équilibre : Elle est caractérisée par un courant pratiquement nul. Elle est située dans le domaine d'inactivité du solvant et de l'électrolyte support, et précède le début de l'oxydoréduction d'une espèce électroactive. Expérimentalement, elle est surtout observée pour les systèmes dont la cinétique est lente.

2. Zone d'activation pure: Elle s'étale de la fin la zone de pré-équilibre jusqu'au début de l'oxydation. Dans cette zone la vitesse de la réaction dépend du transfert de charge c-à-d la vitesse de transfert d'électrons entre l'électrode et les espèces électroactives se trouvant sur sa surface.

3. Zone de diffusion pure : Dans cette zone la vitesse de la réaction dépend du transfert de masse c-à-d de la diffusion des espèces électroactives du bulk de la solution vers l'électrode Elle commence après le pic et s'étale jusqu'au la fin du voltampérogramme.

4. Zone mixte : Elle se situe entre les zones d'activation pure et de diffusion pure.

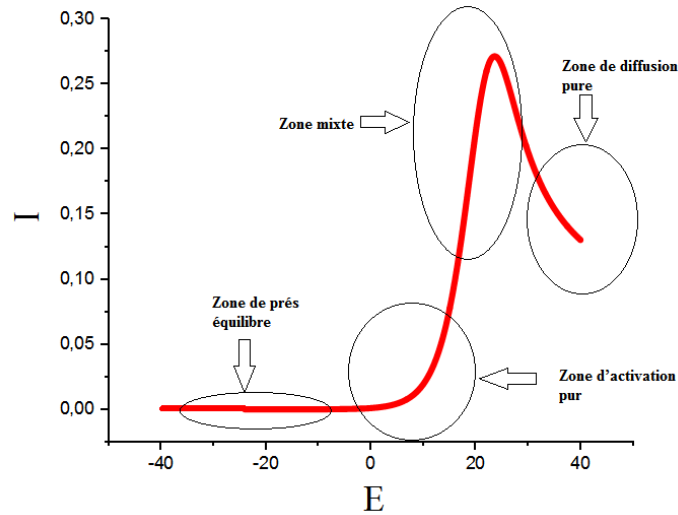


Figure III.3 : Différentes zones qu'on peut observer sur un voltampérogramme linéaire soluble-soluble

L'analyse de l'effet du coefficient de transfert de charge sur les droites de Tafel pour le système soluble-soluble fait sortir les conclusions suivantes :

1. Pentes des droites de Tafel = $\alpha + \beta$

Les pentes des droites de Tafel des voltampérogrammes obtenus sont égales à $\alpha + \beta$ dans les cas suivants :

a. Système réversible $\Lambda > 10^0$

La droite de Tafel se situe dans la zone d'activation et la valeur de sa pente est égale à $\alpha + \beta$

Les résultats du tableau III.1 concernent les cas où la somme $\alpha + \beta = 1$. La figure III.4 montre un exemple d'un système réversible où la somme $\alpha + \beta \neq 1$.

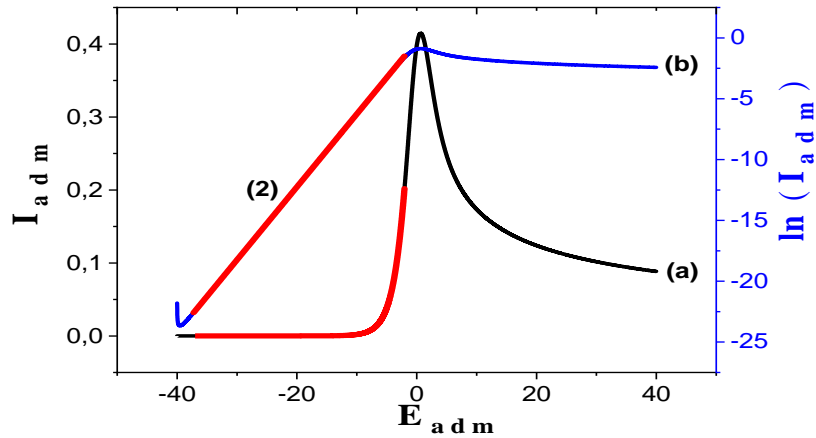


Figure III.4 : Volampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^2$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,3$ (a) et son tracé logarithmique (b)

L'équation de la droite 2 dans la zone d'activation pure est :

$$\ln(I_{adim}) = -0,275 + 0,599 E_{adim}$$

La pente de l'équation est égale à $0,599 \approx \alpha + \beta = 0,3 + 0,3 = 0,6$

b. Système non-réversible $\Lambda < 10^0$

La droite de Tafel se situe dans la zone de pré-équilibre et la valeur de sa pente est égale à $\alpha + \beta$.

Les résultats du tableau III.1 concernent les cas où la somme $\alpha + \beta = 1$. La figure III.5 montre un exemple d'un système irréversible où la somme $\alpha + \beta \neq 1$.

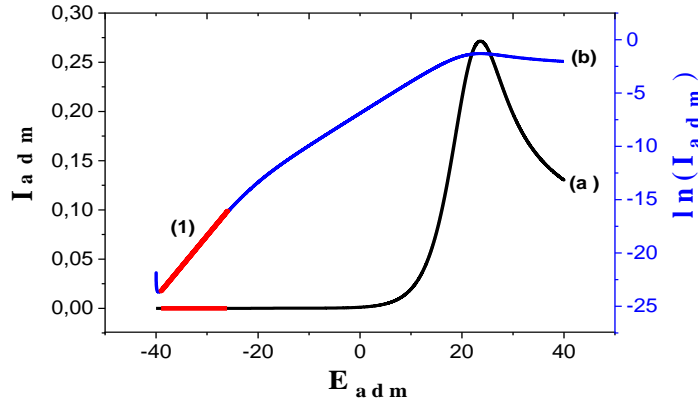


Figure III.5 : Volampérogramme adimensionnel calculé
avec $\Lambda=10^{-3}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,3$ (a) et son tracé logarithmique (b)

L'équation de la droite 1 dans la zone de pré-équilibre est :

$$\ln(I_{\text{adim}}) = -1.101 + 0.576 E_{\text{adim}}$$

La pente de l'équation est égale à $0,576 \approx \alpha + \beta = 0,3 + 0,3 = 0,6$

Nous avons montré dans la partie théorique que la loi de Nernst (8) reste toujours valable pour un système réversible même s'il se trouve hors équilibre ($I < 0$ ou $I > 0$):

$$E = E^0 + \frac{RT}{(\alpha+\beta)nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}(0,t)}{C_{\text{Red}}(0,t)}$$

Par ailleurs, la loi de Nernst (16) est toujours appliquée si le système est dans un état d'équilibre ($I = 0$) quel que soit sa réversibilité :

$$E_{\text{éq}} = E^0 + \frac{RT}{(\alpha+\beta)nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}(0,t)_{\text{éq}}}{C_{\text{Red}}(0,t)_{\text{éq}}} \right)$$

La loi de Nernst peut être écrite de la façon suivante :

$$\ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}(0,t)_{\text{éq}}}{C_{\text{Red}}(0,t)_{\text{éq}}} \right) = \frac{(\alpha+\beta)nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^0)$$

Cette dernière équation montre que la pente de la droite :

$$\ln \left(\frac{C_{Ox}(0,t)_{\acute{e}q}}{C_{Red}(0,t)_{\acute{e}q}} \right) = f \left(\frac{nF}{RT} (E_{\acute{e}q} - E^{0'}) \right) \text{ est \u00e9gale \u00e0 la somme de } \alpha + \beta.$$

Il nous semble que le calcul de la variation du courant I en fonction du potentiel suit la m\u00eame variation que celle des rapports des concentrations des esp\u00e8ces Ox et Red \u00e0 la surface de l'\u00e9lectrode $\left(\frac{C_{Ox}(0,t)_{\acute{e}q}}{C_{Red}(0,t)_{\acute{e}q}} \right)$ dans la zone de pr\u00e9-\u00e9quilibre pour les syst\u00e8mes non r\u00e9versible et dans la zone d'activation pour les syst\u00e8mes r\u00e9versible. Par cons\u00e9quent, les pentes des droites de Tafel des voltamp\u00e9rogrammes obtenus dans ces cas \u00e9gales \u00e0 $\alpha + \beta$.

1. Pentes des droites de Tafel = α

Les pentes des droites de Tafel des voltamp\u00e9rogrammes obtenus sont \u00e9gales \u00e0 α dans les cas suivants :

a. Syst\u00e8me irr\u00e9versible $\Lambda < 10^{-2}$

La droite de Tafel se situe dans la zone d'activation et la valeur de sa pente \u00e9gale \u00e0 α . Les r\u00e9sultats du tableau III.1 concernent les cas o\u00f9 la somme $\alpha + \beta = 1$. La figure III.6 montre un exemple d'un syst\u00e8me irr\u00e9versible o\u00f9 la somme $\alpha + \beta \neq 1$.

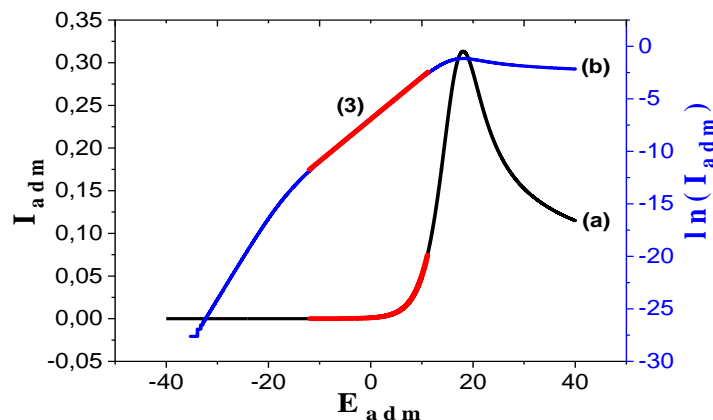


Figure III.6 : Voltamp\u00e9rogramme adimensionnel calcul\u00e9 avec $\Lambda=10^{-3}$, $\alpha=0,4$ et $\beta=0,4$ (a) et son trac\u00e9 logarithmique (b)

L'\u00e9quation de la droite 3 dans la zone d'activation pure est :

$$\ln(I_{adim}) = -6.941 + 0.401 E_{adim}$$

La pente de l'équation est égale à 0,401 $\approx \alpha = 0,4$

La relation (19) indique que pour un processus anodique où $\eta \gg 0$, on trouve :

$$\ln|i| = \ln|i_0| + \frac{\alpha n F}{RT} \eta$$

Cette dernière équation montre que la pente de la droite est égale à α .

Les résultats obtenus montrent que le terme déterminant pour la validité de cette équation n'est pas la surtension mais la réversibilité.

a. Système quasi-réversible $10^0 < \Lambda < 10^2$

Pour ce genre de système, les résultats du tableau III.1 montre qu'on n'observe pas une partie droite dans la zone d'activation. Par contre, on peut observer entre le pic anodique et la zone d'activation pure des parties linéaires présentant des pentes égale à α . Un exemple est montré sur la figure III.7.

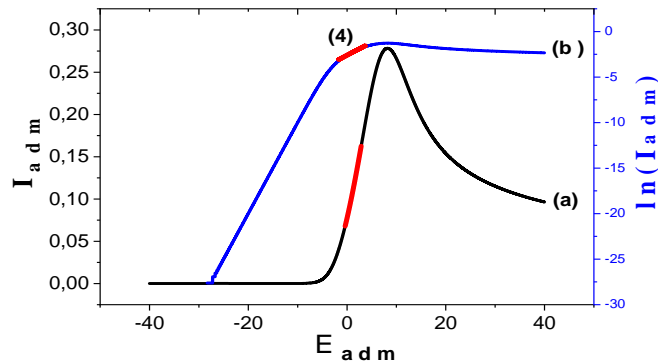


Figure III.7 : Volampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-1.5}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b)

L'équation de la droite 4 entre le pic anodique et la zone d'activation pure est :

$$\ln(I_{adim}) = -2.608 + 0,284 E_{adim}$$

La pente de l'équation est égale à 0,284 $\approx \alpha = 0,3$

III.1.3. Etude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur l'oxydation anodique d'une espèce insoluble

Un voltampérogramme cyclique relative à l'oxydation anodique d'une espèce insoluble est présenté sur la figure III.8. La partie aller de ce type de voltampérogrammes est composé uniquement de deux zones : Zone pré-équilibre et Zone d'activation pure. La zone d'activation dans ce cas s'étend jusqu'à l'inversion du sens de balayage de potentiel. La zone de diffusion n'a pas de sens étant donnée que l'espèce électroactive est l'électrode elle-meme.

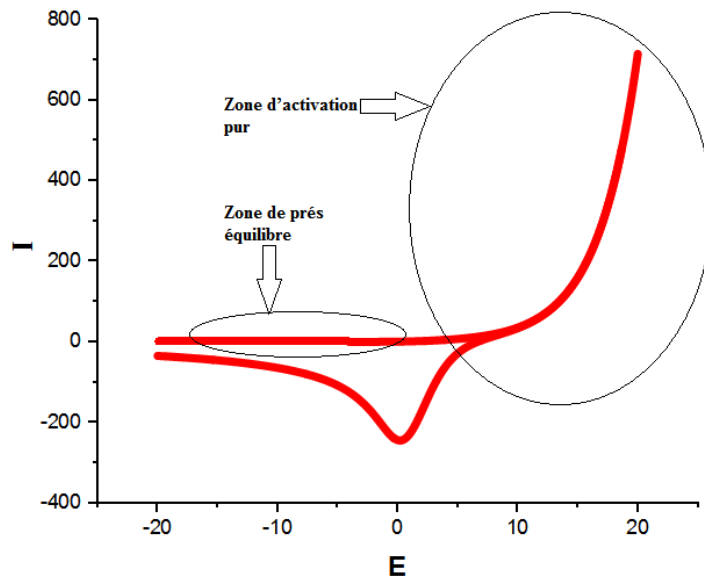


Figure III. 8 : Differentes zones qu'on peut observe sur un voltampérogramme linéaire insoluble-soluble

Dans les figures ci-dessous, nous avons présenté différents voltampérogrammes et leurs tracés logarithmiques pour quelques valeurs de Λ , α et β . Lorsque les tracés logarithmiques présentent une seule partie linéaire la pente est dénommé pente 1. Lorsque les tracés logarithmiques présentent deux parties linéaires, les pentes correspondantes sont dénommées pente 1 et pente 2. La pente 1 est relative à la partie la moins anodique c.-à-d. celle où le courant correspondant est négligeable. Le calcul des pentes des droites donnent directement les valeurs de α comme il a été expliqué dans la section III.1.1.

Nous avons pu retrouver les mêmes conclusions énoncées dans la section III.1.2 lors de l'étude de l'effet du coefficient de transfert de charge sur l'oxydation anodique d'une

espèce soluble. Comme on l'a déjà mentionné, l'étendue de la zone d'activation est très large ce qui permet de déduire facilement les valeurs des coefficients de transfert de charge.

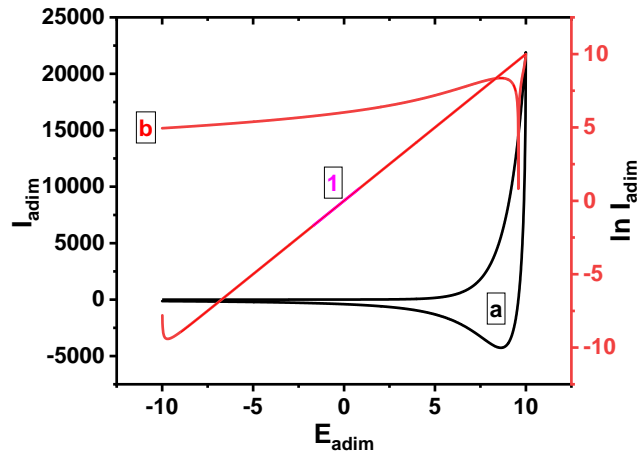


Figure III.9 : Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^6$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b)

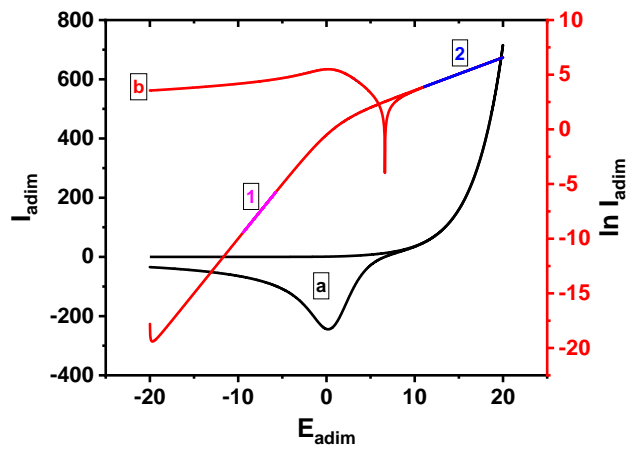


Figure III.10 : Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^0$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b)

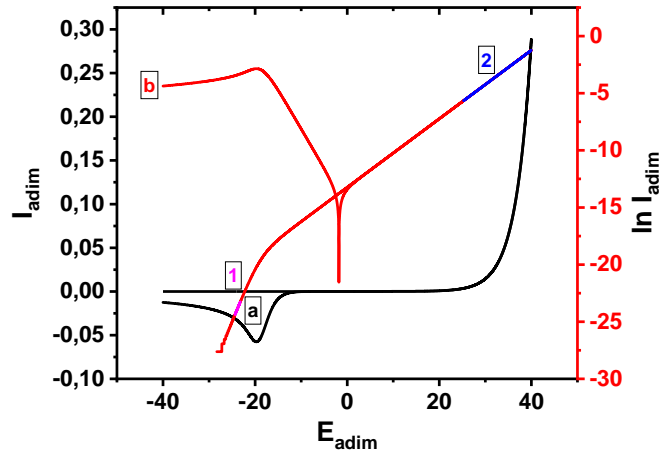


Figure III.11 : Voltampérogramme adimensionnel calculé avec $\Lambda=10^{-6}$, $\alpha=0,3$ et $\beta=0,7$ (a) et son tracé logarithmique (b)

Les équations des droites 1 dans la zone de pré-équilibre sont :

$$\ln(I_{adim}) = -0.00477 + 1E_{adim} \quad \text{pour } \Lambda=10^6$$

$$\ln(I_{adim}) = -0.0318 + 0.99705E_{adim} \quad \text{pour } \Lambda=10^0$$

$$\ln(I_{adim}) = -0.81783 + 0.96759E_{adim} \quad \text{pour } \Lambda=10^{-6}$$

Les pentes des équations sont proches de la somme de $\alpha + \beta = 0,3 + 0,7 = 1$

Les équations des droites 2 dans la zone d'activation sont :

$$\ln(I_{adim}) = -0.00477 + 1E_{adim} \quad \text{pour } \Lambda=10^6$$

$$\text{pente 2: } \ln(I_{adim}) = 0.56341 + 0.30051E_{adim} \quad \text{pour } \Lambda=10^0$$

$$\text{pente 2: } \ln(I_{adim}) = -13.24315 + 0.3E_{adim} \quad \text{pour } \Lambda=10^{-6}$$

La pente de l'équation est proche de la somme de $\alpha + \beta = 0,3 + 0,7 = 1$ pour $\Lambda=10^6$

Cependant les pentes des équations sont proches de α , pour $\Lambda=10^0$ et $\Lambda=10^6$.

Donc, les memes conclusions obtenus pour le système soluble-soluble restent les mêmes pour le système insoluble-soluble.

III.2. Tests corrosion

III.2.1. Détermination du potentiel de corrosion E_{corr} et Courant de corrosion I_{corr}

Les courbes de polarisation présentées sur la figure III.12 pour l'acier Ordinaire et Inoxydable sont tracées dans les mêmes conditions à savoir : solution HCL à 1M et une vitesse de balayage de 0.5 mv/s.

Les valeurs de courant enregistrés avec l'inox brut sont très faibles par rapport à celles du l'acier ordinaire indiquant la bonne résistance à la corrosion de l'inox par rapport à l'acier ordinaire.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) sont reportés dans le Tableau III.2.

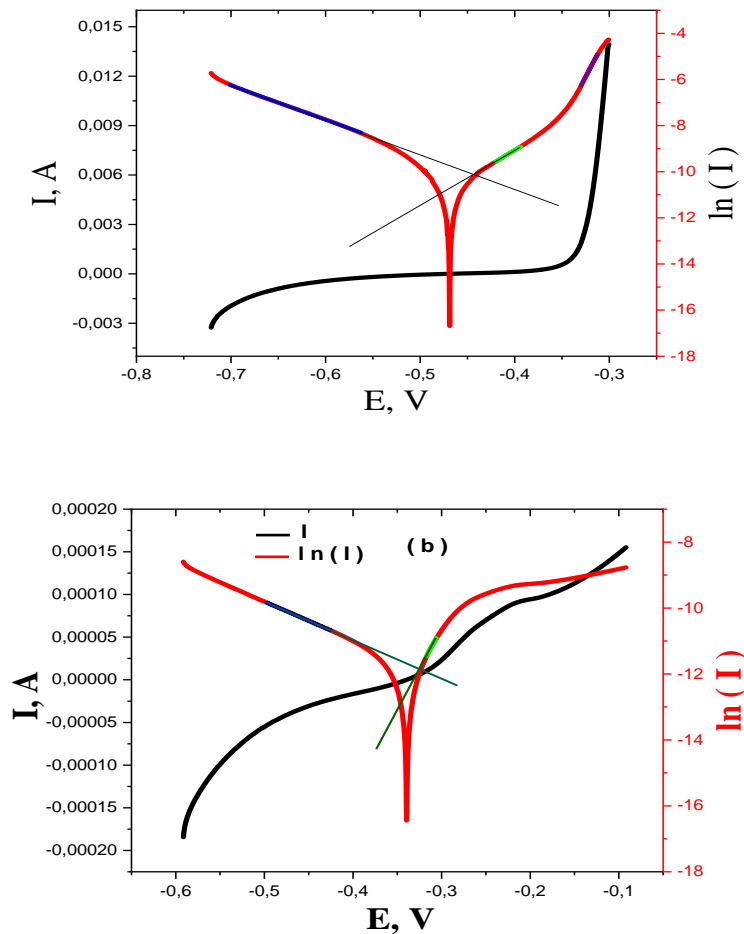


Figure III.12 : Courbes de polarisation logarithmique de l'acier ordinaire (a) et Inox brut (b), dans la solution de HCL à 1 M.

Tableau III.2 : Propriétés électrochimiques de corrosion

	Acier inox	Acier ordinaire
E_{Corr}	-0.32	-0.46
I_{Corr}	7.35×10^{-6}	6.25×10^{-5}

III.2.2. Détermination des coefficients de transfert de charge

En utilisant les relations de Tafel (29) et (34) du chapitre I, nous avons pu déterminer les coefficients de transfert de charge cathodique et anodique.

Par interpolation, les équations des droites anodiques de la figure III.12 s'écrit sous la forme :

$$y = a + bx$$

$$\ln(I_{\text{dim}}) = 4.16 + 49.30E_{\text{dim}} \quad \text{pour l'inox}$$

$$\ln(I_{\text{dim}}) = 0.89 + 24,70 E_{\text{dim}} \quad \text{pour l'acier ordinaire}$$

Nous avons calculé le coefficient du transfert de charge anodique α en utilisant la relation de Tafel (29) :

$$b = \alpha \frac{nF}{RT}$$

$$\alpha = \frac{bRT}{nF} = \frac{49.30 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96485.31} = 0.63 \quad \text{pour l'inox}$$

$$\alpha = \frac{bRT}{nF} = \frac{24.70 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96485.31} = 0.31 \quad \text{pour l'acier ordinaire}$$

De la même façon, nous avons pu déterminer les coefficients de transfert de charge cathodique. Par interpolation, les équations des droites cathodiques de la figure III.12 s'écrit sous la forme :

$$y = a + bx$$

$$\ln(I_{\text{dim}}) = -15.64 - 11,67E_{\text{dim}} \quad \text{pour l'inox}$$

$$\ln(I_{\text{dim}}) = -16.66 - 14.86E_{\text{dim}} \quad \text{pour l'acier ordinaire}$$

Nous avons calculé le coefficient du transfert de charge cathodique β en utilisant la relation de Tafel (34) :

$$b = -\beta \frac{nF}{RT}$$

$$\beta = \frac{bRT}{nF} = \frac{11.67 \times 8.314 \times 298}{1 \times 96485.31} = 0.29 \quad \text{pour l'inox}$$

$$\beta = \frac{bRT}{nF} = \frac{14.86 \times 8.314 \times 298}{1 \times 96485.31} = 0.38 \quad \text{pour l'acier ordinaire}$$

Les valeurs de β sont très proches parce qu'elles sont relatives à la même réaction de dégagement d'hydrogène. Cependant les valeurs de α sont différentes parce qu'elles sont relatives à deux matériaux différents ; l'inox et l'acier ordinaire.

III.3 Conclusion

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique sur l'influence des coefficients de transfert de charge anodique α et cathodique β ainsi que la constante cinétique adimensionnel Λ sur l'évolution des droites de Tafel.

Les pentes des droites de Tafel des voltampérogrammes obtenus dans la zone de pré-équilibre pour les système quasi-réversible ou irréversible ainsi que celles des droites obtenus dans la zone d'activation pure pour les systemes reversible égales à la somme $\alpha + \beta$. Par ailleurs, les pentes des droites de Tafel des voltampérogrammes obtenus dans la zone la zone d'activation pure pour les systemes irreversible égales à la somme α . Nous avons également trouvé qu'on n'observe pas une partie droite dans la zone d'activation pure pour les systèmes quasi-réversible ($10^0 < \Lambda < 10^{-2}$). Par contre, on peut observer entre le pic anodique et la zone d'activation pure des parties linéaires présentant des pentes égales à α .

Nous avons complété cette étude théorique par une étude expérimentale relative à la corrosion des quelques aciers. L'analyse des résultats de la corrosion ont été effectuée par les droites de Tafel.

Références bibliographiques

[1] S. Houam, A. M. Affoune, I. Atek, F. Kesri, R. S. Guermeche, M. L. Chelaghmia, M. Nacef, O. Khelifi, C. E. Banks, *Determination of the standard rate constant for soluble-soluble quasi-reversible electrochemical systems by linear sweep voltammetry: Application to the electrochemical oxidation on screen-printed graphite electrodes*, *Electrochimica Acta* 449, 142200 (2023)

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique sur l'influence des coefficients de transfert de charge anodique α et cathodique β ainsi que la constante cinétique adimensionnel Λ sur l'évolution des droites de Tafel. Ensuite, nous avons complété ce travail par une étude expérimentale relative à la corrosion des quelques aciers.

Les pentes des droites de Tafel des voltampérogrammes obtenus dans la zone de pré-équilibre pour les système quasi-réversible ou irréversible ainsi que celles des droites obtenus dans la zone d'activation pure pour les systemes reversible égales à la somme $\alpha + \beta$.

Par ailleurs, les pentes des droites de Tafel des voltampérogrammes obtenus dans la zone la zone d'activation pure pour les systemes irreversible égales à α . Nous avons également trouvé qu'on n'observe pas une partie droite dans la zone d'activation pure pour les systèmes quasi-réversible ($10^0 < \Lambda < 10^{-2}$). Par contre, on peut observer entre le pic anodique et la zone d'activation pure des parties linéaires présentant des pentes égales à α .

Les valeurs de courant enregistrés avec l'inox brut sont très faibles par rapport à celles du l'acier ordinaire indiquant la bonne résistance à la corrosion de l'inox par rapport l'acier ordinaire. L'analyse des résultats de la corrosion ont été effectuée par les droites de Tafel. Les valeurs de β obtenus sont très proches parcequ'elles sont relatives à la même réaction de dégagement d'hydrogène. Cependant les valeurs de α sont différentes parce qu'elles sont relatives à l'oxydation de deux matériaux différents ; l'inox et l'acier ordinaire.