



Étude in-situ de la protection cathodique d'une rayure sur un acier zingué peint. Extension de la technique d'impédance électrochimique à la corrosion atmosphérique

Robert Guillaume

► To cite this version:

Robert Guillaume. Étude in-situ de la protection cathodique d'une rayure sur un acier zingué peint. Extension de la technique d'impédance électrochimique à la corrosion atmosphérique. Chimie. Paris 6, 1988. Français. NNT : 1988PA06A010 . tel-04487852

HAL Id: tel-04487852

<https://theses.hal.science/tel-04487852>

Submitted on 4 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI, P. & M. CURIE

Spécialité : Electrochimie

présentée par

Robert GUILLAUME

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris VI.

Sujet de la thèse :

**ETUDE IN-SITU DE LA PROTECTION CATHODIQUE D'UNE RAYURE
SUR UN ACIER ZINGUE PEINT.
EXTENSION DE LA TECHNIQUE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE
A LA CORROSION ATMOSPHERIQUE.**

soutenue le 9 Novembre 1988

Devant le jury composé de :

Président, M. M. CHEMLA
M. C. FIAUD
M. F. WENGER
Mme S. PETETIN
M. M. KEDDAM

Professeur à l'Université Paris VI
Professeur à l'Université Paris VI
Enseignant à l'Ecole Centrale de Paris
Ingénieur à SOLLAC-CED-Montataire
Directeur de Recherches au CNRS

A mon épouse Arielle,

R E M E R C I E M E N T S

Cette thèse est le fruit de nombreuses collaborations ; la pluridisciplinarité de l'étude de la corrosion des métaux en est la raison majeure.

Tout d'abord il faut citer mes deux laboratoires d'accueil : le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (LP 15) du CNRS et le Centre d'Etudes et de Développements de SOLLAC-Montataire. Le financement de ce travail fut effectué dans le cadre d'une convention CIFRE passée entre USINOR ACIERS, le LP 15 et l'ANRT.

Je ne saurais suffisamment remercier chacune des personnes, d'origine souvent différente, qui m'ont aidé.

- Monsieur le Professeur Chemla, président de mon jury.

- Le personnel du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie du CNRS, et plus particulièrement : Mesdames Cachet, Fouache, Guilbert, Hugot-le Goff et Sauvinet, Messieurs Froment, Keddam, Beaunier, Delichère, Ogata, Takenouti, Toqué et Wiart.

- le personnel du Centre d'Etudes et de Développements de SOLLAC-Montataire, et plus particulièrement : Mesdames Mathieu , Petetin et Quantin, Mademoiselle Bonnard, Messieurs Brun, Bailleux, Lucquet et Pernes.

- Le personnel du Laboratoire d'Electrochimie Analytique Appliquée de l'Ecole Supérieure de Chimie de Paris, et tout particulièrement : Messieurs Fiaud et Labbé.

- Monsieur Wenger du Laboratoire de Corrosion et Fragilisation par l'hydrogène de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

- Messieurs Colombié, Charbonnier, Jossic et Métivier à l'IRSID (Saint-Germain-en-Laye).

- Messieurs Martin et Sella du Laboratoire de Physique des Matériaux du CNRS (Bellevue).

- Mademoiselle Sichère du Laboratoire de Cristallographie de l'Université Pierre et Marie Curie.

- Messieurs Dieulesaint et Royer du Laboratoire d'Acoustoélectricité de l'ESPCI.

- Monsieur Lebras de la Société MICROCONTROLE.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE

A. PRESENTATION DU PROBLEME INDUSTRIEL

A.1. Les tôles prérevêtues et la corrosion

A.2. Les tôles prérevêtues et les traitements de surface

α. Phosphatation

β. Chromatation

γ. Cataphorèse

δ. Peintures

A.3. Les tests des produits sidérurgiques

α. Tests de qualité d'un traitement de surface

β. Tests de corrosion d'une tôle prérevêtue phosphatée et peinte

γ. Essai de corrosion "3C"

δ. Reproductibilité du test "3C"

B. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

B.1. Introduction

B.2. Exemple d'impédance d'une interface électrochimique

α. Cas d'un transfert de charge irréversible contrôlé par le transport de matière

β. Impédance de diffusion

B.3. Impédance électrochimique du zinc recouvert d'une couche poreuse

B.4. Impédance électrochimique de cellules à électrolyte solide

α. Introduction

β. Phénomènes rapides : propriétés volumiques

γ. Phénomènes lents : propriétés des interfaces

a. Généralités

b. Réactions impliquant la diffusion

C. LA CORROSION DU ZINC

C.1. Etude chimique et structurale de la corrosion du zinc

- α. Introduction : la protection cathodique
- β. Thermodynamique électrochimique de la corrosion du zinc
- γ. Analyse des produits de corrosion
- δ. Hygroscopie des produits de corrosion du zinc

D. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION DU ZINC EN PLEIN BAIN

D.1. Généralités

D.2. Mécanismes de dissolution du zinc en milieu aéré

D.3. Comportement des produits de corrosion du zinc

E. ETUDE DE LA CORROSION ATMOSPHERIQUE

E.1. Généralités

E.2. Cellules indicatrices de corrosion atmosphérique

E.3. Electrochimie en couches minces

- α. Introduction
- β. Effet de la distribution du potentiel dans une couche mince d'électrolyte
- γ. Derniers développements de l'Electrochimie en couches minces

Chapitre II : - PRINCIPE DES EXPERIMENTATIONS

- REALISATION DES ECHANTILLONS

A. PRINCIPE DU SUIVI ELECTROCHIMIQUE IN-SITU DE LA CORROSION D'UN ACIER PREREVETU DE ZINC PEINT ET RAYE

A.1. Description de la rayure d'une éprouvette industrielle

A.2. Description du principe de l'expérimentation choisie

- α. Principe de base
- β. Réalisation
- γ. Conditions de validité de l'expérimentation

B. REALISATION DES ECHANTILLONS

B.1. Démarche suivie

- α. Faisabilité
- β. Cahier des charges d'échantillons fiables

B.2. Procédures choisies

- α. Echantillons dits "Couches Minces" (ECM)
- β. Echantillons Collés (EC)
- γ. Conclusion

- B.3. Description des échantillons utilisés
 - α. Echantillon obtenu par collage
 - β. Echantillon couches minces
 - γ. Eprouvette industrielle

Chapitre III : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A. INTRODUCTION

B. TECHNIQUES STATIONNAIRES

- B.1. Mesure du courant débité par la pile en court-circuit
- B.2. Intégration du courant de court-circuit
- B.3. Mesure de la force électrochimique de la pile galvanique

C. TECHNIQUES NON-STATIONNAIRES

- C.1. Définition et représentation de l'impédance du système
 - α. Définition
 - β. Représentation
- C.2. Dispositifs expérimentaux de mesure des impédances
 - α. Régulation stationnaire pour mesure d'impédance
 - β. Mesure de l'impédance
 - γ. Montages expérimentaux de mesure de l'impédance
- C.3. Conditions de mesure de l'impédance du système - Précautions
 - α. Conditions de linéarité
 - β. Domaine des fréquences utilisables
 - γ. Cas particulier du montage avec sonde de potentiel
 - δ. Conditions expérimentales

Chapitre IV : VALIDATION

A. INTRODUCTION

B. DESCRIPTION DE LA NATURE ET DE LA DISTRIBUTION DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC DANS LA RAYURE

- B.1. Géométrie des échantillons
 - α. Introduction
 - β. Effet du Brouillard Salin
 - γ. Période dans l'enceinte climatique
 - δ. Conclusion

B.2. Description du milieu confiné

- α. Etude qualitative du milieu électrolytique
- β. Etude morphologique du milieu électrolytique confiné

B.3. Dégradation des échantillons : Cloquage de la cataphorèse

- α. Généralités
- β. Comparaison des échantillons ECM et industriel
- γ. Description morphologique et structurale d'une cloque sur l'échantillon ECM

C. DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME

C.1. Principe du fonctionnement électrochimique de la pile galvanique locale

C.2. Exemple de relation courant-tension. Point de fonctionnement de la pile

- α. Cas de l'échantillon EC
- β. Cas de l'échantillon ECM

C.3. Ordres de grandeur des forces électromotrices et des courants des piles locales

- α. Forces électromotrices
- β. Courants de court-circuit
- γ. Morphologie des diagrammes d'impédance

D. CONCLUSIONS

Chapitre V : FONCTIONNEMENT DE LA PILE GALVANIQUE LOCALE

A. COMPREHENSION DES DONNEES EXPERIMENTALES

A.1. Introduction

A.2. Fonction de transfert du système

- α. Exemples de diagrammes d'impédance obtenus
- β. Interprétation
- γ. Comportement hautes fréquences du système global

A.3. Modélisation du système électrochimique distribué

- α. Position du problème
- β. Choix des grandeurs calculées et techniques de résolution
- γ. Résultats de simulation et discussion

A.4. Conclusions

B. PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX. ETUDE DU FONCTIONNEMENT DE LA PILE DANS DIFFERENTES SITUATIONS CLIMATIQUES

B.1. Introduction

- α. Evolution de l'échantillon ECM
- β. Evolution de l'échantillon EC

B.2. Description de l'évolution dans le temps des échantillons EC et ECM

- α. Echantillon ECM
- β. Echantillon EC

B.3. Influence de l'humidité relative et de la température sur le fonctionnement de la pile galvanique

- α. Introduction
- β. Description du fonctionnement de l'enceinte climatique
- γ. Etude du comportement transitoire des échantillons
- δ. Influence de l'humidité relative et de la température

B.4. Influence de l'oxygène

- α. Présentation de l'expérimentation
- β. Conditions expérimentales
- γ. Mesures stationnaires
- δ. Mesures d'impédance
- ε. Discussion

C. CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

MOTS CLES : CORROSION ATMOSPHERIQUE, ACIER ZINGUE,
ELECTROCHIMIE IN-SITU, IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE,
PROTECTION CATHODIQUE, TEST DE CORROSION ACCELERE.

La corrosion atmosphérique, qui atteint notamment les véhicules automobiles, est un phénomène qui ne cesse de prendre de l'importance.

La première raison en est l'augmentation très rapide du nombre et de l'agressivité des agents corrosifs : utilisation de plus en plus grande de sels de déneigement sur les routes et atmosphères urbaines acides.

La deuxième raison en est la volonté d'alléger les véhicules automobiles par l'utilisation de tôles de plus en plus minces, et donc résistant moins longtemps à la corrosion.

La corrosion ayant des conséquences commerciales très néfastes pour les constructeurs automobiles, les sidérurgistes ont dû développer de nouvelles qualités d'aciers laminés à froid.

Afin de caractériser et de comparer ces nouveaux produits, des tests de corrosion ont dû être mis au point; ils sont dits accélérés par rapport à l'usage réel. Cette modélisation accélérée d'une évolution naturelle se heurte à une sérieuse difficulté : obtenir de façon reproductible des caractéristiques de corrosion comparables à celles prévalant en utilisation normale. La solution actuellement retenue est d'utiliser de plus en plus de tôles prérevêtues par du zinc, allié ou non. Un test de corrosion accéléré, utilisé industriellement, consiste à suivre l'évolution d'une tôle prérevêtue et peinte, au cours d'un cycle climatique. Les résultats sont très qualitatifs : largeur de décollement de peinture, présence de rouille dite "rouge" (produits de corrosion du fer), ou dite "blanche" (produits de corrosion du zinc).

Le manque occasionnel de reproductibilité de ces tests est difficile à expliquer du fait de la non connaissance précise des mécanismes physico-chimiques de corrosion. C'est pourquoi s'imposa, il y a trois ans, la nécessité d'une collaboration entre un industriel, fabricant de tôles prérevêtues, USINOR ACIERS alors, SOLLAC aujourd'hui, et un laboratoire de recherche fondamentale en corrosion, le laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie du CNRS (LP 15).

Le principe de ce travail est une approche expérimentale du fonctionnement électrochimique de la protection cathodique d'un acier zingué, peint et rayé, au cours d'un test de corrosion accéléré. Cette étude a nécessité l'élaboration d'éprouvettes modélisant la réalité. Une étude structurale du système corrodé a permis de valider l'étude par comparaison à des échantillons industriels. Il faut cependant bien préciser que notre objectif n'était pas de mettre au point un test de corrosion industrielle ni d'établir des corrélations entre les résultats d'un test de corrosion accéléré et l'évolution réelle de la corrosion sur une tôle d'automobile rayée.

L'originalité fondamentale de ces expérimentations réside dans le fait qu'elles sont menées en respectant le caractère atmosphérique des mécanismes de corrosion impliqués. Le but est donc de suivre par des techniques électrochimiques la cinétique de la corrosion in-situ dans l'atmosphère corrosive, et l'influence des divers paramètres climatiques. Toute immersion de l'échantillon dans une solution est susceptible de bouleverser les conditions régissant le comportement de l'éprouvette.

Le plan de ce mémoire de thèse est le suivant :

Le chapitre I présente le problème industriel et les études de type fondamental s'y rapportant.

Le chapitre II expose le principe des expérimentations ainsi que la réalisation des éprouvettes.

Le chapitre III rassemble tout ce qui concerne les problèmes d'instrumentation.

Le chapitre IV permet de valider les choix expérimentaux par l'étude des résultats structuraux et électrochimiques.

Le chapitre V, par une analyse détaillée des résultats, permet d'explicitier les aspects essentiels du mécanisme d'évolution de la corrosion d'un acier prérevêtu de zinc, phosphaté, peint et rayé.

Enfin, la conclusion de ce mémoire présente un bilan de ces expérimentations originales et des perspectives d'avenir.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

A - PRESENTATION DU PROBLEME INDUSTRIEL (2,15,17)

A-1 Les tôles prérevêtues et la corrosion

En général, on considère que deux types de corrosion peuvent apparaître sur une carrosserie automobile.

La corrosion par perforation se manifeste par progression de la dégradation de l'intérieur vers l'extérieur d'une pièce de carrosserie. Elle est difficile à déceler avant que la perforation m'apparaisse.

La corrosion cosmétique est une dégradation de l'extérieur de la carrosserie. Son origine réside dans des agressions mécaniques extérieures, telles que rayures ou gravillonnages.

Pour lutter contre la corrosion perforante, on peut améliorer le dessin des pièces afin qu'il n'y ait pas d'accumulation d'humidité et/ou protéger tout particulièrement les corps creux. Il est possible d'utiliser des tôles prérevêtues d'une couche de zinc pur d'environ 10 μm , idée reprenant une longue pratique des tôles galvanisées dans le bâtiment. Il s'agit de protéger l'acier par un métal moins noble (plus cathodique), qui présente cependant une cinétique lente d'autocorrosion.

Pour ce qui est de la corrosion cosmétique, on peut faire des efforts sur la qualité des traitements de surfaces (effet barrière), mais on peut aussi préprotéger la tôle d'acier par une couche de zinc, allié ou non, pour obtenir, dans le cas d'une mise à nu du substrat d'acier, une protection électrochimique cathodique de l'acier par le zinc plus réducteur (cf. Fig. I-1).

Malheureusement le zinc possède des inconvénients majeurs. La surface du zinc présente des figures dites de fleurage, corrélées à la cristallisation, qui altèrent l'aspect de surface d'une éventuelle couche de peinture. De plus le zinc se vaporise à la température de soudure et la peinture adhère mal sur du zinc pur. Enfin, la dissolution de la couche de zinc qui se corrode peut provoquer des décollements de peinture.

C'est pour toutes ces raisons que les sidérurgistes ont développé des tôles présentant d'un côté du zinc pur, pour les faces internes des cavités, et de l'autre, une couche de zinc allié (Zn-Fe, Zn-Ni ; ...) (cf. Fig. 1-2).

Nous pouvons donc considérer que pour un constructeur automobile, le choix d'une tôle est un compromis entre différentes propriétés :

- Grande résistance à la corrosion
- Qualité d'emboutissage et d'assemblage
- Aspect de surface après mise en peinture

Chaque constructeur choisit en fonction de ses propres politiques commerciale et technologique, de privilégier telle ou telle propriété. En fonction de ce choix, l'industriel accordera des garanties plus ou moins étendues à ses clients. Nous comprenons dès lors l'importance des tests permettant de comparer rapidement les différents produits sidérurgiques.

A-2 Les tôles prérevêtues et les traitements de surface

Dans cet alinéa, nous décrivons l'évolution d'une tôle prérevêtue jusqu'à l'état dans lequel elle se trouve en fin de traitement industriel.

Après les étapes de découpe d'emboutissage et d'assemblage, la carrosserie est dégraissée pour subir la séquence des traitements de surface :

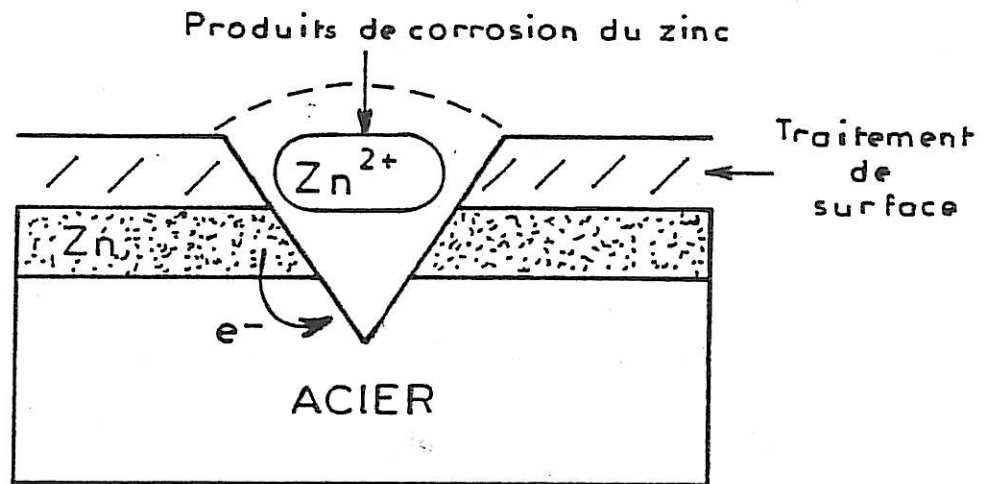


Figure I-1 : Protection cathodique d'un acier préprotégé par du zinc et rayé : représentation schématique d'une section droite de rayure.

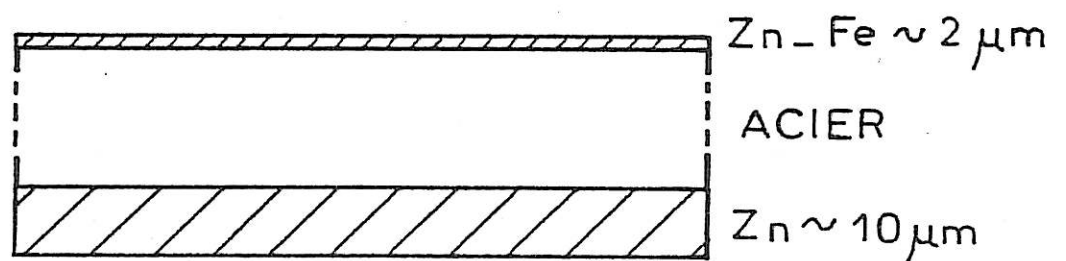


Figure I-2 : Exemple de tôle d'acier doux préprotégée : représentation schématique du Monogal (SOLLAC).

α - Phosphatation (cf Annexe I)

Le rôle de cette couche, dite de conversion, est double. Contre la corrosion, les phosphates (épaisseur de l'ordre de 2 μm) prodiguent un effet barrière. De plus cette couche améliore considérablement l'accrochage des revêtements organiques, qui est très mauvais sur le zinc nu. Actuellement la phosphatation au zinc est la plus utilisée, son efficacité va de pair avec la plus grande proportion de phosphophylite $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}]$ forme pavé, par rapport à l'hopéite $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}]$ forme pétale. Les améliorations tendent à rendre cette couche moins poreuse.

β - Chromatation

La couche de chromate permet de combler la porosité des phosphates. Ce traitement de surface est de plus en plus abandonné pour des raisons de toxicité des effluents.

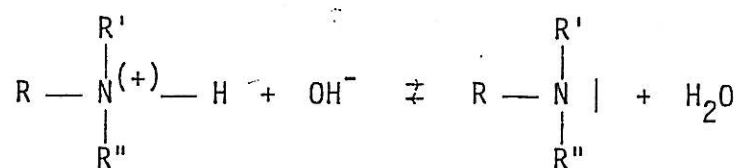
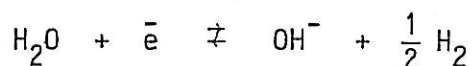
γ - Cataphorèse (cf Annexe II)

La cataphorèse est la première couche organique sur une carrosserie automobile. Cette peinture est une microémulsion aqueuse d'une résine électrocationique déposée par électrophorèse (migration de particules chargées dans un champ électrique).

Le mécanisme de dépôt comporte plusieurs étapes :

1. Transport des espèces vers la cathode
2. Dépôt

Au voisinage de la cathode, la réduction de l'eau augmente le pH local, il y a alors floculation de la résine sur l'électrode.



3. Polymérisation par cuisson à 180° pendant 20 minutes.

La cataphorèse permet d'obtenir une couche homogène sur l'ensemble d'une carrosserie (immersion totale) d'une épaisseur reproductible de 15 à 18 µm. La carrosserie étant polarisée cathodiquement pendant le traitement, il n'y a pas de risque de dissolution électrochimique du métal.

δ - Peintures

La première couche est une couche d'apprêt, sur laquelle on ajoute des couches de laque et, éventuellement, un vernis protecteur (effet barrière, protection anti U-V, brillance).

A-3 Les tests des produits sidérurgiques

Les tests de caractérisation sont utilisés aussi bien par les sidérurgistes que par leurs clients. Ils permettent de sélectionner des matériaux par rapport à l'usage prévu, mais aussi d'aider à l'élaboration de nouveaux produits. Enfin ils peuvent être utilisés comme tests de qualité de fabrication.

Nous avons vu, dans l'alinéa précédent, qu'une tôle en utilisation est un sandwich complexe. Nous pouvons dire qu'il y a deux sortes de tests : ceux qui permettent d'étudier tel ou tel composant de l'ensemble et ceux qui caractérisent l'évolution en corrosion de l'ensemble.

α - Tests de qualité d'un traitement de surface

Nous pouvons caractériser l'efficacité de la protection cathodique assurée par l'anode sacrificielle de zinc, par l'étude, en plein bain, du couplage galvanique d'une tôle nue (cathode) et d'une tôle galvanisée (anode soluble).

La passivité de la couche de phosphate de zinc peut être étudiée par mesure du courant de réduction de l'oxygène qui est limité par la diffusion de celui-ci, mais aussi par mesure d'impédance électrochimique.

L'adhérence des peintures peut être étudiée par le test dit de flexion trois points, mais aussi par l'essai d'adhérence humide. Dans ce dernier cas il s'agit d'immerger l'éprouvette pendant 10 jours dans de l'eau désionisée à 40° Celsius ; l'échantillon est alors rayé en quadrillage, puis la peinture arrachée à l'aide d'un ruban adhésif ; enfin la cotation est visuelle.

Les peintures et leur dégradation peuvent être étudiées par suivi dans le temps de la fonction de transfert complexe d'un métal revêtu immergé dans un électrolyte. Dans ce cas, on considère la peinture comme un diélectrique dont on étudie l'évolution des caractéristiques et en particulier l'apparition des premiers défauts (cf Annexe II : Etude de la cataphorèse).

β - Tests de corrosion d'une tôle prérevêtue phosphatée et peinte

Les tests de corrosion accélérés permettent d'étudier plus particulièrement la corrosion du type cosmétique. Leur objectif est de reproduire, en quelques semaines, des faciès de corrosion obtenus en plusieurs années dans les cas réels. De plus, ils doivent être simples et reproductibles. La simplicité de mise en oeuvre de ces tests permet d'étudier un grand nombre d'éprouvettes afin de moyenniser les résultats et donc, de compenser le caractère très empirique de l'analyse des résultats.

Une norme P.S.A. explicite le test dit de "résistance au gravillonnage". Il consiste en un passage au brouillard salin de 96 heures d'une éprouvette préalablement gravillonnée. Les résultats sont analysés après un nouveau gravillonnage.

Un autre type d'agression mécanique consiste à rayer des éprouvettes recouvertes de cataphorèse ou du système complet de peintures. Nous décrivons plus précisément ce test de corrosion (Norme R.N.U.R. Essai de Corrosion par Changement Climatique dit "3C") dans l'alinéa suivant.

γ - Essai de Corrosion "3C"

L'organigramme, figure I-3, présente l'ensemble du test qui se déroule sur dix semaines. L'usage est d'effectuer deux rayures en V, l'une traverse tous les traitements de surface et entaille le zinc, l'autre pénètre en profondeur jusqu'au substrat d'acier. La cotation des éprouvettes est exprimée en millimètres de largeur de dégradation autour de la rayure après arrachement au ruban adhésif. Pour une éprouvette recouverte de cataphorèse seulement, la largeur doit être inférieure à 3,5 millimètres ; avec le système complet cette valeur est réduite à 2,5 millimètres.

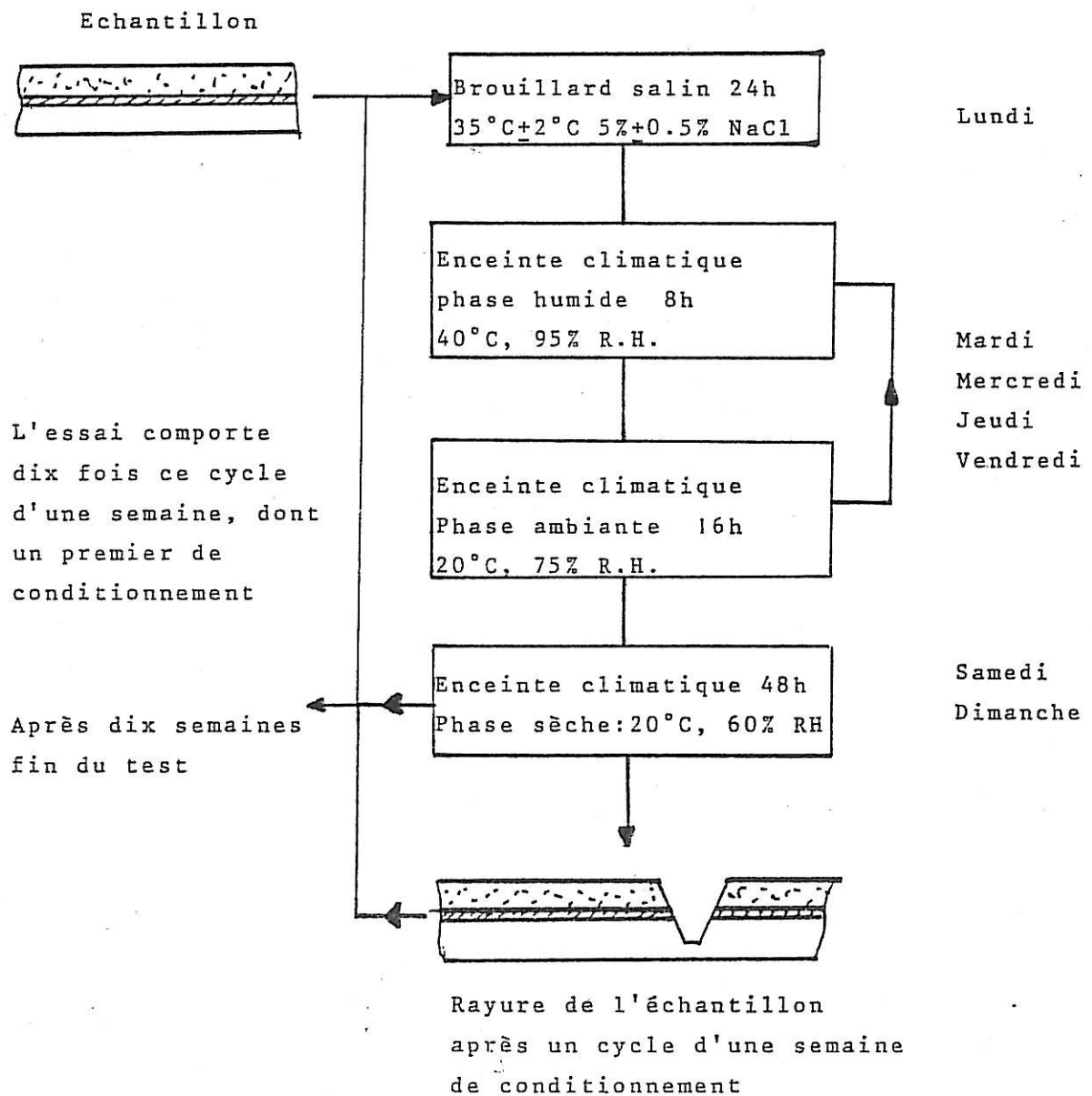
δ - Reproductibilité du test "3C"

Nous constatons que les résultats des essais de corrosion accélérés sont des cotations finales très qualitatives qui ne donnent aucune information précise sur les mécanismes de corrosion tout au long du test. C'est pourquoi, quand on constate une mauvaise reproductibilité des résultats d'un test à un autre, il est quasiment impossible d'en comprendre la raison.

Néanmoins, il est des raisons aisément identifiables de non-reproductibilité. La première est, bien évidemment, un manque de reproductibilité initial lors de la confection des éprouvettes. Cela peut concerner

Figure I-3 : Test 3C de corrosion par changement climatique.

Organigramme de fonctionnement.(Régie Renault)



On procède à un examen visuel et à un test de décollement de peinture à l'aide d'un ruban adhésif.

les traitements de surface, mais aussi et surtout, la qualité de la rayure. Les rayures exécutées manuellement avec une pointe plus ou moins émoussée ne peuvent pas être reproductibles ; nous pouvons, en effet, obtenir les deux cas présentés en figures I-4-a et I-4-b .

Dans le cas de la figure I-4-b , le substrat d'acier a flué sous la force appliquée par l'outil ; il est clair que dans ce cas la protection cathodique par le zinc sera extrêmement limitée.

Pour pallier à cette difficulté, les laboratoires d'essai utilisent depuis peu des machines à rayer à pression constante. On obtient alors des résultats bien reproductibles du type figure I-4-a , tel celui présenté sur la photo I-5.

De plus, au cours du test lui-même, il faut veiller au bon fonctionnement de la régulation des enceintes. En particulier, il est très néfaste de surcharger une enceinte climatique, car alors les difficultés de régulation peuvent aboutir à une situation de ruissellement sur les éprouvettes, ce qui modifie leur évolution.

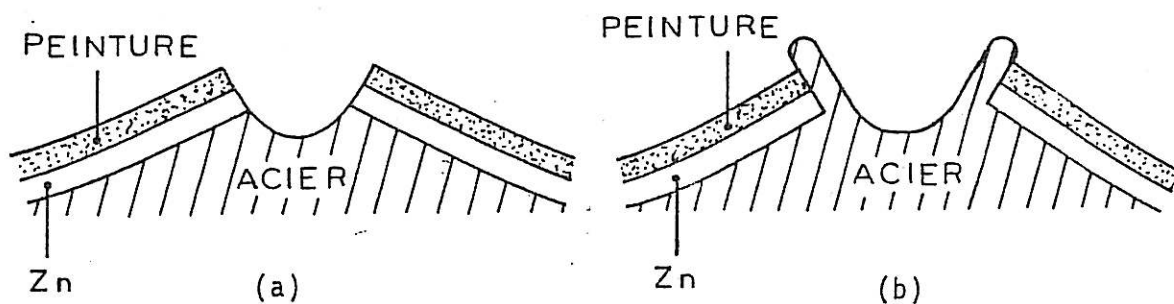
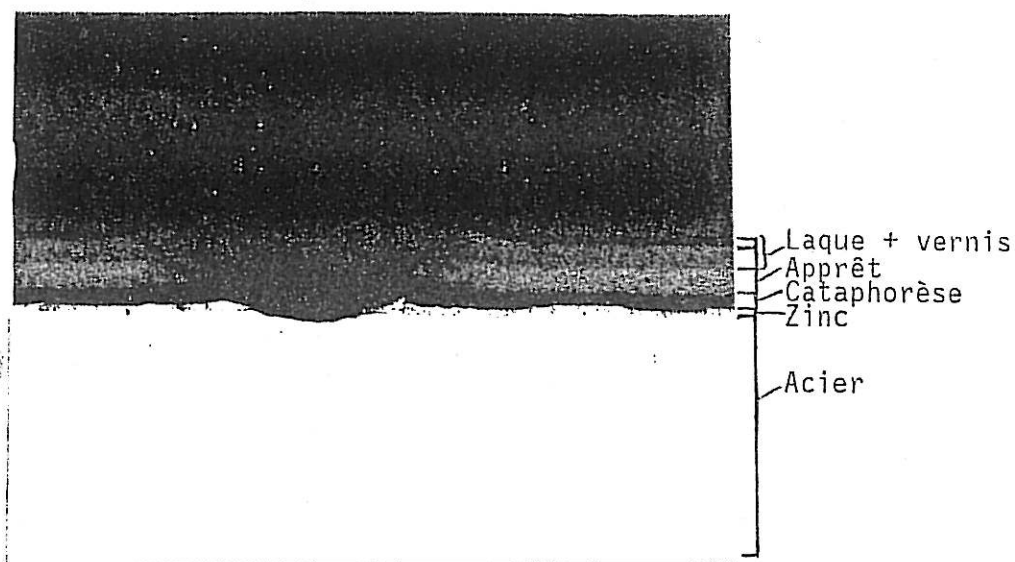


Figure I-4 : Représentations schématiques de sections de rayures effectuées manuellement sur un acier préprotégé peint de cataphorèse.

(a) : cas idéal

(b) : cas où l'acier a beaucoup flué sous l'outil de traçage

Figure I-5 : Photographie d'une coupe métallographique d'un acier prérevêtu peint et rayé.



B - SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (8,12)

B-1 Introduction

La corrosion d'un matériau métallique plongé dans un milieu électrolytique résulte d'un ensemble de phénomènes électrochimiques que l'on peut classer selon qu'ils sont :

- homogènes : transport de matière entre l'interface et le sein du milieu (convection, migration, diffusion), éventuellement associé à des réactions chimiques (solvatation, complexation ...) et à des transitions de phase (précipitation, cristallisation ...).

- hétérogènes : transfert de charges électriques à l'interface, adsorption par croissance de films à l'interface ...

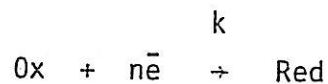
Les méthodes stationnaires permettent souvent d'isoler l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale de corrosion. La mesure d'impédance électrochimique $\frac{\Delta E}{\Delta I} = Z(\omega)$ permet d'accéder aux différentes constantes de temps du système et par l'intermédiaire de modèles de parvenir à une représentation de l'imbrication des processus élémentaires.

Il est généralement admis que le courant traversant le circuit peut se décomposer en une composante de courant, dite faradique I_F , et une composante de courant de charge I_C de la double-couche électrochimique. Le courant faradique est dû au transfert de charge entre l'électrode métallique (conducteur électronique) et le milieu corrosif (liquide ou solide conducteur ionique).

B-2 Exemple d'impédance d'une interface électrochimique (25)

α - Cas d'un transfert de charge irréversible contrôlé par le transport de matière

Soit la réaction Redox d'ordre q , de constante de vitesse k , et mettant en jeu n électrons :



Le courant global est :

$$I = n F k c_0^q e^{bV} = F(V, c)$$

avec c_0 concentration interfaciale de l'oxydant

b coefficient de Tafel de la réaction d'oxydation

V surtension anodique appliquée

F Constante de Faraday

La réponse du système à une perturbation de faible amplitude ΔV , peut se linéariser par un développement en série de Taylor, limité au premier ordre si l'amplitude de la perturbation est suffisamment petite :

$$I = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_c \Delta V + \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_V \Delta c_0$$

On a :

$$\frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{1}{n F k c_0^q e^{bV}} - \frac{q}{b c_0} \frac{\Delta c_0}{\Delta I}$$

Le premier terme, indépendant de la fréquence, est appelé résistance de transfert de charge.

$$R_t = \frac{1}{n F k c_0^q e^{bV}}$$

Le second terme traduit l'influence sur le courant faradique de la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion, il dépend de la fréquence, on l'appelle impédance de diffusion Z_d .

L'ensemble série de ces deux impédances est l'impédance faradique

La double couche se comporte comme un condensateur branché en parallèle sur Z_F , dans lequel circule le courant de charge capacitif I_C .

La figure I-6 présente donc le cas général de circuit équivalent d'une interface électrochimique dans le cas de faibles perturbations.

R_e est la résistance de l'électrolyte qui est en série avec l'interface électrochimique dans le circuit de mesure.

B - Impédance de diffusion

Warburg (27) a le premier calculé cette impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie (diffusion semi-infinie) :

$$Z_W = \frac{p}{nFDc_0 \sqrt{j \frac{\omega}{D}}}$$

avec D , coefficient de diffusion et ω , pulsation de la perturbation.

Dans le plan complexe, cette impédance se confond avec la bissectrice du premier quadrant.

Drossbach (5) puis Schuhmann (21) ont proposé une expression de cette impédance qui tient compte de l'épaisseur finie δ_N de la couche de Nernst, cette épaisseur pouvant être fixée par les conditions hydrodynamiques ou par une couche solide :

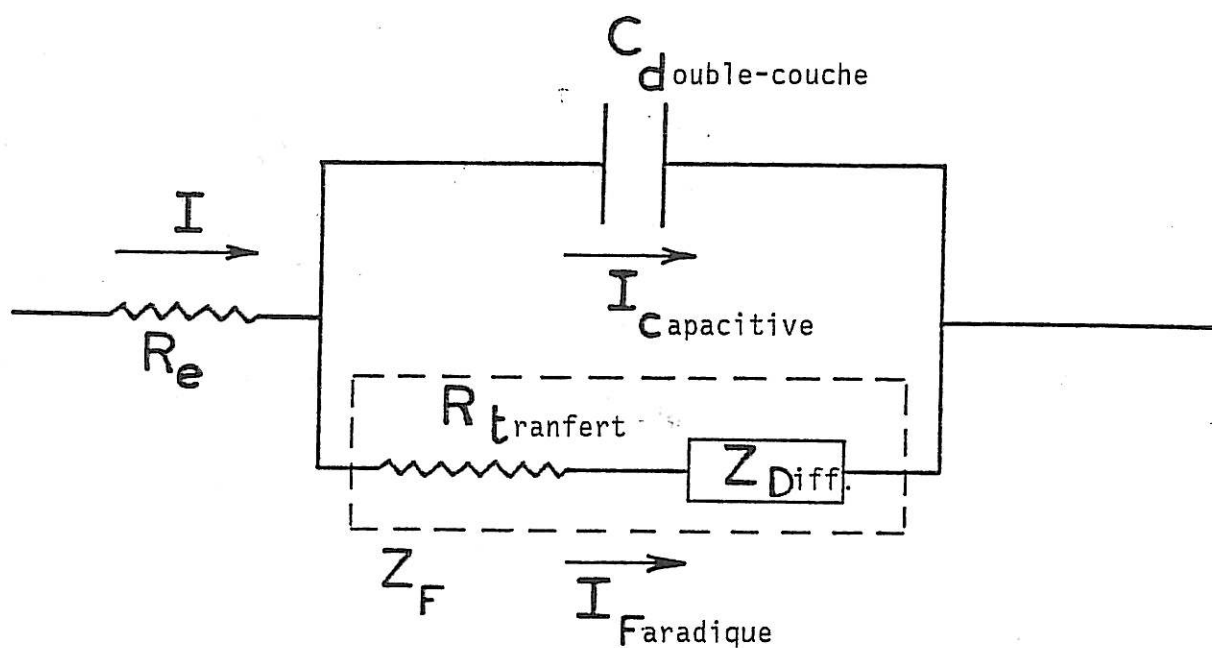


Figure I-6 : Circuit équivalent d'une interface électrochimique dans le cas de faibles perturbations.

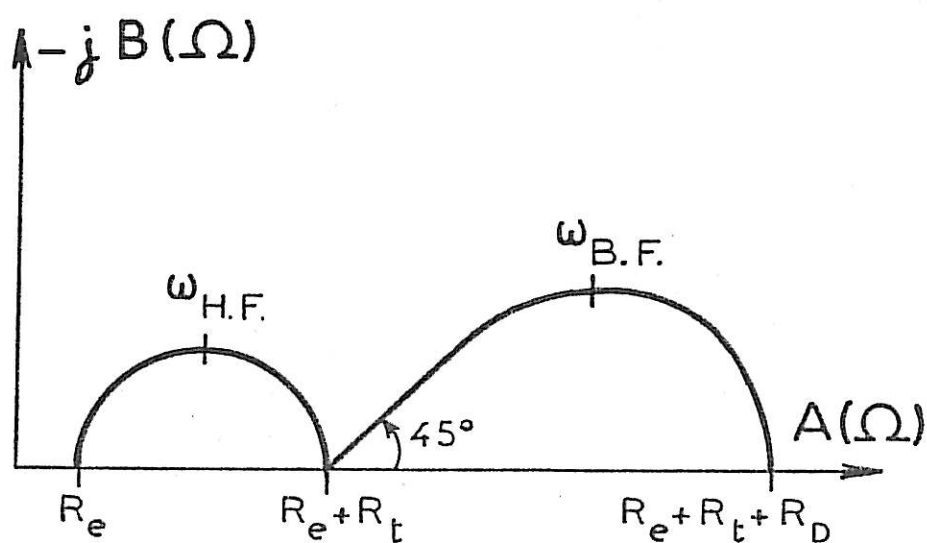


Figure I-7 : Diagramme d'impédance typique obtenu dans le cas du circuit décrit en figure I-6.

$$Z_d = \frac{p\delta_N}{nFbc_0D} \frac{\text{th} \sqrt{j\omega \frac{\delta_N^2}{D}}}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_N^2}{D}}}$$

On a bien :

$$Z_d \rightarrow Z_W \text{ quand } \omega \rightarrow \infty$$

$$Z_d \rightarrow R_d = \frac{p\delta_N}{nFDbc_0} \text{ quand } \omega \rightarrow 0$$

R_d , résistance de diffusion.

La figure I-7 présente le diagramme d'impédance typique, obtenu dans le cas du modèle de la figure I-6, avec une impédance de diffusion définie comme ci-dessus.

La pulsation caractéristique de la boucle basse fréquence est :

$$\omega_{BF} = 2,53 \frac{D}{\delta_N^2}$$

La pulsation caractéristique de la boucle haute fréquence est :

$$\omega_{HF} = \frac{1}{R_d C_d}$$

B-3 Impédance électrochimique du zinc recouvert d'une couche poreuse

Tournillon (26) a établi (cf. I-D-2) que le zinc est recouvert en milieu Na_2SO_4 0,5M aéré, d'une couche d'oxyde ZnO , et d'hydroxyde Zn(OH)_2 .

En spectroscopie d'impédance électrochimique, Tournillon observe une boucle capacitive (représentation de Nyquist) de fréquence caractéristique beaucoup plus faible que celle d'une boucle capacitive qui ne

serait relative qu'à la diffusion en phase liquide et qui est de surcroît indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode. L'auteur attribue donc cette boucle basse fréquence à une relaxation du transport de matière en phase solide.

La relation établie par Drossbach (5) pour l'impédance de diffusion conservant une forme similaire pour une couche poreuse est :

$$Z_d = R_d \frac{\text{th} \sqrt{j\omega \frac{\delta_F^2}{D_F}}}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_F^2}{D_F}}}$$

avec δ_F , épaisseur de la couche poreuse

D_F , coefficient de diffusion dans la couche

La fréquence caractéristique varie donc comme D_F/δ_F^2 , et son ordre de grandeur plus faible s'explique par une diffusion de plus en plus lente et une couche poreuse de plus en plus épaisse avec le temps (consolidation de la couche poreuse).

La figure I-8 présente un exemple de diagramme d'impédance. L'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche poreuse a été estimé : 10 à 50 μm ; celui du coefficient de diffusion à $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. En admettant que tout le gradient de concentration se trouve localisé dans la couche poreuse, on a :

$$I_d = nFc_\infty \frac{D_F}{\delta_F}$$

avec c_∞ , concentration dans la solution.

Tournillon obtient alors un majorant de δ_F :

$$\delta_F < \frac{\delta_F^2}{D_F} \frac{I_d}{nFc_\infty}$$

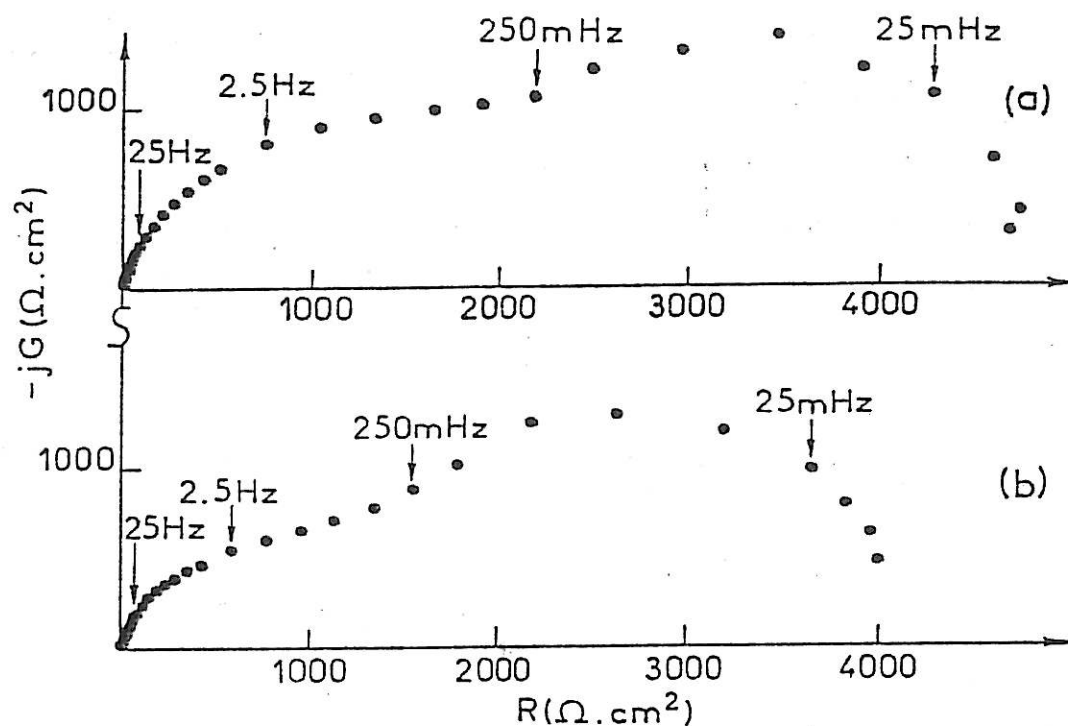


Figure I-8 : Diagrammes d'impédance électrochimique d'une électrode tournante de zinc en régulation potentiostatique à $E = -1580$ mV/ESS après 18 h de maintien à ce même potentiel dans une solution de Na_2SO_4 0,5M (pH 5,7).
(a) $\Omega = 600$ tr/mn ; (b) $\Omega = 2400$ tr/mn. (25)

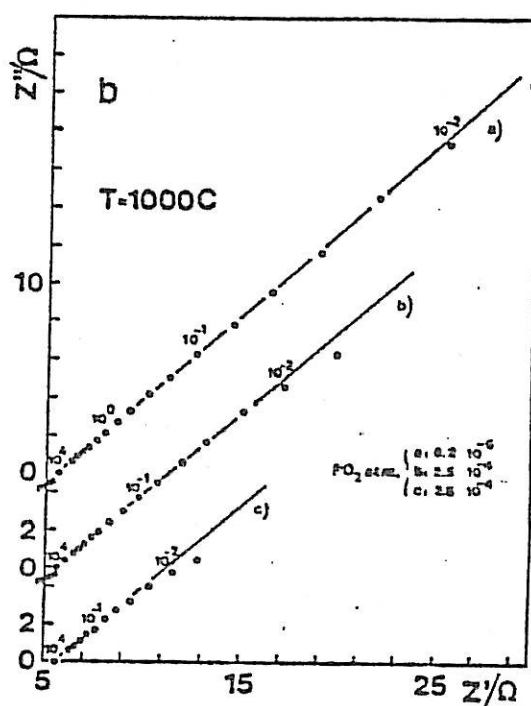


Figure I-9 : Exemples (20) de diagrammes d'impédance caractéristiques de réactions limitées uniquement par la diffusion (couple O_2 , $\text{Ag}_{\text{liquide}} / \text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$)

B-4 Impédance électrochimique de cellules à électrolyte solide (Schouler (19,20))

α - Introduction

La conduction dans les électrolytes solides est assurée exclusivement soit par des cations (H^+ , Na^+ , Zn^{2+} , ...), soit par des anions (Cl^- , O^{2-} , OH^- , ...). Aux températures ordinaires, la caractérisation complète d'une cellule (propriétés massiques et polarisation des interfaces) peut être rendue difficile par la très grande résistivité du milieu.

β - Phénomènes rapides : Propriétés volumiques

On accède à ces propriétés par l'étude de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance, qui traduit les propriétés de relaxation en volume. En général, on observe un arc de cercle caractéristique d'un conducteur diélectrique que l'on peut modéliser par un circuit R-C parallèle.

Nous devons renvoyer ici à l'alinéa (III-3- β), où nous mettons en évidence l'existence d'une capacité parasite, dans les montages électroniques utilisés, susceptible de faire apparaître un artefact se traduisant par une boucle en hautes fréquences.

γ - Phénomènes lents : Propriétés des interfaces

a - Généralités

La multiplicité des phénomènes susceptibles d'être impliqués dans le transport des espèces électroactives (adsorption, dissolution, diffusion), et des processus de transfert a pour conséquence que les diagrammes sont souvent difficiles à interpréter (constantes de temps mal séparées).

b - Réactions impliquant la diffusion

De nombreux systèmes à électrolyte solide mettent en évidence un processus de diffusion. La droite de Warburg est souvent observée pour des fréquences élevées, et la réaction de transfert n'est pas décelable du fait d'un courant d'échange élevé. La figure I-9 donne un exemple des diagrammes d'impédance obtenus dans le cas de l'électrode O_2 , $Ag_{liquide}/ZnO_2 - Y_2O_3$. L'extrapolation de la droite de Warburg donne la résistance ohmique de l'électrolyte solide.

C - LA CORROSION DU ZINC

C-1 Etude chimique et structurale de la corrosion du zinc

α - Introduction : La protection cathodique

Le zinc est un métal très électronégatif qui se dissout lentement par autocorrosion. C'est pourquoi, on utilise depuis fort longtemps des anodes solubles de zinc pour protéger cathodiquement de l'acier par exemple. Dans le cas de tôles prérevêtues de zinc, la protection cathodique se manifeste à la suite d'une agression, qui met à nu l'acier. Les produits de corrosion du zinc ont tendance, par leur accumulation, à cicatriser la blessure.

L'intérêt technologique du zinc a suscité depuis longtemps de nombreuses études.

β - Thermodynamique électrochimique de la corrosion du zinc (16)

La figure I-10 présente le diagramme d'équilibre tension-pH du système zinc-eau à 25°C. Nous constatons donc que le zinc est instable en présence de solutions aqueuses. Par suite de son caractère amphotère il se dissout très lentement avec un dégagement d'hydrogène dans les solutions acides, neutres ou fortement alcalines, et ce, d'autant plus lentement

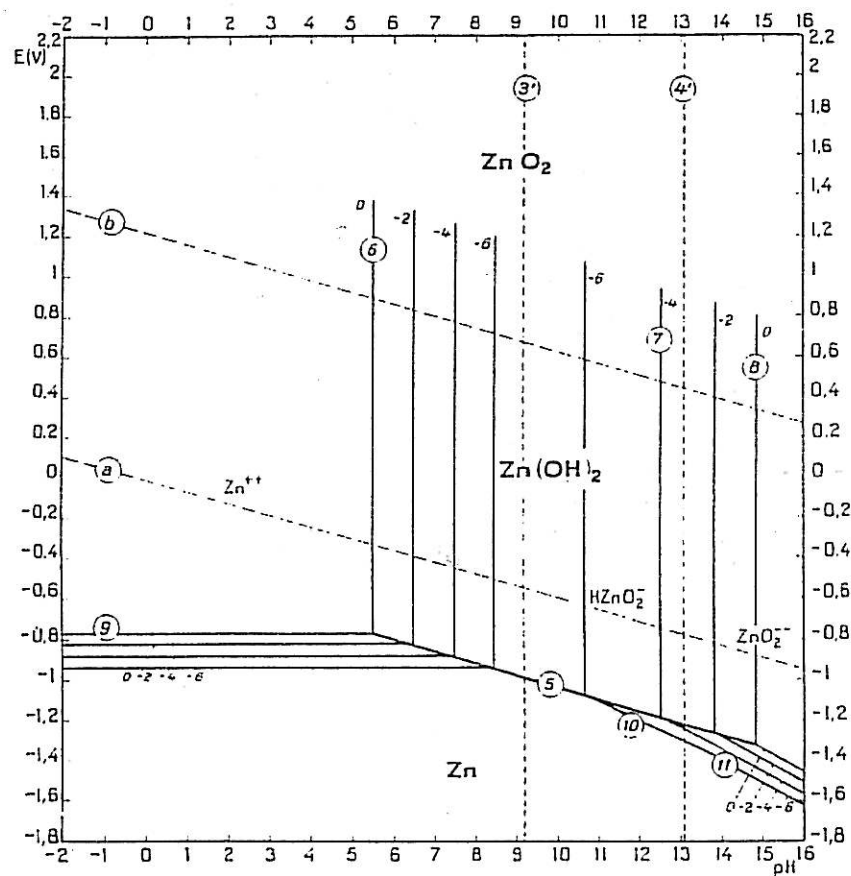


Figure I-10 : Diagramme d'équilibres tension - pH du système zinc-eau à 25°C (16).

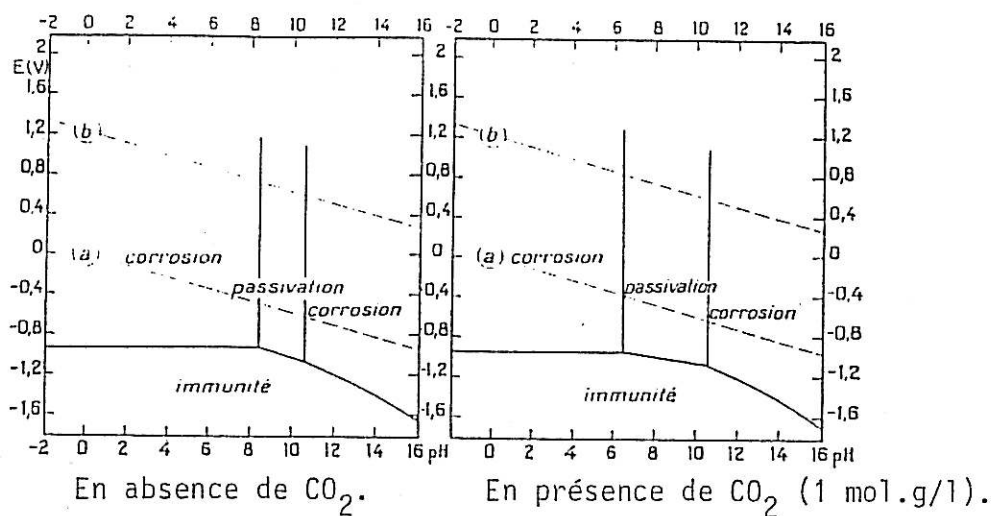


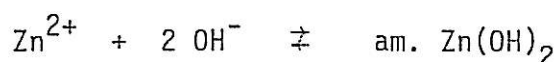
Figure I-11 : Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du zinc à 25°C (16).

qu'il est pur. Dans la zone des pH neutres à faiblement basiques, le zinc peut se recouvrir d'hydroxyde de zinc et donc se passiver (cf. Fig. I-11-a). La zone de passivation élargie de la figure I-11-b traduit la formation, dans une solution contenant du CO_2 , d'un carbonate de zinc (smithsonite), ou d'hydroxycarbonates de zinc.

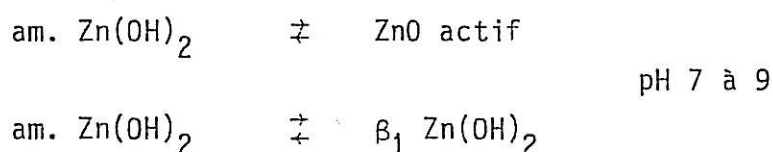
Nous exposons ci-dessous des données établies par Feitknecht et coll. lors d'une étude approfondie de la chimie des produits de corrosion de ce métal (6).

Ils ont tout particulièrement étudié les produits de corrosion du zinc dans des solutions de chlorures.

Le pH d'une solution de chlorure de sodium 5 % en poids est d'environ 7 ; dans ces conditions, l'hydroxyde de zinc amorphe précipite suivant la réaction :

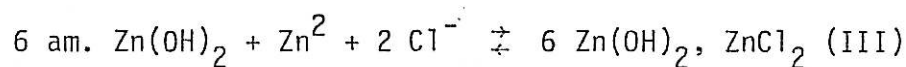


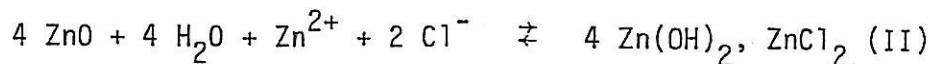
Avec le temps, il peut se produire les deux réactions suivantes :



Ces deux composés restent à l'état métastable. Ils sont très protecteurs.

Mais, dans le cas où la concentration en ions zinc est aux environs de 0,01 M et le pH neutre, il peut se former deux types d'hydroxychlorures (II) et (III) suivant les réactions :

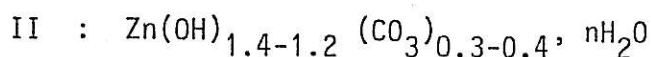
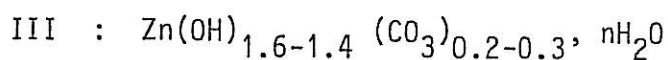
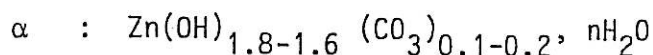




La figure I-12 présente le diagramme de stabilité des différents produits de corrosion du zinc dans des solutions de zinc et de chlorures de zinc. La concentration de la solution de chlorure de sodium 5 % utilisée lors de la phase de brouillard salin correspond à une concentration de chlorure de 1,2 M, on peut donc déduire de ce diagramme pCl-pH du zinc, que l'hydroxychlorure (II) est stable pour un domaine de pH compris entre 5,5 et 7,5.

La solubilité de ces produits est faible et la morphologie des cristaux est, en général, du type tabulaire (plaquettes). Les couches d'hydroxychlorures sont faiblement adhérentes et leur pouvoir protecteur est donc moindre.

Par contre, les carbonates de zinc basiques semblent prodiguer une protection anticorrosion efficace. Il suffit d'une petite quantité de carbonate en solution pour que précipite un hydroxycarbonate de zinc, dans une structure très désordonnée. Avec le temps, le réseau s'ordonne et on peut observer très nettement au microscope électronique à balayage les différentes formes de ces composés. Les compositions, très variables, de ces composés sont les suivantes :



La forme la plus désordonnée, α , se présente sous la forme de films bordés d'aiguilles. Ce film évolue, naturellement, en ZnO (aiguilles) et en hydroxycarbonates de zinc (III) (agrégats de fines fibres). La forme (II)

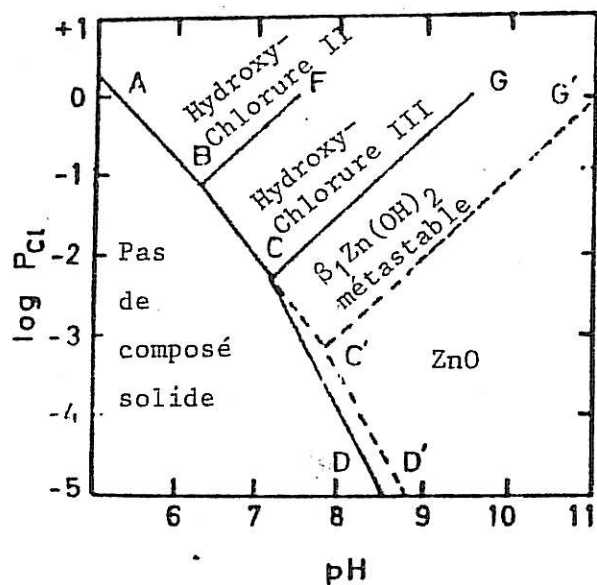
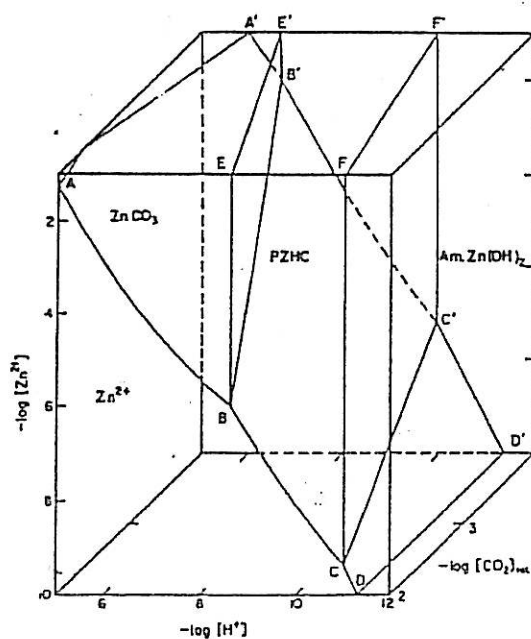


Figure I-12 : Diagramme de stabilité des produits de corrosion chlorés du zinc en fonction du pH et de la concentration en ions chlorures. (6)

Figure I-13 : Diagramme de stabilité des produits de corrosion carbonatés du zinc (R. Grauer et W. Feitknecht).



cristallise sous la forme de très petites plaquettes. Feitknecht présente des photographies très nettes de ces différentes cristallisations. Une analyse R.X. de la rouille, dite "blanche", d'une structure galvanisée exposée aux intempéries donne un résultat correspondant plutôt à la forme (III).

La bonne qualité de protection des hydroxycarbonates semble directement corrélée à la structure désordonnée du réseau cristallin fournissant des films denses et adhérents.

La figure I-13 présente un diagramme de stabilité des produits de corrosion carbonatés du zinc. Nous voyons donc que les hydroxycarbonates de zinc sont stables à des pH neutres à faiblement basiques.

Cette étude met donc en évidence que l'étude de la nature et de la distribution des produits de corrosion du zinc permet de déterminer le pH local. Dans de tels systèmes distribués, il existerait une forte corrélation entre les distributions des zones actives et inactives des différents types de produits de corrosion et des différents pH. Ces systèmes sont très sensibles à toute variation d'un de ces facteurs. Par exemple, la corrosion de telle zone active du zinc génère des ions Zn^{2+} susceptibles d'être précipités en hydroxyde dans une zone plus basique ; mais là, il y aura consommation d'ions OH^- , la chute du pH en résultant pourra dissoudre la couche d'oxyde ZnO protectrice et créer une nouvelle zone anodique.

La conclusion à laquelle aboutit Feitknecht est que ce n'est pas tant l'accès plus ou moins facile de l'oxygène qui est responsable de l'attaque ou de la non-attaque de certaines zones, mais plutôt le dépôt de différents produits de corrosion et donc l'existence de gradients de pH qui peuvent être très élevés.

γ - Analyse des produits de corrosion

a - Microscopie électronique à balayage et Sonde R.X.

La première étude à faire sur un échantillon corrodé est une

observation visuelle qui apporte déjà beaucoup d'informations. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de compléter cette étude en détaillant la morphologie des produits de corrosion.

Une sonde R.X. est, en général, couplée au MEB et permet de faire une analyse élémentaire de l'échantillon. Nous pouvons faire une analyse moyenne sur une fenêtre d'observation ou une mesure en un point très précis (mesure spot), moyennant des précautions d'orientation de l'échantillon.

Le MEB utilisé au laboratoire (Cambridge, TRACOR) permet d'analyser des éléments jusqu'au sodium (limite inférieure de nombre atomique). Dans le cadre de notre étude, où il y a présence simultanée de sodium et de zinc, il est nécessaire d'être prudent car la raie du sodium et la raie K_{α} du zinc sont très proches ; les variations relatives de taille des deux raies du zinc peuvent être dues soit à la présence ou non de sodium, soit à des phénomènes d'écrantage susceptibles de modifier la raie K_{α} du zinc.

Le MEB et l'utilisation de la sonde R.X. permettent de faire une cartographie précise des produits de corrosion, quant à leur morphologie, mais donnent aussi des informations directes sur leur composition chimique, en distinguant par exemple très nettement la présence de l'élément chlore.

b - Diffraction des Rayons X (R.X.)

Cette méthode classique, que nous avons déjà citée ci-dessus, permet d'obtenir des clichés de diffraction que l'on interprète grâce aux données du fichier A.S.T.M. (American Society for Testing Materials).

Nous avons réuni, dans l'annexe IV, les fiches des composés du zinc susceptibles d'être présents dans les conditions de cette étude.

Nous constatons que parmi les composés cités par Feitknecht l'hydroxychlorure de zinc, $ZnCl_2 \cdot 4 Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, et l'hydroxycarbonate, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, sont bien définis et reconnaissables en R.X.

Le défaut principal de cette technique est de nécessiter une quantité importante de produit. La méthode de Wolf-Guignier permet de limiter, au maximum, le volume de prélèvement. Cette technique a été mise en oeuvre par Melle SICHERE, du Laboratoire de Cristallographie de l'Université Pierre et Marie Curie.

c - La spectroscopie Infra-Rouge (I.R.)

Cette méthode spectroscopique est souvent utilisée pour caractériser des produits de corrosion. En effet, les liaisons hydroxydes, par exemple, sont facilement détectables. La morphologie du signal peut aussi renseigner sur la plus ou moins grande cristallinité du composé.

Les spectres I.R. de nombreux produits de corrosion du zinc, tels les carbonates et hydroxycarbonates déjà cités ci-dessus, sont tabulés.

Le spectre donné en figure I-14 est celui que nous avons obtenu avec un échantillon d'hydroxychlorure de zinc $\text{ZnCl}_2 - 4 \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$. Cet échantillon a été obtenu sur un échantillon de notre étude qui a été tout d'abord analysé en R.X. (Méthode Wolf-Guignier) et correspondait très nettement à la fiche ASTM 7-155 (cf. Annexe IV). Nous disposons donc ainsi d'une référence I.R. d'hydroxychlorure. Il faut préciser que nous avons synthétisé au laboratoire cet hydroxychlorure, suivant la méthode décrite dans l'ouvrage de Pascal (14) et que nous avons obtenu des résultats similaires.

Nous présentons en figure I-15 le spectre du carbonate de zinc ZnCO_3 . Nous notons donc trois pics caractéristiques pour 745 cm^{-1} , 873 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} qui est le plus intense.

La figure I-16 donne le spectre de l'hydroxycarbonate de zinc, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, qui présente deux pics intenses pour 1510 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons CO_3 , et un pic pour 3250 cm^{-1} caractéristique des liaisons OH.

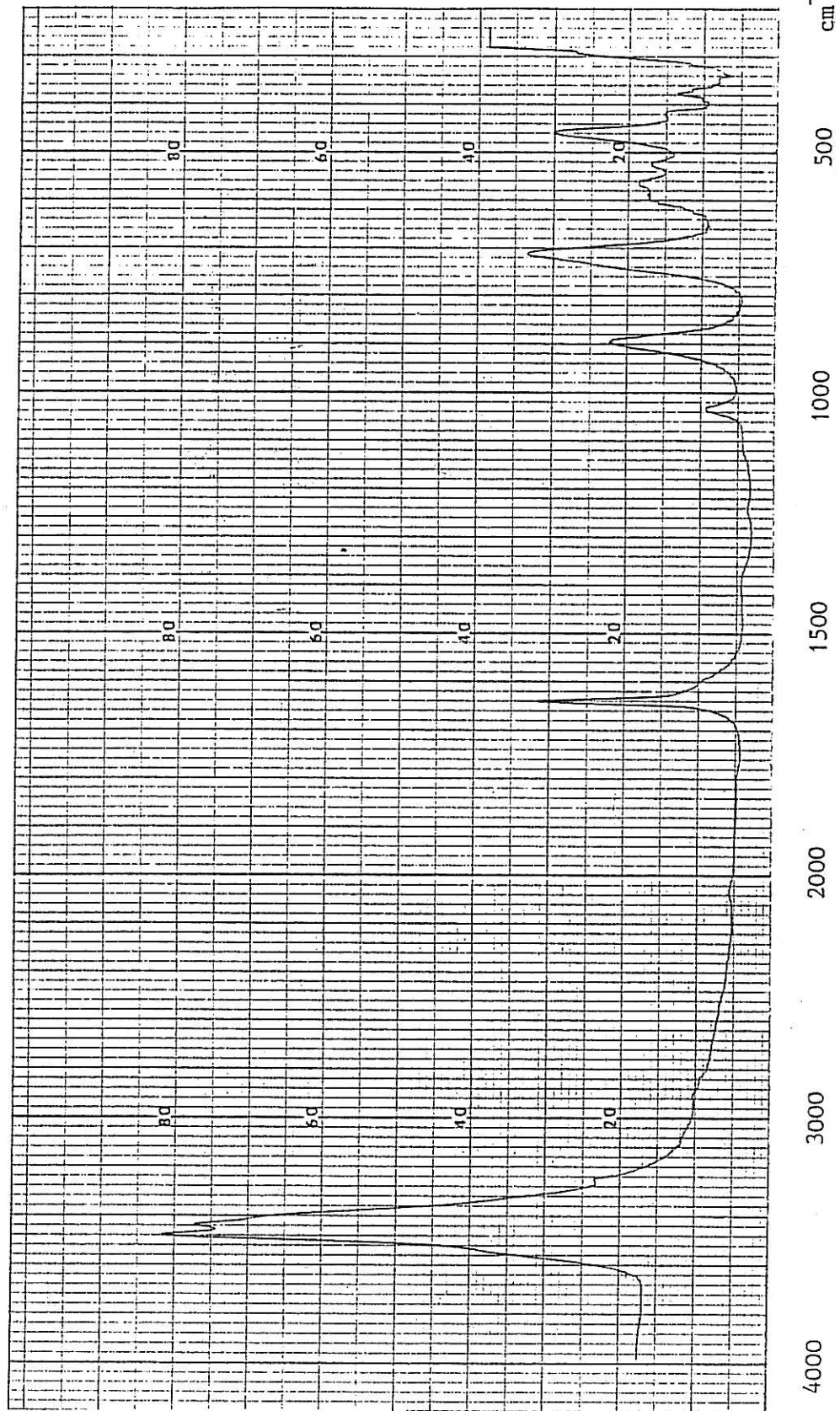


Figure I-14 : Spectre infra-rouge d'un échantillon d'hydroxychlorure de zinc, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Simon koleite).

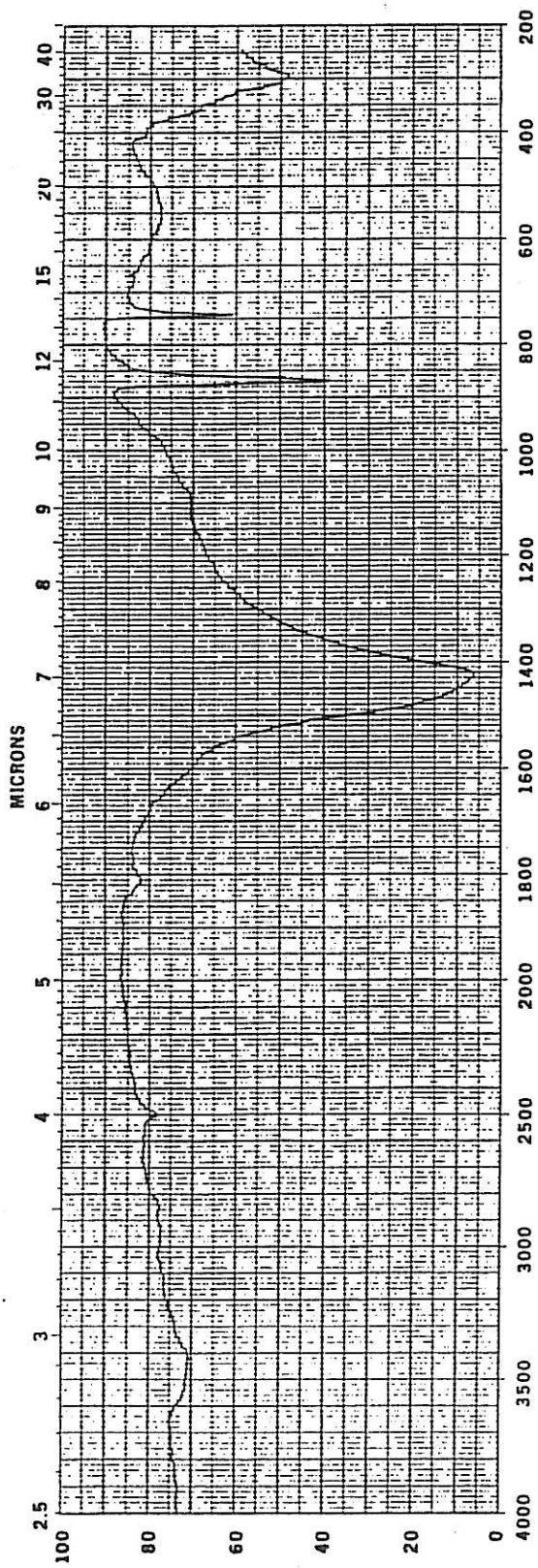


Figure I-15 : Spectre Infra-Rouge du carbonate de zinc (Smithsonite) ; (1).

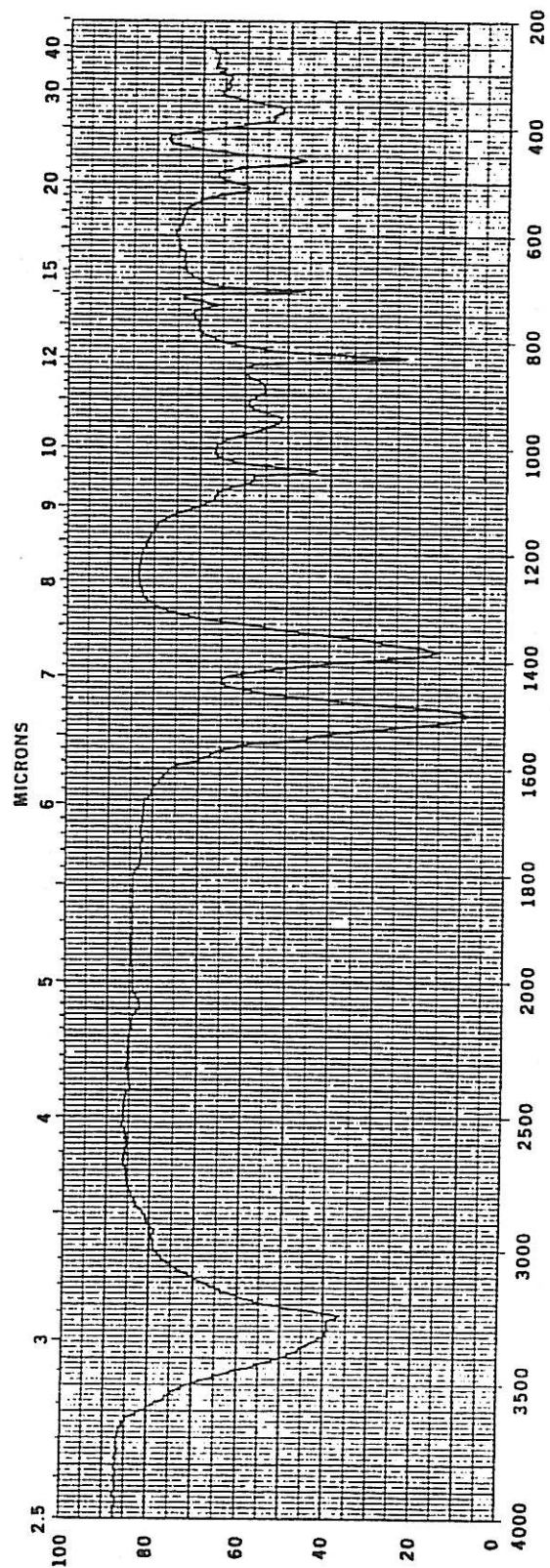


Figure I-16 : Spectre Infra-Rouge de l'hydroxycarbonate de zinc $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$; (1).

Les composés chlorure de sodium et oxyde de zinc présentent des pics pour des nombres d'onde inférieurs à 500 cm^{-1} pour lesquels il est difficile de travailler avec l'équipement utilisé (cf. Fig. I-17). Cette technique spectroscopique a été mise en oeuvre par M. LABBE du Laboratoire d'Electrochimie appliquée et Corrosion de l'Ecole Supérieure de Chimie de Paris.

d - La spectroscopie RAMAN *

Cette méthode d'analyse complète très utilement la spectroscopie I. Le laboratoire possède un spectromètre RAMAN Microdil équipé d'une détection par barrette de photodiodes. Cet équipement permet des études in-situ, par l'intermédiaire du microscope optique servant à la visée de la zone de l'échantillon étudié. Ce microscope est utilisé aussi pour l'irradiation de l'éprouvette par le faisceau laser, et pour l'acquisition du spectre RAMAN. Nous pouvons ainsi étudier des zones de quelques microns carrés. Une difficulté majeure de cette technique est l'existence fréquente de fluorescence parasite. De plus, le faisceau laser dégrade facilement les produits de corrosion. Le détecteur par barrette de photodiodes permet d'acquérir rapidement de nombreux spectres sans balayage de fréquence. Un ordinateur traite l'information pour améliorer la résolution par exemple en réduisant le bruit de fond.

La figure I-18 présente un spectre RAMAN de l'hydroxychlorure déjà cité. Les figures I-19, I-20 et I-21 donnent les spectres respectivement de ZnO , ZnCO_3 et ZnCl_2 . Nous constatons donc que la spectroscopie RAMAN permet de détecter très nettement ces composés et complète bien l'I.R. classique.

e - Conclusion

L'étude des produits de corrosion du zinc est depuis longtemps d'actualité et les méthodes d'analyse utilisables sont puissantes.

* Nous remercions Mme Hugot-Le Goff et MM. Delichère et Saïdani pour leur aide quant à la mise en oeuvre de cette technique.

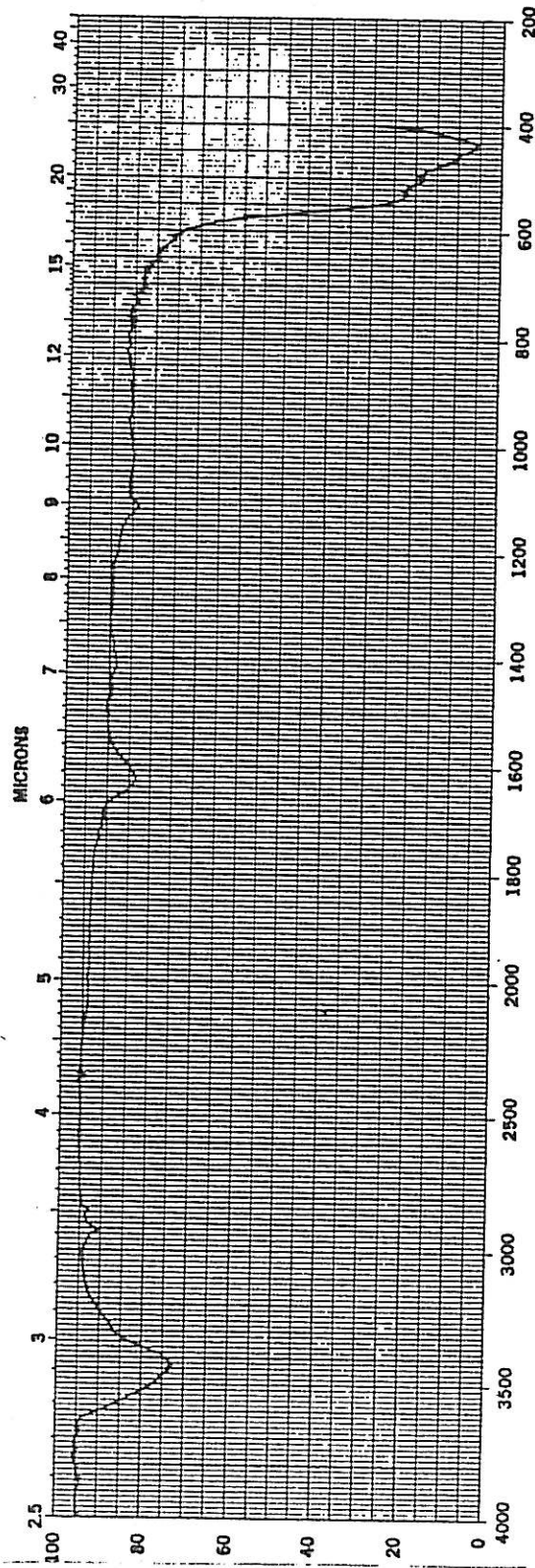


Figure I-17 : Spectre Infra-Rouge de l'oxyde de zinc ZnO ; (1).

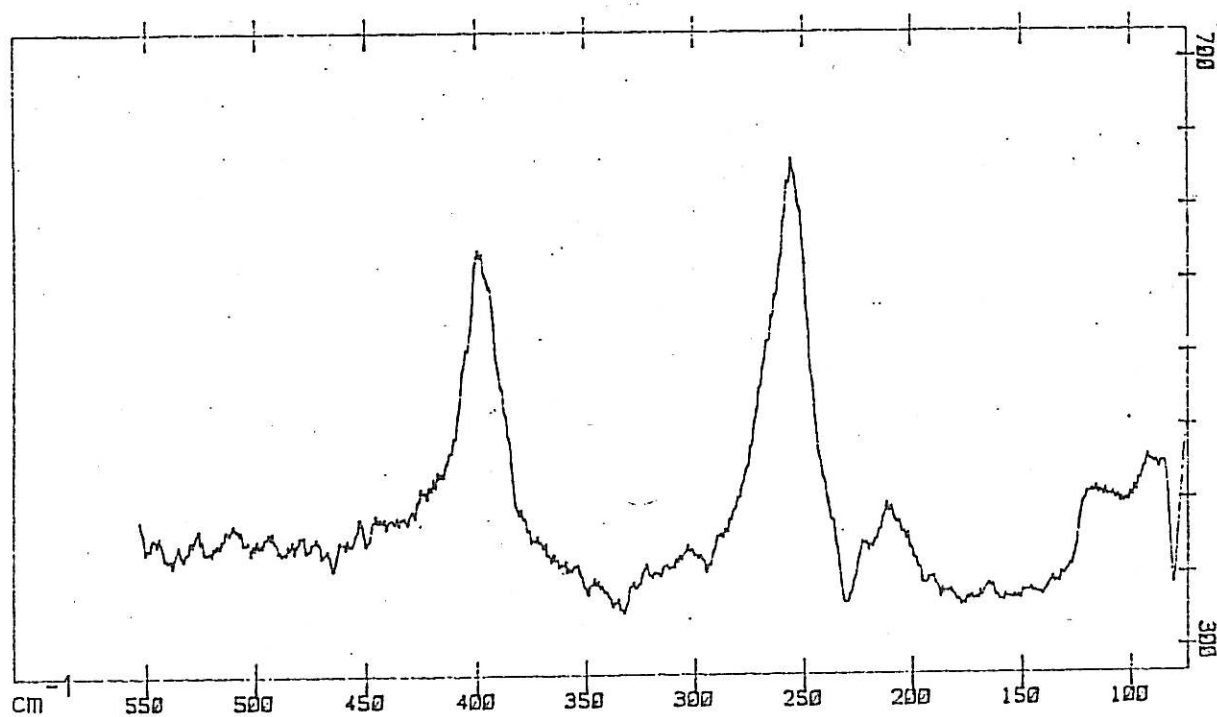
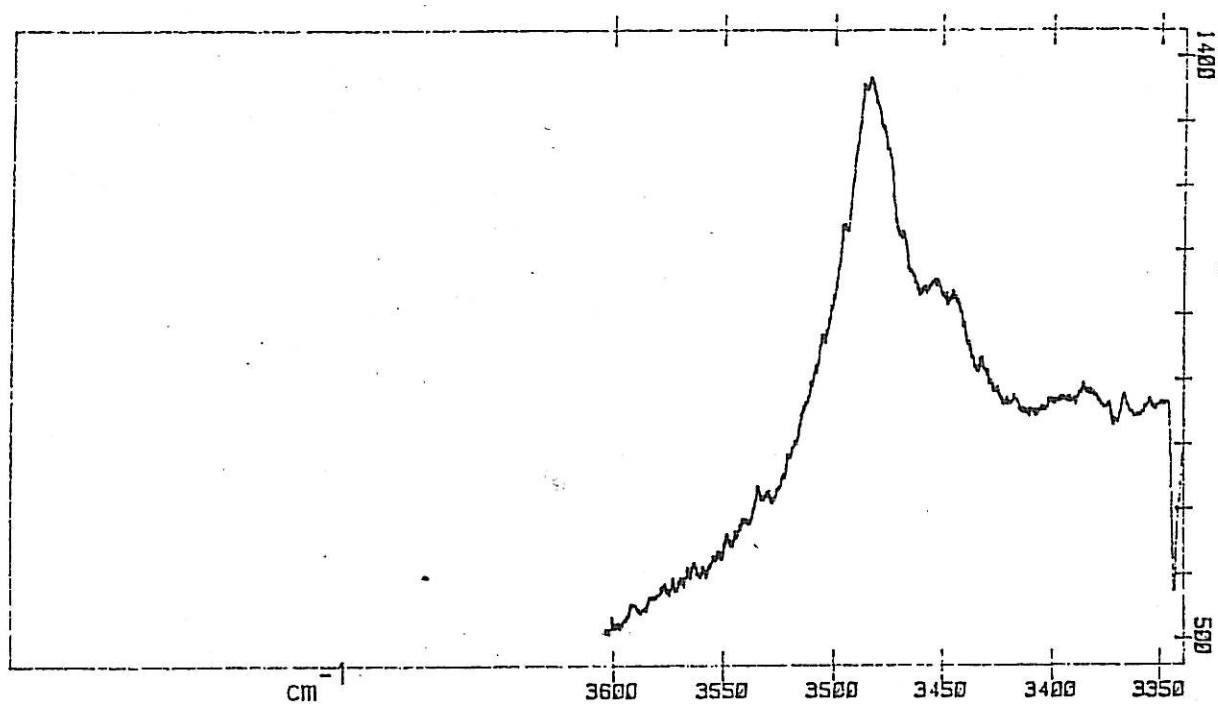


Figure I-18 : Spectres Raman de l'hydroxychlorure de zinc
 $\text{ZnCl}_2 - 4\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$; (Simon koleite).

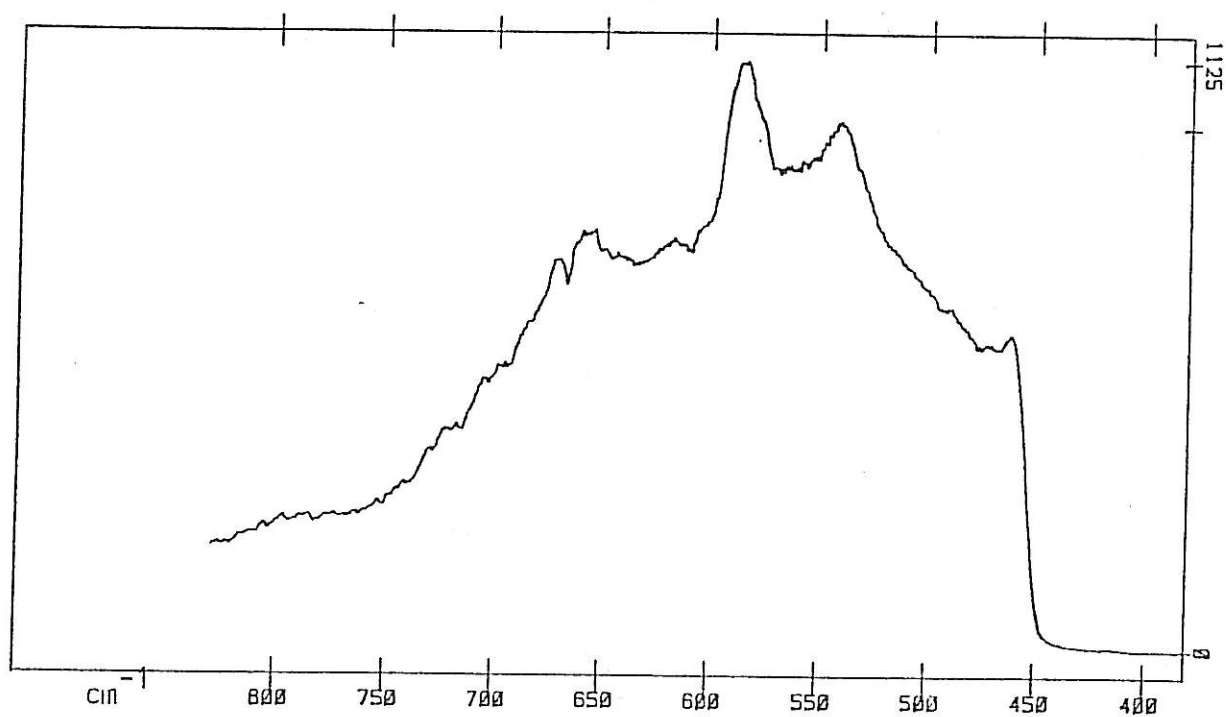
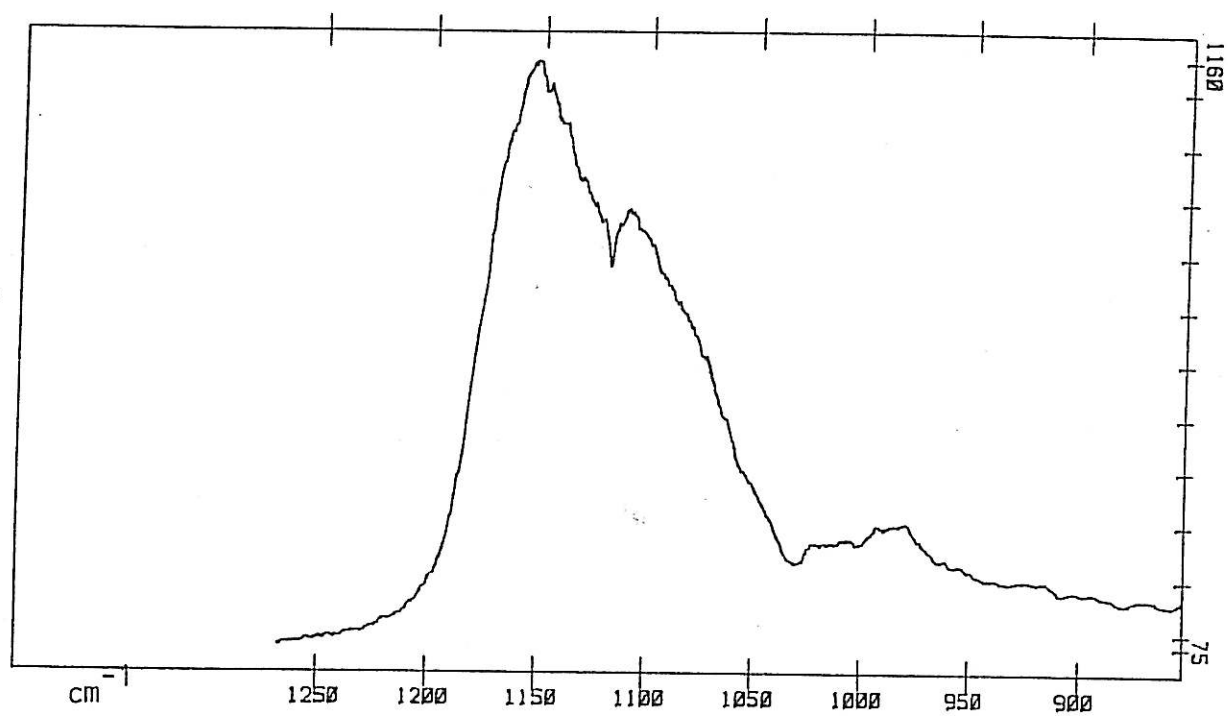
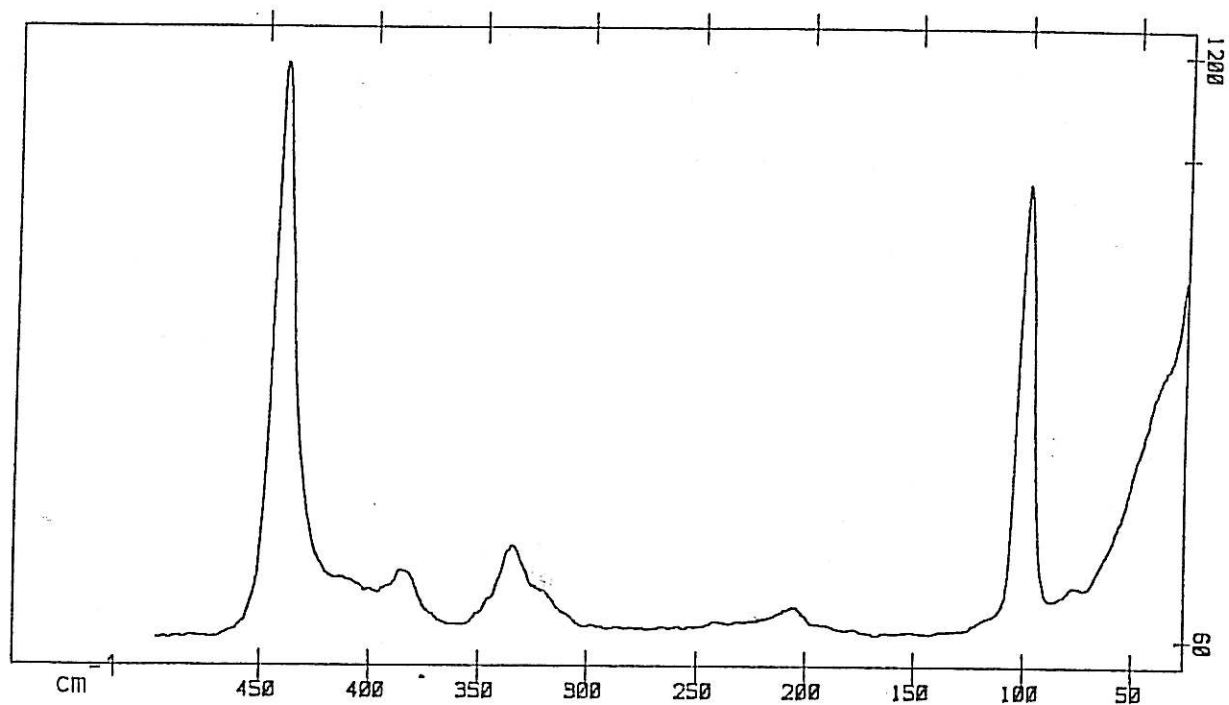


Figure I-19 : Spectres Raman de l'oxyde de zinc ZnO (origine Merck).



Suite de la Figure I-19 : Spectre Raman de l'oxyde de zinc.

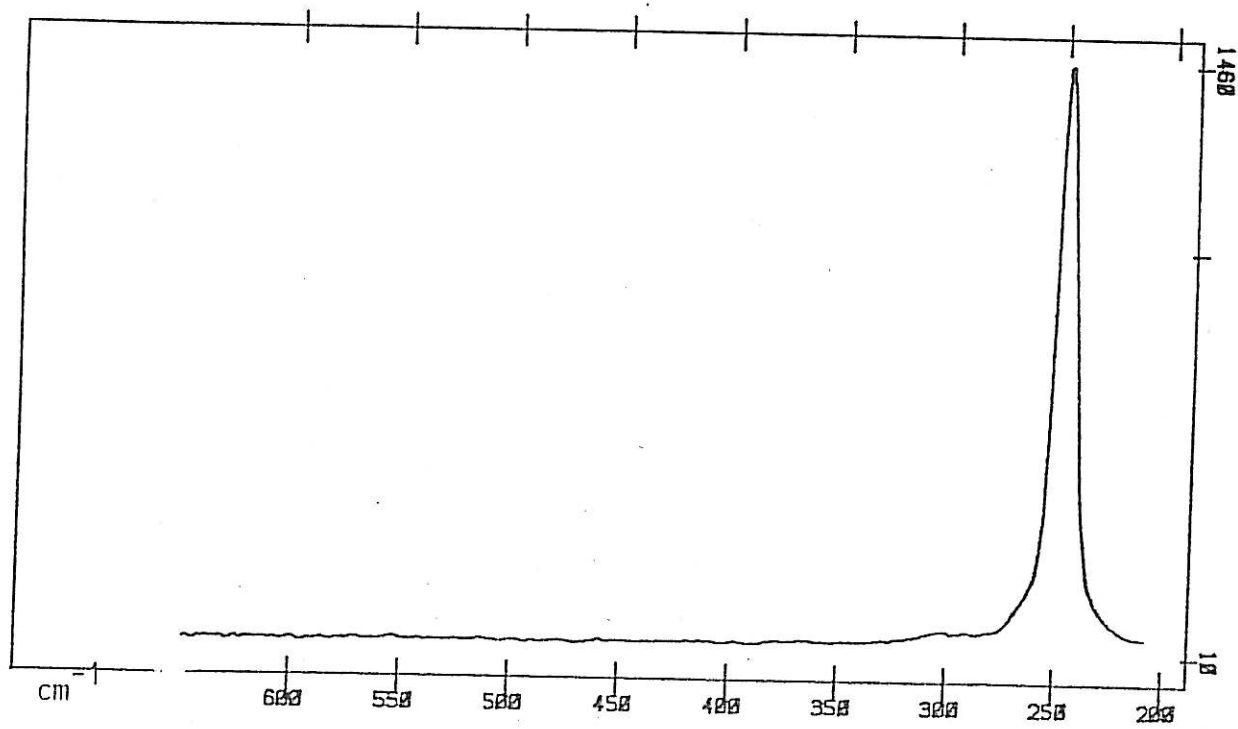


Figure I-21 : Spectre Raman du chlorure de zinc, ZnCl_2 .

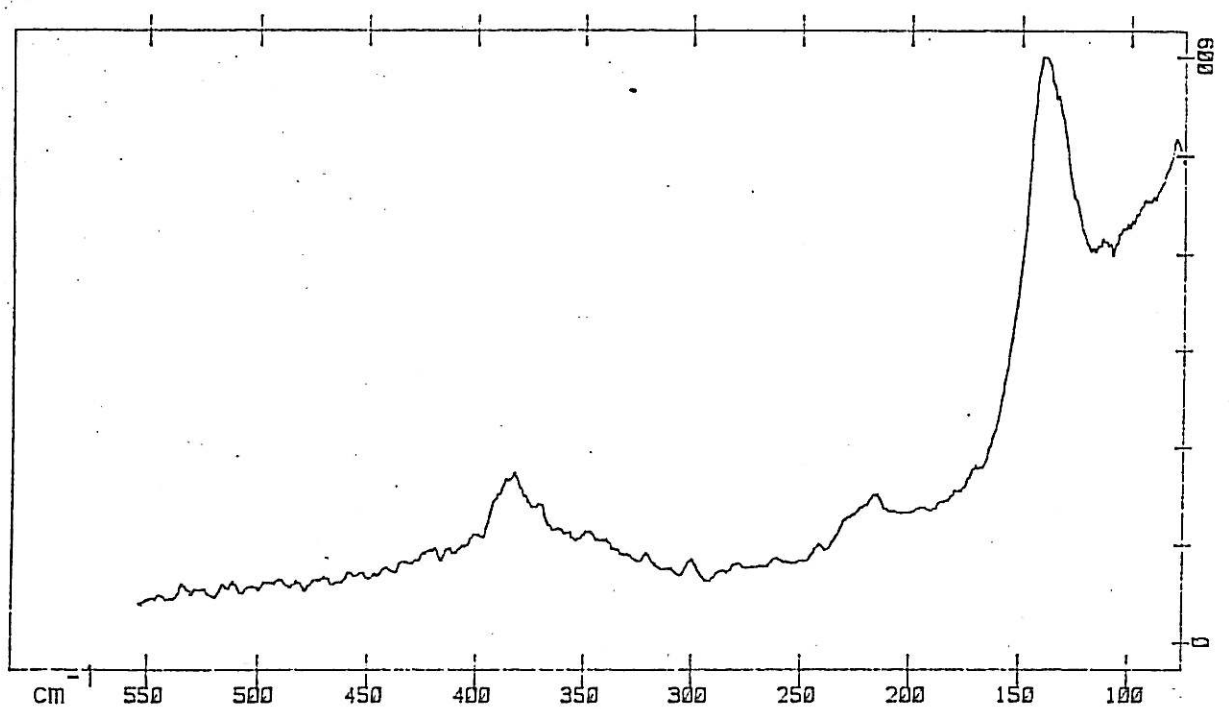
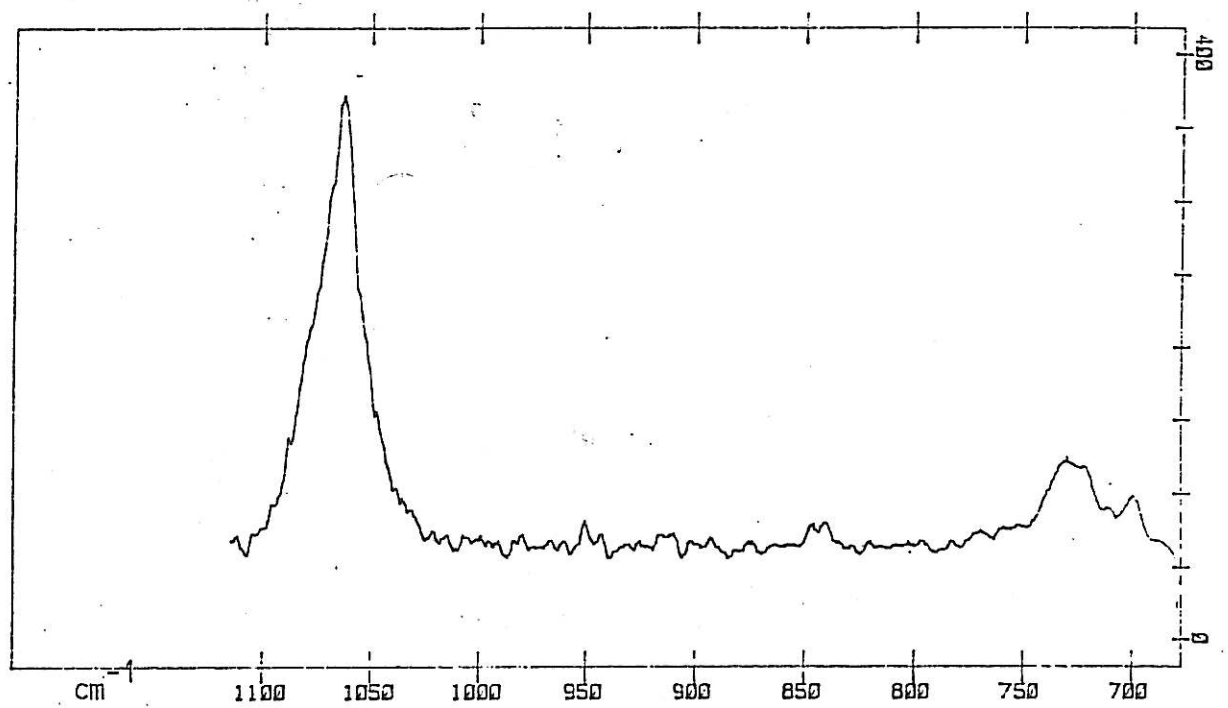


Figure I-20 : Spectres Raman du carbonate de zinc, ZnCO_3 .

Il faut préciser que nous avons également fait des essais d'analyse en diffraction des électrons avec le microscope électronique à transmission du laboratoire (JEOL 100CX). Cette technique ne nous a pas donné satisfaction car il s'est avéré que le faisceau électronique décompose tous les produits de corrosion en ZnO , qui est le seul produit que nous ayons pu détecter.

δ - Hygroscopie des produits de corrosion du zinc

La propriété des produits de corrosion du zinc, qui est probablement la plus importante pour comprendre la corrosion atmosphérique, est leur pouvoir hygroscopique.

Cette propriété traduit le fait qu'à partir d'une certaine humidité relative, tel ou tel produit cristallisé se dissout dans l'eau qu'il absorbe. Il y a donc corrélation directe entre pouvoir hygroscopique et conduction ionique d'un milieu confiné de produits de corrosion. La figure I-22 donne la courbe caractérisant le pouvoir hygroscopique des produits de corrosion du zinc publié par Rozenfeld (18) .

D - ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION DU ZINC EN PLEIN BAIN

D-1 Généralités

La corrosion du zinc, en milieu aéré, a été peu étudiée ; tout particulièrement aux pH voisins de la neutralité où la surface du zinc se recouvre d'une couche de produits de corrosion insolubles.

D-2 Mécanismes de dissolution du zinc en milieu aéré

Tournillon (26) a étudié par mesure d'impédance électrochimique la dissolution du zinc en milieu Na_2SO_4 0,5 M aéré (pH 5,7). Elle confirme

Augmentation
en poids
des produits
de corrosion
(%).

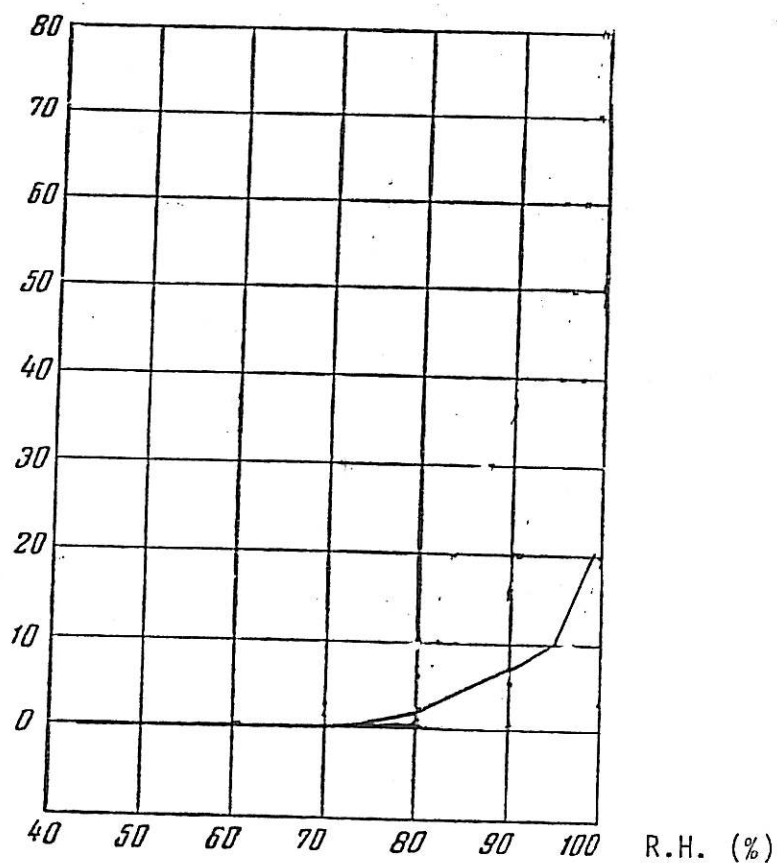


Figure I-22 : Hygroscopie des produits de corrosion du zinc (18).

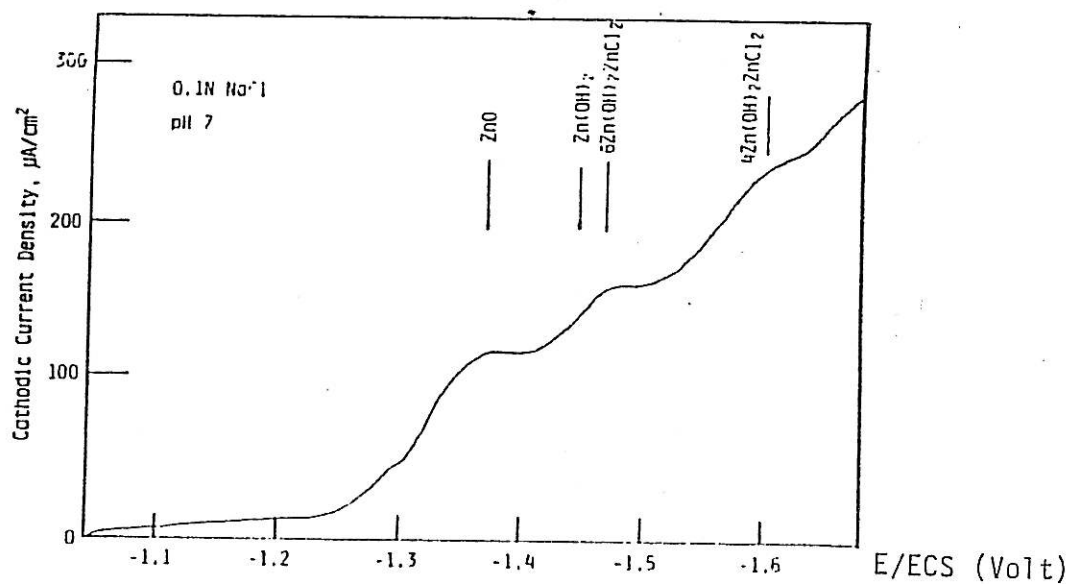


Figure I-23 : Courbe de polarisation cathodique pour une électrode corrodée de zinc et les produits de corrosion du zinc dans le cas où il n'y a pas de réduction des H^+ (22).

l'existence et l'évolution d'une couche de ZnO et de $Zn(OH)_2$, qui, par effet barrière, limite la diffusion de l'oxygène, qui se réduit sur l'électrode.

D-3 Comportement des produits de corrosion du zinc

Suzuki (22) a étudié, par polarisation cathodique, le comportement des produits de corrosion du zinc en milieu $NaCl$ 1 M. La figure I-23 donne un exemple des résultats obtenus : la réduction successive de l'oxyde, des hydroxydes et des hydroxychlorures dans le cas où il n'y a pas de co-réduction de H^+ . Avec un temps d'immersion croissant, Suzuki observe que le courant de corrosion augmente, corrélativement à la disparition des pics de réduction des oxydes et hydroxydes. Ceci se justifie par le fait que les oxydes et hydroxydes se transforment en hydroxychlorures colloïdaux (cf. Feitknecht) faiblement adhérents, susceptibles d'être évacués dans la solution, et donc faiblement protecteurs.

Cette étude met bien en évidence les limitations d'expérimentations en "plein bain" pour comprendre la corrosion atmosphérique du zinc et probablement d'autres matériaux.

Dans une autre étude, Suzuki (23) a préparé des échantillons d'acier recouverts d'un co-dépôt de zinc et de particules colloïdales d'hydroxychlorure, d'environ $10\ \mu m$ d'épaisseur. Ce dépôt présente une meilleure résistance à la corrosion en milieu chlorure qu'un simple dépôt de zinc.

Il n'y a pas, à notre connaissance, d'applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'étude de la réactivité du zinc recouvert de produits de corrosion.

E - ETUDE DE LA CORROSION ATMOSPHERIQUE

E-1 Généralités

Bien qu'elle soit d'une très grande importance pratique, la corrosion atmosphérique n'a suscité qu'un très petit nombre d'études, par comparaison à la corrosion en phase liquide. Ceci est, sans doute, dû à la très grande complexité des mécanismes de la corrosion atmosphérique à laquelle s'ajoute la grande difficulté d'application des méthodes électrochimiques.

Rozenfeld (18), dans son analyse de la corrosion atmosphérique, distingue trois situations climatiques :

Les périodes, dites "sèches", où il n'y a pas d'électrolyte à la surface du matériau. La réaction d'oxydation est purement chimique et très lente, avec formation d'une très fine couche d'oxyde.

Les périodes humides, où se développent des couches minces d'électrolyte (quelques μm). Les paramètres déterminants sont l'humidité relative R.H., l'hygroscopie des produits de corrosion et les contaminations éventuelles (NaCl , SO_2 , CO_2 , ...).

Les périodes très humides, où l'humidité relative est proche de 100 % ; une condensation de gouttelettes est possible . Les couches d'électrolyte sont alors épaisses et visibles.

La complexité de ce type d'étude est liée à plusieurs causes :

- caractère aléatoire et fluctuant de l'interface défini par la précipitation des produits de corrosion et la répartition de l'eau de condensation ;

- très faible épaisseur du milieu réactionnel conférant à l'interface un caractère triphasique solide-liquide-gaz. L'accès de l'oxygène serait selon certains auteurs le processus déterminant la vitesse de la corrosion.

- distribution spatiale des différentes grandeurs physico-chimiques : concentrations, pH, potentiel ..., la composante dominante des gradients étant parallèle à la surface.

Ce caractère distribué et son influence sur les mesures électrochimiques persiste même avec des dispositifs à géométrie parfaitement contrôlée. Il doit être pris en compte en premier lieu lorsqu'il s'agit d'identifier la nature des polarisations à l'aide de techniques non-stationnaires. Cet aspect constituera l'un des points importants du présent travail.

E-2 Cellules indicatrices de corrosion atmosphérique

La nature électrochimique de la corrosion atmosphérique dans des couches minces d'électrolyte de quelques μm d'épaisseur a suscité le développement de montages expérimentaux, susceptibles de modéliser l'extrême proximité des zones cathodique et anodique coexistantes à la surface d'un métal qui se corrode. Dans cet esprit, la figure I-24 présente un exemple de micro-cellule avec électrode de référence interne, développé par Maurin et Phipps (13) .

Tomashov (24) fut le premier à développer un nouveau type de cellules électrochimiques constituées de lamelles métalliques de fer et de cuivre, séparées par un isolant. De nombreux chercheurs ont repris ce type de cellule en le perfectionnant.

En particulier, Mansfeld et ses collaborateurs (10) ont étudié des couples cuivre/acier et cuivre/zinc en suivant les courants de court-circuit, l'humidité relative, la température et la quantité de courant débitée par le couple galvanique. Ils ont défini une "durée d'humidité" correspondant aux périodes où le courant galvanique de court-circuit est supérieur à un certain niveau, et donc caractéristique d'une situation climatique donnée. Ils mettent en évidence l'importance de l'hygroscopie des produits de corrosion puisqu'il y a existence d'un courant de corrosion non négligeable lorsque l'humidité relative est supérieure à une certaine valeur. Ils

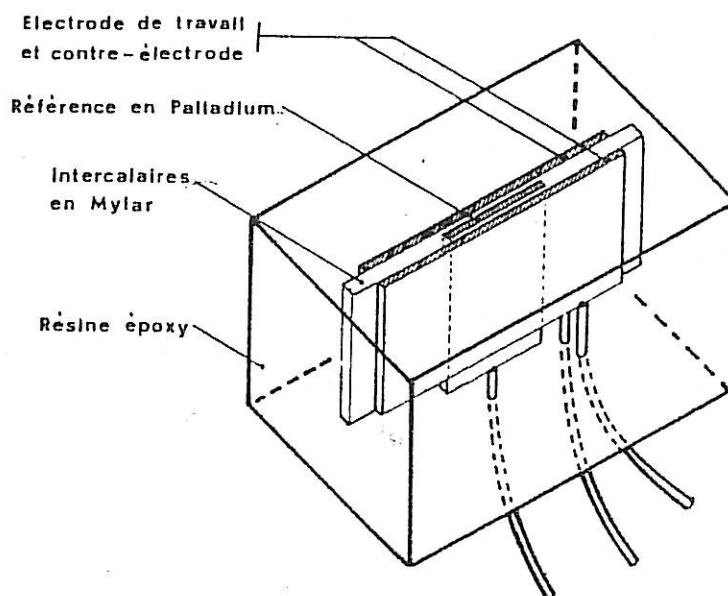


Figure I-24 : Micro cellule atmosphérique (13).

Electrodes principales : longueur 25 mm, largeur 25 à 50 microns

Electrode de palladium : longueur 10 mm, largeur 25 microns

Distance entre électrodes principales : 25 à 50 microns.

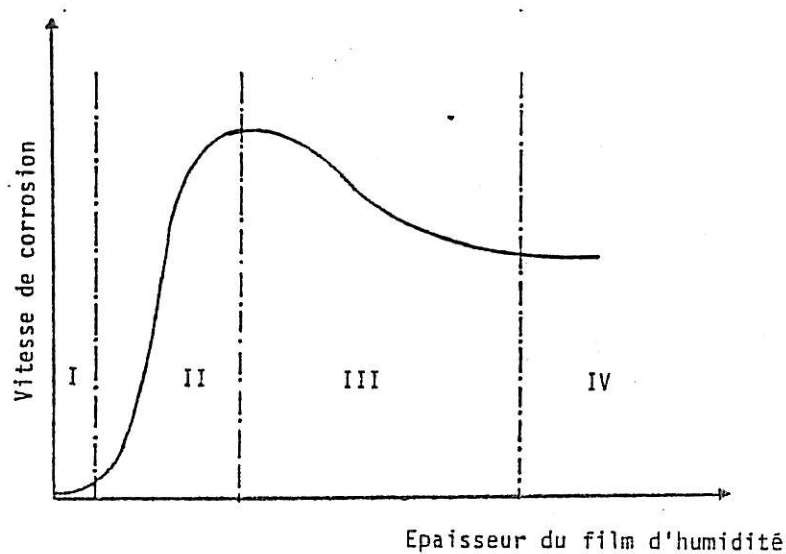


Figure I-25 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur du film d'humidité, δ (24).

I : 10 à 100 Å

II : 100 Å à 1 μm

III : 1 μm à 1 mm

IV : > 1 mm

précisent cependant que la réponse des piles atmosphériques, si elle est, en conséquence, fonction de la conductivité ionique du milieu électrolytique, dépend aussi de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes. Il faut remarquer que parfois le courant peut s'inverser, l'interprétation proposée étant celle d'un éventuel effet inhibiteur d'un sel sur une des électrodes qui se polariserait.

Malheureusement, pour autant que ces cellules permettent de suivre des changements de comportement en corrosion atmosphérique, elles ne permettent pas de faire de mesures électrochimiques séparément sur chacun des matériaux du couple, du fait de l'absence de référence de potentiel.

Pour remédier à ce défaut, Maurin et Phipps (13) ont développé un type de cellule plus sophistiqué (cf. I-24). L'électrode de référence de palladium leur a permis d'étudier la corrosion atmosphérique du nickel. Les auteurs parviennent à une bonne concordance entre mesures de pertes de poids sur échantillon se corrodant en exposition naturelle et mesures électrochimiques de vitesse de corrosion. Ils considèrent que ce sont les variations de surface des zones actives (anodique et cathodique) qui contrôlent le fonctionnement du couplage galvanique. Les variations d'humidité relative, par leur influence sur l'épaisseur du film d'eau, ont donc une grande importance. Leurs résultats prouvent qu'il y a courant de corrosion, faible il est vrai, pour des taux d'humidité relative inférieurs au seuil hygroscopique probable des produits de corrosion.

Enfin, ils mettent en évidence qu'une atmosphère industrielle acide dépassive le nickel et provoque sa corrosion intense. Une contamination par du chlorure de sodium provoque une augmentation spectaculaire de la corrosion (facteur 1000).

E-3 Electrochimie en couches minces

α - Introduction

Tomashov (24) a étudié la corrélation entre l'épaisseur d'électrolyte et la vitesse de corrosion d'un métal (cf. figure I-25).

L'électrochimie en couches minces (cf. figure I-26-a) permet de définir précisément l'épaisseur du milieu électrolytique. On peut ainsi modéliser un milieu de corrosion confiné.

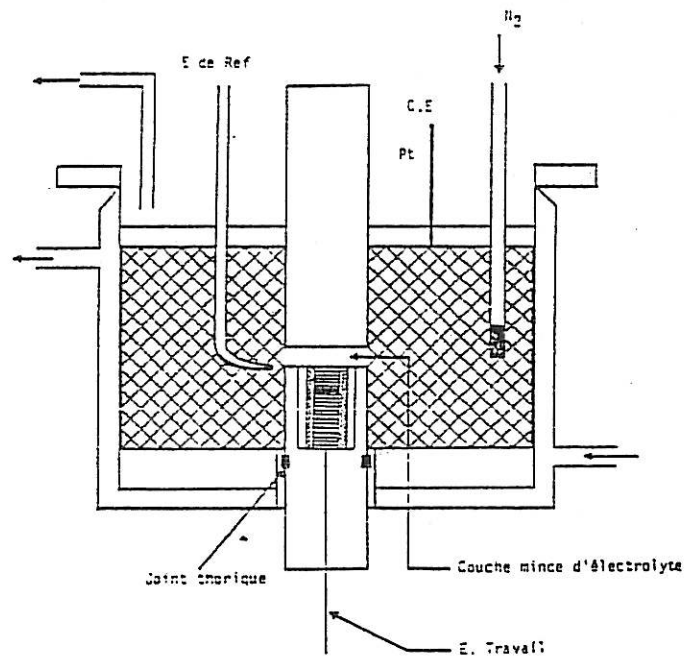
La difficulté majeure apparaît lorsque l'on souhaite modéliser l'accès de l'oxygène au milieu électrolytique.

β - Effet de la distribution du potentiel dans une couche mince d'électrolyte

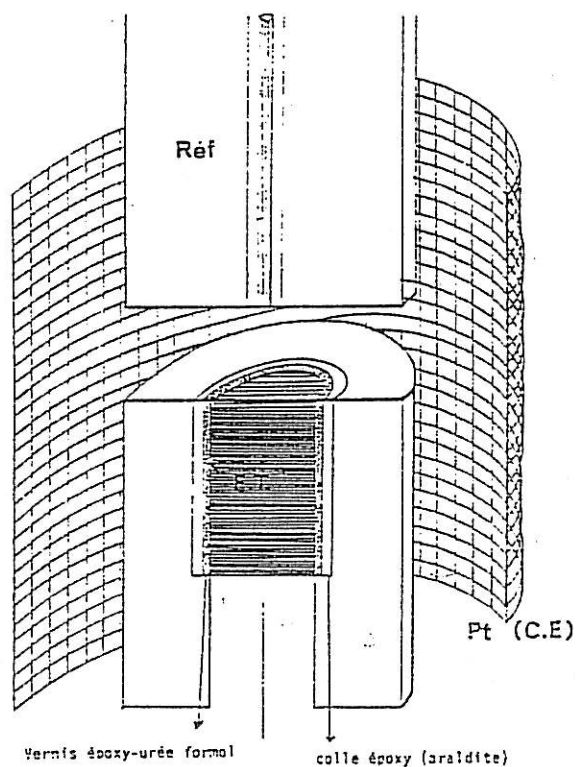
Dans sa thèse, Kadri (7,9) a utilisé les montages décrits en figure I-26-a et b pour étudier la corrosion d'un alliage Fe-36Ni sous des couches minces d'électrolyte en situation de confinement.

Cet auteur a donc utilisé deux positions de la sonde de mesure de potentiel : une extérieure à la couche mince (figure I-26-a), une autre au centre de la couche mince (figure I-26-b). Il a pu ainsi mettre en évidence l'effet de distribution du potentiel et du courant dans la couche mince en fonction de la fréquence. En effet, à l'aide de ce dispositif à symétrie cylindrique, Kadri a pu, en modélisant la couche mince par un pore tubulaire introduit par de Levie (4) pour les électrodes poreuses, parvenir à une représentation mathématique des résultats obtenus par mesure d'impédance électrochimique.

La figure I-27 présente le diagramme d'impédance mesuré avec une épaisseur d'électrolyte de 80 μm , la sonde de potentiel étant externe. La figure I-28 donne le diagramme total pour la même électrode recouverte d'une



(a) Configuration avec la sonde de mesure du potentiel à l'extérieur des deux plans.



(b) Configuration avec la sonde de mesure du potentiel insérée dans le plan supérieur de la couche mince.

Figure I-26 : Cellule d'électrochimie en couche mince d'électrolyte (7,9).

couche mince identique, la sonde de potentiel étant interne à la couche mince. Nous remarquons une rotation de la phase de l'impédance vers des valeurs supérieures à $\pi/2$, en hautes fréquences. Le faisceau des branches hautes fréquences pour différentes épaisseurs prouve que plus la couche est mince, plus cet effet de rotation de phase est marqué ; il est directement corrélé à la pénétration des signaux alternatifs du bord vers l'intérieur.

L'exemple analysé dans cette thèse illustre clairement que, du fait des distributions de courant et de potentiel, les mesures d'impédance du système dépendent de la localisation de la sonde de potentiel.

γ - Derniers développements de l'Electrochimie en couches minces

Au sein de l'équipe "Cinétique électrochimique" du laboratoire, Ogata a appliqué ce type d'expérimentation au cas du zinc. Il a retrouvé les mêmes phénomènes de distribution de potentiel et de courant dans la couche mince d'électrolyte recouvrant le zinc.

Une étude électrochimique préliminaire d'une électrode tournante de zinc dans une solution de chlorure de zinc vérifie bien que le zinc est d'autant plus anodique que la concentration en chlorure de zinc est élevée (loi de Nernst). Ogata met de plus en évidence que le système rédox Zn/Zn^{2+} est réversible. L'étude de l'évolution de la courbe de réduction des ions Zn^{2+} avec la vitesse de rotation de l'électrode prouve que cette réaction est contrôlée par la diffusion des Zn^{2+} dans la solution. L'évolution des diagrammes d'impédance avec l'augmentation de la concentration en Zn^{2+} présentée sur la figure I-29 est en accord avec cette cinétique. Les expérimentations ont été menées au potentiel de corrosion. Le contrôle diffusionnel de la réaction apparaît sur les diagrammes d'impédance par le biais de la grande boucle basse fréquence qui présente dans la partie haute fréquence une partie rectiligne à 45° . Il semble donc que dans ces conditions le transfert de charge ne soit pas visible du fait d'un courant d'échange élevé et que l'impédance de l'interface électrochimique se réduise quasiment à une impédance diffusionnelle dans une couche d'épaisseur finie.

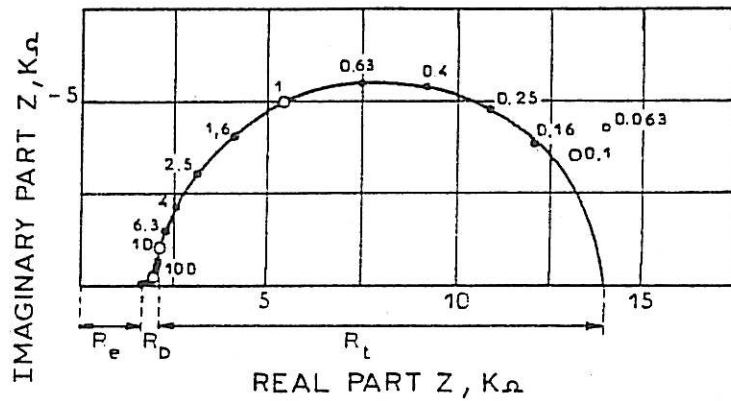


Figure I-27 : diagramme d'impédance obtenu avec une électrode d'alliage Fe-36Ni sous une couche mince de 80 μm d'électrolyte (Na_2SO_4 0,05 M + H_2SO_4 0,05 M), la sonde de mesure de potentiel étant externe (7).

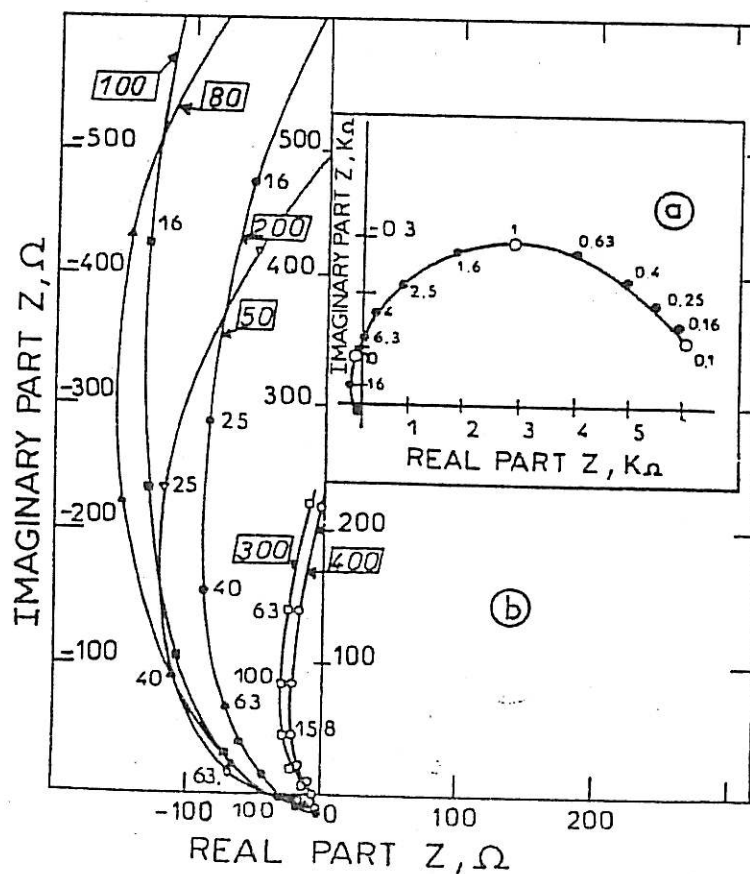


Figure I-28 : Mêmes conditions qu'en figure I-27 mais la sonde de mesure du potentiel est interne.

(a) Diagramme total pour une épaisseur de 80 μm .

(b) Evolution de la partie haute fréquence avec l'épaisseur de la couche mince.

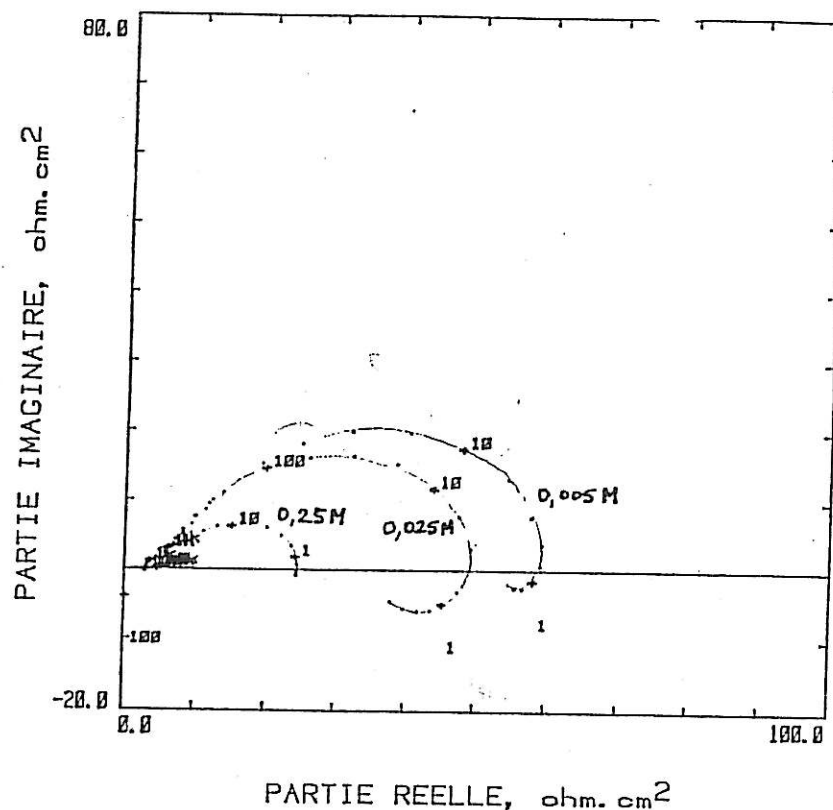


Figure I-29 : Diagramme d'impédance d'une électrode tournante de zinc à son potentiel de corrosion dans des solutions de NaCl 3% à teneur variable en ZnCl_2 .

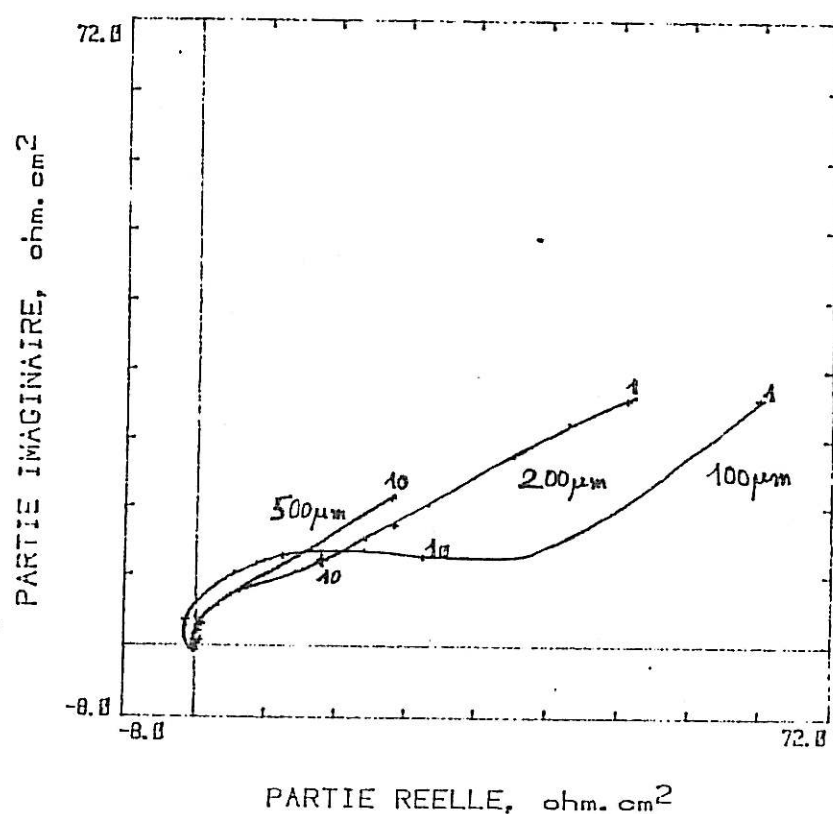


Figure I-30 : Diagramme d'impédance d'une électrode fixe de zinc (ϕ 5 mm) sous une couche mince de différentes épaisseurs d'électrolyte (ZnCl_2 0,5M ; NaCl 3%).

Dans le cas où l'électrolyte est réduit à une couche mince d'électrolyte au-dessus de la surface de zinc, Ogata a cherché à concentrer le milieu électrolytique défini par la couche mince en dissolvant le zinc par polarisation anodique. L'expérience établit que les ions Zn^{2+} participent de manière importante au transport de courant par migration. En effet la concentration de Zn^{2+} reste faible par rapport aux valeurs calculées par la loi de Faraday. Dans le cas d'une solution de chlorure de zinc ZnCl_2 0,5M dans du chlorure de sodium 3 %, la figure I-30 donne l'évolution du diagramme d'impédance de l'interface électrochimique avec l'épaisseur de la couche mince. Nous observons par rapport à la figure I-29 d'une part un glissement vers les basses fréquences, ce qui traduirait une nette diminution du coefficient de diffusion, et d'autre part, une nette augmentation du module de l'impédance. La rotation des phases hautes fréquences apparaît nettement pour de faibles épaisseurs telles 100 et 200 μm . Il semble que dans le cas de l'épaisseur de 100 μm , le courant d'échange soit nettement plus faible.

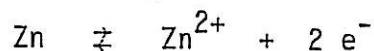
CHAPITRE II : - PRINCIPE DES EXPERIMENTATIONS
- REALISATION DES ECHANTILLONS

A - PRINCIPE DU SUIVI ELECTROCHIMIQUE IN-SITU DE LA CORROSION D'UN ACIER PREREVETU DE ZINC PEINT ET RAYE

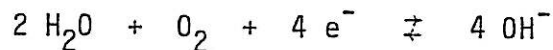
A-1 Description de la rayure d'une éprouvette industrielle

La figure I-4-a du chapitre précédent présente un schéma de principe de la coupe d'une rayure exécutée sur une tôle d'acier doux prérevêtu de zinc et peint.

Le zinc s'oxydant libère des électrons suivant la réaction :



La réaction cathodique de réduction de l'oxygène sur l'acier consomme des électrons suivant la réaction :



Le zinc et l'acier étant en court-circuit électronique, la pile est donc refermée sans que l'on puisse accéder au courant électronique et, dès lors, aucune mesure électrochimique directe n'est possible sur un tel système.

A-2 Description du principe de l'expérimentation choisie

α - Principe de base

Le principe est le suivant : il s'agit de découpler électriquement l'anode de zinc et la cathode d'acier, afin de pouvoir faire des mesures, par exemple du courant débité par le couple galvanique localisé dans la rayure.

β - Réalisation

La figure II-1 présente le schéma de principe de cette expérimentation. Nous avons donc choisi de séparer les deux électrodes de zinc et d'acier par une couche isolante.

γ - Conditions de validité de l'expérimentation

Cette étude ne peut être licite que si plusieurs conditions sont remplies.

La première est de respecter la géométrie d'une éprouvette industrielle pour comprendre l'importance du remplissage de la rayure par des produits de corrosion du zinc.

La deuxième condition est de respecter la réalité électrique d'une éprouvette industrielle : le zinc et l'acier doivent être en court-circuit ou en d'autres termes maintenus au même potentiel.

Ces conditions permettent d'approcher au mieux la réalité d'une éprouvette industrielle en permettant de faire des mesures électrochimiques in-situ dans le brouillard salin et dans l'enceinte climatique. L'échantillon ne sera donc jamais immergé dans une solution ; le milieu électrolytique est donc constitué par le milieu confiné, mélange plus ou moins humide de produits de corrosion, qui évolue naturellement.

B - REALISATION DES ECHANTILLONS

B-1 Démarche suivie

α - faisabilité

Nous avons tout d'abord réalisé dans un délai relativement court

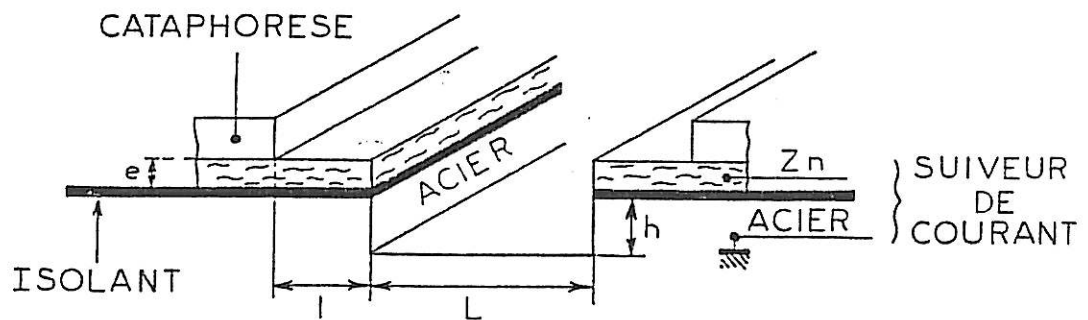


Figure II-1 : Schéma de principe des expérimentations : section droite d'un échantillon à électrode de zinc et d'acier séparées par une couche isolante.

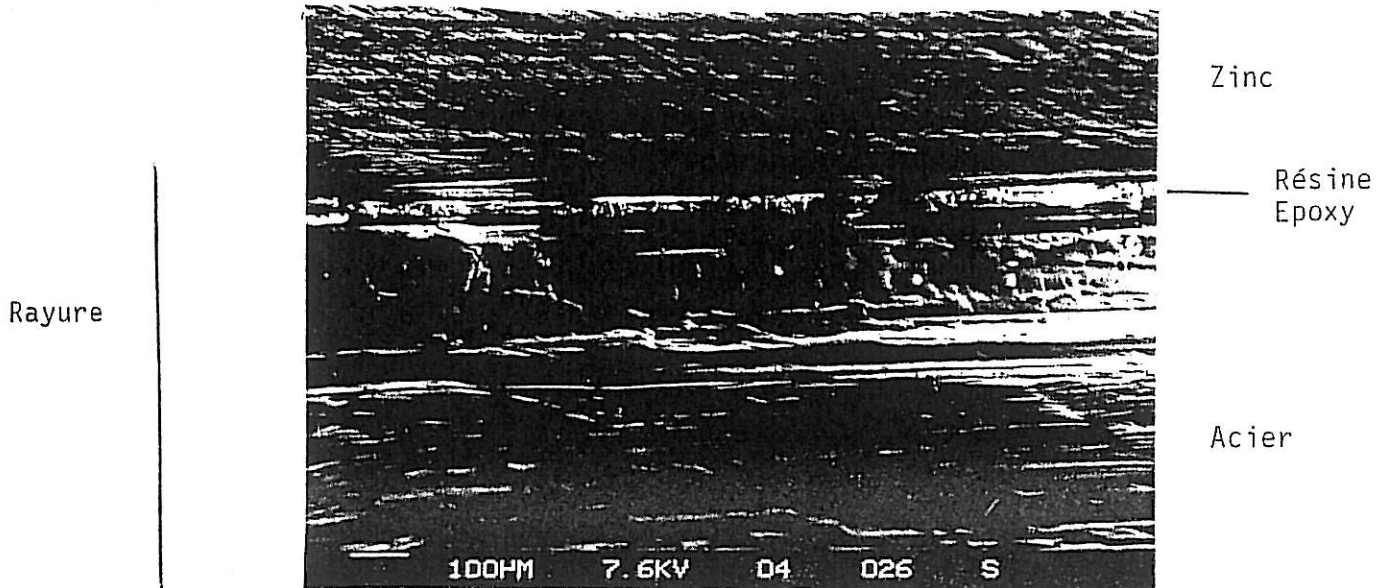


Figure II-2 : Vue latérale au microscope électronique à balayage d'un échantillon obtenu par collage d'un feuillet de zinc de 50 μm .

des échantillons qui ont permis de prouver la faisabilité de l'étude. La photographie II-2 présente une vue latérale de la rayure d'un sandwich obtenu par collage d'un feuillet de zinc de 50 μm d'épaisseur à l'aide d'une résine epoxy sur un substrat d'acier. En utilisant cet échantillon, nous avons obtenu l'enregistrement du courant de court-circuit donné en figure II-3. Cette figure prouve qu'il existe une bonne corrélation entre la mesure électrochimique du courant et l'environnement climatique de l'échantillon. Le courant débité est nettement plus faible pendant les périodes sèches. Ce résultat est d'une grande importance puisque c'est la première fois qu'une expérience prouve ce comportement logique d'un acier prérevêtu rayé : l'activité de la pile locale est nettement plus faible pendant les périodes sèches. Nous aurions pu toutefois aboutir au résultat suivant : du fait des volumineux produits de corrosion du zinc, l'humidité dans la rayure aurait pu rester suffisamment élevée pour maintenir le courant sensiblement constant.

Cependant, les échantillons utilisés pour ces premières expérimentations ont une durée de vie très faible et ne permettent pas de faire une étude détaillée.

β - Cahier des charges d'échantillons fiables

L'étude de faisabilité a permis d'établir le cahier des charges des échantillons multicouches :

- Bonne modélisation géométrique et chimique
- Bon isolant intermédiaire
 - chimiquement inerte
 - bonne adhérence au substrat d'acier
(pas d'infiltration entre l'isolant et l'acier, ce qui provoque la délamination du système)
 - épaisseur bien contrôlée
 - possibilité de métallisation (difficulté importante)

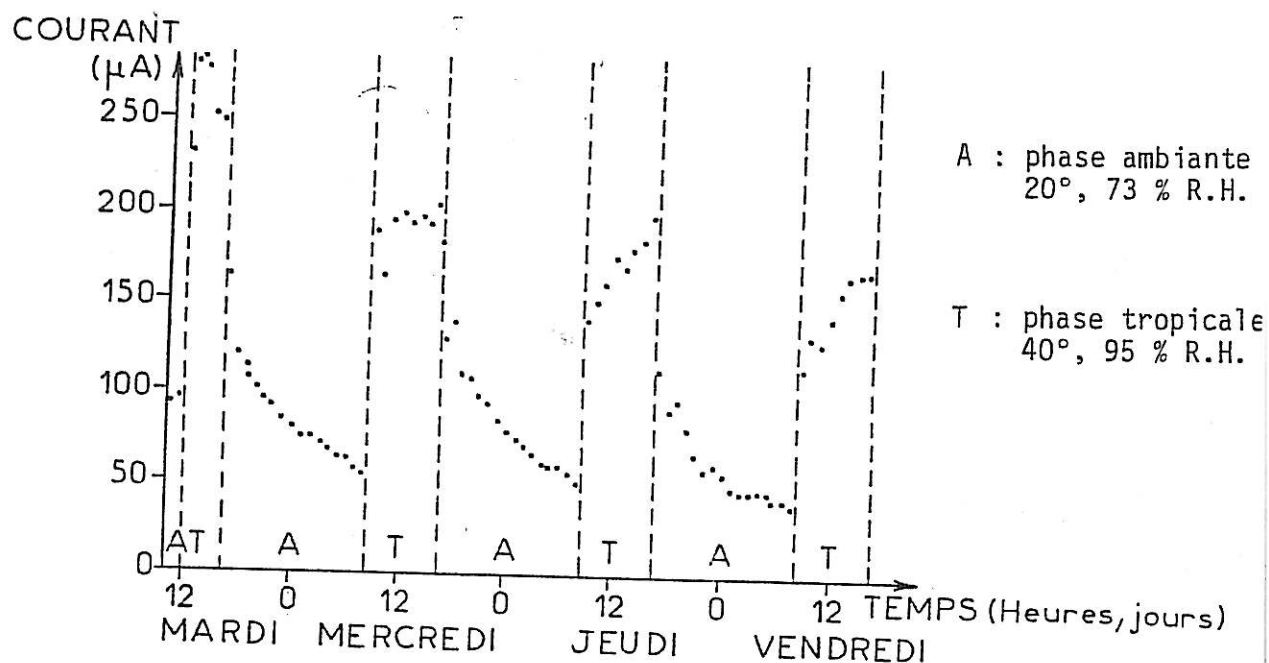


Figure II-3 : Enregistrement du courant de court-circuit débité par le couple galvanique zinc/acier.

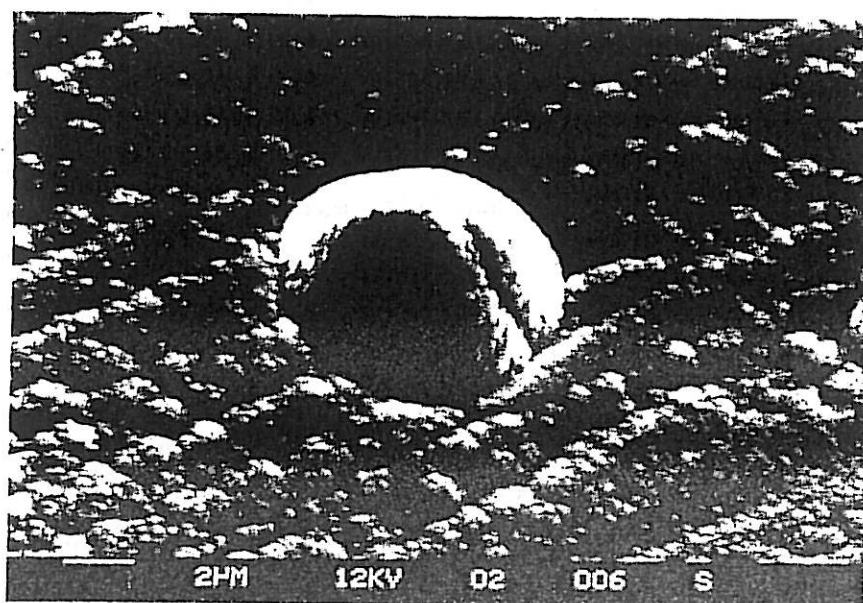


Figure II-4 : Défaut typique observé au MEB à la surface d'un dépôt d'alumine d'épaisseur 3 μm sur un substrat d'acier poli au papier 1200.

B-2 Procédures choisies

La description précise des matériaux sera donnée en B-3.

α - Echantillons dits "Couches Minces" (ECM)

a - Choix de l'isolant

Après de nombreux essais, il s'est avéré que l'isolant électrique répondant le mieux aux spécifications énoncées ci-dessus est un dépôt de céramique (Alumine Al_2O_3 , Silice SiO_2), obtenu par pulvérisation cathodique sous champ radiofréquence (RF). Ce dispositif R.F. permet de pulvériser un isolant sans accumulation de charge sur la cible céramique, ce qui bloquerait le système en pulvérisation classique.

A l'aide de cette technique nous pouvons, en effet, obtenir des couches inertes de l'ordre de quelques milliers d'Angströms d'épaisseur, parfaitement reproductibles. Malheureusement ces couches sont facilement poreuses du fait de l'existence de très nombreux défauts ; la photographie II-4 présente des défauts révélés par le microscope électronique à balayage à la surface d'un dépôt d'Alumine. L'expérience nous a prouvé que le nombre et l'importance de ces défauts sont corrélés à l'état de surface initial de l'échantillon. En effet, un mauvais état de surface de la tôle favorisera l'existence de sites de germination privilégiés de la céramique qui, dans un dépôt parfait, est à l'état amorphe.

Il faut donc travailler avec le maximum de propreté, mais aussi avec des échantillons polis.

Un polissage soigné est obtenu avec du papier au carbure de silicium puis de la pâte diamant. Le polissage à l'alumine est à proscrire car la surface est alors largement contaminée par des grains d'alumine qui sont autant de sites de germination. Nous avons obtenu de meilleurs résultats d'isolation avec les échantillons polis au papier grade 1200 qu'avec ceux

polis avec de la pâte diamant un micron. La photographie II-5 fournit la preuve que dans le cas du polissage diamant on aboutit à d'importants défauts structuraux de l'acier. Par contre, la photographie II-6-a de la surface d'un acier poli au papier 1200 présente une surface écrouie qu'il est plus facile de recouvrir d'une couche isolante. La photographie II-6-b présente le résultat obtenu après un polissage diamant 1 μm ; nous relevons, en effet, une plus grande densité de défauts.

Nous disposons de deux céramiques : l'alumine et la silice. L'alumine présente l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation du même ordre de grandeur que celui de l'acier ; cette propriété est nécessaire pour obtenir une bonne adhérence. Par contre elle présente un défaut majeur : elle cristallise facilement et est donc très poreuse.

La silice possède des propriétés inverses. C'est pourquoi nous avons opté pour un système bicouche :

- 1 μm d'alumine pour avoir une bonne adhérence de l'isolant,
- 3 μm de silice peu poreuse et qui comblera les défauts de l'alumine.

b - Choix de la métallisation de l'isolant

La métallisation de cet isolant céramique est obtenue par la copulvérisation cathodique d'alumine et d'une forte proportion de métal. La matrice céramique assure l'adhérence de la couche et la forte proportion de métal, la conduction électrique.

Ce type de dépôt dit "Cermet" (Céramique-Métal) est bien connu dans le cas d'un mélange Alumine-Fer. Dans le cadre de notre étude, l'idéal aurait été de réaliser un Cermet : Zinc - Alumine. Malheureusement la pulvérisation du zinc seul est un problème déjà très délicat à maîtriser car son point de fusion est très bas (contrairement à une céramique). Aussi avons-nous choisi d'utiliser une couche de métallisation d'un micromètre d'un mélange d'alumine et de fer à 90 % de fer en volume, donc très conducteur.

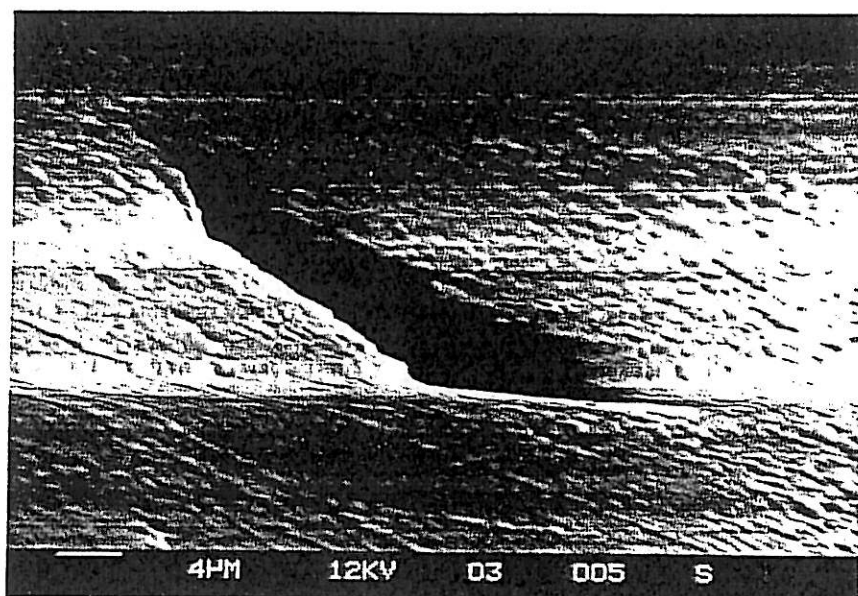
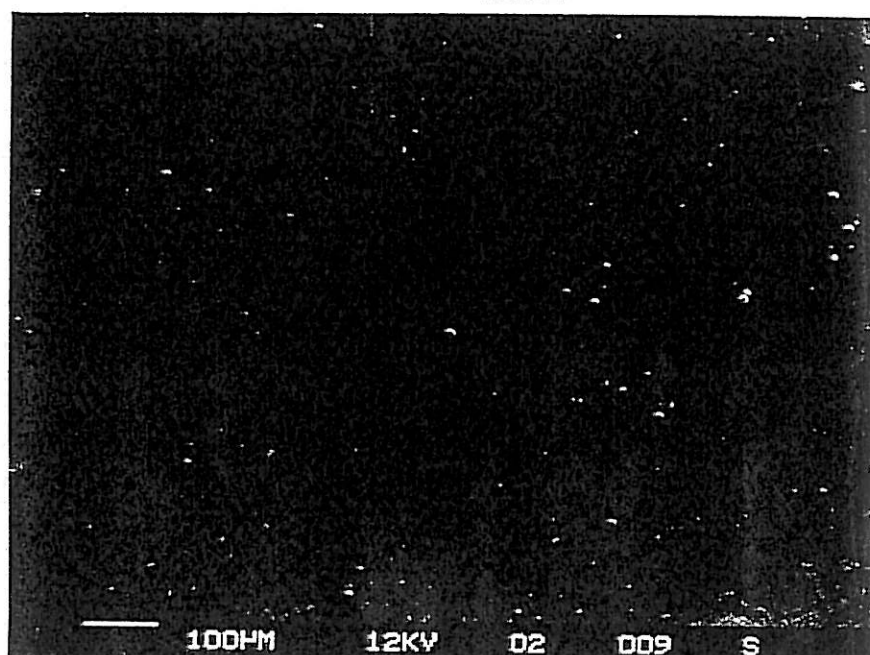


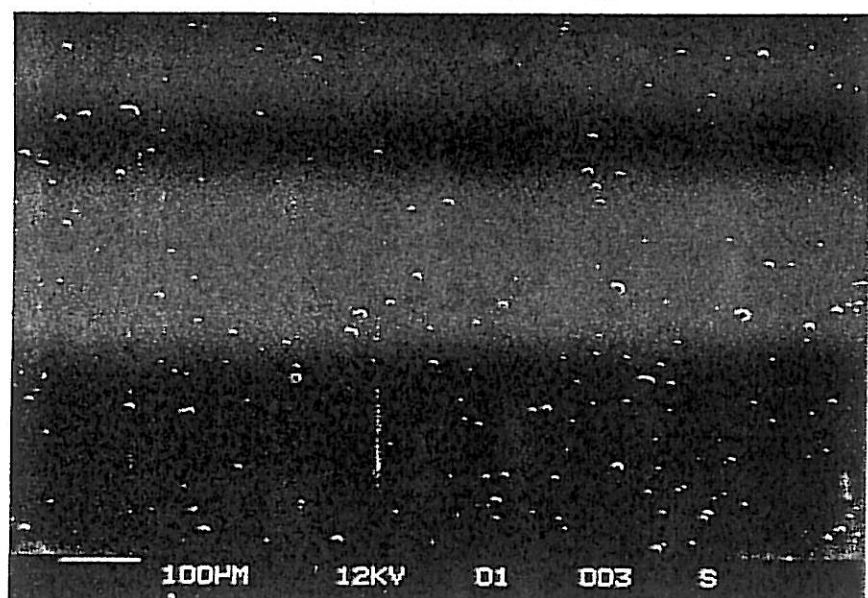
Figure II-5 :
Défaut structural
de l'acier poli
(pâte diamant 1
créant un défaut
dans le dépôt de
(1 μm Al_2O_3 ,
3 μm SiO_2 ,
1 μm $\text{SiO}_2\text{-Fe}$).

Figure II-6 : Etat de
surface observé au MEB d'un
dépôt de 1 μm d'alumine,
puis 3 μm de silice et
enfin 1 μm de Cermet
silice-fer.

(a) acier poli
papier 1200.



(b) acier poli
pâte diamant
 ϕ 1 μm .



Les photographies II-7-a et b présentent des clichés obtenus en microscopie par transmission (TEM) pour des couches de Cermet Or-Alumine pour deux proportions relatives. L'or apparaissant en noir, nous voyons que dans le cas de la figure II-8 il y a suffisamment d'or dans le mélange pour qu'il y ait percolation des petits amas, assurant ainsi la conduction électrique de la couche Cermet.

Un échantillon recouvert des deux couches d'isolant et de la couche Cermet conductrice est très simple à tester électriquement soit avec un ohmètre, soit à l'aide d'un pont électrique, ou encore d'un analyseur de fonction de transfert.

Nous obtenons ainsi des échantillons dont la résistance électrique est supérieure à 20 Megaohms.

Il est ensuite relativement simple de déposer électrolytiquement dans un bain industriel une couche d'environ 10 microns de zinc (cf. Annexe I). Cette opération peut poser des difficultés pour des échantillons qui ont été préparés plusieurs jours avant l'électrozinguage. En effet, la couche de Cermet se passive par création d'une couche d'aluminate de fer ; il est cependant aisé de la décaper (cf. Annexe I). L'échantillon ainsi élaboré subit alors les traitements de surface classiques : phosphatation, chromatisation et cataphorèse.

c - Réalisation de la rayure du système

La difficulté importante qui subsiste est la réalisation d'une rayure atteignant le substrat d'acier de cet ensemble multicouche, sans création de court-circuits entre l'acier et le zinc.

Le problème est d'autant plus difficile que les matériaux à inciser sont de nature très différente : peinture, zinc, acier et céramique. Chacun de ces matériaux exigerait des conditions d'usinage différentes. La seule solution satisfaisante fut l'utilisation d'un Laser YAG de microgravure.

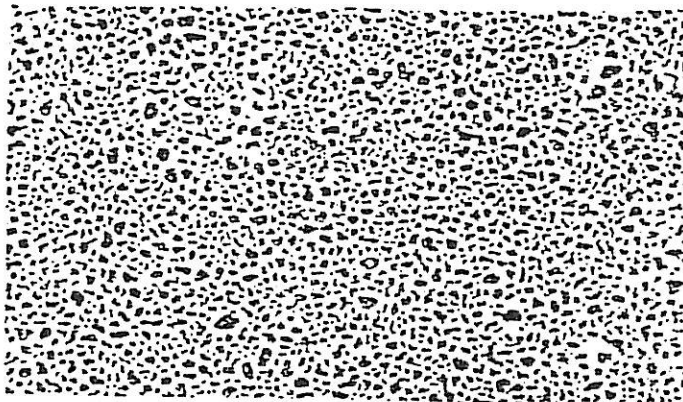


Figure II-7 : Photographies obtenues au microscope électronique par transmission de dépôts de Cermet or - alumine (l'or apparaît en noir) (MM. Sella et Martin, CNRS, Bellevue).

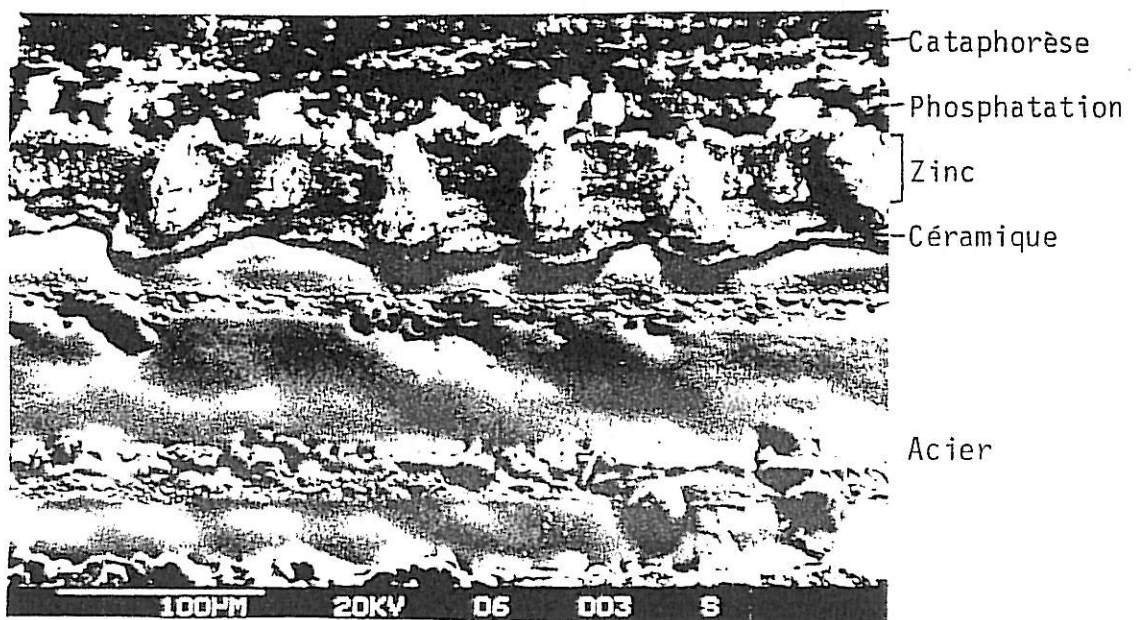
(a) Dépôt non conducteur.



(b) Dépôt conducteur.

Les amas d'or sont percolés.

Figure II-8 : Photographie obtenue au MEB d'un côté d'une rayure laser effectuée sur un échantillon multicouches (vue à 60°).



Après des réglages, difficiles à obtenir car très précis, M. Lebras de la Société Microcontrol est parvenu à un excellent résultat comme nous pouvons le voir sur la photographie II-8.

Malheureusement, après cette opération, apparurent quelques ponts métalliques entre le zinc et l'acier, dus à de fines coulures de zinc fondu. Nous avons pu néanmoins utiliser ces échantillons en faisant passer à sec un courant de quelques ampères qui a pour effet de détruire ces ponts de zinc à la manière d'un fusible.

La réalisation de ces échantillons est d'une très grande difficulté puisqu'au cours de chacune des nombreuses étapes de cette fabrication peuvent survenir des aléas.

B - Echantillons Collés (EC)

a - Justification

Au cours des expérimentations, il apparut nécessaire, comme on le verra dans la suite, de réaliser des échantillons contenant des sondes de platine. Nous avons choisi d'utiliser des sondes de 60 microns de diamètre dans les conditions décrites dans le schéma de la figure II-9-a. Il est difficile de manipuler des fils de diamètre nettement inférieur. La dimension de ces sondes et les difficultés de positionnement obligent à disposer l'isolant et le zinc, après avoir réalisé un substrat d'acier avec sondes de platine transversales.

La seule possibilité était de revenir à l'élaboration d'un échantillon obtenu par collage d'un feuillet de zinc de 50 microns d'épaisseur. Il fallut donc améliorer ce procédé de fabrication tout en sachant que ces échantillons ne pouvaient pas être utilisés sur des temps longs sans délamination de la colle epoxy. (temps > 99 heures)

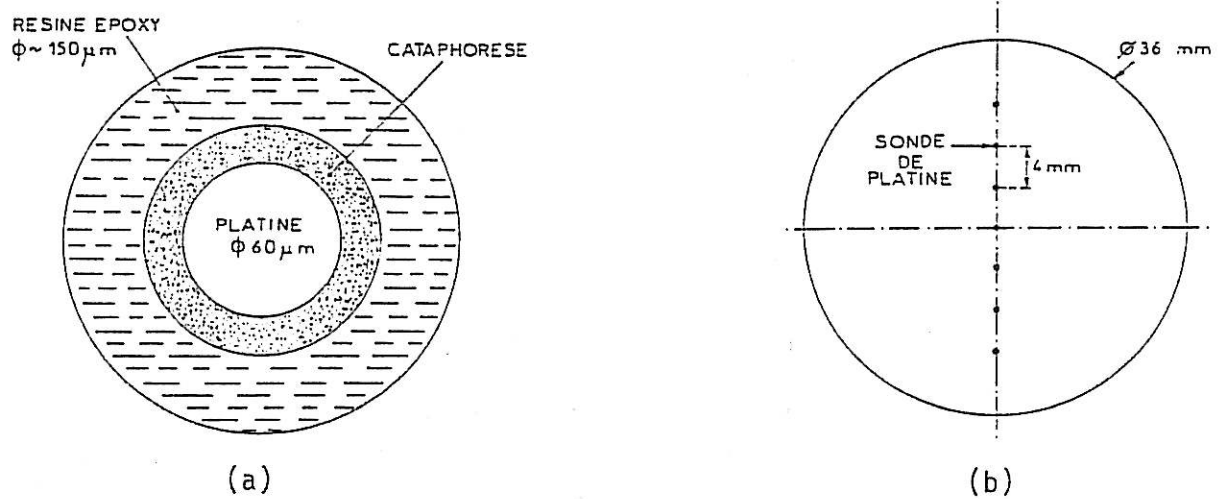


Figure II-9 : Sondes de platine équipant l'échantillon collé EC.

- (a) Schéma détaillé de la surface d'une sonde affleurant au fond de la rayure.
- (b) Disposition des sept sondes sur l'échantillon au fond de la rayure.

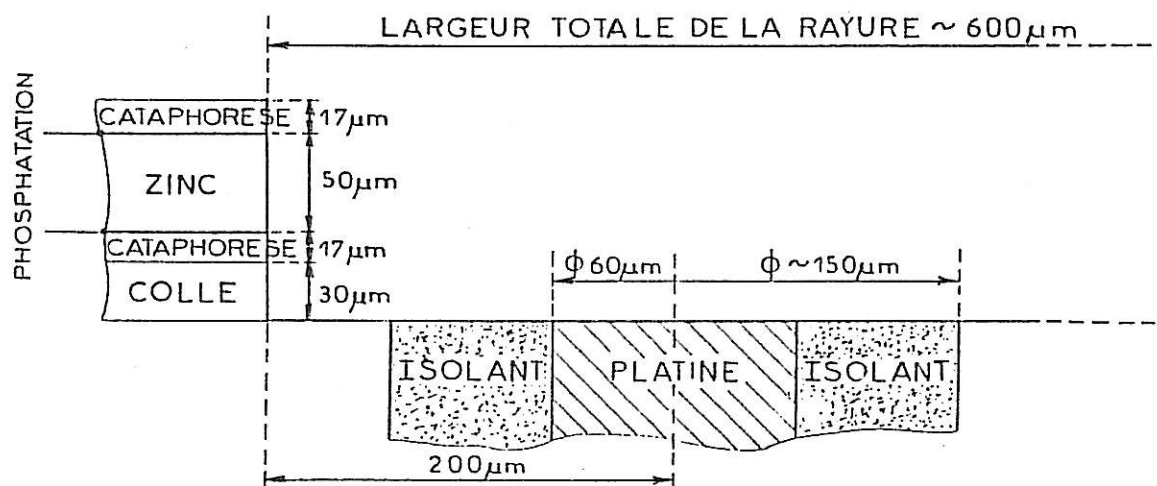


Figure II-10 : Représentation schématique d'une section droite de la rayure d'un échantillon collé EC avec sonde de platine.

b - Réalisation

Après avoir phosphaté et chromaté une feuille de zinc de 50 microns d'épaisseur, nous avons recouvert les deux faces de peinture cataphorèse. Nous collons ensuite cette feuille sur le substrat d'acier préalablement garni des sondes de platine. La grande difficulté réside dans le positionnement le plus à l'aplomb possible des sondes. La couche de cataphorèse sur la face interne du zinc assure une isolation parfaite.

γ - Conclusion

Les échantillons couches minces permettent de modéliser au mieux la géométrie d'éprouvettes industrielles : épaisseurs d'isolant réduites au minimum à quelques microns et épaisseur de zinc similaire (~ 10 microns) ; de plus ils sont d'une qualité permettant des études prolongées.

Les échantillons couches épaisses (épaisseur de zinc et de l'isolant sensiblement équivalentes : 50 microns) permettant d'introduire une tierce électrode dans le système agissant comme une sonde de potentiel alternatif. Il faudra donc, dans un premier temps, prouver qu'il est légitime d'utiliser un échantillon aussi épais.

B-3 Description des échantillons utilisés

α - Echantillon obtenu par collage

a - Matériaux et géométrie

Le substrat est composé d'un disque d'acier laminé à froid (ϕ 36 mm) dont la finition de surface est du type clean steel. La composition de cet acier est en 1/1000 de %.

C	Mn	P	S	Si	Al	Ni	Cr
37	202	9	11	17	45	31	20

Les 7 sondes de platine sont disposées tous les 4 mm le long d'un diamètre (cf. Fig.II-9-b). La feuille de zinc pur (99,99 %, origine Goodfellow, GB) est laminée à 50 μm d'épaisseur ; ses dimensions sont : 5 mm de large sur 28 mm de long.

Les traitements de surface et la cataphorèse sont classiques (cf. Annexe I). La résine epoxy utilisée pour le collage est une résine extrêmement fluide (Ciba Geigy AY 103, Durcisseur HY 930) qui permet d'obtenir des joints de collage de l'ordre de 30 μm d'épaisseur. Le système multicouches au complet est représenté schématiquement sur la figure II-1 et les photographies II-11 et II-12.

Nous voyons donc que dans ce cas la simulation de la rayure se fait sans entailler l'acier, opération qui serait difficile à réaliser. Du fait de problèmes de collage, un seul côté de la rayure est utilisable. L'autre côté a donc été neutralisé, son relief reste cependant tel que la simulation de la rayure reste symétrique. La surface de zinc exposé est de 14.10^{-3} cm^2 et d'acier de 17.10^{-2} cm^2 . Nous avons donc un rapport $S_{\text{zinc}} / S_{\text{acier}}$ de 8 %. Le volume de la rayure est d'environ : 2.10^{-3} cm^3 .

b - Caractéristiques électriques

1 - Les sondes de platine

Après réalisation de l'échantillon, il s'avère qu'une sonde est en court-circuit avec l'acier, elle reste dès lors non utilisée. Les 6 sondes sont reliées entre elles électriquement. L'isolant entre l'acier et les sondes se comporte comme un condensateur de capacité 50 picofarads.

2 - Isolant entre Acier et Zinc

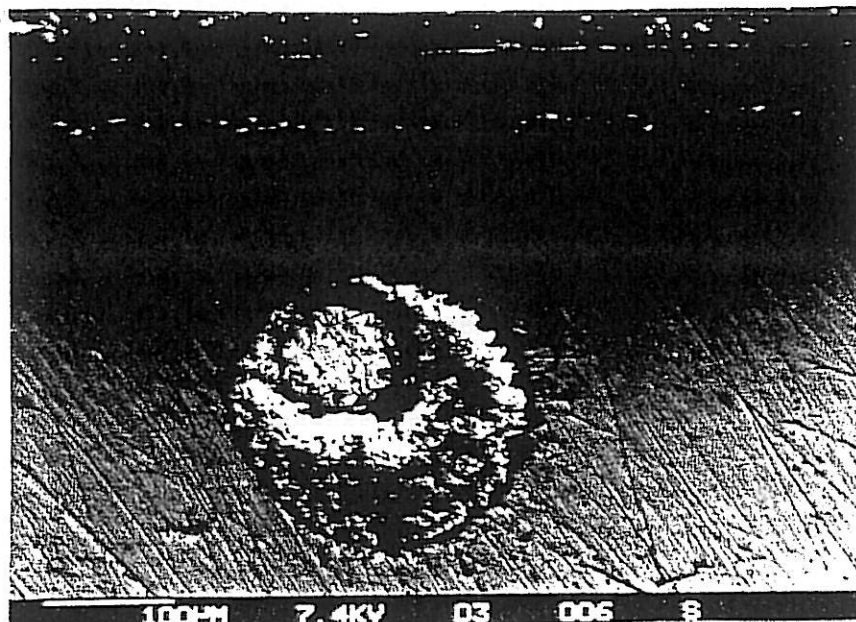


Figure II-11 :

Photographie obtenue au MEB de la zone d'une sonde de platine de l'échantillon collé (vue inclinée à 60°).

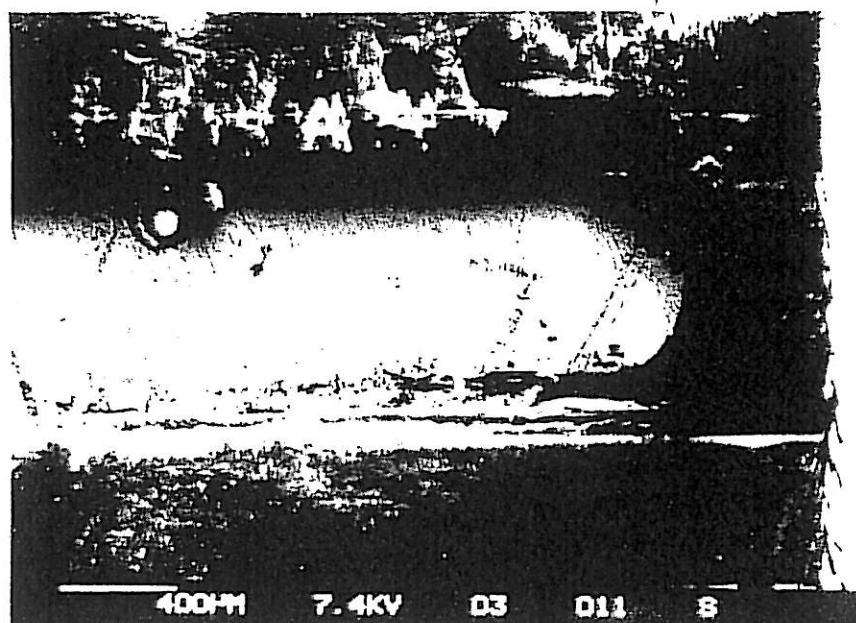


Figure II-12 :

Photographie obtenue au MEB de l'extrémité de la rayure de l'échantillon collé (vue à la verticale).

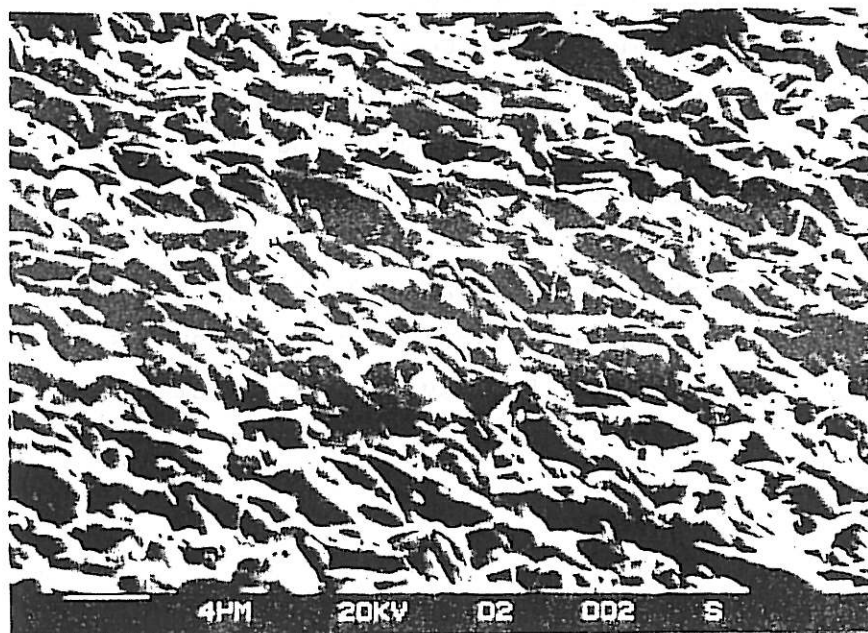


Figure II-13 :

Etat de surface visible au MEB de la couche de 10 µm de zinc déposée électrolytiquement sur l'échantillon couches minces ECM (vue à 80°).

L'isolant entre l'acier et le zinc est également un condensateur de capacité 370 picofarads. Lorsque l'on tient compte des capacités parasites introduites par le potentiostat et chacun des deux types de câbles utilisés, nous aboutissons aux résultats présentés dans le tableau suivant :

Configuration	Câble long	Câble court
Utilisation	Brouillard salin	Enceinte climatique
Capacité parasite	1,40 nF	740 pF

β - Echantillon couches minces

a - Matériaux et géométrie

Le substrat d'acier est du même type que celui utilisé pour l'échantillon collé.

L'isolant céramique est constitué d'un micron d'alumine Al_2O_3 et de 3 microns de silice SiO_2 , soit une épaisseur totale de 4 microns. Cet isolant est recouvert d'un micron de Cermet au fer (90 % de Fer en volume), de quelques dizaines d'ohm.centimètre. Une couche de 10 microns de zinc est déposée électrolytiquement (cf. Annexe I). La photographie Figure II-14 présente l'aspect de cette couche qui est de bonne qualité. Les traitements de surface et la cataphorèse sont classiques (cf. Annexe I).

La rayure est effectuée avec un laser YAG de microgravure ; les réglages furent effectués pour entailler le système multicouches jusqu'à l'acier sans le graver en profondeur. Le résultat obtenu est présenté sur

les figures II-14 et II-15. Les photographies II-16 et II-17 présentent des vues de l'échantillon couches minces obtenu. Pour un côté de la rayure, la surface de zinc exposé est de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ (partie phosphatée comprise) ; le volume de zinc directement accessible est d'environ $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$.

La surface de fer exposé au fond de la rayure est de $17 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$. Nous pouvons donc dire que pour chaque côté $S(\text{Zinc})/S(\text{Acier}) \approx 8 \%$, et donc au total $S(\text{Zinc})/S(\text{Acier}) \approx 16 \%$. Le volume de la rayure est d'environ $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$.

b - Caractéristiques électriques

L'isolant entre l'acier et le zinc est un diélectrique de capacité 2,3 nF. La permittivité diélectrique de la couche de céramique est donc d'environ 3, à 10 % près, ordre de grandeur classique des céramiques. Dans la pratique, nous aurons à tenir compte des capacités parasites présentées dans le tableau suivant :

Configuration	Câble long	Câble court
Utilisation	Brouillard salin	Enceinte climatique
Capacité parasite	2,8 nF	2,3 nF

Il faut noter que les deux côtés de la rayure étant isolés électriquement, nous pourrons utiliser, pour l'étude d'un de ces deux couplages galvaniques, l'autre côté de la rayure (zinc) tel une sonde de potentiel alternatif distribuée tout le long du milieu confiné.

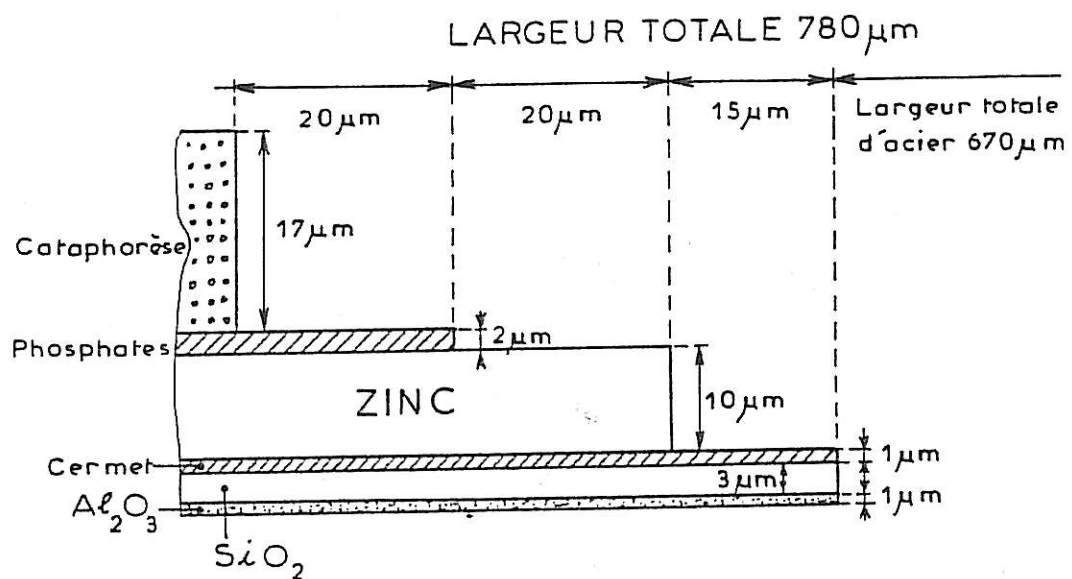


Figure II-14 : Représentation schématique d'un côté de la section droite de l'échantillon couches minces ECM.

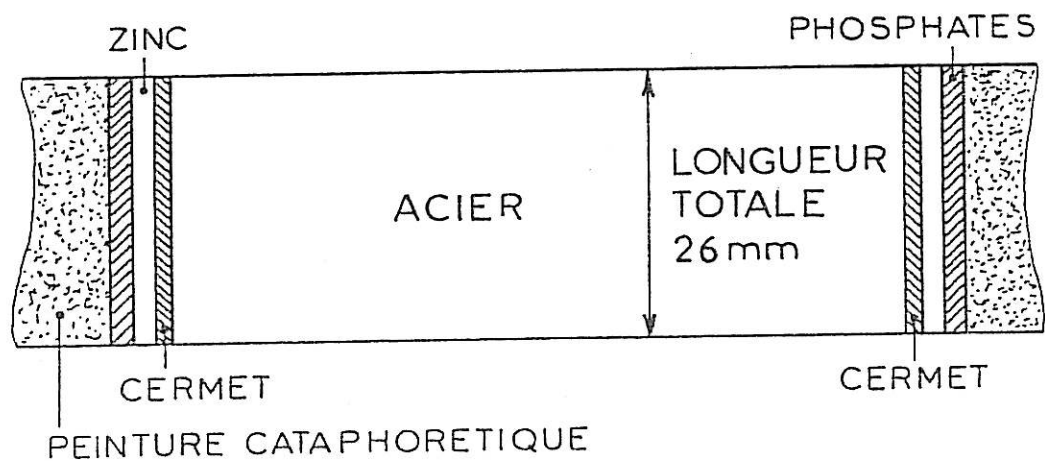


Figure II-15 : Représentation schématique (vue à la verticale) d'une portion de la rayure de l'échantillon couches minces ECM.

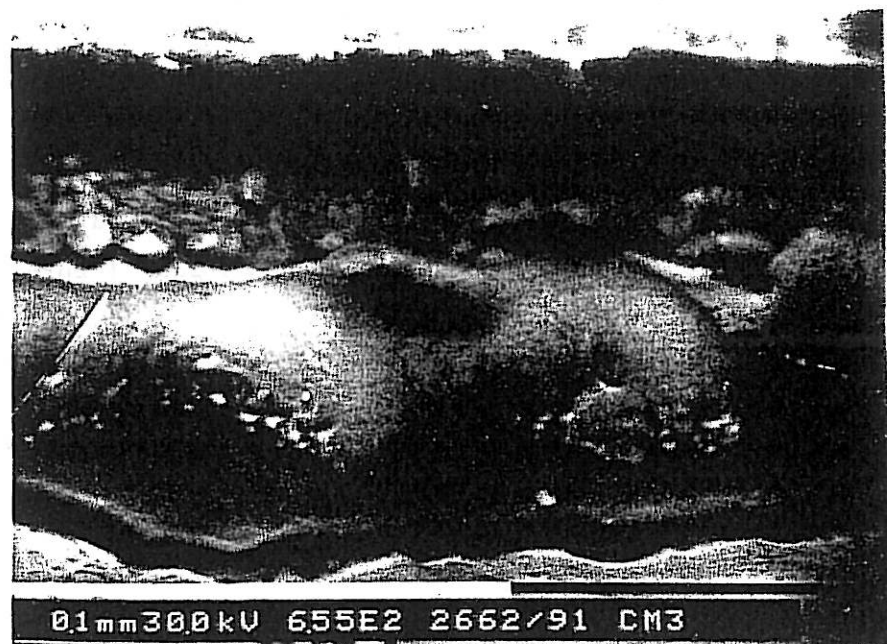


Figure II-16 : Photographie obtenue au MEB d'un côté de la rayure laser de l'échantillon couches minces ECM (vue à 60°).

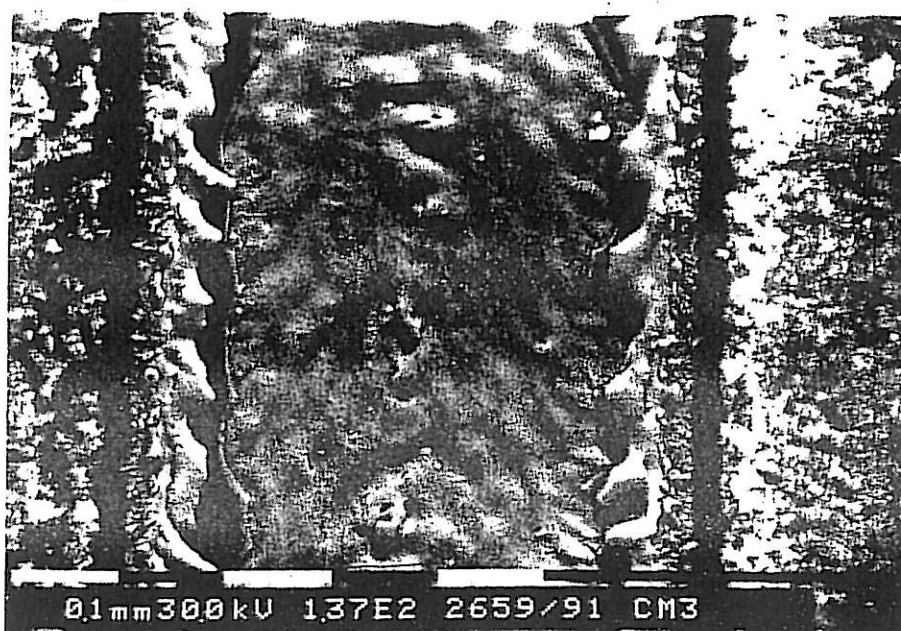


Figure II-17 : Photographie obtenue au MEB de la rayure de l'échantillon couches minces ECM (vue à la verticale).

γ - Eprouvette industrielle

Nous avons réalisé à partir d'un disque d'acier du même type que celui décrit en B-3-α-a un échantillon électrozingué dans le même bain que l'échantillon couches minces. Les traitements de surface sont les mêmes. Cet échantillon est finalement rayé à la machine industrielle, la photographie I-5-a présente une coupe métallographique d'un tel échantillon. Nous avons pu estimer le rapport suivant pour l'ensemble de la rayure :

$$S(\text{zinc}) / S(\text{Acier}) \approx 20 \%$$

Nous pouvons donc conclure que les échantillons EC et ECM modélisent correctement la réalité quant au rapport des surfaces anodique et cathodique.

CHAPITRE III : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A - INTRODUCTION

Rappelons que le but de notre étude est de suivre l'évolution du fonctionnement de la pile galvanique localisée dans une rayure sur un acier galvanisé peint.

Cette évolution peut être étudiée par un simple suivi des grandeurs stationnaires : courant de court-circuit débité par la pile, ou potentiel en boucle ouverte (force électromotrice de la pile) mesurée de manière discontinue. Nous pouvons aussi étudier le comportement dynamique du système. En effet, tout système physico-chimique peut être décrit par une fonction de transfert et étudié par l'évolution de cette dernière avec le temps. Cette fonction de transfert est définie de la manière suivante (figure III-1) avec la relation :

$$R(t) = F(t) * S(t)$$

* représentant l'opération produit de convolution.

B - TECHNIQUES STATIONNAIRES

B-1 Mesure du courant débité par la pile en court-circuit

Nous avons donc à effectuer le suivi dans le temps du courant de court-circuit débité par la pile galvanique. Il est nécessaire de perturber le moins possible le fonctionnement de la pile pour parvenir à une bonne simulation de l'évolution du couplage galvanique. La solution choisie est d'utiliser un suiveur de courant à impédance d'entrée quasi nulle. Le circuit électronique est élaboré autour d'un amplificateur opérationnel

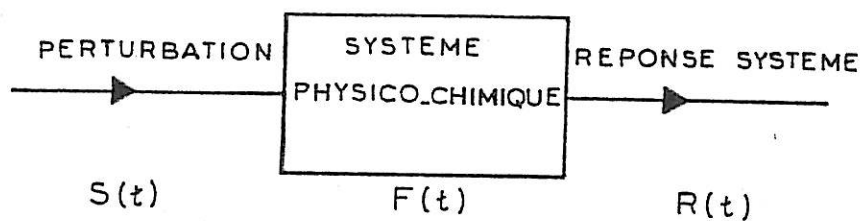


Figure III-1 : Définition de la fonction de transfert $F(t)$.

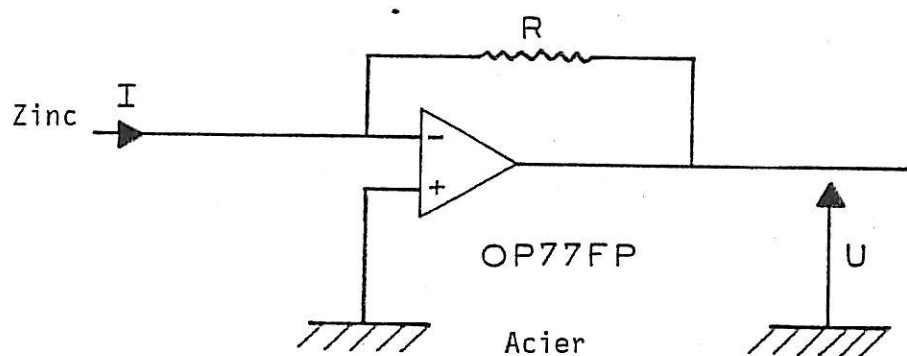


Figure III-2 : Montage électronique suiveur de courant.

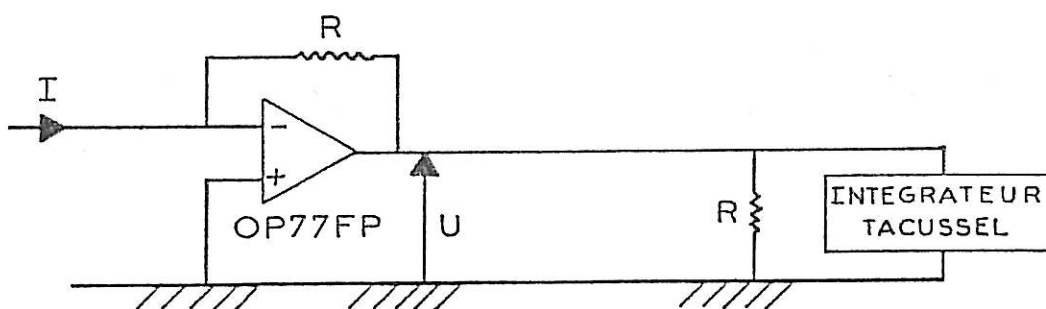


Figure III-3 : Montage électronique de mesure de la quantité de courant débité par le système.

OP77FP (Précision Monolithics Inc.). Le schéma de principe du montage électronique est donné sur la figure III-2, avec :

$$I = U/R \quad Z_{\text{entrée}} \approx 0$$

$$R = 1, 10, 100 \text{ K}\Omega \text{ au choix}$$

B-2 Intégration du courant de court-circuit

Il est très utile de connaître l'évolution dans le temps de la quantité d'électricité délivrée par la pile. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure III-3.

B-3 Mesure de la force électromotrice de la pile galvanique

Pour ne pas trop perturber le système, cette mesure qui implique l'ouverture du circuit ne peut être faite que de manière discrète dans le temps. Nous utilisons un montage électronique dit suiveur de tension, élaboré autour d'un amplificateur opérationnel à impédance d'entrée très grande: LF356 N (National Semiconductor). Le schéma de principe est représenté sur la figure III-4, avec :

$$E_s = E_j, \text{ et } Z_{\text{entrée}} \approx 10^{12} \Omega$$

Remarque importante : L'ensemble des composants électroniques utilisés ne sont pas parfaits : le suiveur de courant présente un courant de réjection de l'ordre d'un nanoampère et les différents amplificateurs possèdent une bande passante en fréquence que nous étudierons (cf C-3-β).

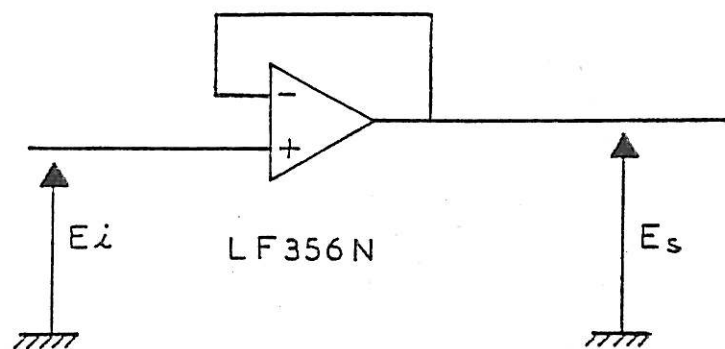


Figure III-4 : Montage électronique suiveur de tension.

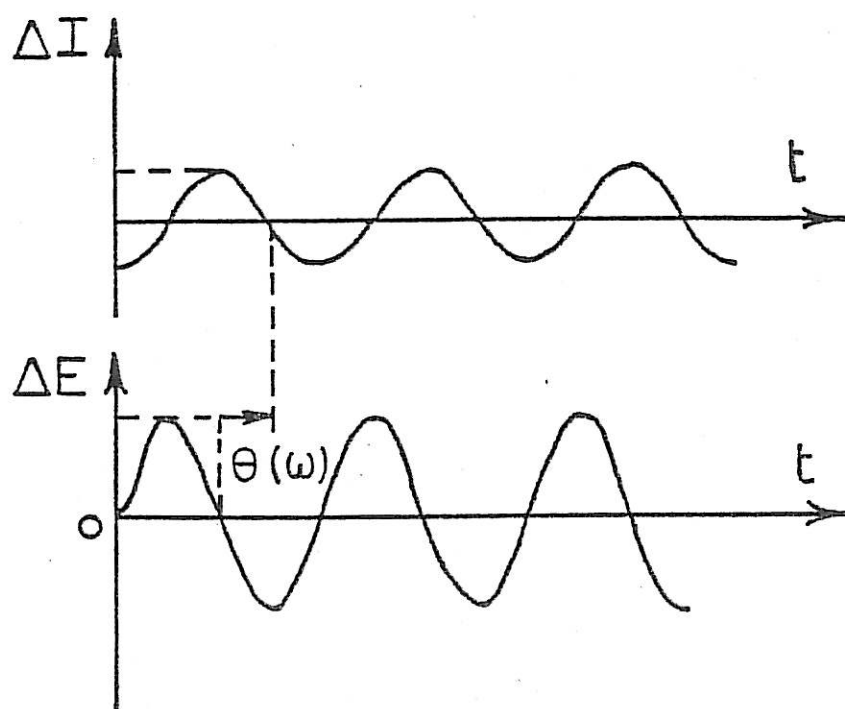


Figure III-5 : Représentation de la perturbation du potentiel ΔE et de la réponse en courant ΔI ($\theta(\omega)$ déphasage).

C - TECHNIQUES NON-STATIONNAIRES

Le principe de ces techniques est d'appliquer une perturbation $S(t)$ au système physico-chimique et de suivre la réponse de celui-ci. Dans notre cas particulier, $S(t)$ est une perturbation en potentiel : un signal sinusoïdal de faible amplitude superposé à la valeur continue caractérisant l'état stationnaire du système.

La réponse du système sera alors une modulation du courant débité par la pile.

C-1 Définition et représentation de l'impédance du système

α - Définition

Le signal de perturbation du potentiel peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$$

avec $j = \sqrt{-1}$, et $\omega = 2\pi f$.

Si l'amplitude $|\Delta E|$ est suffisamment faible pour que la réponse ne contienne que les termes du premier ordre d'un développement de Taylor, la réponse en courant peut s'écrire :

$$\Delta I = |\Delta I| \exp j(\omega t + \theta(\omega))$$

(figure III-5).

L'impédance du système est définie par :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \exp j\theta(\omega)$$

On a donc :

$$|Z| = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|}$$

$$\text{Arg}(Z) = \theta(\omega)$$

Nous pouvons écrire :

$$Z = A + jB$$

avec $A = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \cos \theta(\omega) = \text{partie réelle de } Z$

$$B = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \sin \theta(\omega) = \text{partie imaginaire de } Z$$

β - Représentation

La représentation dite de Nyquist présente l'impédance dans le plan complexe, tel l'exemple de la figure III-6. Il est d'usage en électrochimie de représenter les impédances capacitives, les plus fréquentes, dans le demi-plan supérieur. On porte donc $-B(\omega)$ en ordonnée. Cette représentation donne alors un panorama complet de l'impédance $Z(\omega)$.

La représentation dite de Bode permet de mieux visualiser l'ensemble du domaine des fréquences étudiées (échelle logarithmique des fréquences). Un exemple de représentation de Bode est donné sur les figures III-11-a et III-11-b.

L'analyse des diagrammes d'impédance permet d'obtenir une représentation du comportement dynamique du système et en particulier de mettre en évidence les constantes de temps caractérisant les processus participant au transfert de charge aux interfaces et au transport des espèces neutres et chargées dans les phases adjacentes.

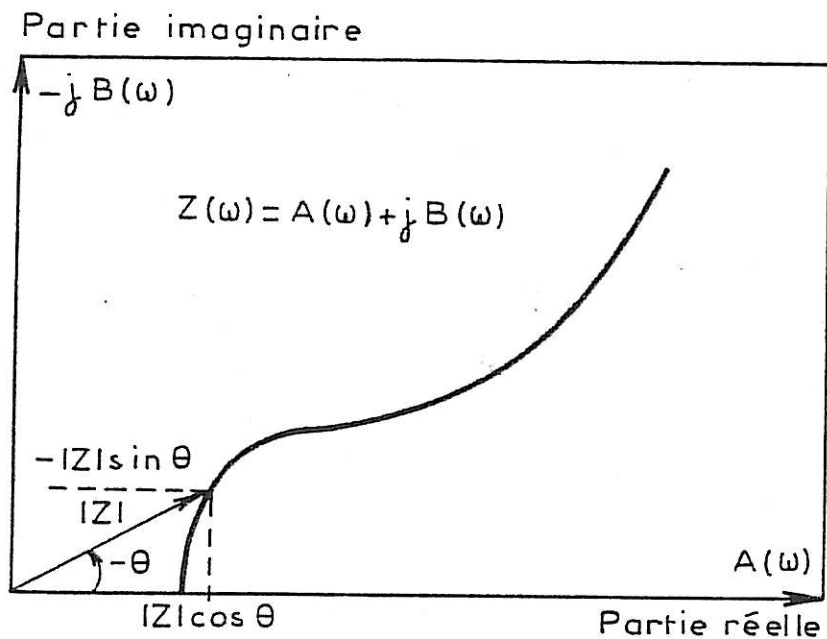


Figure III-6 : Exemple de représentation de Nyquist d'une impédance complexe.

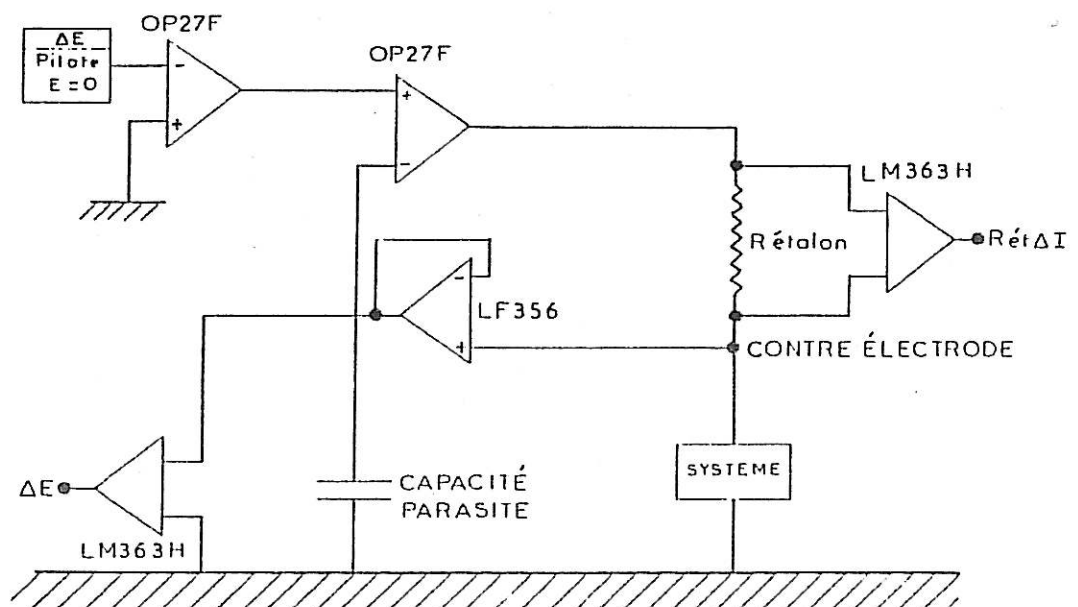


Figure III-7 : Schéma électronique de la régulation potentiostatique utilisée dans cette étude.

C-2 Dispositifs expérimentaux de mesure des impédances

Pour être correcte, cette étude de l'impédance doit être menée sans perturber le fonctionnement normal du système : l'acier et le zinc sont en court-circuit électrique. Le point de fonctionnement stationnaire où nous allons effectuer des mesures dynamiques est défini par :

- le courant de court-circuit de la pile galvanique,
- la différence de potentiel stationnaire nulle entre les électrodes.

α - Régulation stationnaire pour mesure d'impédance

Il est nécessaire d'utiliser un dispositif électronique particulier pour injecter le signal de perturbation de potentiel dans le système tout en maintenant constante la composante stationnaire continue. Pour simuler le court-circuit entre l'acier et le zinc, il faut utiliser une régulation potentiostatique réglée sur une tension continue de polarisation nulle. Le schéma de principe du potentiostat est présenté figure III-7.

Il s'agit d'un montage potentiostatique classique, mais utilisé ici en configuration deux électrodes, spécialement conçu pour l'étude d'impédances très grandes en basses fréquences. La résistance R_{et} est la résistance étalon de mesure du signal de courant ΔI . Les deux composants LM 363 H sont des amplificateurs différentiels à gain fixe 10, qui permettent d'annuler les composantes continues des signaux. La capacité, qualifiée de parasite, matérialise le condensateur dû à l'électronique du potentiostat et aux câbles utilisés pour accéder au système ; tout se passe, en effet, comme si cette capacité se plaçait en parallèle avec le système étudié (cf C-3- β).

β - Mesure de l'impédance

La mesure de l'impédance du système se fait fréquence par fréquence par analyse harmonique, à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert (A.F.T. Solartron-Schlumberger 1174). C'est le générateur de fonction inclus dans l'A.F.T. qui délivre le signal de perturbation $|\Delta E| \exp j\omega t$.

Quand le système est dans un état stationnaire, la réponse à la perturbation sinusoïdale est une fonction sinusoïdale de même pulsation ω . Le corrélateur de l'A.F.T. effectue sur n périodes le calcul suivant, pour déterminer les parties réelles et imaginaires par rapport au générateur interne choisi comme référence, par exemple pour le signal $X(t)$ de courant :

$$A_x = \frac{1}{nT} \int_0^{nT} X(t) \sin \omega t \, dt$$

$$B_x = \frac{1}{nT} \int_0^{nT} X(t) \cos \omega t \, dt$$

La même opération est répétée pour l'autre voie $Y(t)$ fournissant les composantes A_y et B_y .

γ - Montages expérimentaux de mesure de l'impédance

Le montage présenté sur la figure III-8 permet de mesurer l'impédance globale du système.

Comme nous le verrons plus loin, il est apparu nécessaire au cours de l'expérimentation d'utiliser une troisième électrode jouant le rôle de sonde de potentiel dans le système (cf III-B-3). La figure III-9 présente l'ensemble du montage de régulation et de mesure. Pour conserver la meilleure symétrie possible des chaînes de mesure, il est toujours conseillé d'utiliser les mêmes gains sur les deux voies de mesure.

Nous étudierons dans l'alinéa C-3-β l'existence d'éventuels artefacts de mesure, principalement de déphasage.

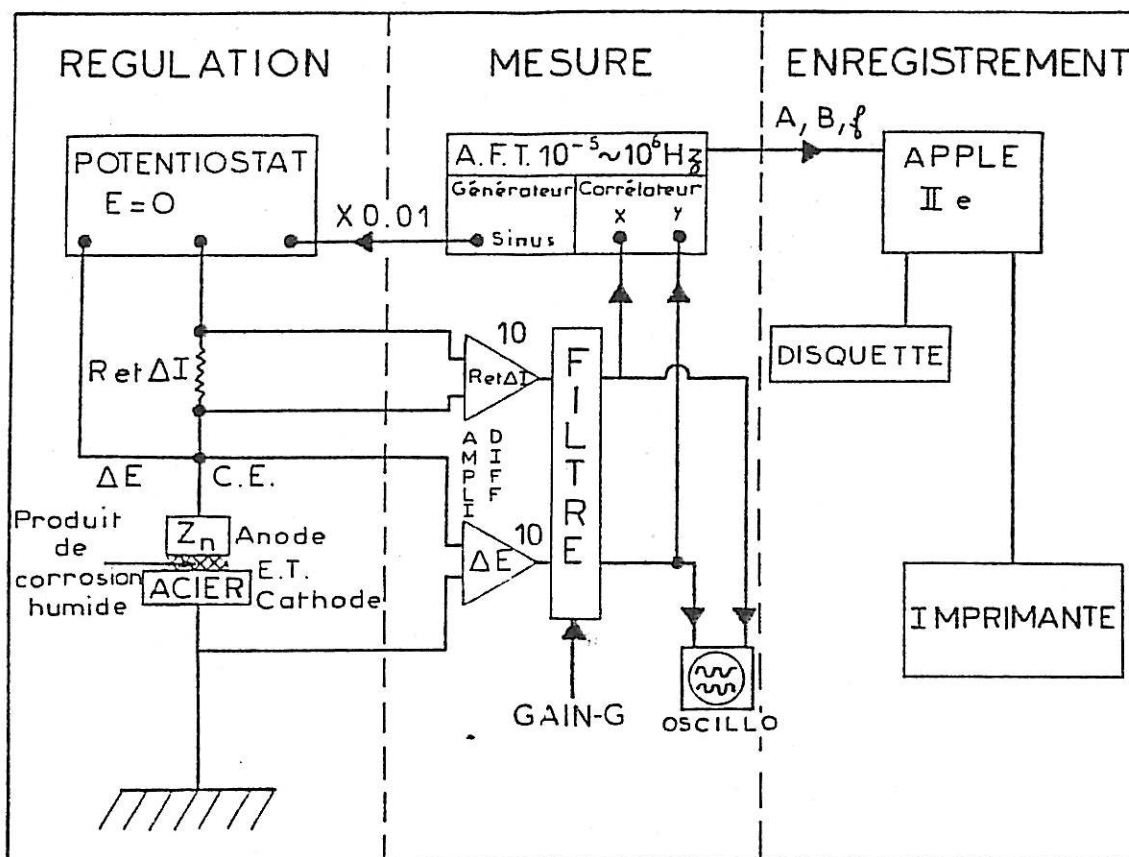


Figure III-8 : Montage expérimental de mesure de l'impédance globale du système.

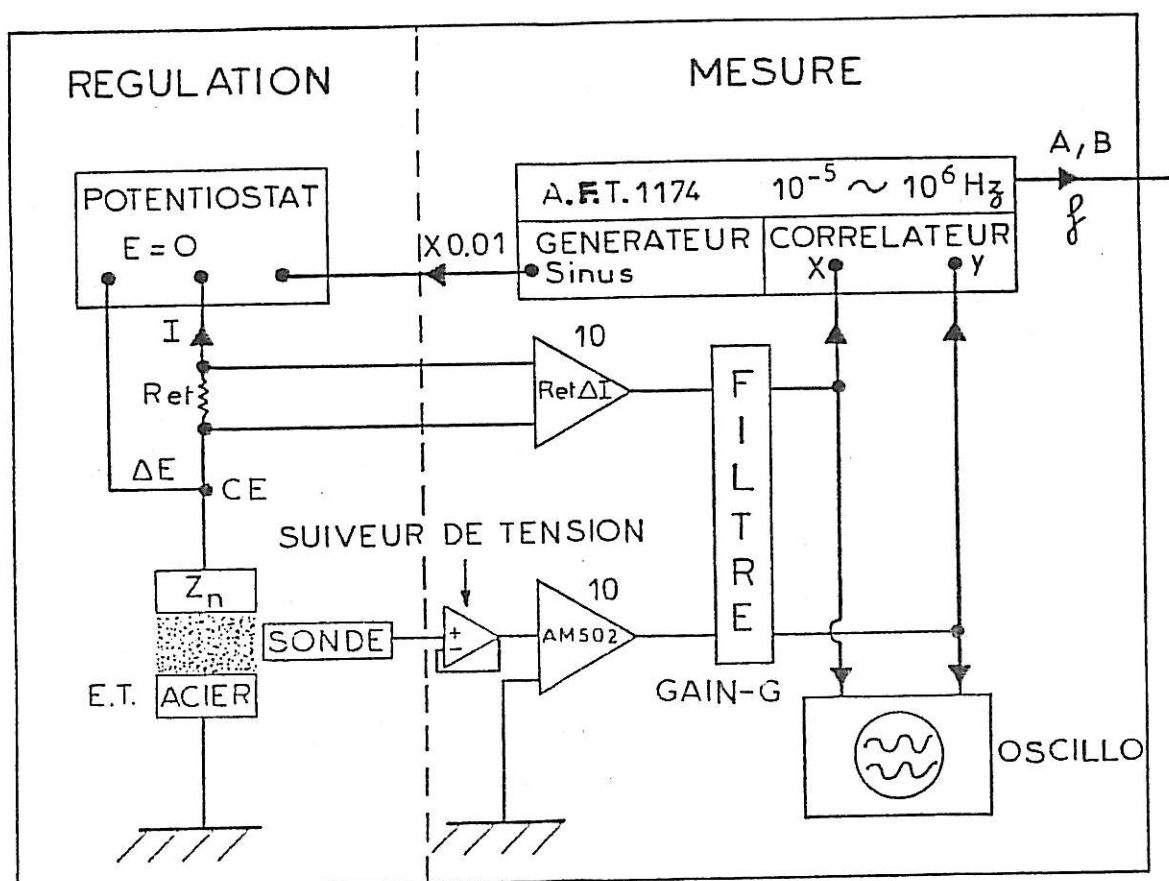


Figure III-9 : Montage expérimental de mesure de l'impédance avec utilisation des sondes de potentiel en platine de l'échantillon collé.

L'expression de l'impédance du système en fonction des signaux mesurés est simple à obtenir. Nous avons, pour ce qui est du potentiel :

$$A_y + jB_y = Y(\omega) = 10 \text{ G } \Delta E(\omega)$$

pour ce qui est du courant :

$$A_x + jB_x = X(\omega) = 10 \text{ G } R_{\text{et}} \Delta I(\omega)$$

L'impédance $Z(\omega)$ s'écrit donc :

$$Z(\omega) = R_{\text{et}} \frac{Y(\omega)}{X(\omega)}$$

C-3 Conditions de mesure de l'impédance du système - Précautions

α - Conditions de linéarité

Nous avons vu que la perturbation de potentiel s'applique au potentiel nul. Il faut de plus que l'amplitude de la perturbation ne modifie pas l'état du système.

Pour vérifier que le système reste linéaire au point de fonctionnement ($I, E = 0$), il y a plusieurs possibilités.

Nous pouvons, tout d'abord, faire des essais de mesure en faisant varier $|\Delta E|$. On commence, par exemple, avec un petit signal d'un millivolt ; on valide ce choix en étudiant la reproductibilité des résultats et la morphologie des signaux X et Y sur l'oscilloscope. On peut augmenter le niveau $|\Delta E|$ tant qu'il n'apparaît pas de déformation de la réponse en courant ΔI et d'altération des valeurs d'impédances. En général il est préférable de ne pas dépasser une dizaine de millivolts crête-à-crête soit 3 millivolts R.M.S.

On peut compléter cette démarche en quantifiant l'observation de la déformation des signaux par l'étude sur chacune des deux voies X et Y des harmoniques des 2^{ème} et 3^{ème} ordres. En principe la voie contrôlée par la régulation n'est pas entachée de distorsion (linéarité des dispositifs électroniques). La présente étude a été faite dans des conditions particulièrement difficiles où le rapport signal/bruit était très faible (signaux difficilement discernables sur l'oscilloscope). Les résultats obtenus sont néanmoins très satisfaisants. Ils confirment les performances élevées obtenues grâce à la technique de mesure par corrélation même en présence de bruit.

Une autre possibilité, très commode pour vérifier que le système n'évolue pas trop pendant la durée des mesures, est de faire un premier balayage par fréquences décroissantes suivi immédiatement d'un balayage par fréquences croissantes. La comparaison des deux diagrammes de Nyquist, par exemple, qui doivent être les plus semblables possibles, établit ou non la validité des mesures. Nous avons utilisé cette méthode de façon très routinière.

B - Domaine des fréquences utilisables

Nous abordons dans cet alinéa un point très important. Il faut, en effet, attacher beaucoup d'importance à la bonne connaissance des caractéristiques des différents éléments de la chaîne de mesure afin de connaître les artefacts de mesure susceptibles d'apparaître. Nous disposons, certes, d'un A.F.T. qui permet de faire des mesures jusqu'à un mégahertz, mais l'électronique utilisée par ailleurs a une bande passante qui autorise difficilement de bonnes mesures au-dessus de 100 KHz.

Nous avons vérifié que les deux voies du filtre, quand elles sont utilisées de manière symétrique (gain et fréquence de coupure identiques) sont équilibrées, par exemple moins de 0,1 degré de déphasage entre les deux voies à 100 KHz.

Pour ce qui concerne le système de régulation potentiostatique et l'ensemble des câblages, nous avons mis en évidence un comportement haute fréquence qui peut se modéliser par un condensateur parasite placé en parallèle avec le système étudié (cf figure III-7). En effet, si l'on dispose une résistance pure de 10 kilo ohms à la place du système étudié, on obtient avec un câble de liaison court le diagramme d'impédance présenté figure III-10.

L'impédance se représente donc dans le plan complexe par un demi-cercle de diamètre 10 kilos ohms et de fréquence caractéristique 43 KHz. Nous obtenons par la formule classique du circuit RC :

$$f_o = \frac{1}{2\pi RC}$$

une valeur de capacité parasite de 370 pico farads.

Par une étude systématique, nous avons pu mettre en évidence que tout se passe comme si le potentiostat présentait une capacité parasite de l'ordre de 110 pico farads, avec en parallèle soit 260 pico farads dans le cas du câble court, soit 920 pico farads dans le cas du câble long.

Nous voyons donc que ces valeurs sont loin d'être négligeables par rapport aux valeurs des capacités des diélectriques utilisés comme isolants dans notre système modèle.

γ - Cas particulier du montage avec sonde de potentiel

Comme nous l'avons remarqué en C-2-γ, dans le cas du montage présenté en figure III-9, il n'y a pas de symétrie de la chaîne de mesure en amont du filtre. En effet, pour ce qui est du signal de courant, il est transmis par un amplificateur différentiel LM 363 H ; par contre le signal de potentiel est transmis par le suiveur de tension constitué d'un amplificateur OP 77 FP, puis d'un amplificateur différentiel AM 502 Tektronix. Les figures

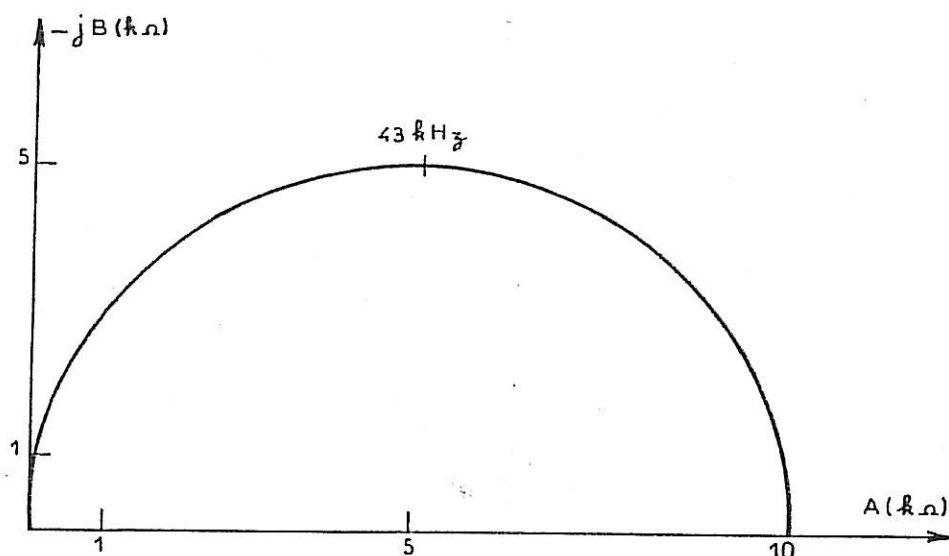


Figure III-10 : Diagramme d'impédance obtenu lorsque la régulation potentiostatique (cf. Fig. III-7) travaille sur une résistance ohmique de $10\text{ k}\Omega$ (condensateur parasite $\approx 370\text{ pF}$ en parallèle).

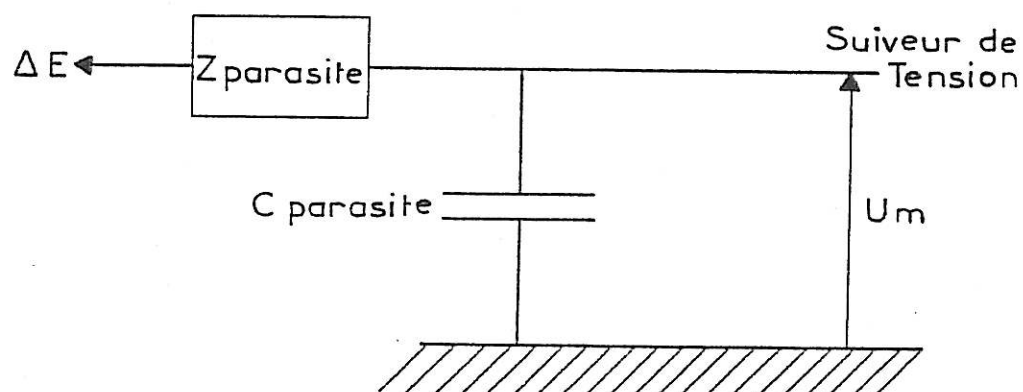
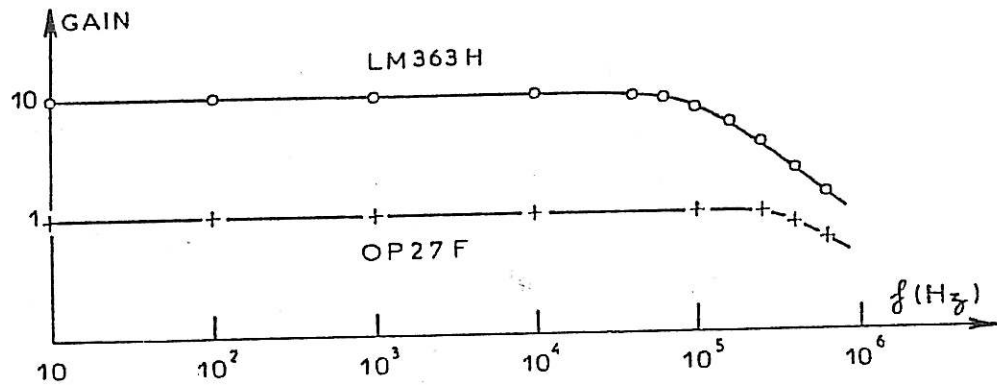


Figure III-12 : Circuit électronique équivalent du montage de prise de potentiel alternatif par l'intermédiaire de sondes de platine dans les échantillons multicouches.

(a)



(b)

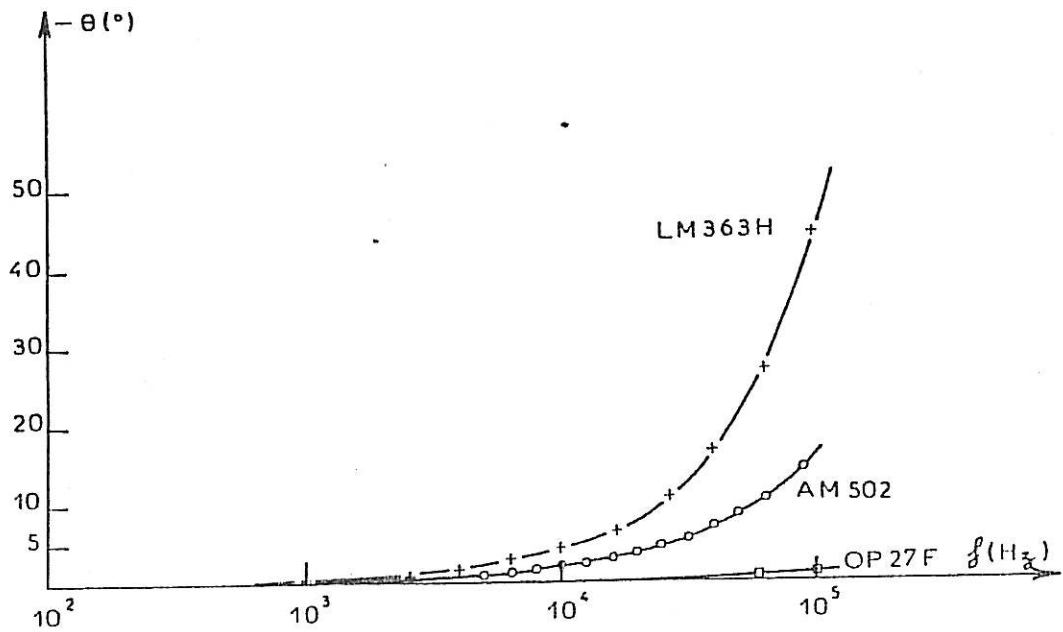


Figure III-11 : Caractéristiques des amplificateurs utilisés dans cette étude.

(a) gain

(b) déphasage

III-11-a et III-11-b représentent les caractéristiques de ces amplificateurs.

Il s'agit d'une représentation de Bode des fonctions de transfert de ces composants mesurées à l'aide d'un A.F.T.. Nous avons également représenté, à titre indicatif, la fonction de transfert des amplificateurs opérationnels OP 27 F constituant le potentiostat (cf Fig. III-7) ; ils ne posent aucun problème jusqu'à 100 KHz.

Pour ce qui est du gain 10 de l'amplificateur LM 363 H, la bande passante est correcte jusqu'à 100 KHz. Nous n'avons pas représenté la réponse en module de l'AM 502, elle est, conformément aux données du constructeur, plate jusqu'à 100 KHz. Par contre, on constate sur la figure III-11-b que les amplificateurs introduisent un retard de phase. Le LM 363 H déphase beaucoup plus que l'AM 502.

Nous avons vu que :

$$Z(\omega) = R_{et} \frac{Y(\omega)}{X(\omega)}$$

$X(\omega)$ était mesuré par l'intermédiaire du LM 363 H et $Y(\omega)$ par l'intermédiaire de l'AM 502, $Z(\omega)$ sera donc déphasé d'un angle $\Delta\theta(\omega)$ positif. Le tableau suivant présente les déphasages parasites $\Delta\theta(\omega)$ introduits par la non symétrie des deux voies de la chaîne de mesure.

:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	f	:	10	20	30	40	50	60	70	90
:	(KHz)	:								
:		:								
:	$\Delta\theta(\omega)$	:	2°	3,5°	7°	9,5°	12°	15°	19,5°	26°
:		:								

Rotations de phase sur l'impédance
introduites par le montage avec sonde de potentiel

Etant donnée la convention choisie pour représenter les diagrammes de Nyquist, le déphasage parasite se traduira expérimentalement sur ces diagrammes par une diminution de la phase ($\Delta\theta(\omega) > 0$).

En ce qui concerne le gain, les deux amplificateurs atténuent peu jusqu'à 100 KHz. L'erreur sur le module est donc négligeable.

L'amplificateur opérationnel OP 77 FP utilisé dans le montage suiveur de tension ne présente pas de problème pour des fréquences inférieures à 100 KHz.

Après avoir présenté les artefacts provenant de la partie électronique du montage, nous allons rechercher l'existence d'artefacts introduits par la chaîne de mesure au niveau du système lui-même. En effet l'extrémité amont de la voie de mesure du signal de potentiel est une interface sonde/produits de corrosion humides. Cette interface possède une impédance électrochimique Z parasite. La figure III-12 présente un schéma électrique équivalent du montage de prise de potentiel au niveau du milieu confiné par l'intermédiaire d'une sonde. C parasite est la capacité diélectrique de l'isolant d'enrobage entre la sonde de potentiel et le substrat d'acier.

Tout se passe donc comme si nous avions un pont diviseur du signal ΔE :

$$\frac{\Delta E}{Z_p + \frac{1}{jC_p\omega}} = \frac{U_m}{\frac{1}{jC_p\omega}}$$

donc

$$U_m = \Delta E \left(\frac{1}{1 + jZ_p C_p \omega} \right)$$

Dans le cas d'utilisation de six sondes de platine en parallèle nous avons C parasite : 50 pico farads (cf II-β-3-α-b) .

Une étude rapide de l'impédance électrochimique de l'interface platine / solution de chlorure de sodium 3 % à la température ambiante, nous a prouvé qu'elle pouvait se modéliser très simplement par un système RC parallèle, avec R résistance de transfert de charge gigantesque et C capacité de double couche d'un ordre de grandeur très classique : $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. En haute fréquence l'interface platine / milieu confiné se comporte donc comme un condensateur de capacité 14,1 nano farads puisque la surface totale du platine exposée est d'environ $14,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$.

Avec $Z_p = \frac{1}{jC_{dl}\omega}$ nous avons donc :

$$U_m = \Delta E \frac{1}{(1 + C_p/C_{dl})}$$

Comme $C_{dl} \gg C_p$, on a donc $U_m = \Delta E$.

Le principe de la mesure du potentiel par l'intermédiaire des sondes de platine se trouve ainsi validé.

Dans le cas du zinc utilisé comme sonde de potentiel (échantillon ECM, cf II-B-β-a), la conclusion est la même car la capacité de double couche est beaucoup plus grande que la capacité diélectrique de l'isolant.

δ - Conditions expérimentales

Dans la pratique nous avons pu travailler en général dans le domaine de fréquence compris entre 0,1 Hz et 90 KHz. Pour une acquisition rapide des spectres d'impédance, nous avons choisi de faire des mesures avec une résolution de 5 fréquences par décade entre 1 Hz et 90 KHz, et de déterminer $Z(\omega)$ à 0,5 et 0,1 Hz. Les calculs sont faits en intégrant sur dix périodes entre 0,5 Hz et 90 KHz, sur une période pour 0,1 Hz.

Le système étant géométriquement relativement étendu, le milieu confiné n'est pas uniforme ; le système est donc sensible aux bruits rayonnés. Aussi la limite basse fréquence de 0,1 Hz n'est-elle pas toujours accessible. L'amplitude de la perturbation est le plus souvent de 1 millivolt, ce qui est un petit signal. Le système n'est d'ailleurs que faiblement perturbé par les mesures dynamiques puisque, en fin d'expérience, le système revient rapidement à son état initial (courant débité identique). Il faut préciser que nous avons vérifié à l'aide d'un galvanomètre que le courant débité par la pile lorsqu'elle est sous polarisation potentiostatique nulle est bien du même ordre de grandeur que celui débité naturellement en court-circuit.

En conclusion, l'analyse des erreurs de mesure prévisibles sur la base :

- des caractéristiques électroniques des dispositifs de régulation et de traitement des signaux,
- des caractéristiques électriques de l'échantillon et des connexions le reliant aux appareils,

permet d'établir que des mesures sont possibles dans de bonnes conditions jusqu'à des fréquences proches de 100 KHz.

Les limitations en basses fréquences, de façon habituelle, tiennent à la stabilité due au système étudié et aux bruits. Dans notre cas l'expérience a montré que les résultats ont dépassé nos espérances, limitées à l'origine vu le caractère inhabituel du système étudié. Nous verrons plus loin que même dans les conditions très défavorables du brouillard salin des résultats satisfaisants ont pu être obtenus.

CHAPITRE IV : VALIDATION

A - INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est d'établir une comparaison aussi précise que possible entre un échantillon industriel et nos échantillons de laboratoire, par la description morphologique et électrochimique de ces systèmes. Nous validerons ainsi notre étude, après en avoir prouvé la faisabilité dans le chapitre II.

Il faut rappeler que la nature distribuée du milieu électrolytique confiné fait que l'approximation des solutions diluées, et en particulier les propriétés de transport, ne sont plus en principe valables. Toute tentative d'exploitation quantitative doit donc rester très prudente.

B - DESCRIPTION DE LA NATURE ET DE LA DISTRIBUTION DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC DANS LA RAYURE

B-1 Géométrie des échantillons

α - Introduction

La géométrie initiale de nos échantillons a été décrite dans l'alinéa II-B-3.

La position des échantillons durant le test climatique, tant dans l'enceinte climatique que dans le brouillard salin, est telle que la rayure est verticale et l'échantillon incliné à $\sim 20^\circ$ par rapport à la verticale.

Cette disposition, qui avait comme mérite d'être proche de la réalité industrielle, a engendré de grosses difficultés pour de longues études sur plusieurs semaines. En effet, comme nous le décrirons plus loin

(voir alinéa IV-B-c-1) , dans une telle position le point bas de la rayure devient rapidement le site privilégié de la corrosion du fait de la stagnation accrue d'électrolyte, tout particulièrement dans la phase du brouillard salin. Ce phénomène détruit rapidement la symétrie diamétrale de notre échantillon. Notre étude dans ce cas risque d'être rapidement faussée puisque, par exemple, la fonction de transfert de la pile localisée dans la rayure ne deviendrait alors que caractéristique d'une faible partie de celle-ci.

Pour remédier à cette difficulté, nous avons disposé l'échantillon collé (EC), rayure horizontale, suivant la procédure présentée sur la figure IV-1. Dans une telle position, il n'existe pas de point mort de circulation d'électrolyte dans le brouillard salin.

β - Effet du brouillard salin

La description géométrique des deux échantillons EC et ECM (cf. II-B-3) permet d'évaluer la quantité de zinc directement accessible lors du fonctionnement de la protection cathodique dans la période initiale de brouillard salin (cf. description du test 3C, figure I-3).

Pour évaluer cette quantité de zinc par son équivalent coulombique, nous connaissons :

densité du zinc : $7,14 \text{ g/cm}^3$

masse atomique du zinc : $65,4 \text{ g}$

Nous avons donc :

$$\Delta Q(\text{Zinc}) = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mC}/\mu\text{m}^3$$

Dans le cas de l'échantillon ECM, nous avons de chaque côté un volume accessible d'environ $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$, soit l'équivalent d'environ 330 mC de zinc, directement exposé à l'atmosphère corrosive par une surface d'environ $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$. Dans le cas de l'échantillon EC, la surface de zinc directement accessible est de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$; pour un recul uniforme de $1 \mu\text{m}$ du front de zinc, l'équivalent coulombique est d'environ 30 mC.

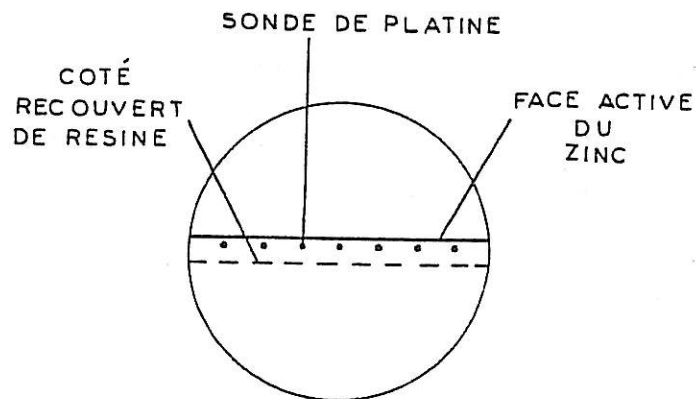


Figure IV-1 : Représentation schématique de l'échantillon EC.

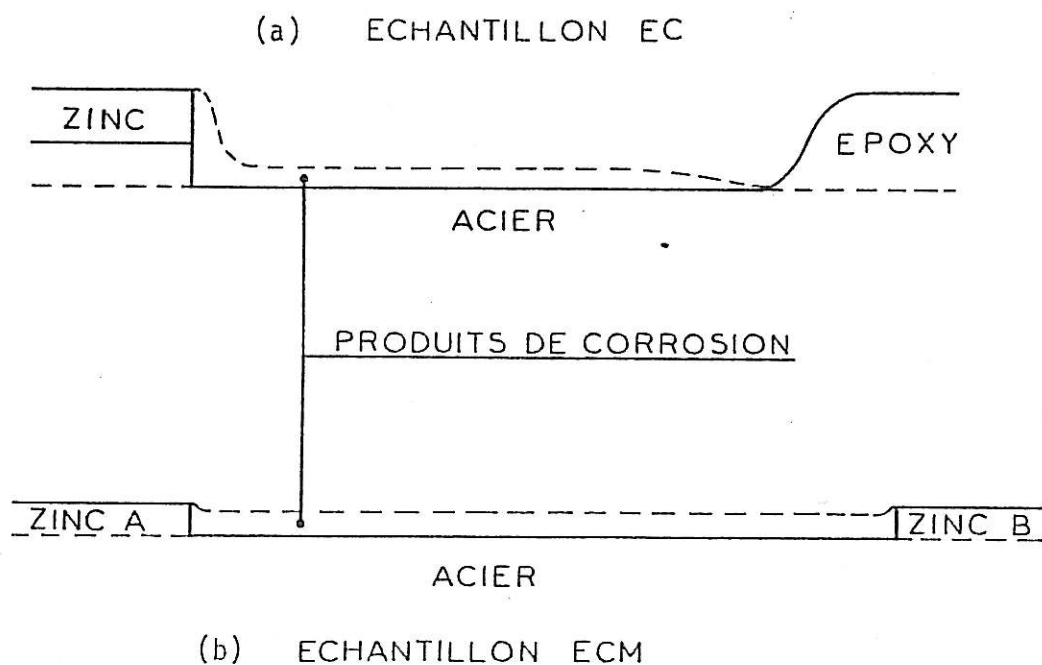


Figure IV-4 : Représentations schématiques des coupes transversales des rayures remplies de produits de corrosion.

(a) Echantillon EC

(b) Echantillon ECM

La figure IV-2 présente l'évolution de la quantité d'électricité débitée par chacune des deux piles que constitue chaque côté de la rayure de l'échantillon ECM. La figure IV-3 présente l'enregistrement correspondant du courant débité par un côté de la rayure. Pour le côté A de la rayure, la quantité ΔQ_A comptabilisée est d'environ 350 mC, la totalité du zinc directement accessible de ce côté a donc été consommée. Pour le côté B, la quantité ΔQ_B est d'environ 600 mC. A l'ensemble du zinc directement accessible s'est donc ajoutée la consommation d'un volume qui, s'il est uniformément réparti sur toute la rayure ($L = 2,6$ cm, épaisseur $10 \mu\text{m}$), correspond à un recul du front de zinc de $60 \mu\text{m}$ sous la cataphorèse. Cette valeur est à comparer à la largeur de la rayure, soit $670 \mu\text{m}$; le recul du zinc est donc relativement faible ($\sim 10 \%$).

Nous observons des résultats très similaires pour ce qui concerne l'échantillon EC : l'activité de la pile chute considérablement dans l'enceinte climatique. (fig. IV-20).

La quantité d'électricité comptabilisée en fin de brouillard salin est d'environ 150 mC, soit un recul d'environ $5 \mu\text{m}$ du zinc, très faible devant les autres dimensions de l'échantillon.

γ - Période dans l'enceinte climatique

Comme nous l'avons signalé, le courant débité pendant la période en enceinte climatique est beaucoup plus faible que dans le brouillard salin. Il y a, en effet, un rapport 10 entre phase tropicale (40° , 95 % R.H.) et brouillard salin, et plus de 100 entre phase ambiante (20° , 73 % R.H.) et brouillard salin.

Au cours d'une période tropicale on comptabilise, pour ECM, environ $\Delta Q = 15$ mC, soit quelques % de la quantité d'électricité comptabilisée au cours du brouillard salin. Le recul correspondant du front de zinc est de l'ordre de quelques μm .

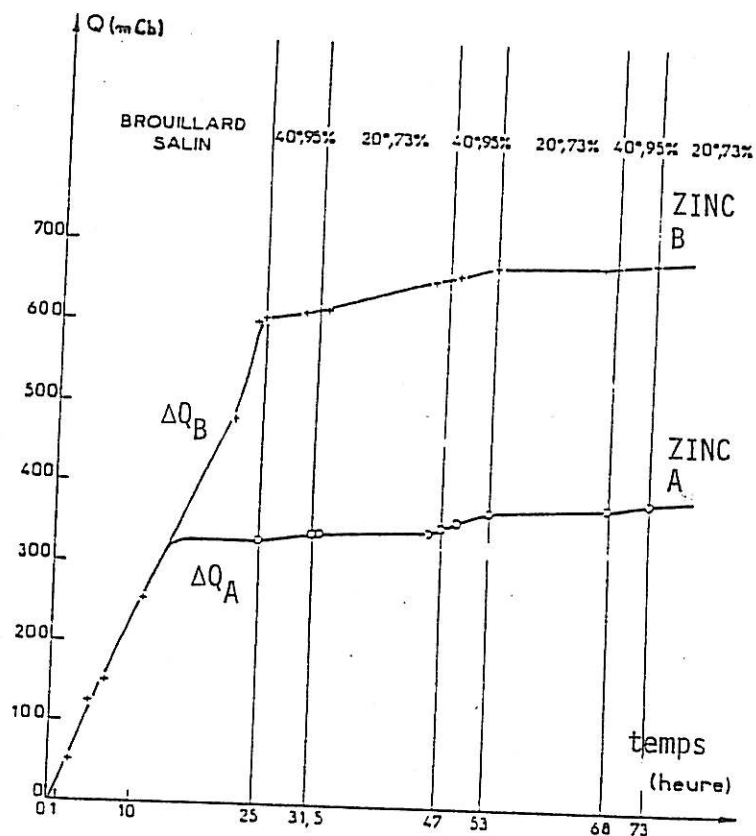


Figure IV-2 : Enregistrement de l'évolution de la quantité d'électricité ΔQ débitée par chacun des côtés de la rayure de l'échantillon ECM.

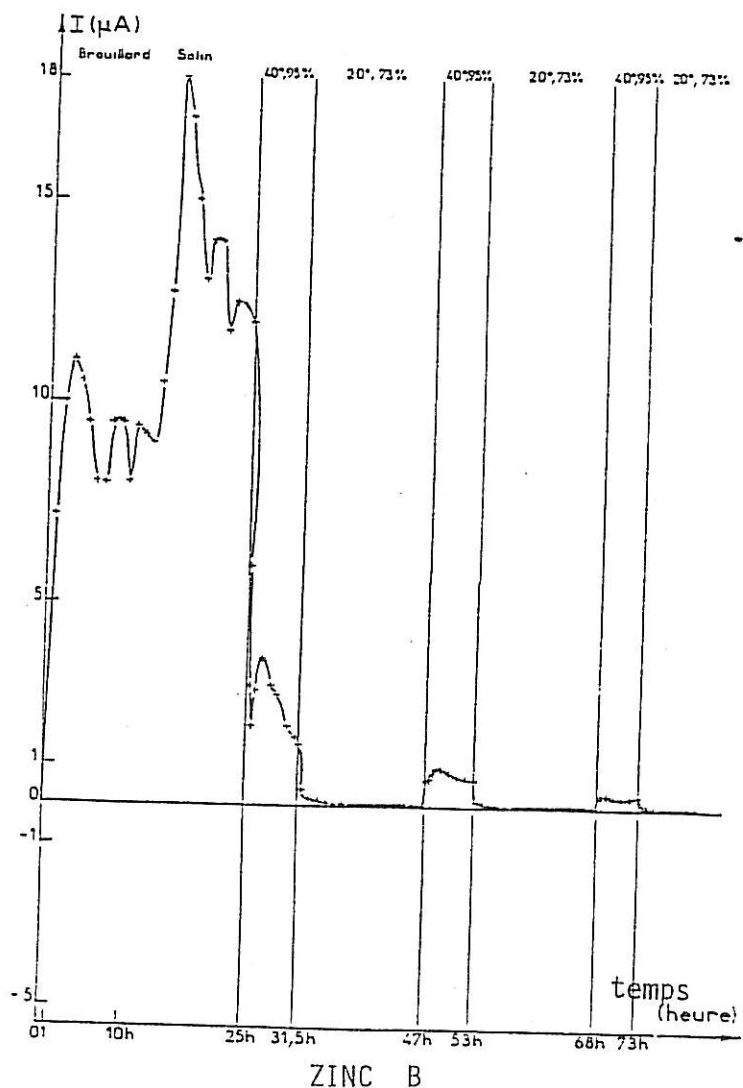


Figure IV-3 : Enregistrement du courant débité par le côté B de la rayure de l'échantillon ECM.

Les résultats obtenus avec l'échantillon EC sont très comparables. En effet, pendant l'ensemble des expérimentations, nous comptabilisons $\Delta Q \approx 30 \text{ mC}$, correspondant à un recul de $1 \mu\text{m}$ du front de zinc, ordre de grandeur tout à fait négligeable.

δ - Conclusion

De cette étude préliminaire du système nous pouvons conclure que la quantité de produit de corrosion susceptible d'être formée dans l'enceinte climatique est très faible par rapport à celle déjà existante après la période de brouillard salin. Ceci est confirmé par une simple observation visuelle ; en fin de brouillard salin, la rayure est remplie de produits de corrosion blancs (produits de corrosion du zinc : rouille dite "blanche").

Nous concluons donc que la géométrie des échantillons EC et ECM évolue peu dans l'enceinte climatique. C'est pourquoi les variations de fonctionnement des piles localisées dans la rayure devront s'expliquer par des modifications de réactivité des interfaces ou par une évolution du milieu électrolytique confiné, mais certainement pas par un changement de géométrie.

B-2 Description du milieu confiné

α - Etude qualitative du milieu électrolytique

Cette étude cherche à caractériser qualitativement le milieu électrolytique, en fin de brouillard salin, afin de connaître les ordres de grandeur relatifs des concentrations des différents ions. Nous faisons l'hypothèse que le volume de la rayure est rempli de solution saline.

a - Nature des porteurs de charges présents

Les ions majoritairement présents dans le milieu sont :

cations : Zn^{2+} , Na^+ , H_3O^+

anions : Cl^- , CO_3^{2-} , OH^-

Le pH du milieu est quasi neutre, nous avons donc : $(\text{H}_3\text{O}^+) \approx (\text{OH}^-) \approx 10^{-7}$, quantités négligeables devant les autres concentrations. Par exemple, le brouillard salin 5 % consiste en une pulvérisation d'une solution de chlorure de sodium environ 1,2 M.

b - Ordre de grandeur des concentrations

Nous venons de voir que :

$$(\text{Na}^+) = (\text{Cl}^-) = 1,2 \text{ M}$$

Dans la suite de cet alinéa nous estimerons l'ordre de grandeur des concentrations en ions Zn^{2+} dans le cas ECM en fin de brouillard salin.

Le volume de zinc dissous est de l'ordre de $5 \cdot 10^7 \text{ } \mu\text{m}^3$, soit $5 \cdot 10^{-8}$ litre, correspondant à $5 \cdot 10^{-6}$ Mole de zinc dissous.

Le volume initial de la rayure est d'environ : $7 \cdot 10^{-7}$ litre.

Le volume total de la rayure a donc comme ordre de grandeur 10^{-6} l, en fin de brouillard salin.

L'ordre de grandeur théorique de la concentration en ions Zn^{2+} est de 5 Moles/litre. Cette estimation ne tient pas compte de l'effet d'entraînement des produits de corrosion par ruissellement dans le brouillard salin. Cependant la concentration en ions Zn^{2+} est certainement très élevée dans le milieu confiné, supérieure au seuil de 0,01 Mole/litre indiqué dans l'ouvrage de Pascal, pour l'élaboration d'hydroxychlorure de zinc <14>.

Dans le cas de l'échantillon EC, la quantité de zinc dissous dans la période de brouillard salin est plus faible et nous observons, en effet, nettement moins de produits de corrosion. L'ordre de grandeur de la

concentration en ions Zn^{2+} n'est que de 0,5 Mole/litre, soit 10 fois plus faible que pour l'échantillon ECM.

c - Conclusion

Nous pouvons donc conclure que l'ordre de grandeur de la concentration en ions Zn^{2+} n'est certainement pas négligeable devant celle des autres ions. Ogata (cf. I-E-3-γ) a mis en évidence que les ions Zn^{2+} participent de façon dominante au transport du courant électrique dans le milieu électrolytique confiné. La résistivité du milieu peut donc dépendre non seulement de paramètres de transport (mécanique des fluides) mais aussi de l'évolution de la dissolution anodique du zinc (mécanisme électrochimique).

β - Etude morphologique du milieu électrolytique confiné

a - Etat final des échantillons : observation directe

Nous avons étudié l'état final de l'échantillon ECM et celui de l'éprouvette témoin* après deux cycles complets d'une semaine. L'échantillon a subi un brouillard salin de 8 heures, suivi d'une soixantaine d'heures en enceinte climatique (cf. figure IV-21).

Une simple observation visuelle, complétée par une observation au microscope optique, permet de conclure que l'état final de l'échantillon ECM et celui de l'éprouvette industrielle témoin sont similaires. La rayure dans les deux cas est comblée par des produits de corrosion blancs. L'aspect de la peinture cataphorétique de chaque côté de la rayure est identique ; nous observons des petites cloques de quelques dixièmes de millimètres de diamètre sur une largeur totale de l'ordre d'un millimètre.

Dans le cas de l'échantillon EC, nous observons qu'il y a beaucoup moins de produits de corrosion. Cette constatation est directement justifiable par la faible durée du test climatique appliquée à cet échantillon.

* Eprouvette témoin : cf (II-B-γ) page 78.

Les figures IV-4-a et IV-4-b présentent des représentations schématiques de ces deux types de géométrie du milieu électrolytique confiné.

Il faut préciser que sur ces trois échantillons aucune rouille rouge n'est visible*. De plus, aucune décohésion des différents sandwichs n'est remarquée. Nous pouvons donc conclure que les échantillons EC et ECM ont une fiabilité correspondant à ce que nous souhaitons. En effet, l'échantillon EC, destiné à une étude courte de l'influence de différents paramètres, résiste à une soixantaine d'heures de test climatique. L'échantillon ECM résiste très bien à une étude plus longue. La figure IV-5 présente une coupe métallographique faite par l'IRSID Saint-Germain d'un échantillon ECM.

b - Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Au microscope électronique à balayage, nous observons deux types de morphologie des produits de corrosion.

Le premier type de structure est présenté sur la photographie IV-6 : il s'agit de zones complètement amorphes. Le deuxième type de structure est présenté sur la photographie IV-7 : il s'agit de zones plus ou moins cristallisées. Bien entendu, la transition entre ces deux types de morphologie est difficilement discernable.

c - Analyse des produits de corrosion

c-1 Analyse R.X.

Tout d'abord nous avons utilisé la sonde R.X. couplée au MEB (Tracor) pour détecter la présence de l'élément de zinc dans les deux zones précédemment citées. Nous avons pu mettre en évidence la présence de l'élément chlore dans les zones cristallisées et son absence dans les zones complètement amorphes.

* Les anciens échantillons stockés circuit ouvert, c'est-à-dire sans protection cathodique, présentent des points de rouille rouge.

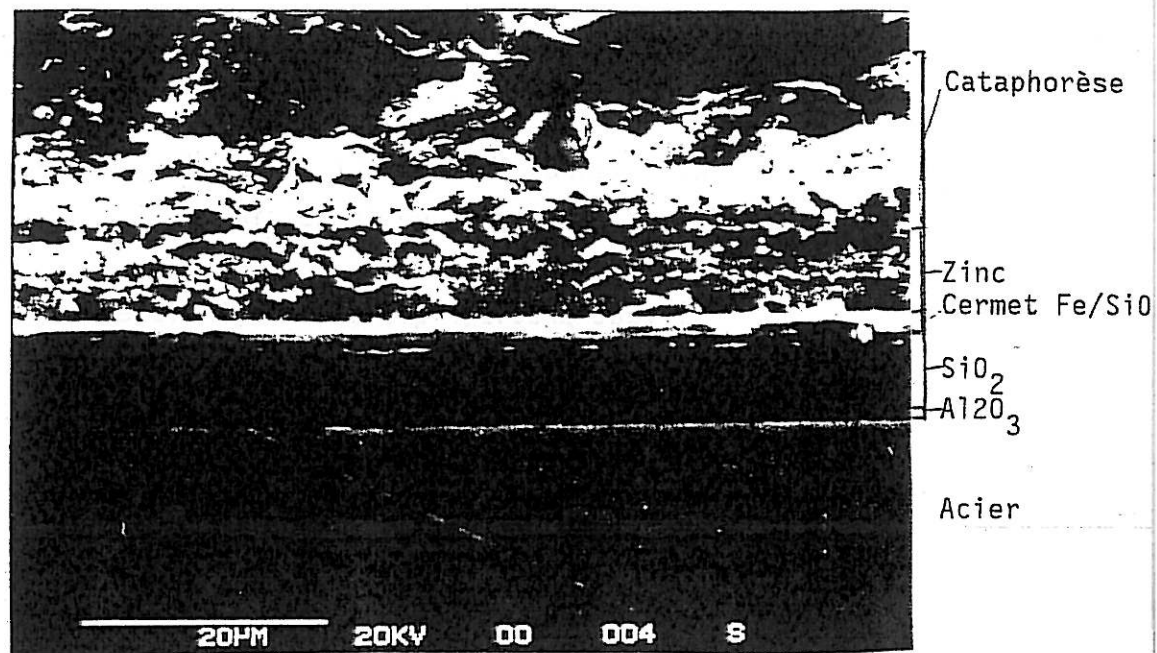


Figure IV-5 : Photographie obtenue au microscope électronique à balayage d'une coupe métallographique d'un échantillon "couches minces" ECM. (IRSID)



Figure IV-6 : Photographie obtenue au MEB d'une zone de produits de corrosion amorphes du zinc.

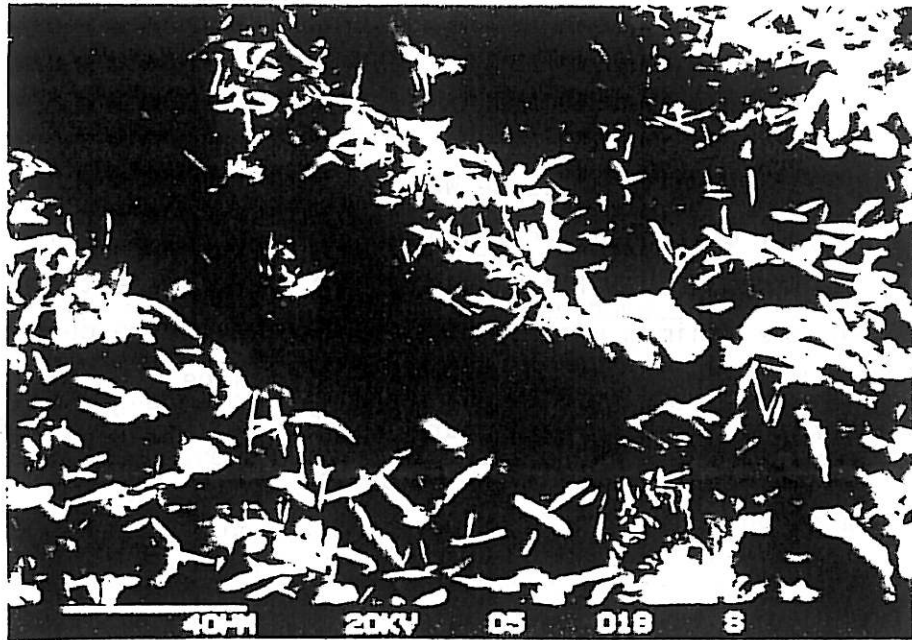


Figure IV-7 : Photographie obtenue au MEB d'une zone de produits de corrosion cristallisés du zinc.

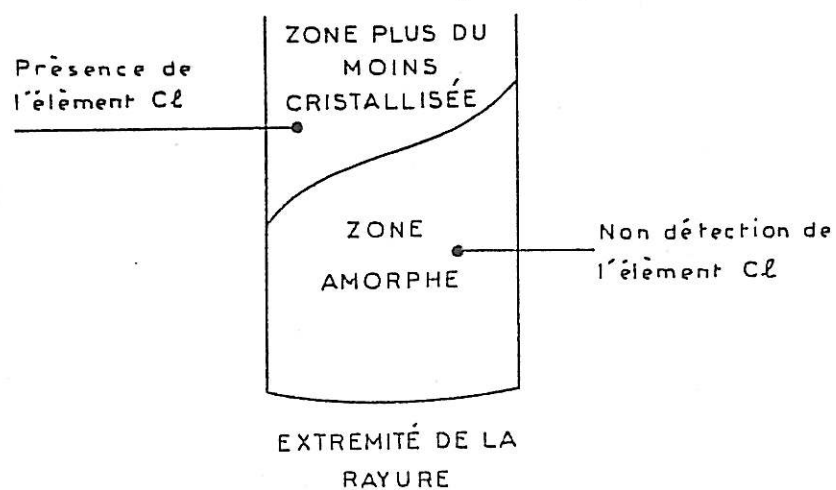


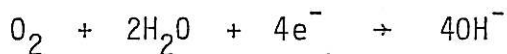
Figure IV-8 : Représentation schématique de l'extrémité de la rayure d'un échantillon disposé verticalement au cours du test climatique.

La détection de l'élément sodium est difficile (cf. I-C-γ-a).

La méthode de Wolf-Guisnier (cf. I-C-γ-a) nous a permis de faire des clichés de diffraction des R.X. sur la totalité des produits de corrosion de la rayure de l'échantillon ECM, puisque cette quantité correspond au volume minimum nécessaire à la mise en oeuvre de cette technique. Le cliché de diffraction obtenu est caractéristique d'un mélange majoritairement constitué d'hydroxychlorure de zinc, $\text{ZnCl}_2 - 4 \text{Zn(OH)}_2, \text{H}_2\text{O}$, nommé Simonkolleite (fiche ASTM 7 - 155), et d'hydroxyde de zinc, $\beta - \text{Zn(OH)}_2$ (fiche ASTM 20 - 1455). Nous ne mettons pas en évidence la présence d'hydroxycarbonate de zinc, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (fiche ASTM 19 - 1458), pas plus que celle de carbonate, ZnCO_3 . Les produits de corrosion carbonatés du zinc sont donc minoritaires.

La figure IV-8 propose une représentation schématique de l'état de la rayure de l'échantillon témoin, qui est resté vertical pendant tout le test. Nous constatons donc que, dans la partie inférieure de la rayure, nous ne détectons pas la présence de l'élément chlore et que la structure des produits de corrosion est complètement amorphe. Il n'y a donc pas d'hydroxychlorure et, les hydroxycarbonates étant le plus souvent amorphes (cf. I-C-β), on peut admettre que dans cette zone les produits de corrosion soient des carbonates et/ou des hydroxydes carbonates et/ou des hydroxydes. Etant donnés les domaines de stabilité de ces composés (cf. Fig. I-11), cette zone est donc plus basique que le reste de la rayure où les hydroxychlorures sont probablement majoritaires.

Il est probable que cette zone est électrochimiquement plus active (stagnation d'électrolyte) et au niveau de l'acier (fond de la rayure où les produits de corrosion précipitent) le pH est plus basique du fait de la réaction de réduction de l'oxygène :



Nous mettons ainsi en évidence l'intérêt de faire une analyse très locale des différents types de produits de corrosion dans la rayure.

c-2 Spectroscopie Infra-Rouge

La technique du micro-pastillage (bromure de Césium ϕ 3 mm) permettant de faire des analyses sur une très petite quantité de produit, nous avons essayé de faire des analyses très ponctuelles dans la rayure.

La figure IV-9 présente le spectrogramme I.R. d'un prélèvement effectué dans la rayure d'une éprouvette industrielle d'acier galvanisé recouvert de cataphorèse à la fin d'un test 3C. Nous retrouvons la morphologie générale du spectre obtenu avec notre étalon d'hydroxychlorure de zinc (cf. I.B.γ.c, Fig. I-13). Il est difficile de donner avec précision la signification de l'ensemble des pics dans la région des liaisons carbonatées (1300 à 1600 cm^{-1}). Néanmoins la présence d'un pic très net pour 835 cm^{-1} semble indiquer la présence d'hydroxycarbonate de zinc. L'absence d'un pic net au voisinage de 870 cm^{-1} prouve que le carbonate de zinc est en relativement faible quantité.

Nous avons fait deux prélèvements sur l'échantillon EC, le premier dans une zone d'aspect cristallisé et le deuxième dans une zone d'aspect amorphe. Les figures IV-10-a et IV-10-b donnent les spectrogrammes I.R. correspondant à ces deux prélèvements.

La figure IV.11 présente le spectrogramme I.R. correspondant à un prélèvement effectué dans la rayure d'un échantillon couches minces qui fut malencontreusement endommagé. Les produits de corrosion blancs du zinc recueillis dans ce cas étaient très bien cristallisés.

Les spectres I.R. correspondant à l'échantillon EC sont relativement similaires. Le pic des liaisons - OH reste très fort et la résolution de la zone des - CO_3 est mauvaise. Nous avons donc probablement un mélange désordonné d'hydroxychlorure et d'hydroxycarbonate de zinc.

Le spectre I.R. de l'échantillon couches minces (figure IV-11) est très proche de celui de l'étalon d'hydroxychlorure, avec une présence très minoritaire de composés carbonatés. Cet échantillon ayant eu une durée

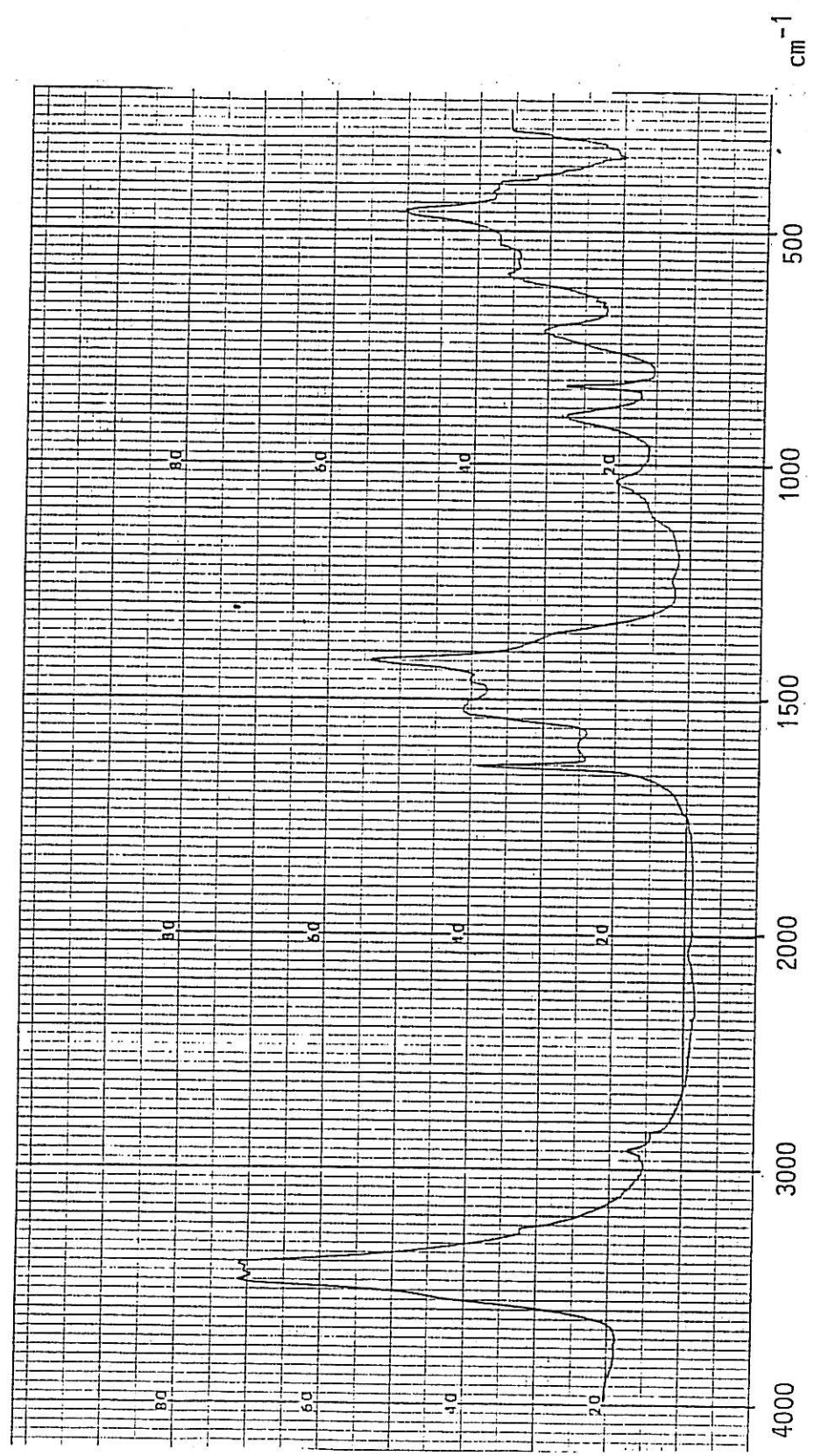


Figure IV-9 : Spectre infra-rouge d'un prélèvement effectué dans la rayure d'un acier galvanisé, phosphaté, peint de cataphorèse et rayé ; en fin de test 3C.

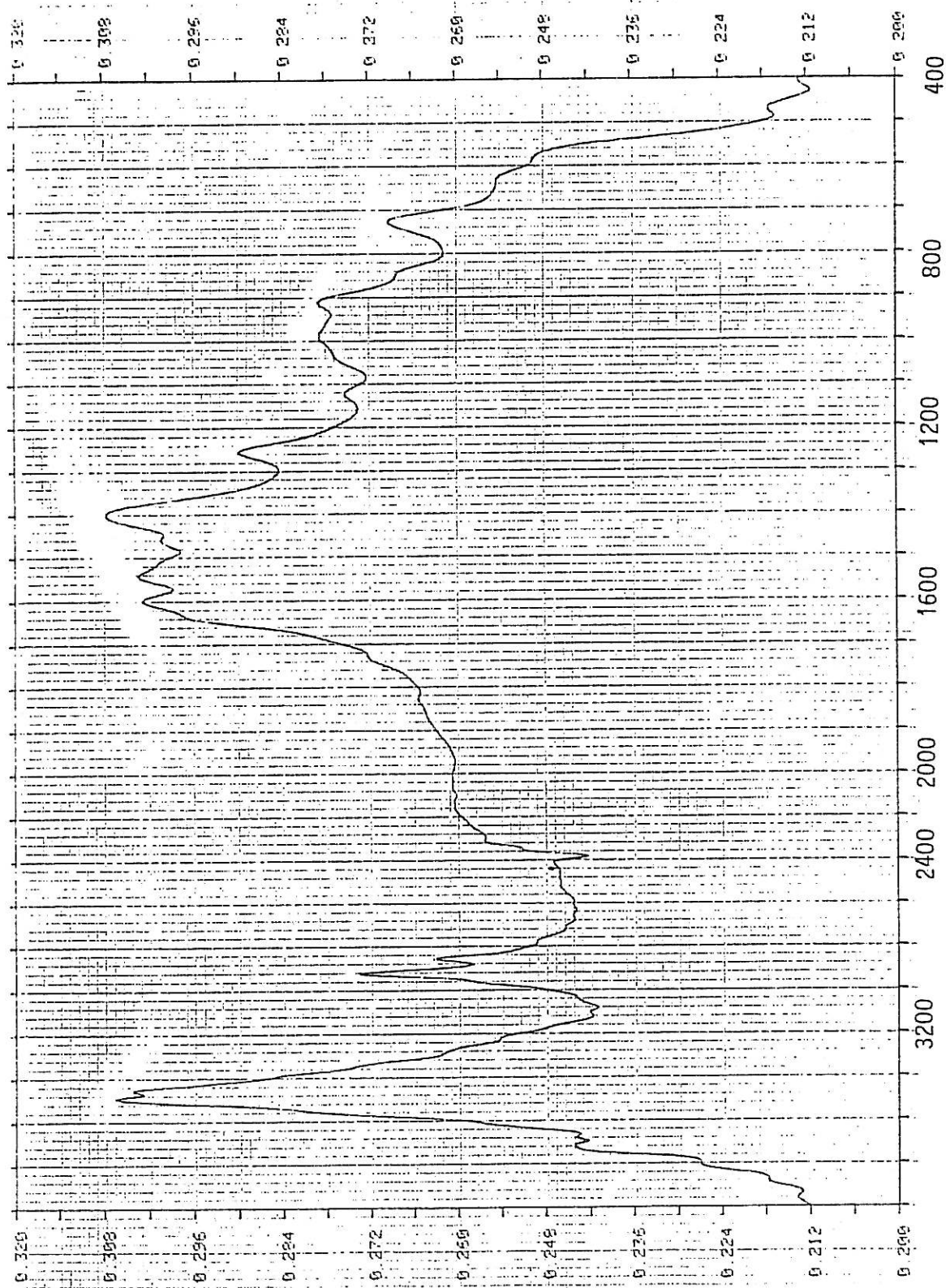


Figure IV-10-a : Spectre infra-rouge d'un prélèvement effectué dans une zone d'aspect cristallisé, dans la rayure de l'échantillon EC.

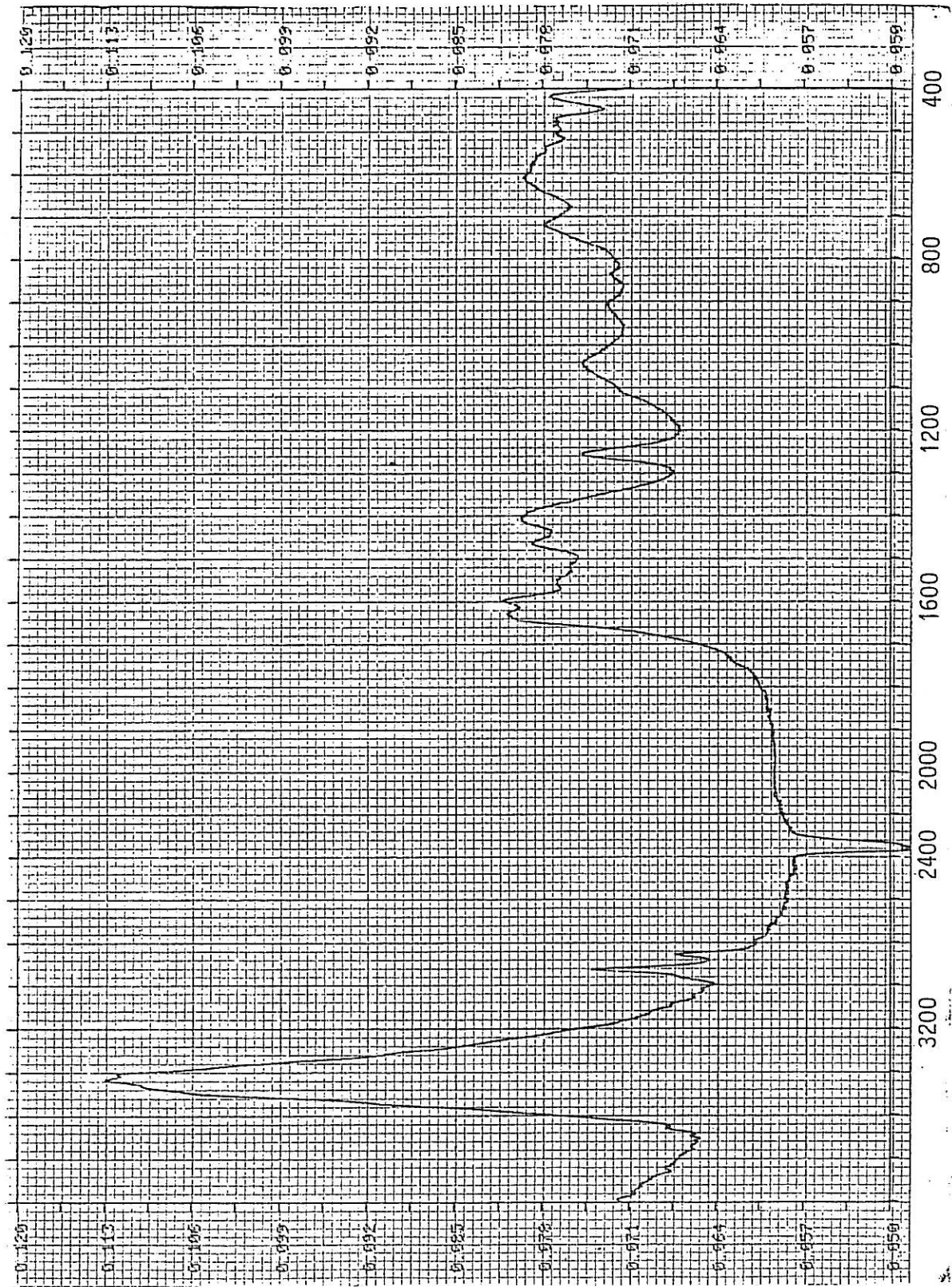


Figure IV-10-b : Spectre infra-rouge d'un prélèvement effectué dans une zone d'aspect amorphe, dans la

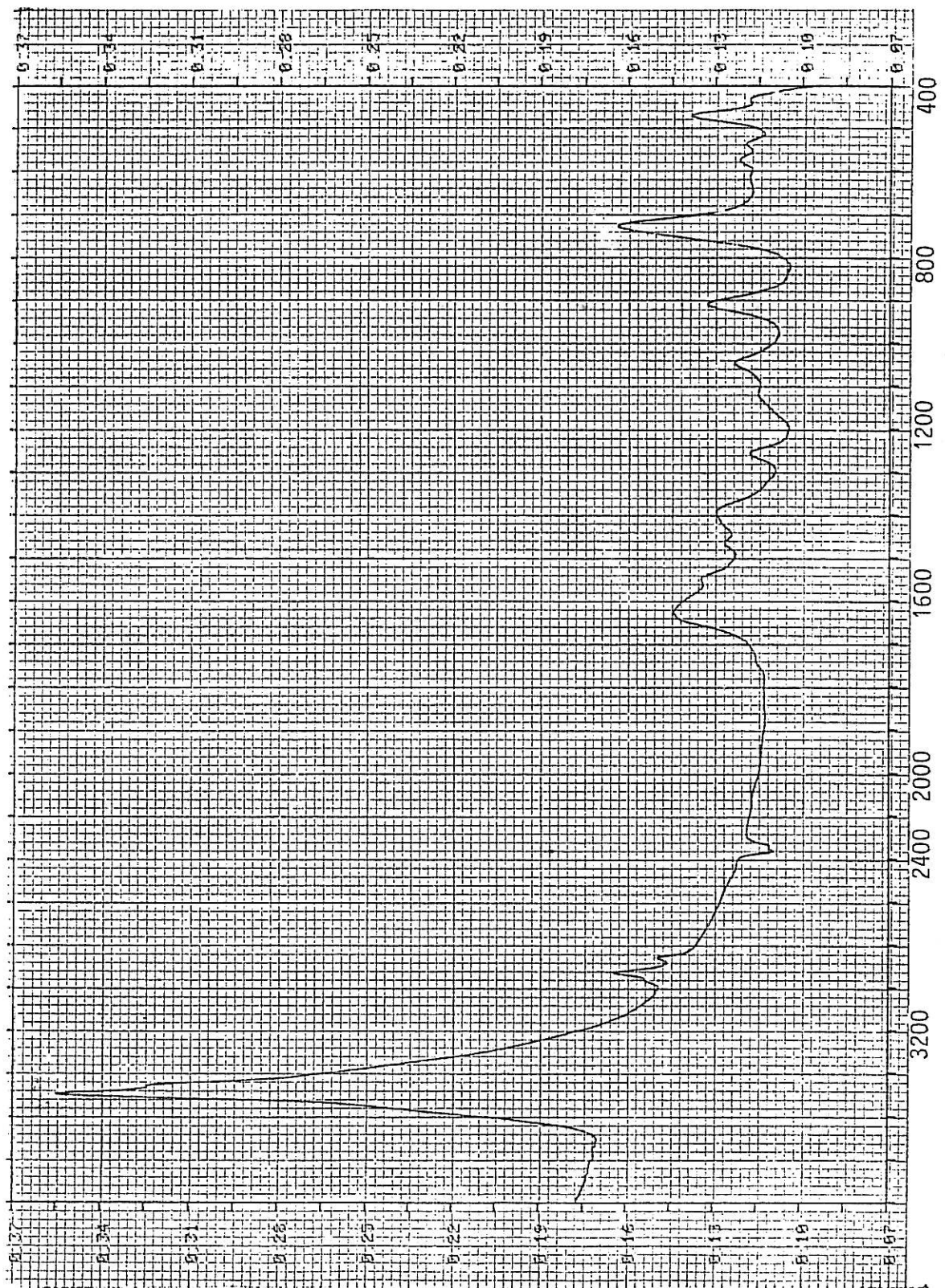


Figure IV-11 : Spectre infra-rouge d'un prélèvement effectué dans la rayure d'un échantillon couches minces.

de vie très courte, il n'a quasiment subi qu'une agression dans le brouillard salin, ceci est peut-être l'explication de la faible quantité de carbonates présente dans le prélèvement étudié, qui nous a paru représentatif de l'ensemble de la rayure.

Les résultats obtenus avec les deux prélèvements sur l'échantillon ne permettent pas de discerner une différence importante de structure. La signature I.R. de ces prélèvements est caractéristique d'un mélange d'hydroxychlorure de zinc et d'une importante phase amorphe chargée d'eau et d'hydroxycarbonate de zinc.

c-3 Spectroscopie RAMAN

Nous avons souhaité réaliser une étude plus locale des produits de corrosion du zinc dans une rayure. La microsonde RAMAN du laboratoire (cf. I-C-γ-d) a donc été utilisée pour analyser in-situ ces composés. Nous nous sommes heurtés à un problème important : la présence de la cataphorèse sur les bords des rayures engendrent un signal de fluorescence qui rend, bien souvent, toute analyse impossible.

Sur une éprouvette industrielle, déjà citée ci-dessus, nous avons mis en évidence le spectre caractéristique de l'oxyde de zinc ZnO . Il est difficile de tirer une conclusion de ce résultat car le faisceau laser est susceptible de décomposer les produits de corrosion du zinc en ZnO comme nous l'avons signalé dans le cas d'études de diffraction d'électrons avec un microscope à transmission (cf. I-C-γ-e).

Seul l'échantillon ECM nous a permis d'obtenir un spectre RAMAN (cf. figure IV-12) qui est caractéristique de l'hydroxychlorure de zinc, $4Zn(OH)_2 - ZnCl_2, H_2O$. Nous n'avons pas pu faire de cartographie des produits de corrosion du zinc distribués dans la rayure du fait des problèmes de fluorescence des matières organiques.

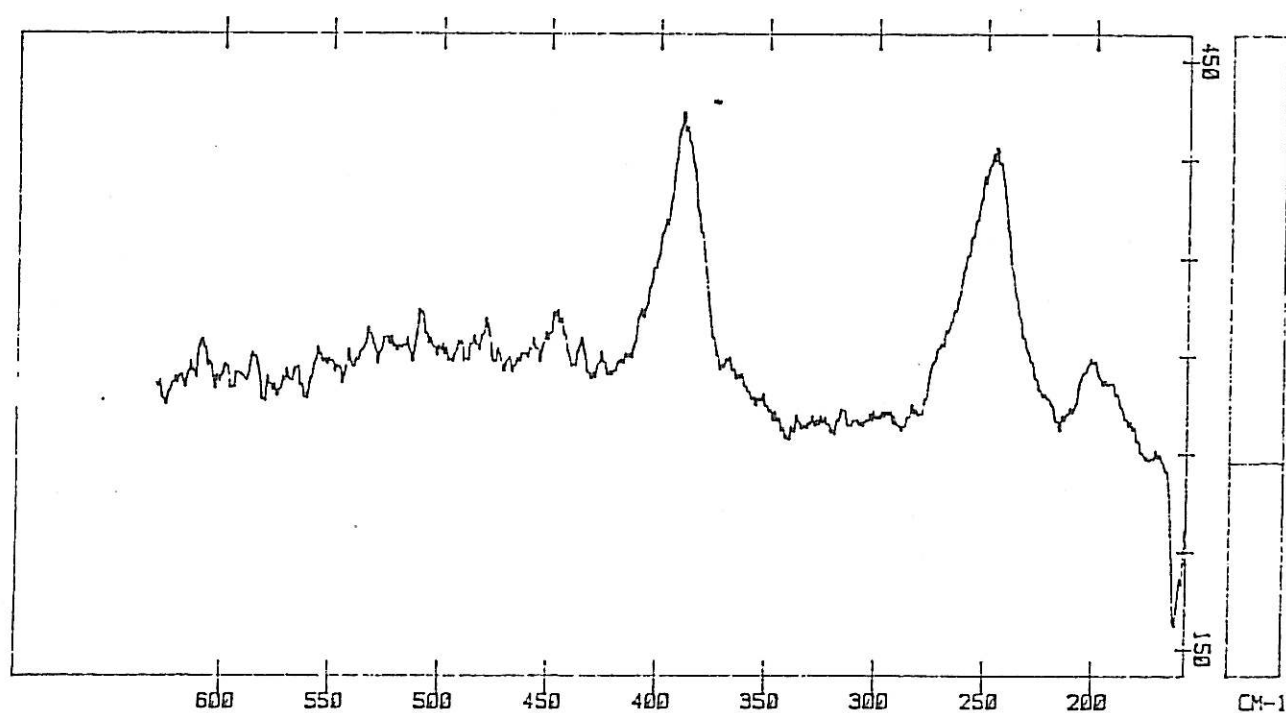
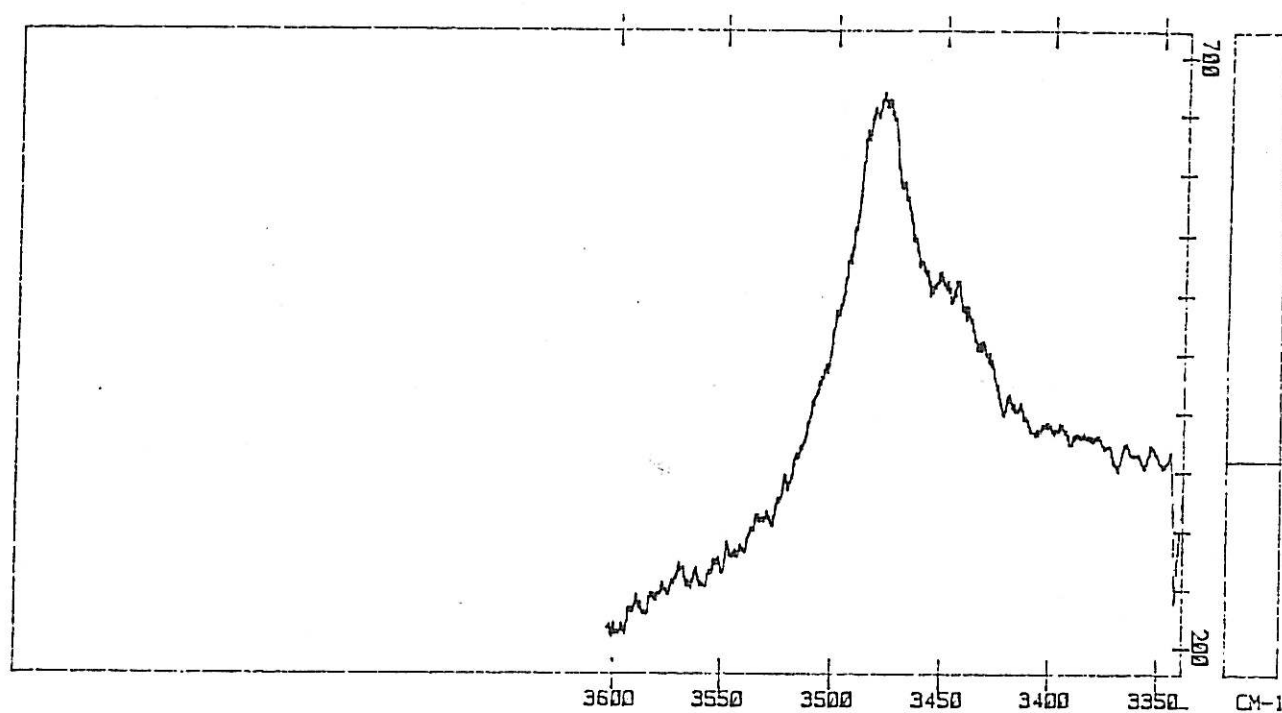


Figure IV-12 : Spectres Raman obtenus en visant le fond de la rayure de l'échantillon ECM, caractéristiques de l'hydroxychlorure de zinc, $4 \text{ Zn(OH)}_2 - \text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{O}$.

c-4 Conclusions

L'observation au microscope à balayage est très riche d'enseignements, d'autant plus qu'elle est couplée avec une sonde R.X. permettant de faire une analyse élémentaire. L'infrarouge apporte la confirmation que le milieu confiné est majoritairement composé d'hydroxychlorure de zinc, d'hydroxyde de zinc et d'une quantité plus ou moins grande d'hydroxycarbonate de zinc amorphe. Il semble qu'il n'y ait pas de carbonate de zinc.

Enfin, une simple observation au microscope optique de la rayure, lorsque l'on humidifie localement, prouve que les produits de corrosion du zinc sont hygroscopiques.

B-3 Dégradation des échantillons : Cloquage de la cataphorèse

α - Généralités

Le gros inconvénient des aciers prérevêtus est leur propension à présenter des cloquages de la peinture autour de la zone blessée. En effet, la protection cathodique de l'acier mis à nu provoque la dissolution anodique du zinc, ce qui engendre des décohésions de la couche de peinture.

β - Comparaison des échantillons ECM et industriel

L'échantillon ECM et l'éprouvette témoin ont évolué suivant la même séquence climatique, leur observation après plusieurs semaines prouve qu'ils sont parvenus à des états de dégradation très proches : de nombreuses cloques de cataphorèse sont visibles . Malheureusement nous mettons ici en évidence une des limitations de l'expérimentation, les échantillons sandwichs ne peuvent pas modéliser l'augmentation de la surface cathodique d'acier consécutive au recul du front de zinc.

γ - Description morphologique et structurale d'une cloque sur l'échantillon ECM

Nous avons tout d'abord procédé à un arrachement de la peinture à l'aide d'un ruban adhésif. Le revers d'un fragment de peinture a été observé au microscope à balayage et analysé avec la sonde R.X. Il apparaît que la couche de phosphate est restée adhérente à la cataphorèse et qu'il y a des produits de corrosion chlorurés du zinc.

La photographie IV-13 présente une portion de la surface de l'échantillon ECM au droit d'une cloque dont on a enlevé l'opercule. Il apparaît qu'il y a des zones où la décohésion s'est produite à l'interface phosphate/cataphorèse et non pas seulement à l'interface zinc/phosphate, du fait de la dissolution sous-jacente de l'anode soluble de zinc.

C - DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME

C-1 Principe du fonctionnement électrochimique de la pile galvanique locale

Nous avons présenté dans le chapitre II-A le principe de nos expérimentations. La figure IV-14 présente un schéma de principe de la pile galvanique localisée dans la rayure et du circuit permettant de suivre in-situ son fonctionnement. La configuration présentée permet de mesurer la force électromotrice de la pile :

$$FEM = E_{Acier}^0 - E_{Zinc}^0$$

Cette mesure est donc effectuée lorsque la pile ne débite pas.

Lorsque la pile débite, le point de fonctionnement est défini par la loi d'Ohm qui exprime la tension E aux bornes de la pile par :

$$E = E_{\text{Acier}} - E_{\text{Zinc}} - RI$$

où E_{Acier} et E_{Zinc} sont les potentiels des électrodes d'Acier et de Zinc quand la pile débite un courant I ; ils sont généralement différents des potentiels au repos E_{Acier}^0 et E_{Zinc}^0 (électrodes polarisables). La résistance désigne la résistance ohmique du milieu électrolytique séparant les électrodes. Cette résistance sera identifiée, lors des mesures d'impédances, à la résistance R_{PC} des produits de corrosion remplissant la rayure. La figure IV-15 schématise le fonctionnement électrochimique de la pile et permet de déterminer le courant I débité par la pile en situation de court-circuit ($E = 0$). Il est donc important de bien noter que sur ce type de représentation (idem en Fig. IV-18), les courbes de polarisation de chaque électrode sont représentées sans contribution de la chute ohmique. En d'autres termes, $E_{\text{Acier}} - E_{\text{Zinc}}$ regroupe l'ensemble des termes de polarisation des électrodes (grandeurs cinétiques) à l'exclusion des termes de chute ohmique qui sont représentés par R_{PC} .

Dans le cas où la pile est en court-circuit on a $E = 0$, donc :

$$I = \frac{E_{\text{Acier}} - E_{\text{Zinc}}}{R_{\text{PC}}}$$

Lorsque la pile se polarise, $E_{\text{Acier}} - E_{\text{Zinc}}$ décroît ; la situation limite étant atteinte lorsque cette différence de potentiel tend vers 0, il n'y a alors plus de courant de protection cathodique, celle-ci n'existe donc plus.

Nous avons défini dans le chapitre I, l'impédance $Z(\omega)$ par

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)}$$

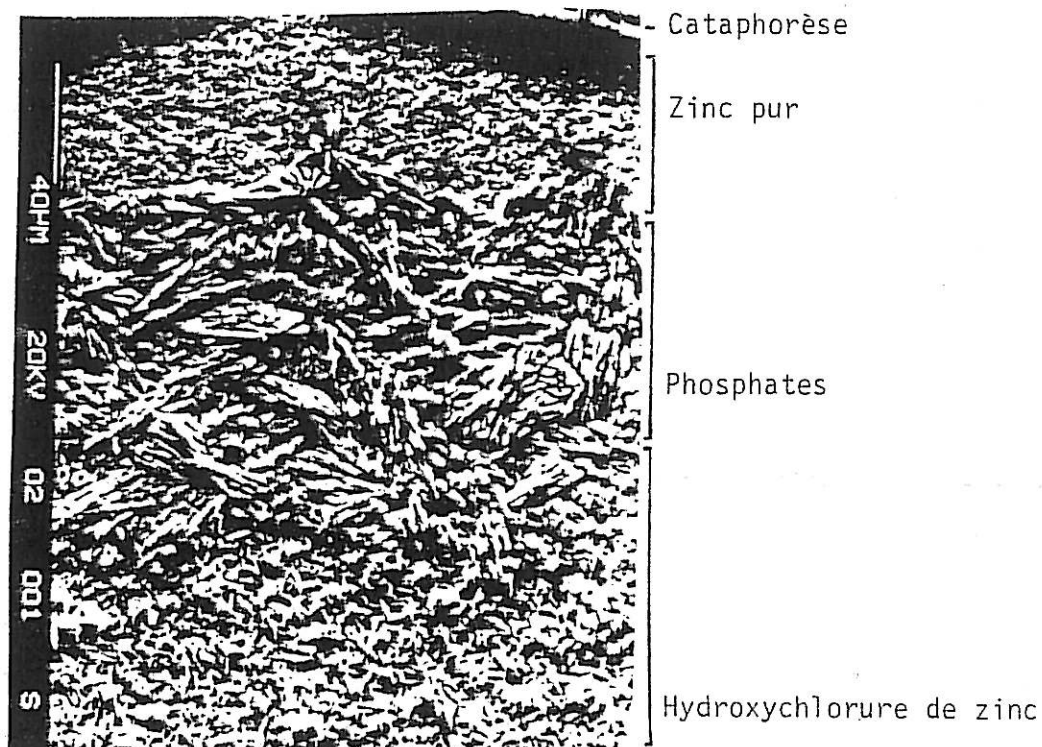


Figure IV-13 : Photographie obtenue au MEB de la surface de l'échantillon ECM au droit d'une cloque de la cataphorèse dont on a enlevé l'opercule.

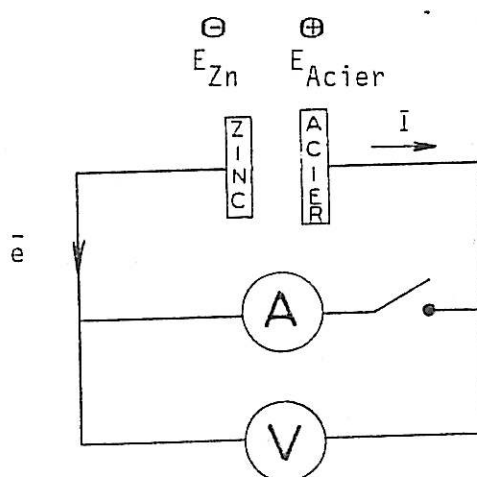


Figure IV-14 : Schéma de principe du circuit permettant l'étude in-situ de la pile galvanique localisée dans la rayure de l'échantillon EC.

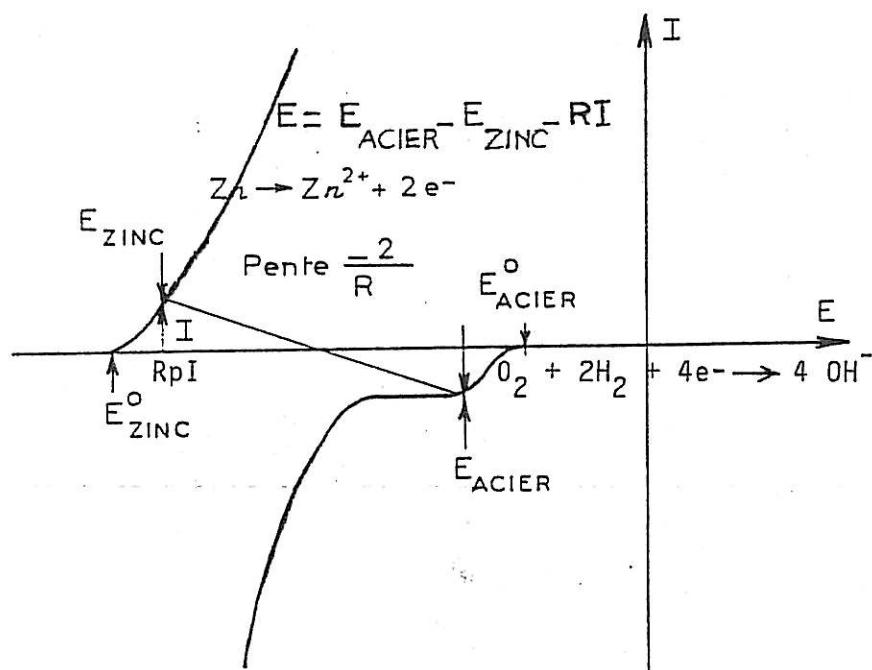


Figure IV-15 : Représentation schématique de la relation courant-tension dans le cas de l'échantillon EC. Dans cette représentation, les courbes ne sont pas affectées de chute ohmique. En court-circuit la tension aux bornes E est nulle.

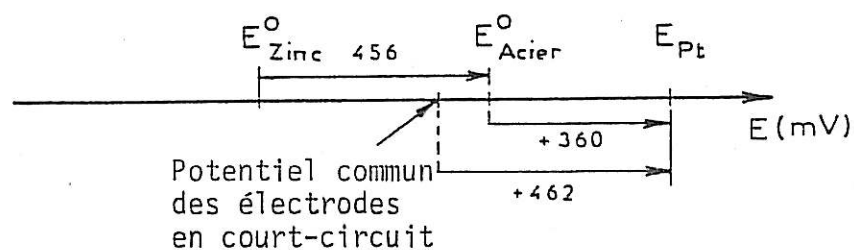


Figure IV-16 : Situation des différentes électrodes sur l'échelle des potentiels électrochimiques.

La limite basse fréquence de cette impédance est généralement appelée résistance de polarisation R_p :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Cette limite est égale à la somme des composantes ohmiques des impédances électrochimiques des interfaces Zinc / Produits de corrosion et Acier / Produits de corrosion, et de la résistance ohmique des produits de corrosion.

La résistance de polarisation de chaque électrode nous renseigne sur le degré de polarisabilité de cette interface (R_p croît avec $|E_{\text{Zinc}} - E_{\text{Zinc}}^0|$ par exemple).

Le rapport FEM/I , avec I courant débité en court-circuit par la pile, est homogène à une résistance. Dans l'hypothèse simplificatrice où les courbes de polarisation seraient des droites, on a :

$$FEM/I = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R_p$$

Ce raisonnement est d'autant plus correct que le courant I est petit et que l'on reste donc dans le domaine de linéarité du système (courbes de polarisation quelconques).

L'expérience prouvera que le rapport FEM/I est bien comparable à la limite basse fréquence de l'impédance du système total (extrapolation des diagrammes d'impédance en basses fréquences).

C-3 Exemples de relation courant-tension. Point de fonctionnement de la pile

α - Cas de l'échantillon EC

Nous rappelons que cet échantillon ne présente qu'un seul côté actif de zinc et que nous avons introduit au niveau de la surface d'acier six sondes de platine reliées entre elles.

La figure IV-15 schématise l'état électrochimique de la pile en court-circuit.

A l'aide des sondes de platine, nous avons pu effectuer des mesures de potentiel dans les conditions climatiques suivantes :

humidité relative : 95 %

température : 20°C

Dans ces conditions, les mesures de différence de potentiel sont très stables ce qui traduit probablement une homogénéité correcte de l'ensemble du milieu confiné quant à, par exemple, la concentration en oxygène à la surface de l'acier (fond de la rayure).

Nous obtenons les résultats présentés sur la figure IV-16. Ces résultats sont tout à fait cohérents quant aux ordres de grandeur ; par exemple, la force électromotrice de la pile galvanique correspond à ce que l'on pourrait trouver en plein bain. Ce potentiel du platine semble plus cathodique que dans une solution de NaCl 3 %, où $E_{Pt} - E_{Fe}$ est plutôt de l'ordre de + 700 mV.

β - Cas de l'échantillon ECM

Cet échantillon présente deux faces de zinc actives. La figure

IV-17 est un schéma de principe de cet échantillon. Nous constatons que ces deux piles galvaniques ne sont pas indépendantes quant à leur fonctionnement puisque leur cathode est commune. La relation courant-tension, présentée figure IV-18, confirme cette interdépendance. Celle-ci se traduira par exemple par le fait que lorsqu'une face de zinc sera moins active quant à la protection cathodique de l'acier, l'autre face de zinc tendra à compenser ce déficit. Ce comportement est mis en évidence sur la figure IV-18.

Dans le cas de l'échantillon ECM, nous observons que pendant une période d'environ 10 heures, le côté A débite un courant inverse à celui de la protection cathodique (cf. Fig. IV-19) ; dès lors le côté B débite un courant plus intense (cf. Fig. IV-3). Mansfeld <10> a parfois observé sur ces cellules des inversions de courant comparables.

C-3 Ordres de grandeur des forces électromotrices et des courants de court-circuit des piles locales

α - Forces électromotrices

Comme nous l'avons dit dans l'alinéa C-2-α, l'ordre de grandeur de la force électromotrice de la pile galvanique locale EC est de 460 mV, qui est conforme aux résultats obtenus en plein bain.

Nous avons comparé les forces électromotrices des échantillons EC et ECM dans le brouillard salin :

$FEM_{EC} =$	450 mV		$S_{Zn}/S_{Fer} = 8 \%$	
$FEM_{ECM}^A =$	130 mV	côté A	$S_{Zn}/S_{Fer} = 8 \%$	TOTAL : 16 %
$FEM_{ECM}^B =$	130 mV	côté B	$S_{Zn}/S_{Fer} = 8 \%$	

Pour un autre échantillon couches minces, nous avons obtenu pour chaque côté :

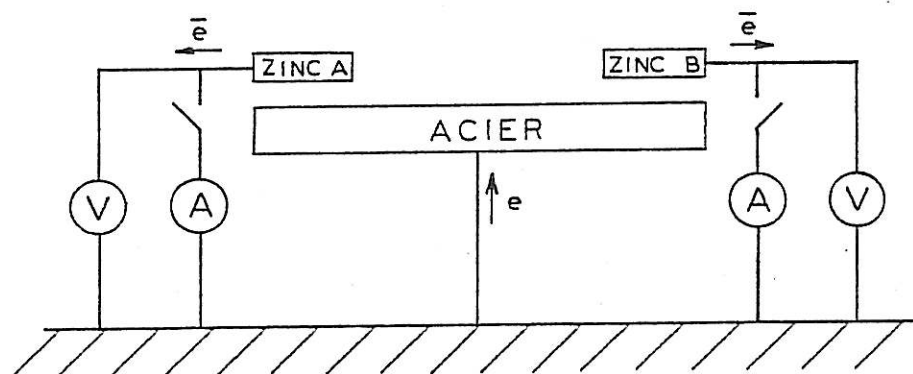


Figure IV-17 : Schéma de principe du circuit permettant l'étude in-situ des piles galvaniques de l'échantillon ECM.

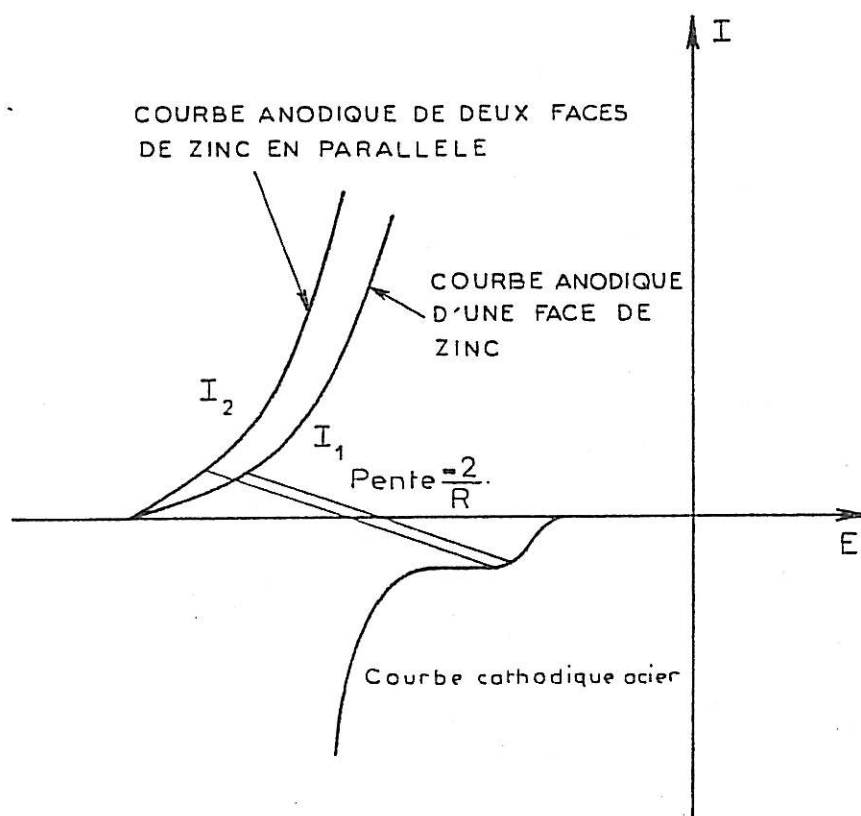


Figure IV-18 : Représentation schématique des relations courant-tension dans le cas de l'échantillon ECM (courbes non affectées de chute ohmique).

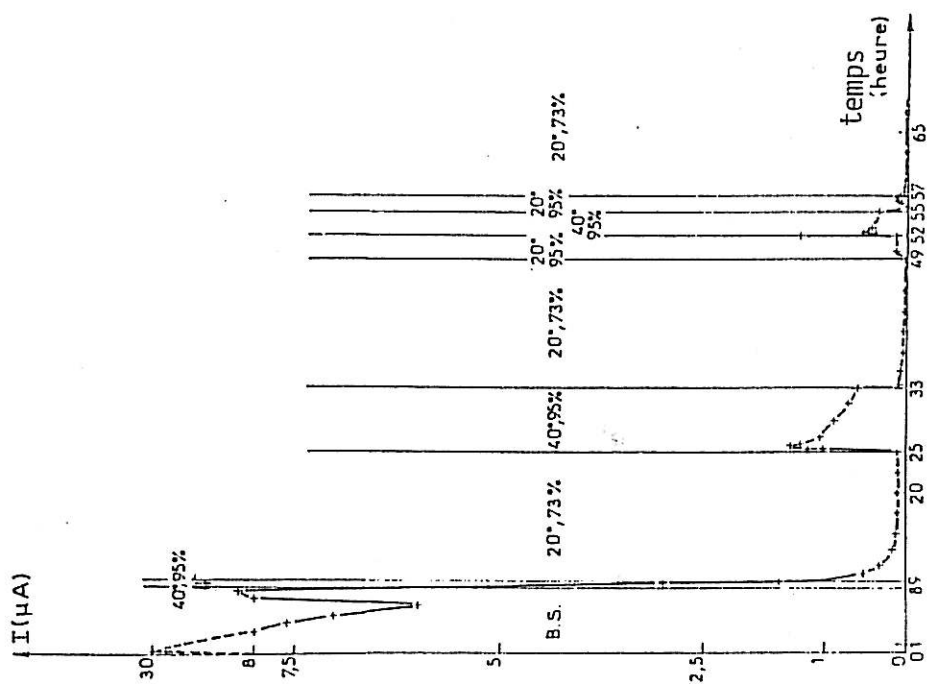


Figure IV-20 : Enregistrement du courant débité par la pile galvanique de l'échantillon EC.

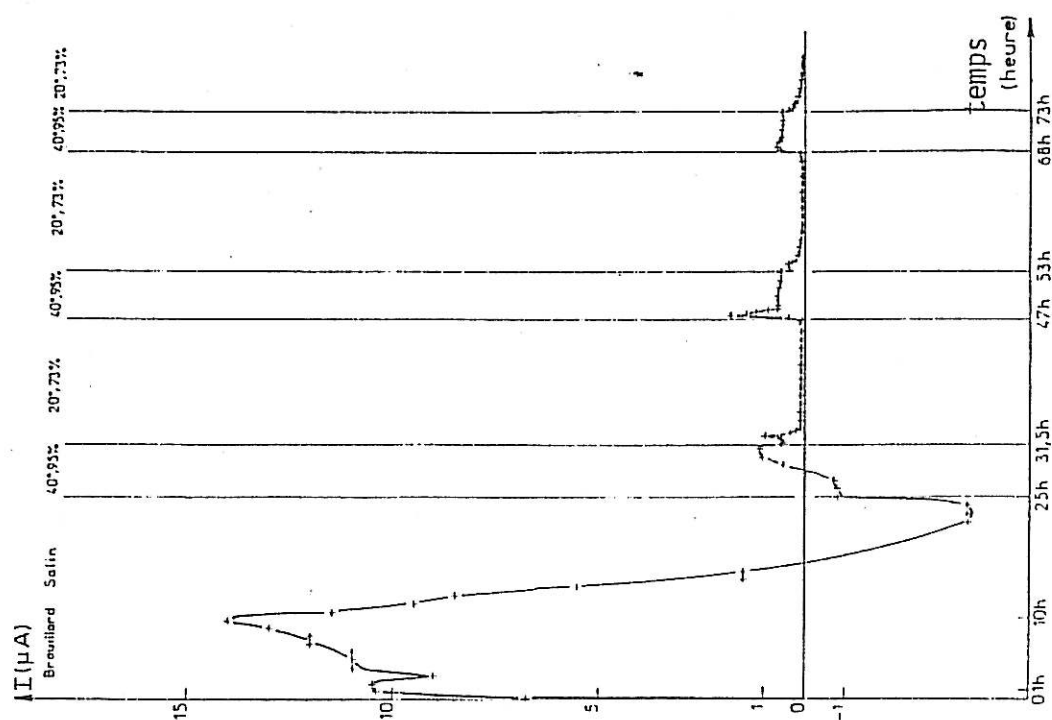


Figure IV-19 : Enregistrement du courant débité par le côté A de la rayure de l'échantillon ECM.
Pour le côté B, cf. fig. (IV-3), page 104

$$FEM \approx 470 \text{ mV}$$

avec $S_{Zn}/S_{Fer} = 15 \%$ par côté, soit au total 30 %.

L'intégration de ces phénomènes est difficile du fait de la présence du Cermet dans les échantillons couches minces.

Le potentiel de l'anode soluble de zinc est probablement un potentiel mixte du zinc et du Cermet au fer puisque la surface de Cermet exposée, dans le cas ECM, est d'environ 30 %. Ce potentiel mixte est donc plus anodique que celui du zinc seul, ce qui tend à expliquer la force électromotrice plus faible de la pile ECM. Un résultat étai cette hypothèse ; nous observons, en effet, qu'au cours du temps dans la période de brouillard salin, la force électromotrice de la pile ECM décroît contrairement à celle de la pile EC qui ne possède pas de couche de Cermet. Le côté A de ECM a une force électromotrice de l'ordre de 100 mV en phase ambiante, le côté B de l'ordre de 50 mV. Les forces électromotrices relevées avec l'autre échantillon couches minces sont très démonstratives puisque si l'on a, au début de la période de brouillard salin, environ 470 mV, très rapidement elles chutent à quelques dizaines de millivolts. Pendant cette période de brouillard salin, nous avons vu que la consommation de zinc est importante et s'accompagne d'une augmentation de la surface de Cermet exposée.

Par contre, au cours de la semaine dans la phase en enceinte climatique, la force électromotrice de la pile ECM évolue peu, pour des conditions climatiques données. Cette constatation va dans le même sens que la démonstration de l'alinéa B-1- δ de ce chapitre : la géométrie de l'échantillon ECM évolue relativement peu dans l'enceinte climatique.

B - Courants de court-circuit

Les figures IV-19 et IV-3 présentent pour ECM les enregistrements des courants de court-circuit, respectivement des côtés A et B. La figure IV-20 présente l'enregistrement du courant débité par l'échantillon EC. Les ordres de grandeur de ces courants sont tout à fait comparables :

	I μA	J _{zinc} $\mu A.cm^{-2}$	J _{acier} $\mu A.cm^{-2}$
Brouillard salin	10	710	60
Enceinte climatique 20°, 73 %	0,1	7,1	0,6
Enceinte climatique 40°, 95 %	0,5	35,5	3

Ce résultat est justifié puisque les rapports des surfaces anodique et cathodique sont du même ordre de grandeur pour les deux types d'échantillon.

γ - Morphologie des diagrammes d'impédance

Nous verrons au cours des chapitres suivants que la morphologie des diagrammes d'impédance ainsi que leurs évolutions, dans les deux cas, EC et ECM, sont tout à fait similaires. Toutefois, si les paramétrages en fréquence sont très voisins, l'ordre de grandeur des modules est beaucoup plus grand dans le cas EC. Le zinc semble plus anodique dans le cas de EC que dans celui de ECM (zinc de haute pureté utilisé dans EC ?)

D - CONCLUSIONS

Cet alinéa aura mis en évidence une difficulté de notre expérimentation : le potentiel de l'anode soluble de l'échantillon ECM est un potentiel mixte qui dépend des rapports des surfaces de zinc et de Cermet exposées. Nous avons établi que la reproductibilité de nos échantillons ECM quant à cet effet n'est pas assurée du fait de la difficulté d'obtention de la rayure d'acier et recul du zinc sur la surface du Cermet pendant la corrosion.

Néanmoins, nous pouvons conclure que l'étude qualitative du fonctionnement de la pile locale à l'aide des échantillons ECM et EC est validée. Nous pouvons de plus, avec prudence, comparer l'effet des différentes situations climatiques.

L'échantillon EC et ses sondes de platine seront plus particulièrement utilisés pour une analyse détaillée du fonctionnement de la pile, et en particulier pour séparer les différentes contributions des interfaces électrochimiques zinc / produits de corrosion et acier / produits de corrosion.

L'échantillon ECM a permis de descendre les paramètres géométriques au plus près de l'échantillon industriel. Son évolution morphologique est très proche de ce témoin ; nous venons de voir que son évolution électrochimique qualitative est proche de celle de l'échantillon EC. Cette validation de notre étude est corroborée par les résultats que nous avons obtenus lors de notre étude préliminaire de faisabilité (cf. Chapitre II, alinéa B-1- α).

CHAPITRE V

FONCTIONNEMENT DE LA PILE GALVANIQUE LOCALE

A - COMPREHENSION DES DONNEES EXPERIMENTALES

A-1 Introduction

Dans le précédent chapitre nous avons présenté quelques résultats obtenus en utilisant des techniques stationnaires.

Cet alinéa a pour objet de présenter et expliciter des résultats typiques, obtenus par mesure de l'impédance du système par différents montages présentés dans le chapitre Instrumentation.

A-2 Fonction de transfert du système

α - Exemples de diagrammes d'impédance obtenus

a - Echantillon collé EC

La figure V-1 présente un exemple de diagramme d'impédance obtenu dans le cas de l'échantillon collé EC lors d'une période (20°, 95 % R.H.) dans l'enceinte climatique. La courbe T représente la fonction de transfert de la pile complète :

Zinc | Produits de corrosion | Acier

La forme de cette courbe est une grande boucle aplatie de fréquence caractéristique de l'ordre de 0,1 Hz, et qui présente dans sa partie haute fréquence H.F. une droite à environ 45°.

La courbe Zinc a été obtenue avec le montage décrit en figure III- 9 . Ce montage, utilisant les six sondes de platine en parallèle,

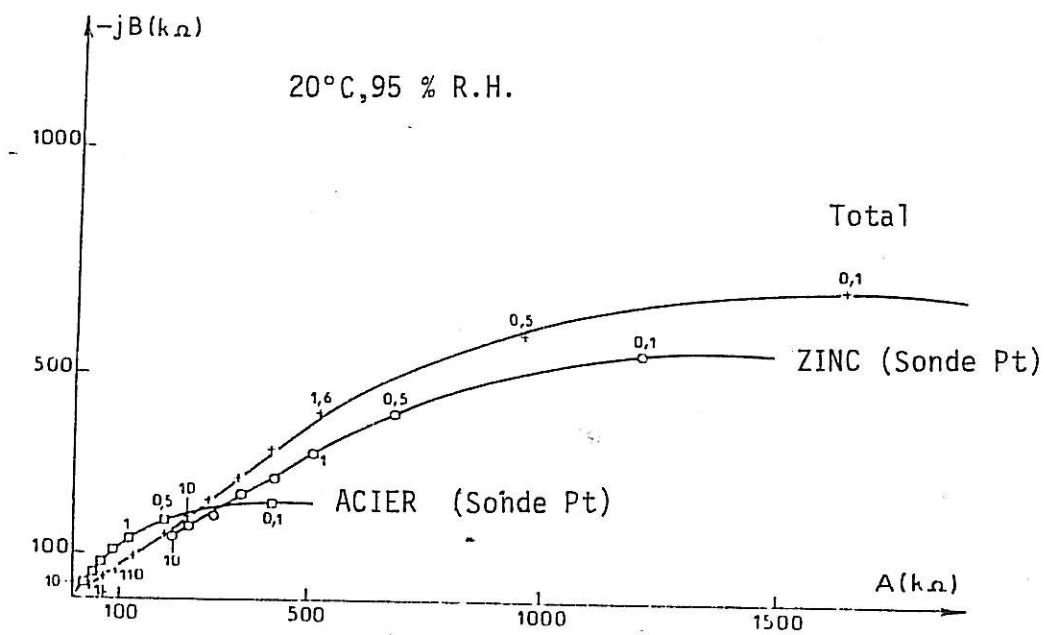


Figure V-1 : Diagrammes d'impédance obtenus pour l'échantillon EC
I = 130 nA.

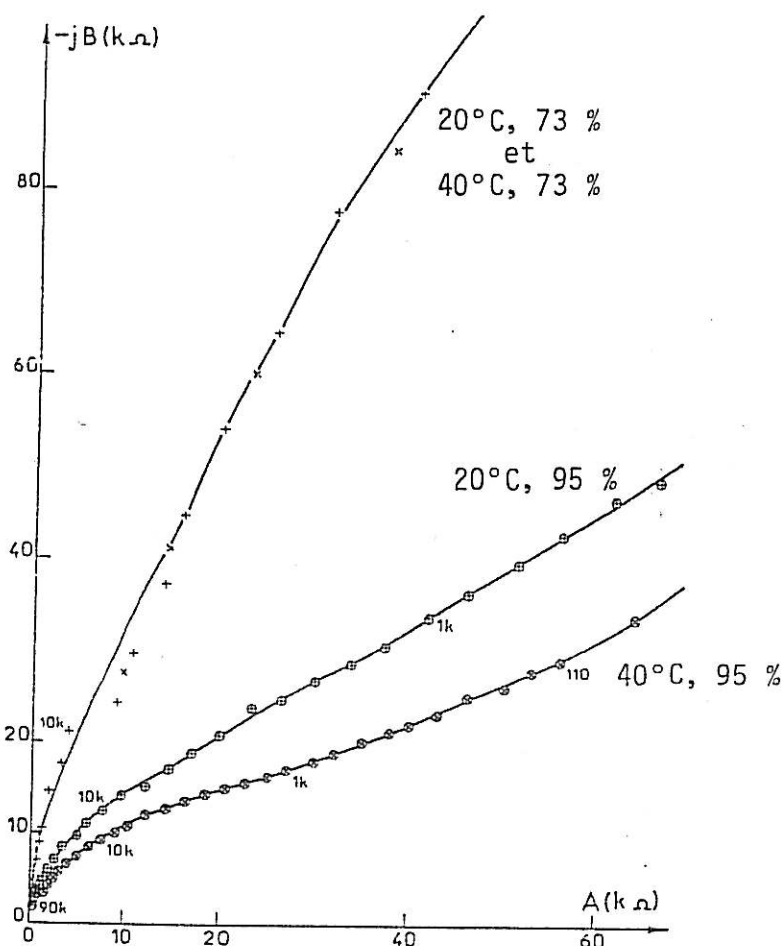


Figure V-2 :
Diagrammes d'impédance
dans le domaine hautes
fréquences du système
total EC.

permet de séparer la contribution de l'interface zinc / produits de corrosion de la fonction de transfert totale, en utilisant l'électrode de zinc telle une électrode de travail d'électrochimie classique. La morphologie de cette courbe est très proche de celle de la courbe T.

La courbe Acier a été obtenue avec le même montage, l'acier étant cette fois-ci utilisé comme électrode de travail. Sa morphologie est similaire, mais l'ordre de grandeur de l'impédance est nettement plus faible.

Nous pouvons remarquer que dans le domaine des basses fréquences la courbe T est bien la somme vectorielle des courbes Acier et Zinc.

La figure V-2 présente la partie H.F. de la fonction de transfert totale dans différents environnements climatiques. L'impédance globale du système à 73 % R.H. se différencie donc très nettement de celle à 95 % R.H. Dans le premier cas (73 %), nous observons à 20° et 40°C une branche capacitive assimilable à la partie H.F. d'un arc capacitif de très grand diamètre. A 95 % R.H., la branche capacitive reste visible mais au-dessous de 10 kHz environ on observe un angle de phase sensiblement constant ($\sim 30^\circ$).

Les figures V-3 et V-4 donnent les parties H.F. des diagrammes d'impédance, respectivement du Zinc et de l'Acier dans différentes situations climatiques. Nous observons, à haute fréquence, une rotation des phases vers des valeurs très supérieures à $\pi/2$, les parties réelles devenant négatives. Dans les deux cas, les domaines de fréquences impliquées sont sensiblement les mêmes (quelques kHz). Cependant, le module de l'impédance de l'Acier reste nettement plus faible que dans le cas du Zinc. Il faut remarquer que l'impédance de l'Acier présente une partie rectiligne pour des fréquences supérieures à environ 10 Hz (cf. Figures V-1 et V-4).

b - Echantillon couches minces ECM

La figure V-5 présente un exemple des diagrammes d'impédance obtenus dans le cas de l'échantillon ECM pour les conditions climatiques 30°,

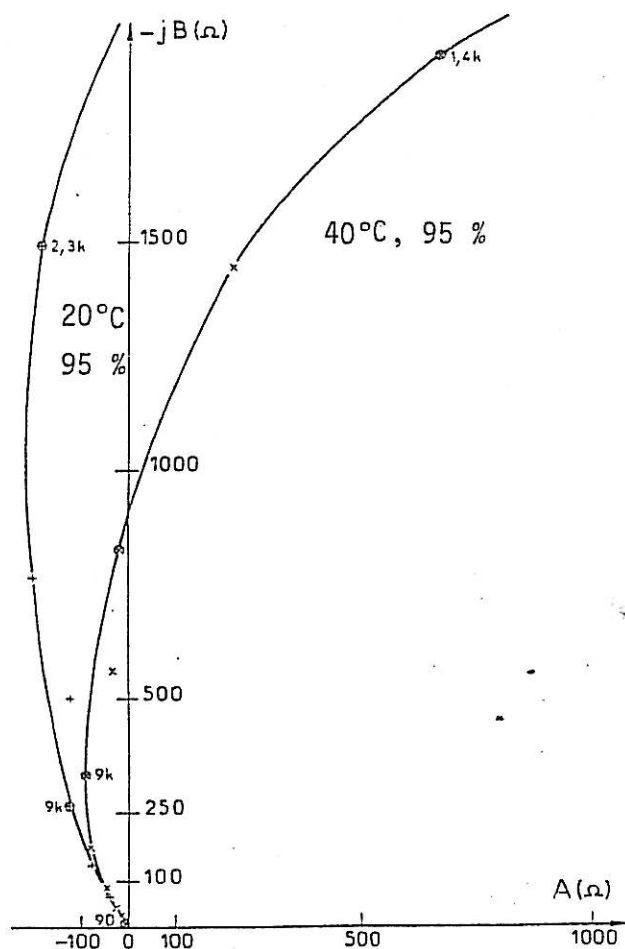
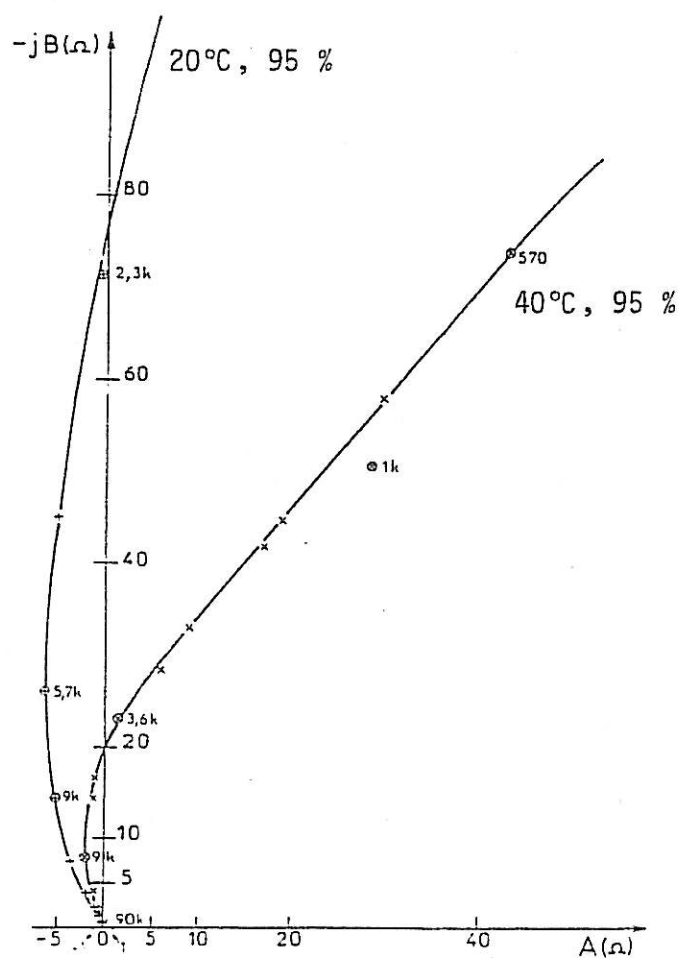


Figure V-3 :

Domaine hautes fréquences
des diagrammes d'impédance
de l'électrode de Zinc de
l'échantillon EC (sondes de
potentiel en platine).

Figure V-4 :

Domaines hautes fréquences
des diagrammes d'impédance
de l'électrode d'Acier de
l'échantillon EC (sondes
de potentiel en platine).



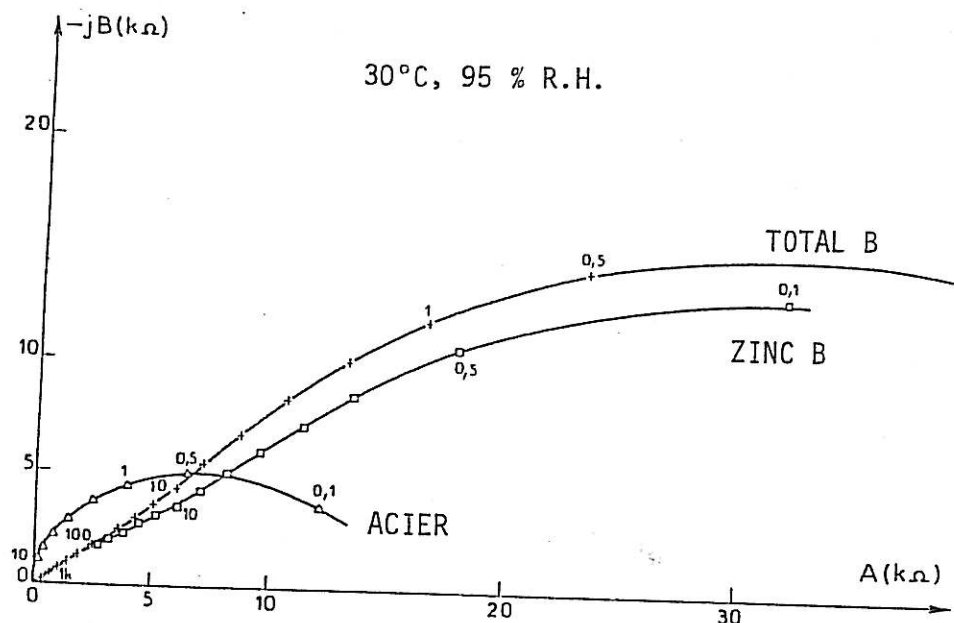


Figure V-5 : Diagrammes d'impédance obtenus avec l'échantillon ECM ;
le côté ZINC A est utilisé comme sonde de potentiel.

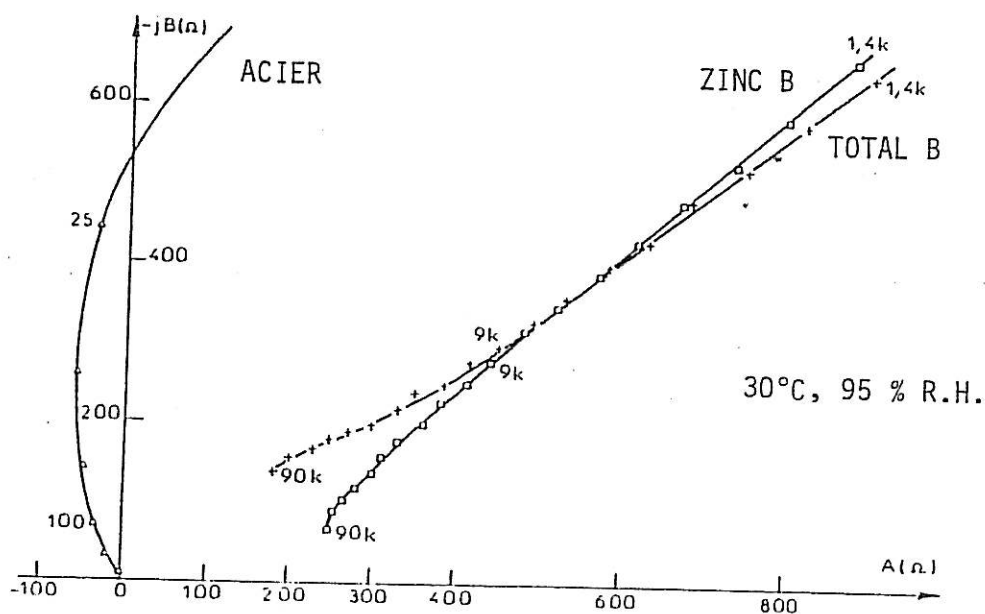


Figure V-6 : Domaines hautes fréquences des diagrammes de la
figure V-5.

95 % R.H. La morphologie générale des courbes est très proche de celle déjà observée en (a) pour l'échantillon EC. Par contre, les ordres de grandeur des modules des impédances sont beaucoup plus faibles, bien que les paramétrages en fréquences soient très semblables. Nous devons rappeler que dans le cas de l'échantillon ECM, c'est un côté de la rayure, ici le Zinc A, qui nous sert de sonde de potentiel, le circuit électrique de ce côté étant ouvert : la pile A ne débite pas.

La figure V-6 donne les parties H.F. de ces diagrammes. Nous avons vu dans l'alinéa III-C-3-γ que le montage à trois électrodes déphase l'impédance du système d'un angle de 26° à 90 kHz ; il n'y a donc quasiment pas de différence significative en H.F. entre l'impédance totale et celle du Zinc. Il faut remarquer qu'ici il n'apparaît pas de portion rectiligne dans l'impédance de l'Acier. La courbe Acier présente une branche H.F. à parties réelles négatives, cette fois-ci l'effet se manifeste dès que la fréquence a atteint quelques dizaines de Hertz.

β - Interprétation

a - Echantillons EC et ECM : systèmes distribués

Les diagrammes que nous venons de décrire se caractérisent en particulier par leur incursion dans la région à parties réelles négatives en hautes fréquences lorsque l'impédance est mesurée par rapport à un potentiel prélevé sur une troisième électrode (sonde de Pt dans le cas de EC ou électrode de zinc opposée dans le cas de ECM). Un tel comportement a été rencontré dans la mesure de l'impédance d'une cellule à couche mince, lorsque la référence est localisée à l'intérieur du système, donc en partie à l'écart des lignes de courant <9> . Il a pu être correctement décrit de façon analytique en assimilant la distribution du potentiel et du courant à celles régnant dans un pore cylindrique <7> . La forme discrétisée de cette distribution est celle bien connue d'une ligne de transmission unidimensionnelle. La morphologie de la rayure et des produits de corrosion associés présentée

sur les figures IV-4-a et b du chapitre précédent, aussi bien pour les structures EC que ECM permet de justifier une explication comparable dans notre cas. Toutefois la géométrie imposée par la forme de l'échantillon interdit même en première approximation de représenter la distribution de courant par une ligne de transmission. Le caractère bidimensionnel du problème a été traduit comme le montre la figure V-7 par des résistances rendant compte de la résistance des produits de corrosion entre Zinc et Acier. Dans le cas des échantillons ECM une représentation comme celle de la figure V-8 peut être considérée comme acceptable. Cette approche permet en quelque sorte de matérialiser les lignes de courant.

Les condensateurs de capacité 750 pF et 2,3 nF sont les condensateurs parasites décrits dans le chapitre II, alinéa B-3-β-b et B-3-α-b-2 dans les études en enceinte climatique. Il apparaît donc clairement que la position de la sonde de potentiel est complètement différente d'un échantillon à l'autre. Le traitement numérique de ce modèle et les simulations seront donnés en détail en A-3 ci-dessous.

b - Montage deux électrodes : Fonction de transfert totale

La fonction de transfert mesurée correspond à celle du condensateur parasite en parallèle avec l'ensemble série composé de l'impédance faradique de l'interface Zinc/Produits de corrosion Z_n de la résistance ohmique des produits de corrosion R_{pc} et de l'impédance faradique distribuée de l'interface Acier/Produits de corrosion Z_A . Nous étudierons plus particulièrement la morphologie des diagrammes d'impédance dans le cas du montage deux électrodes en hautes fréquences dans l'alinéa V.A.2.γ.

c. Montage trois électrodes : Fonctions de transfert partielles

Dans ce cas, nous utilisons une tierce électrode, telle une sonde de potentiel dans la micropile, placée au plus près de l'électrode de travail de Zinc ou d'Acier.

Mais le système étant distribué, les fonctions de transfert

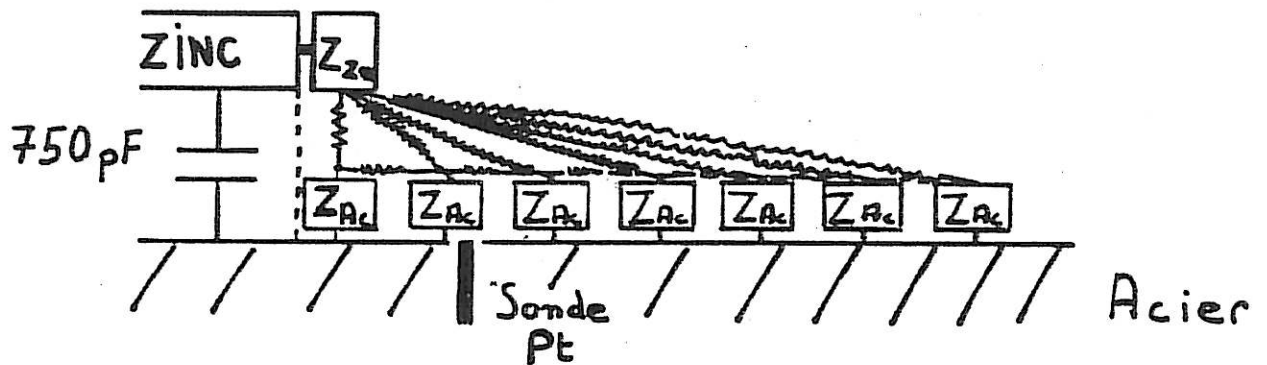


Figure V-7 : Représentation schématique du circuit électrique équivalent au système électrochimique distribué dans la rayure de l'échantillon EC.

Z_{AC} : impédance distribuée de l'interface Acier / Produits de corrosion

Z_{Zn} : impédance de l'interface Zinc / Produits de corrosion

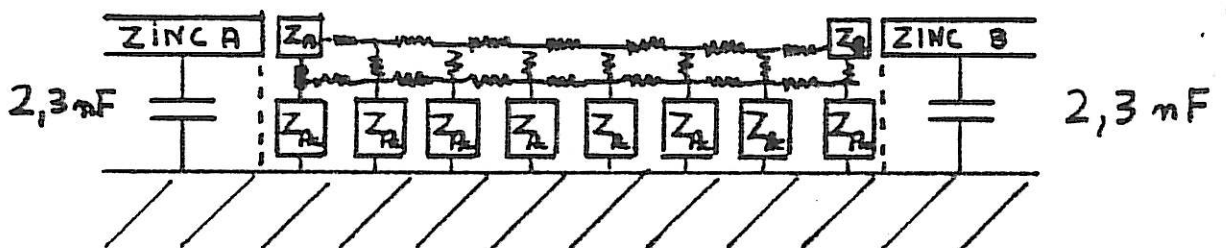


Figure V-8 : Représentation schématique du circuit électrique équivalent au système électrochimique distribué dans la rayure de l'échantillon ECM.

partielles mesurées dépendent de la localisation de la sonde qui permet cette mesure.

c.1. Electrode travail : Acier

Nous analysons tout d'abord les résultats obtenus avec ECM.

Sur la figure V.5., l'impédance caractérisant la fonction de transfert partielle de l'Acier se présente sous la forme d'un demi-cercle. Il a pour caractéristiques, dans un modèle $R_{//}C$:

$$R_{//} \approx 12 \text{ k}\Omega \quad \text{et} \quad f \approx 0,5 \text{ Hz}$$

$$C_{//} \approx 26 \text{ }\mu\text{F}$$

La surface d'Acier de l'échantillon ECM est d'environ $0,17 \text{ cm}^2$; on a donc : $C_{//} \approx 150 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$, ordre de grandeur correspondant à celui d'une capacité de double-couche. Le diagramme d'impédance obtenu est donc caractéristique d'un transfert de charge à l'interface Acier/Produits de corrosion. La valeur du produit $R_{//}I$, avec I courant total passant dans l'interface considérée, est d'environ 10 mV puisque $I \approx 800 \text{ nA}$. Cette valeur du produit $R_{//}I$ est d'un ordre de grandeur confirmant l'hypothèse que la résistance $R_{//}$ est une résistance de transfert de charge si l'on admet que la réaction possède une réversibilité appréciable.

La figure V.9 présente les résultats obtenus en H.F. dans différentes situations climatiques. Nous confirmons là les résultats de la figure V.6. La rotation des phases vers des valeurs supérieures à $\pi/2$ est nettement corrélée à l'activité plus ou moins grande de la pile. Plus l'humidité relative et la température sont élevées, plus la rotation est faible. Quand l'humidité relative tend vers des conditions usuelles (73 %), les mesures deviennent impossibles : les effets de distribution deviennent très importants et la sonde de potentiel ne peut plus jouer le rôle qu'on lui attribue.

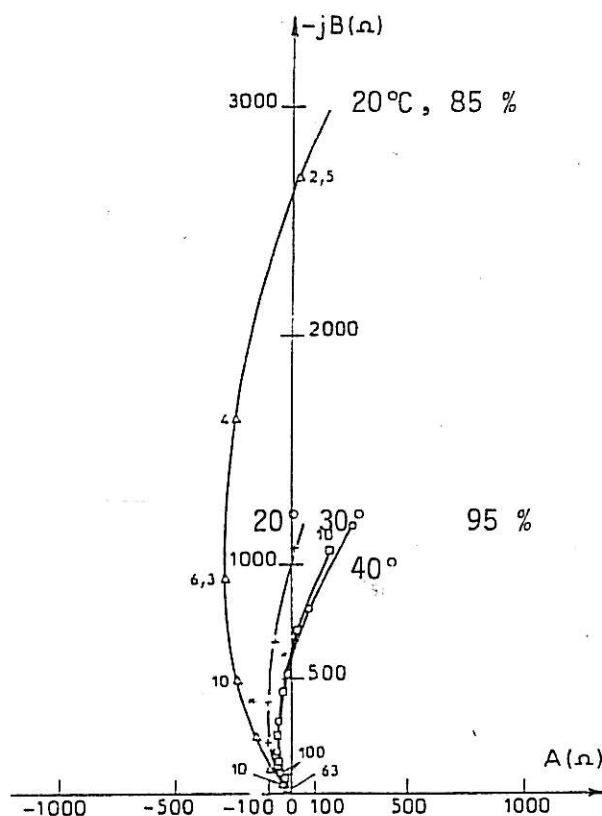


Figure V-9 : Domaines hautes fréquences des diagrammes d'impédance de l'ACIER (échantillon ECM, ZINC A sonde de potentiel) dans différentes situations climatiques.

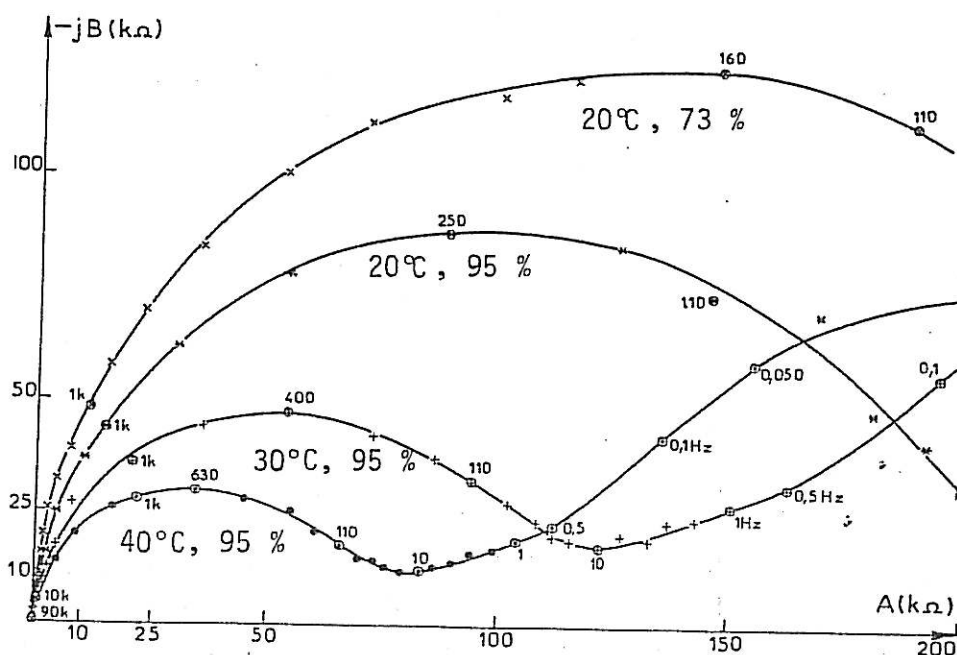


Figure V-10 : Diagrammes d'impédance d'un échantillon endommagé dans différentes situations climatiques : mise en évidence de la résistance ohmique des produits de corrosion.

La rotation des phases en H.F. dans le cas Acier électrode de travail est donc directement corrélée au degré de distribution dans le milieu confiné. A 95 % d'humidité relative, nous pouvons dire que pour des fréquences supérieures à 10 Hz, les effets de la géométrie de l'échantillon se font sentir de manière importante sur la fonction de transfert globale, puisque cette fonction de transfert contient l'ensemble de l'information sur le système.

Nous analysons maintenant les résultats obtenus dans le cas de l'échantillon EC, l'Acier étant toujours l'électrode de travail.

Sur la figure V.1, l'impédance caractérisant la fonction de transfert de l'Acier se présente sous la forme d'un demi-cercle. Dans un modèle $R_{//}C$, les caractéristiques de cette impédance sont :

$$R_{//} \approx 800 \text{ k}\Omega \quad \text{avec } f \approx 0,1 \text{ Hz}$$

$$C_{//} \approx 2,0 \text{ }\mu\text{F}$$

La surface d'Acier exposée est d'environ $0,17 \text{ cm}^2$, nous avons donc $C_{//} \approx 12 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$. L'ordre de grandeur de la capacité de ce condensateur est nettement plus faible que celui obtenu dans le cas de l'échantillon ECM.

La résistance $R_{//}$ est nettement plus grande dans le cas EC.

Nous observons une augmentation de la fréquence caractéristique de la boucle dans le cas EC, elle passe en effet de 0,1 à 0,5 Hz. Les variations relatives de $R_{//}$ et $C_{//}$ entre les échantillons EC et ECM s'expliquent donc plutôt par une différence de réactivité électrochimique, que par une variation de la surface de l'électrode.

Cette constatation est confirmée pour les valeurs des produits $R_{//}I$, I étant le courant de court-circuit de la pile étudiée. Le tableau suivant présente ces résultats.

Echantillon EC	20°, 95 %	40°, 95 %
I (nA)	130	435
ACIER $C_{//}$ (μF)	1,8	7,2
$R_{//}$ ($k\Omega$)	900	220
$R_{//}I$ (mV)	120	95
$J_{Zn} ; J_{ACIER}$ ($\mu A\ cm^{-2}$)	9,3 ; 0,8	31,1 ; 2,6
Echantillon ECM	20°, 95 %	40°, 95 %
I (nA)	305	750
ACIER $C_{//}$ (μF)	27	27
$R_{//}$ ($k\Omega$)	30	12
$R_{//}I$ (mV)	9	9
$J_{Zn} ; J_{ACIER}$ ($\mu A\ cm^{-2}$)	10,2 ; 1,8	25 ; 4,4

La comparaison des valeurs de $R_{//}I$ pour les deux types d'échantillon permet de penser que les échantillons ECM placent l'Acier dans des conditions beaucoup plus proches de la réversibilité (produit $R_{//}I$ faible et indépendant du courant débité) que les échantillons EC (produit proche de 100 mV et décroissant quand T augmente).

La figure V.4 présente les branches H.F. des diagrammes d'impédance obtenus dans deux situations climatiques. Nous observons donc, dans le cas EC, une rotation des phases vers des valeurs supérieures à $\pi/2$ pour

des fréquences supérieures à environ 1 kHz. Le positionnement optimisé de la sonde de potentiel en platine au sein même de l'Acier a pour conséquence de réduire la longueur de la ligne de transmission qui s'interpose entre la sonde de potentiel et l'interface dont on étudie la fonction de transfert. Une modélisation, développée en alinéa V.A.3., confirmera que cette amélioration du positionnement de la sonde s'accompagne d'un glissement vers des fréquences plus élevées des artefacts d'origine géométrique. L'abaissement de la fréquence correspondant à une phase donnée, quand on passe de 40° à 20° est également en accord avec ce que prévoit ce modèle pour une augmentation de la résistance des produits de corrosion.

Néanmoins, comme nous l'avons déjà mentionné en A.2.α.b, le diagramme d'impédance de l'Acier sur EC présente une portion de droite qui prolonge la portion où la phase est supérieure à $\pi/2$, et ce pour des fréquences supérieures à environ 10 Hz. Il faut probablement voir là l'effet de ligne de transmission qui altère la mesure de l'impédance distribuée de l'interface Acier/Produits de corrosion lorsque l'on utilise la sonde de potentiel en platine.

c.2. Electrode de travail : Zinc

Expérimentalement, nous observons sur la voie Y à l'aide d'un oscilloscope que le signal de perturbation ΔE injecté sur la contre-électrode n'est pas filtré, comme dans le cas où l'Acier est électrode de travail, par la pile galvanique. C'est pourquoi, dans le cas de cet échantillon ECM, nous n'observons pas le phénomène de rotation des phases de l'impédance de cette fonction de transfert partielle en haute fréquence. On peut également en d'autres termes dire que l'électrode de zinc a une surface trop réduite pour que son impédance subisse des effets de distribution même en déplaçant l'électrode de référence.

L'observation des résultats présentés sur les figures V.1 pour EC et V.5 pour ECM permet de conclure que, dans les deux cas, l'ordre de grandeur des impédances du Zinc est nettement plus grand que celui des impédances de l'Acier.

Dans le cas EC, le rapport impédance du Zinc / impédance de l'Acier est d'environ 2,5 ; pour ECM ce rapport dépasse 4. Il faut rappeler que pour EC nous avons un rapport $S_{\text{Zinc}}/S_{\text{Acier}}$ de l'ordre de 8 %, alors que pour ECM nous avons un rapport $S_{\text{Zinc}}/S_{\text{Acier}}$ de 8 % pour chacun des côtés, soit 16 % au total.

Ces ordres de grandeur des impédances de l'interface Zinc / Produits de corrosion et des impédances représentées par la fonction de transfert totale correspondante sont relativement proches. C'est donc l'évolution de l'interface Zinc / Produits de corrosion qui aura une influence prépondérante sur le fonctionnement de la pile galvanique. Le mécanisme de fonctionnement de l'interface Zinc / Produits de corrosion sera étudié plus en détail dans la partie B de ce chapitre. C'est donc dans la suite de ce mémoire que nous justifierons la morphologie des diagrammes d'impédance de l'interface Zinc / Produits de corrosion.

Néanmoins, nous allons examiner dès à présent le comportement H.F. de l'impédance de cette interface, mesurée par l'intermédiaire des sondes de potentiel en platine.

La figure V.3 présente les branches H.F. de l'impédance de cette interface dans deux situations climatiques. Nous constatons que la rotation de phase vers des valeurs supérieures à $\pi/2$ apparaît pour des fréquences tout à fait comparables à celles observées sur la figure V.4 dans le cas où c'est l'Acier qui est électrode de travail. Nous mettons ainsi en évidence que ce phénomène observable en H.F. est caractéristique de la manière avec

laquelle le potentiel alternatif est prélevé. Il est donc caractéristique de la position de la sonde de potentiel dans le milieu distribué.

c.3. Conclusion

Nous avons établi que les fonctions de transfert étudiées sont fortement influencées par le fait que les caractéristiques de l'interface Acier / Produits de corrosion introduisent une forte distribution spatiale de potentiel et de courant.

Pour l'échantillon ECM où la sonde de potentiel est extérieure (Zinc A) à l'interface Acier / Produits de corrosion, l'ensemble de la distribution de l'impédance affecte la mesure, et ce, dès que la fréquence est supérieure à quelques dizaines de Hertz. Dans le cas de l'échantillon EC, la position optimisée des sondes de platine au sein même de la pile galvanique permet d'obtenir un glissement vers les fréquences élevées de la zone affectée par la distribution de l'interface Acier / Produits de corrosion.

γ - Comportement Hautes Fréquences du système global

a - Présentation schématique de la fonction de transfert totale dans le domaine H.F.

A hautes fréquences, les impédances faradiques des deux interfaces électrochimiques sont quasi nulles du fait de l'ordre de grandeur de plusieurs μF des capacités de double-couche. En se reportant aux représentations schématiques des figures V.7 et V.8, il apparaît alors que la fonction de transfert du système global se réduit à la résistance, plus ou moins distribuée, du conducteur ionique que constitue le milieu confiné, en parallèle avec la capacité parasite du montage. L'étude suivante de différents échantillons est démonstrative à cet égard.

b - Etude d'un échantillon couches minces endommagé

Sur cet échantillon endommagé, le front de Zinc avait beaucoup reculé. La jonction électrolytique est donc très étendue et l'on doit s'attendre à ce que la résistance ionique $R_{p.C.}$ soit d'autant plus grande.

La figure V.10 présente les diagrammes d'impédance obtenus avec cet échantillon dans quatre situations climatiques. Il apparaît que ces diagrammes d'impédance pour des fréquences supérieures à 10 Hz présentent une boucle caractéristique d'un circuit $R_{p.C.} // C_{\text{parasite}}$. Le tableau suivant donne les résultats obtenus en utilisant ce modèle, avec $C_{\text{parasite}} \sim 3 \text{ nF}$.

t, R.H.	20°, 73 %	20°, 95 %	30°, 95 %	40°, 95 %
f (Hz)	160	250	400	630
$R_{p.C.}$ (k Ω)	330	210	135	85
Log $R_{p.C.}$	5,52	5,32	5,13	4,93

La figure V.11 donne l'évolution de Log $R_{p.C.}$ avec la température à RH = 95 %. Ce mode de représentation de nos données, essentiellement des valeurs de résistances, bien que ne correspondant pas au tracé traditionnel des droites d'Arrhénius, a été choisi sur la base d'un article très récent <3>, dont la teneur est résumée en Annexe V. Une corrélation empirique de type linéaire entre le logarithme de la résistance électrique résiduelle d'un polymère, le polyvinyl butyrol, et une variable composite, $(t + RH)$, somme de la température Celsius et de l'humidité relative, peut être justifiée sur la base de la loi d'Arrhénius et des lois de l'hygroscopie.

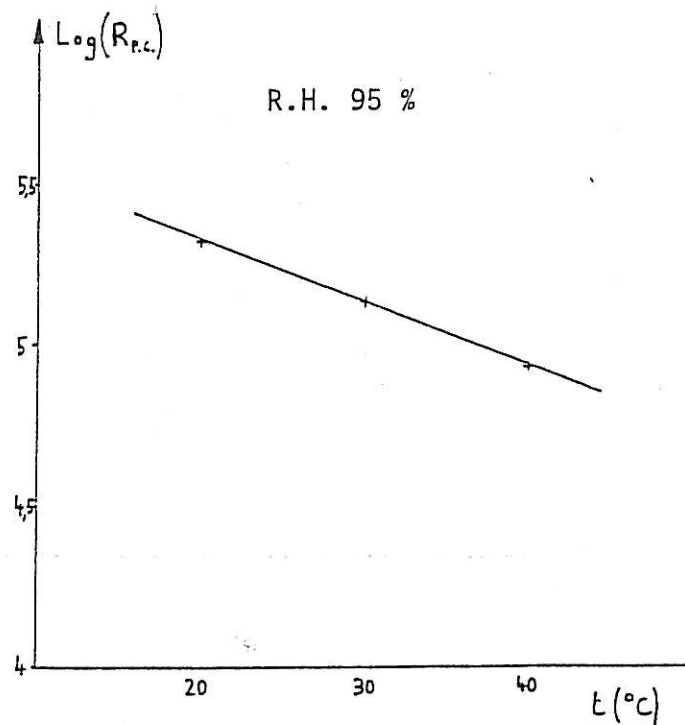


Figure V-11 : Evolution de la résistance des produits de corrosion R_{PC} avec la température t (°C) à 95 % d'humidité relative.

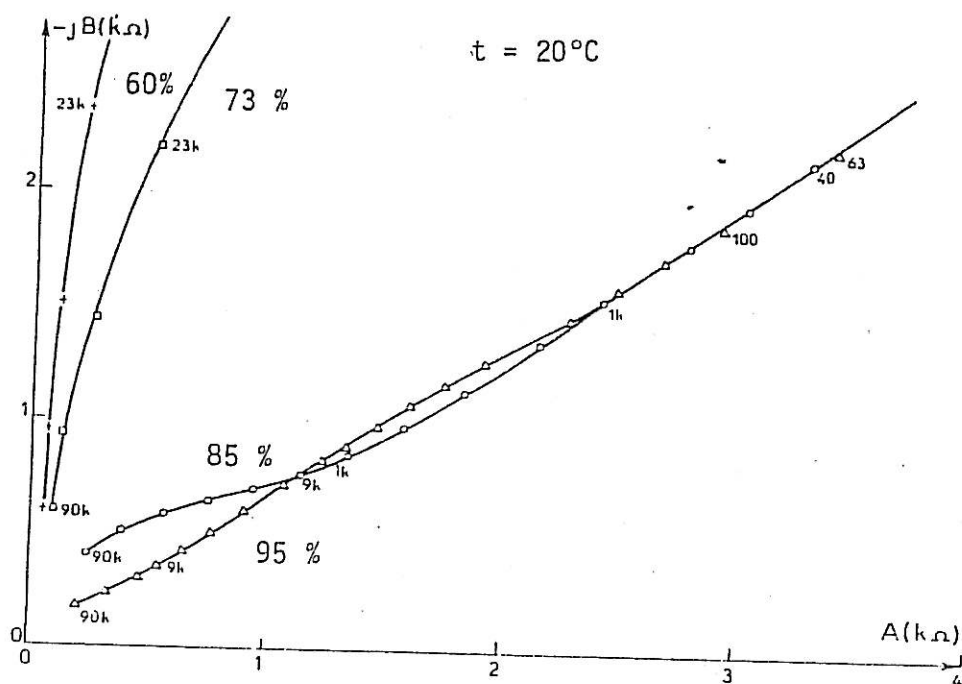


Figure V-12 : Domaines hautes fréquences des diagrammes d'impédance de la fonction de transfert totale du système ECM (côté B) à 20°C et pour différentes humidités relatives.

Dans ce travail, nous ne considérerons que la variation d'une seule des deux variables t ou RH à la fois.

c - Etude des échantillons EC et ECM : Effet de l'hygroscopie

Nous avons étudié l'effet de différentes situations climatiques sur l'échantillon ECM. La figure V.12 présente les résultats obtenus avec cet échantillon à 20°C pour des humidités relatives de 60 %, 73 %, 85 % et 95 %.

Le tableau suivant présente les valeurs estimées de la résistance $R_{p.C.}$ en parallèle avec la capacité parasite de 2,8 nF. Les valeurs de $R_{p.C.}$ sont extrapolées des branches H.F. des diagrammes d'impédance aux fréquences indiquées à l'aide de la formule :

$$\operatorname{tg} \theta = R C \omega$$

Echan- tillon ECM	R.H.	60 %	73 %	85 %	95 %
	$\theta (^{\circ})$	- 85	- 77	- 58	- 41
	f (kHz)	23,5	22,5	90	90
	$R_{p.C.}$ ($k\Omega$)	26	10	1,6	0,5
	$1/R.C.$ ($k\Omega$) ⁻¹	0,04	0,1	0,6	2,0

Nous avons donc : $\operatorname{Log} R_{p.C.} = - 0,05 \text{ R.H.} + 4,54.$

Les figures V.13.a et V.13.b donnent une représentation de l'évolution respectivement de $R_{p.C.}$ et $1/R_{p.C.}$ en fonction de l'humidité relative. La morphologie de cette dernière courbe est tout à fait comparable à celle de la figure I.21 qui donne l'évolution de la teneur en eau des produits de corrosion du zinc (Rozenfeld).

L'échantillon EC permet d'obtenir le tableau de résultats suivant, à partir de la figure V.2.

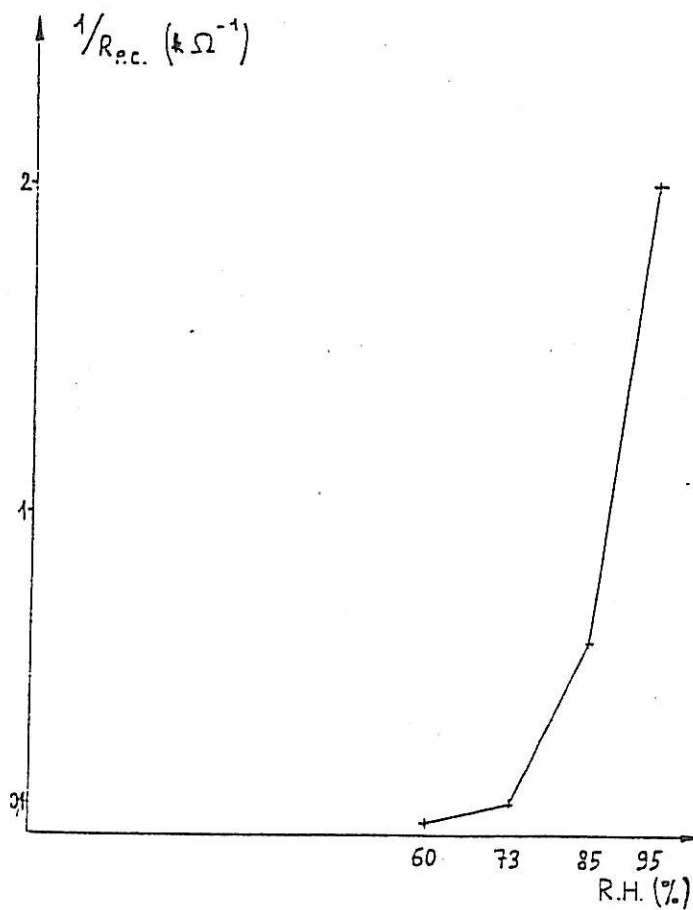
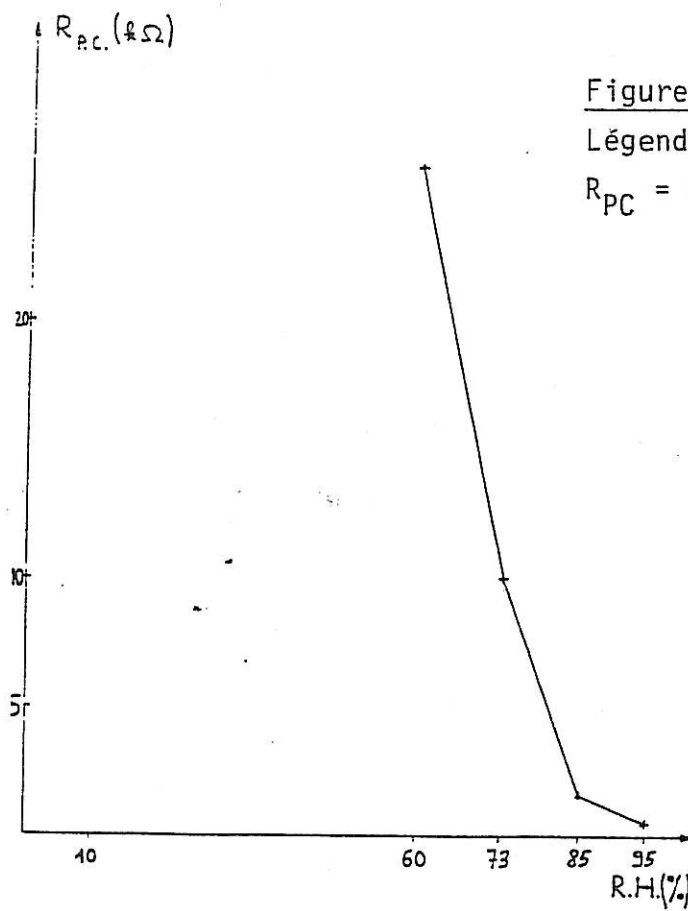
(t, R.H.)	20° et 40° à 73 %	20° 95 %	40° 95 %
θ (°) à 10 kHz	$\sim - 80^\circ$	$\sim - 60^\circ$	$\sim - 50^\circ$
$R_{p.C.}$ (k Ω)	120	37	25

avec $C_{\text{parasite}} \simeq 750$ pF.

La comparaison de ces résultats avec ceux sur l'échantillon couches minces ECM amène à deux conclusions.

Tout d'abord, nous pouvons confirmer qu'il y a une quantité plus faible de produits de corrosion dans la rayure de l'échantillon EC puisque l'ordre de grandeur de $R_{p.C.}$ est nettement plus élevé dans ce cas. Ceci se traduit aussi par le fait que, pour 73 % d'humidité relative, l'état du milieu confiné ne permet pas d'enregistrer de différence, quant à sa conductivité ionique, lorsque la température passe de 20° à 40°.

L'évolution de la résistance $R_{p.C.}$ de l'échantillon EC est tout à fait conforme aux résultats précédemment décrits.



La figure V.13.c donne l'évolution pour ECM de $\text{Log } R_{pC}$ avec l'humidité relative à 20°C. Nous retrouvons une relation de type linéaire entre $\text{Log } R_{pC}$ et l'humidité relative ; la pente de cette droite est du même ordre de grandeur que celle de la figure V.11, reliant $\text{Log } R_{pC}$ et la température Celsius, elle est néanmoins plus grande d'environ un facteur 2.

A-3 Modélisation du système électrochimique distribué

α - Position du problème

Les mesures d'impédance ont clairement démontré l'existence d'un gradient de potentiel parallèle à la surface de l'acier. En particulier l'excursion des diagrammes relatifs à l'acier dans la partie gauche du plan complexe (partie réelle négative) en hautes fréquences correspond à l'impédance d'une ligne de transmission lorsque le potentiel est mesuré en un point de la ligne distinct de l'entrée du courant et en particulier à l'extrémité opposée (7). Ce résultat est en accord avec la disposition des produits de corrosion, révélée par la microscopie à balayage, qui s'étalent sur le fond de la rayure depuis le front de zinc jusqu'aux sondes de platine (échantillon collé) ou jusqu'au bord opposé (échantillon couches minces).

Une solution analytique de l'impédance en fonction de la position de la référence de potentiel a été établie dans le cadre d'un modèle de pore de type de Levie, où les caractéristiques de la ligne de transmission ne dépendent pas du point considéré. Le potentiel local en fonction de la distance x à l'entrée est alors donné par l'équation linéaire à coefficients constants :

$$\frac{d^2 E(x)}{dx^2} = - \frac{R E(x)}{Z} \quad [V.1]$$

où R est la résistance ohmique série par unité de longueur et Z l'impédance parallèle par unité de longueur. Nous avons été amenés ici à adapter un

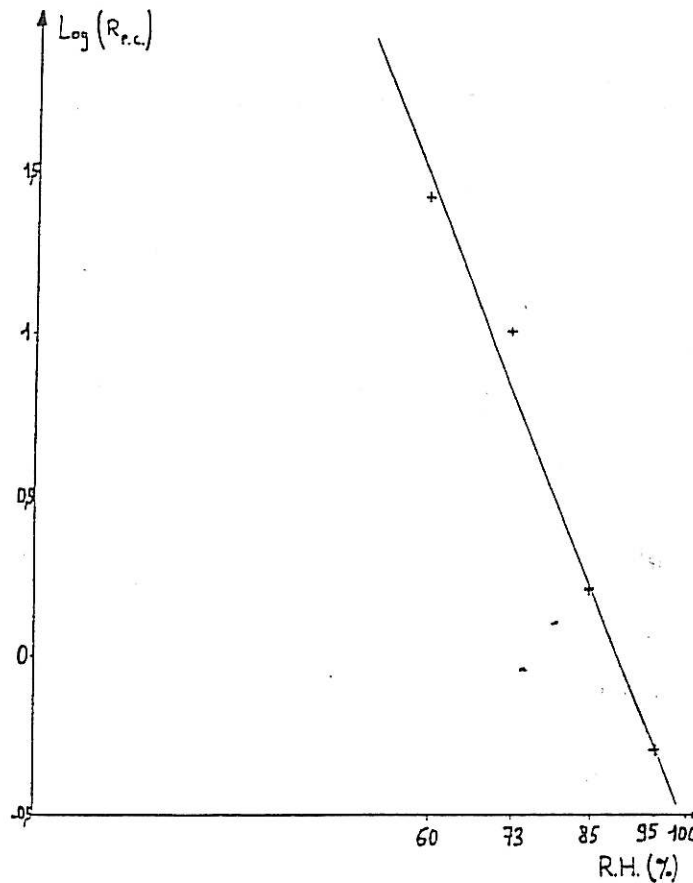
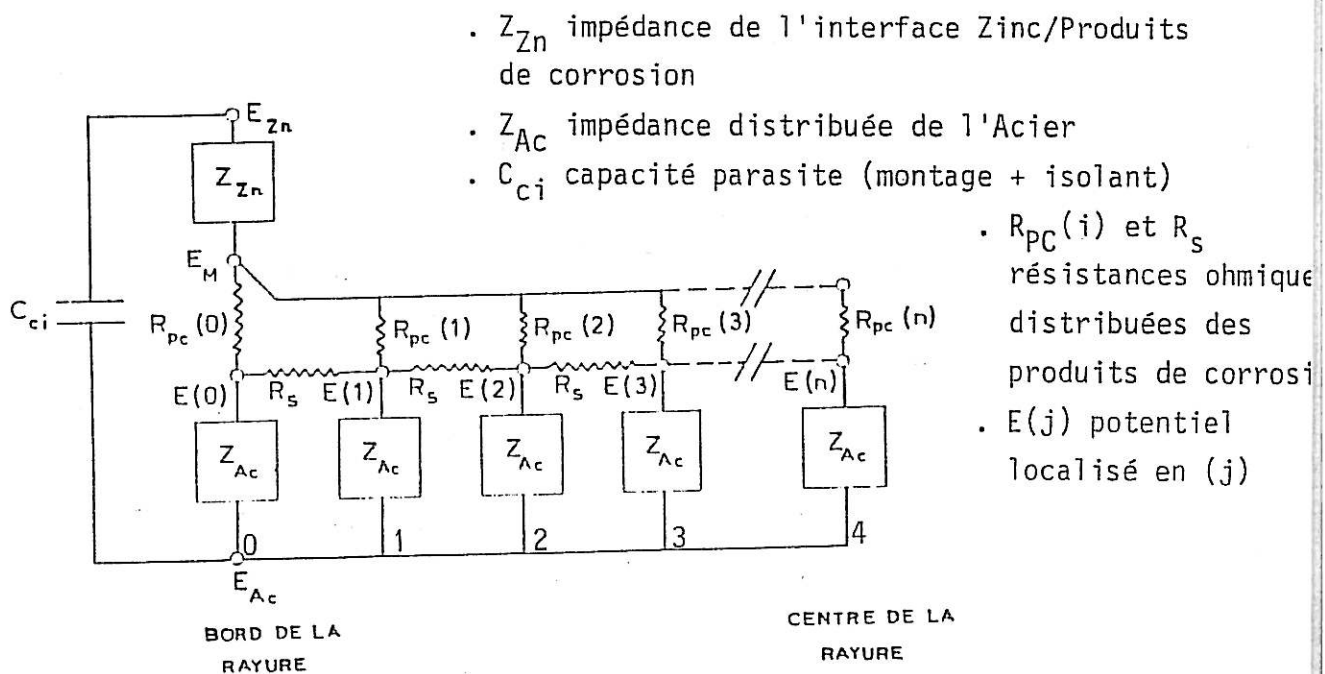


Figure V-13 :

Evolution de la résistance des produits de corrosion R_{PC} de l'échantillon ECM (côté ZINC B) avec l'humidité relative.

- (a) R_{PC}
- (b) $1/R_{PC}$
- (c) $\text{Log}(R_{PC})$

Figure V-14 : Circuit électrique équivalent au système électrochimique distribué dans la rayure de l'échantillon EC (cf. Fig. V-7).



circuit électrique plus compliqué destiné à traduire le caractère bidimensionnel de la distribution des lignes de courant entre le zinc et l'acier. Ce circuit est donné sur la figure V.14, il permet de représenter la situation existant sur la section droite, normale à l'axe de la rayure, de l'un ou de l'autre des deux types d'échantillons.

Les résistances R_s rendent compte de la répartition des produits de corrosion parallèlement à la surface de l'acier en fond de rayure, tandis que les résistances $R_{pc}(i)$ traduisent le rôle de l'épaisseur des produits de corrosion et de la possibilité de passage du courant entre le zinc et les différentes mailles du circuit. Afin de décrire les écarts de distance le long de ces différents chemins, les valeurs de $R_{pc}(i)$ sont choisies comme des fonctions croissantes de i . Z_{Ac} représente l'impédance de l'interface Acier - Produits de corrosion par maille élémentaire, Z_{Zn} , l'impédance de l'électrode de Zinc supposée non affectée par la distribution. C_{ci} est la capacité parasite d'origine électronique (montage) et de la couche isolante entre Zinc et Acier.

β - Choix des grandeurs calculées et techniques de résolution

Le schéma électrique permet de calculer l'influence des répartitions spatiales de courant et de potentiel sur :

- l'impédance globale de la cellule, montage 2 électrodes, entre Zinc et Acier ;
- l'impédance du Zinc électrode de travail ;
- l'impédance de l'Acier électrode de travail.

Ces deux dernières grandeurs dépendent de la position de la référence de potentiel en fonction de la distance du bord de la rayure, soit aux noeuds successifs du réseau correspondant aux potentiels $E(i)$. La détermination des potentiels complexes $E(i)$ pour une tension alternative connue aux bornes (Zinc - Acier) de la cellule, et ceci à chaque fréquence, permet de résoudre l'ensemble du problème.

L'application des lois de Kirchoff à chacun des noeuds $E(0)$, $E(1) \dots E(n)$, permet d'écrire un système linéaire de $(n+1)$ équations dont la forme générale est après réarrangement :

$$E(i) = \left[\frac{E_M}{R_{pc}(i)} + \frac{E(i-1)}{R_s} + \frac{E(i+1)}{R_s} \right] \left[\frac{1}{R_{pc}(i)} + \frac{2}{R_s} + \frac{1}{Z_{Ac}} \right]^{-1} \quad [V.2]$$

et pour les mailles extrêmes :

$$E(0) = \left[\frac{E_M}{R_{pc}(0)} + \frac{E(1)}{R_s} \right] \left[\frac{1}{R_{pc}(0)} + \frac{1}{R_s} + \frac{1}{Z_{Ac}} \right]^{-1} \quad [V.3]$$

$$E(n) = \left[\frac{E_M}{R_{pc}(n)} + \frac{E(n-1)}{R_s} \right] \left[\frac{1}{R_{pc}(n)} + \frac{1}{R_s} + \frac{1}{Z_{Ac}} \right]^{-1} \quad [V.4]$$

La résolution d'un tel système fournit une solution approchée du problème de distribution du potentiel d'autant plus précise que le nombre de mailles est élevé. La technique de résolution la plus performante est l'itération de Gauss-Seidel dont la convergence est démontrée. Elle consiste à partir de valeurs initiales arbitraires des potentiels $E(i)$ à recalculer au n -ième passage la valeur $E_n(i)$ à l'aide de la valeur $E_{n-1}(i)$ gardée en mémoire du passage précédent. L'algorithme d'itération s'écrit ici :

$$\begin{aligned} E_n(i) = & E_{n-1}(i) + W[(E_n(i-1) + E_{n-1}(i+1)) R_s^{-1} + E_M R_{pc}^{-1}(i) \\ & - E_{n-1}(i) \left(\frac{1}{R_{pc}(i)} + \frac{2}{R_s} + \frac{1}{Z_{Ac}} \right) \left(\frac{1}{R_{pc}(i)} + \frac{2}{R_s} + \frac{1}{Z_{Ac}} \right)^{-1}] \end{aligned} \quad [V.5]$$

W est le facteur d'accélération de la méthode de Gauss-Seidel, pris ici égal à 1,2. Le calcul est arrêté lorsque la variation relative de $E(i)$ en tout noeud i , d'une itération à l'itération suivante, est inférieure à 10^{-6} (critère de convergence).

La plupart des calculs ont été effectués avec un nombre de mailles égal à 20 ($n = 21$). L'expérience a montré qu'une valeur de n plus grande, 50 par exemple, allonge démesurément le temps de calcul sans amélioration significative de la précision. Le nombre d'itérations exigé dépend essentiellement de l'ordre de grandeur des paramètres introduits et également de la fréquence, il passe assez nettement par un maximum pour les valeurs les plus élevées de la phase soit au centre du domaine de fréquence. A titre d'exemple, il atteint quelques centaines dans les cas les moins favorables. Le temps total de calcul pour une exploration en fréquence entre 100 kHz et 0,01 Hz n'excède pas une heure avec un micro ordinateur SORD 68. Il est très souvent de l'ordre de 10 minutes.

Une fois obtenues les valeurs des potentiels $E(i)$ pour une valeur arbitraire de E_M et de E_{Ac} , ici respectivement 1 et 0, les diverses impédances sont calculées par les relations suivantes :

$$Z_{totale} = [((E_M/I) + Z_{Zn})^{-1} + j\omega C_{c.i.}]^{-1} \quad [V.6]$$

où I est le courant traversant la cellule :

$$I = \sum_{i=0}^n E(i) / Z_{Ac} \quad [V.7]$$

et $C_{c.i.}$ la capacité parasite totale (montage + isolant).

$Z_{acier}(i)$ = impédance de l'acier avec localisation de la référence en i :

$$Z_{acier}(i) = \frac{E(i)}{I + j\omega C_{c.i.} (E_M + Z_{Zn} I)} \quad [V.8]$$

$Z_{\text{zinc}}(i)$ = impédance du zinc avec la localisation de la référence en i :

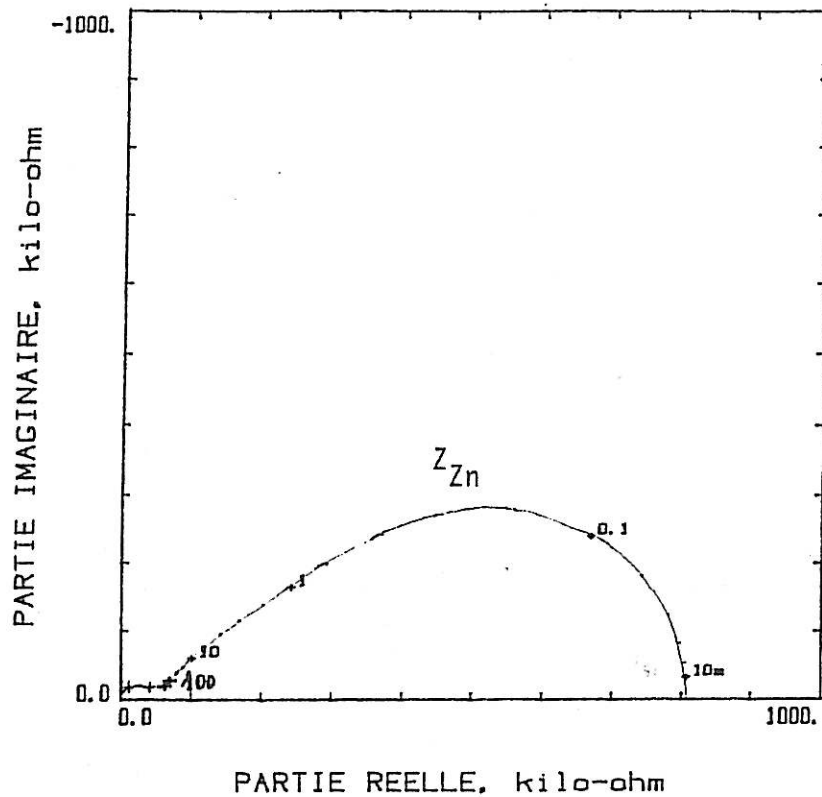
$$Z_{\text{zinc}}(i) = \frac{E_M + Z_{\text{Zn}} I - E(i)}{I + j\omega C_{c.i.} (E_M + Z_{\text{Zn}} I)} \quad [\text{V.9}]$$

γ - Résultats de simulation et discussion

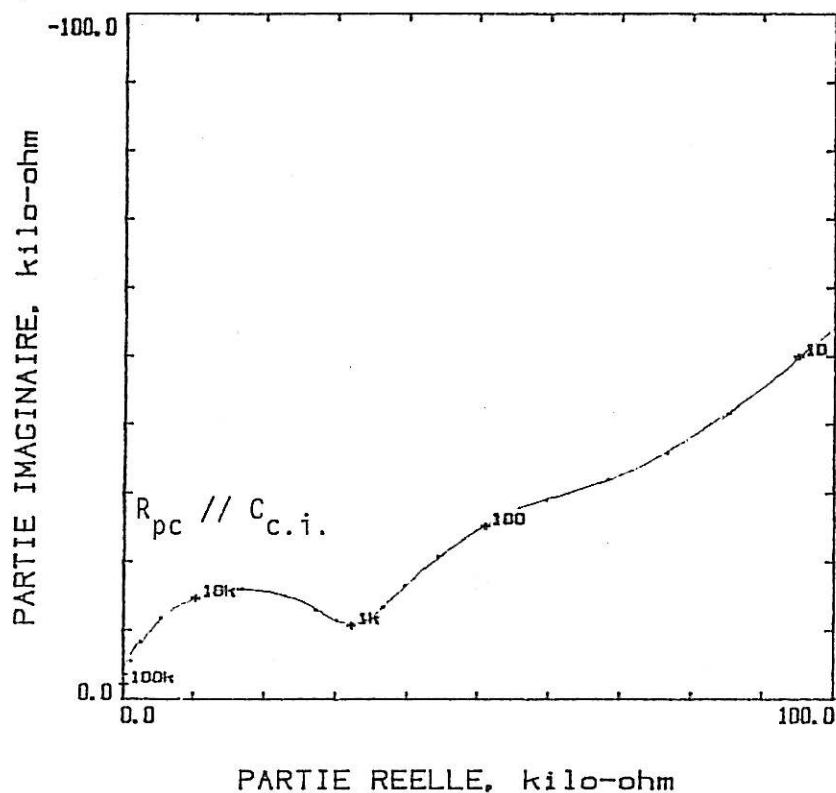
Les simulations numériques ont été effectuées en langage FORTRAN sur un micro-ordinateur SORD M68. Le programme est donné en Annexe VI. Nous présentons ici quelques résultats destinés à illustrer l'accord semi-quantitatif avec les données expérimentales. La figure V.15a décrit l'impédance globale de la cellule calculée à l'aide de [V.6] et [V.7] pour des valeurs numériques des paramètres précisées en légende*. L'impédance faradique de l'interface acier - produits de corrosion est représentée par un circuit résistance de transfert R_{t1} en parallèle avec une capacité de double couche (C_{d1}) respectivement $20 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ et $70 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$. L'impédance de l'interface zinc - produits de corrosion qui constitue dans tous les cas la majeure partie de l'impédance globale de la pile galvanique comporte à la fois une contribution du transfert de charge (R_{t2} , C_{d2}) et du transport de matière (R_{d2} , Q_d). La résistance R_{pc} des produits de corrosion est ici affectée presque exclusivement à la branche $R_{pc}(0)$ connectée sur le premier noeud du réseau (voir figure V.14), soit $R_{pc}(i) \gg R_{pc}(0)$ pour $i > 0$. Cette situation limite est équivalente au modèle unidimensionnel de de Levie. De nombreux essais ont établi que les résultats sont très proches du cas bidimensionnel. Ceci signifie que la distribution spatiale du courant est majoritairement parallèle à la surface de l'acier.

La figure V.15b est un agrandissement de la zone hautes fréquences du diagramme précédent. Il met en évidence la boucle hautes fréquences attribuée à la résistance ohmique des produits de corrosion en parallèle avec la capacité du film isolant entre zinc et acier puis en moyennes fréquences l'impédance du zinc. Contrairement au cas expérimental, la branche à 45° liée à l'électrode de zinc est nettement découplée des deux impédances précédentes. Il est raisonnable de penser que, en accord avec la morphologie

* Ces paramètres correspondent au cas réel de l'échantillon EC dans les conditions (40°C , 95 %) (cf. Fig. V-2 et V-B-36). La simulation donne des résultats corrects, en particulier pour ce qui concerne le paramétrage en fréquence.



(a) Diagramme complet.



(b) Domaine hautes fréquences (cf. Fig. V-2).

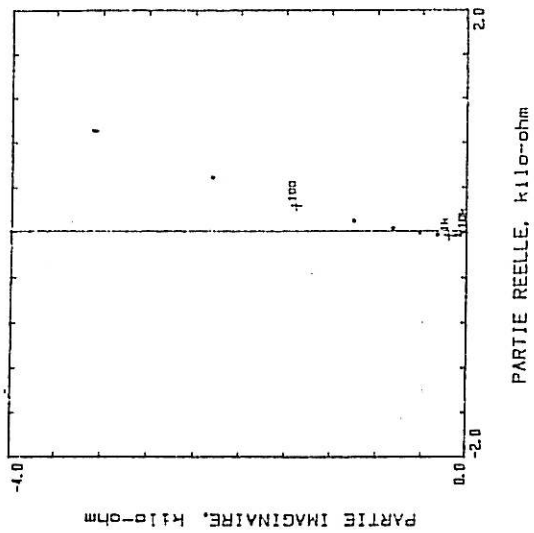
des échantillons corrodés, une forte dispersion des paramètres de l'impédance existe d'un point à l'autre de la rayure rendant plus difficile la séparation des différentes contributions dans l'impédance mesurée. L'impédance de l'acier n'apparaît pas sur cette figure, il ne peut être découplé de l'impédance de

L'une des possibilités du modèle est de permettre le calcul de l'impédance séparée des électrodes pour une mesure locale du potentiel telle qu'on peut l'effectuer à l'aide des sondes de platine dans le cas des échantillons EC. On a ainsi déterminé l'impédance de l'électrode d'acier pour des potentiels prélevés à différentes distances du zinc en utilisant les valeurs du potentiel successivement en $E(o)$ $E(n)$ et les relations [V.7] et [V.9]. Les figures V.16a à e montrent l'évolution de la partie hautes fréquences où se manifeste l'effet caractéristique de la distribution spatiale du courant et du potentiel alternatifs pour cinq points équidistants entre l'électrode de zinc et le centre de la rayure. On remarque que l'effet est d'autant plus important et s'étend à des fréquences plus basses que le point s'éloigne de l'électrode de zinc. Cette évolution n'a pu être constatée expérimentalement puisque l'on ne maîtrise pas avec précision la position des sondes de platine.* Par contre la modification des conditions climatiques, on l'a vu, agit fortement sur cette région du diagramme. L'accroissement de la résistance des produits de corrosion (t et RH petits) accroissant l'ampleur des phénomènes (voir figure V.9 ci-dessus). Cette corrélation a pu être remarquablement reproduite par simulation comme l'établit la figure V.17 correspondant, pour une position fixe de la sonde de potentiel, à diverses valeurs de la résistance R_{pc} .

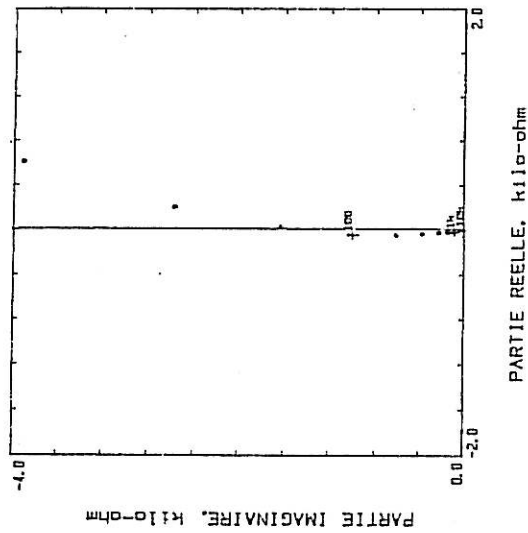
A-4 Conclusions

Nous avons mis en évidence, dans cette première partie du chapitre V, que la fonction de transfert de l'échantillon ECM était fortement influencée, pour des fréquences supérieures à quelques dizaines de Hertz, par la géométrie même de l'échantillon, cause de la distribution de l'impédance faradique de l'interface acier / produits de corrosion. L'échantillon EC présentant une surface équivalente d'acier voit sa fonction de transfert perturbée pour un même domaine de fréquence. Cependant, l'optimisation de

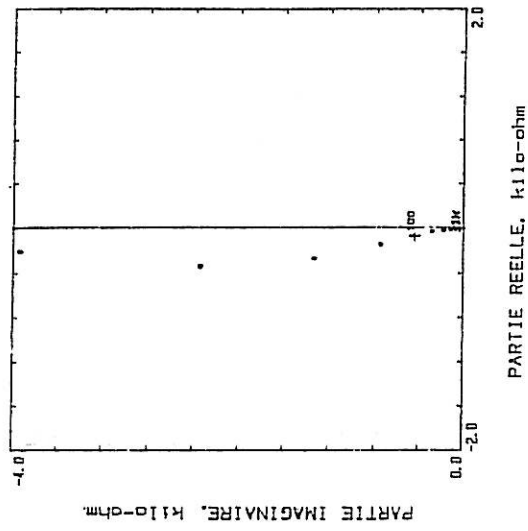
* Les différences observées entre l'impédance de l'Acier de EC par rapport à celle de ECM doivent s'expliquer ainsi.



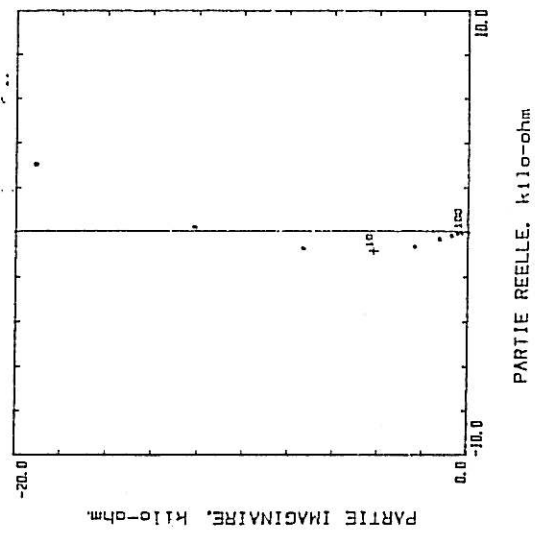
(a) Sonde en 0.



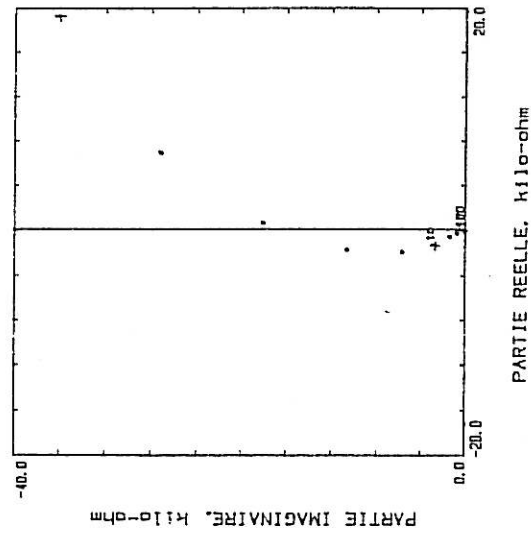
(b) Sonde en 1.



(c) Sonde en 2.



(d) Sonde en 3.



(e) Sonde en 4.

Figure V-16 :

Simulations de diagrammes d'impédance de l'ACIER en utilisant les sondes de potentiel de platine en cinq points équidistants entre le zinc et le centre de la rayure.

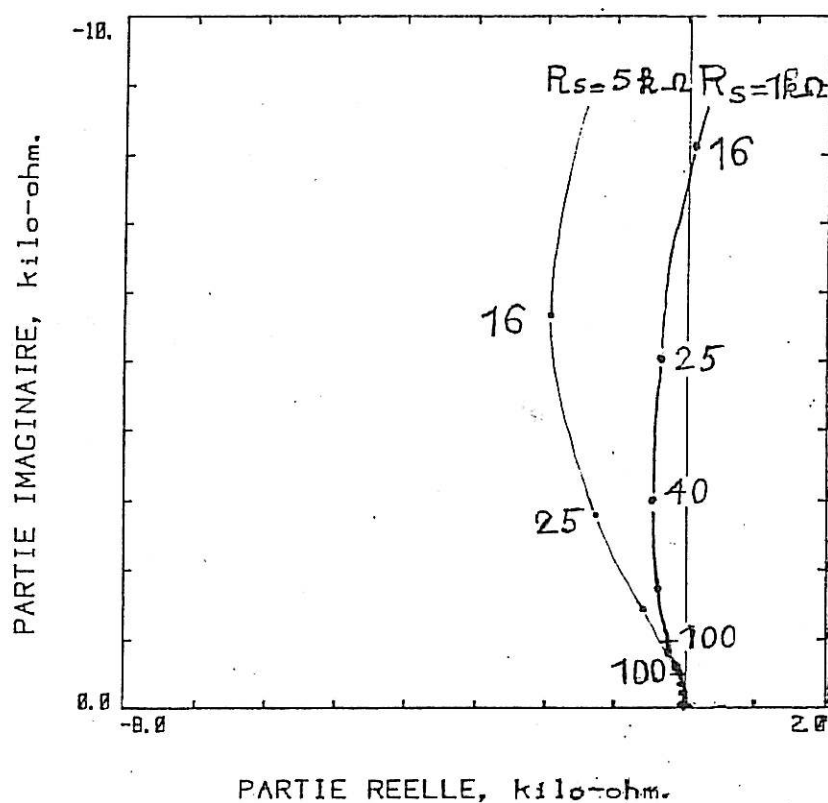


Figure V-17 : Simulation des diagrammes d'impédance de l'électrode d'ACIER mesurés à l'aide des sondes de potentiel de platine pour deux valeurs de résistance ohmique des produits de corrosion.

la position de la sonde de potentiel au sein même de la rayure, nous a permis de nous affranchir de ces artefacts géométriques de mesure jusqu'à des fréquences de l'ordre de quelques kilohertz, pour ce qui concerne l'étude individuelle des interfaces zinc et acier.

La modélisation de la distribution de l'impédance faradique de l'acier a justifié nos interprétations.

L'humidité relative de 73 % semble être un seuil très important, puisque pour des valeurs supérieures, le milieu se solubilise, les produits de corrosion se dissolvant par effet hygroscopique, dans l'eau qu'ils absorbent. En dessous de cette zone d'humidité critique, il y a peu d'ions en solution et nous observons alors une faible sensibilité du système à la température. Nous détaillerons, dans le chapitre suivant, le fonctionnement de la pile galvanique locale, et expliciterons par là-même la morphologie des diagrammes d'impédance de l'interface zinc / produits de corrosion.

B - PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

ETUDE DU FONCTIONNEMENT DE LA PILE DANS DIFFERENTES SITUATIONS CLIMATIQUES.

B.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de comprendre, par l'interprétation de l'ensemble de nos résultats expérimentaux, le mécanisme de la protection cathodique par le zinc, de l'acier mis à nu au fond de la rayure.

α - Evolution de l'échantillon ECM

Nous devons rappeler ici que l'échantillon ECM nous a permis de faire tout d'abord une étude d'évolution sur quatre jours, dans une séquence

typique du test 3C (cf. figures IV-3 et IV-19) pour les enregistrements des courants I_A et I_B . Cet échantillon nous a également donné la possibilité de travailler pendant deux jours en modifiant la teneur en oxygène dans l'enceinte.

Enfin, tout au long d'une dernière journée nous avons fait évoluer la situation climatique suivant le programme décrit en figure V-B-1, pour une meilleure compréhension des phénomènes.

B - Evolution de l'échantillon EC

La durée d'utilisation de cet échantillon est nettement plus courte pour les raisons déjà évoquées. La figure IV-20 a présenté dans le chapitre Validation, l'évolution du courant de court-circuit débité par la pile au cours de l'étude.

La figure V-B-2 présente l'enregistrement de la force électromotrice de la pile, ainsi que l'évolution des différences de potentiel enregistrées avec un suiveur de tension entre les sondes de platine et l'acier lorsque la pile débite ou ne débite pas.

Cet échantillon EC a donc subi une phase de brouillard salin écourtée (~ 8 heures) afin de préserver son intégrité (pas d'infiltration d'électrolyte). On a pu procéder à une étude détaillée de l'influence de la température et de l'humidité relative sur son fonctionnement.

B-2 Description de l'évolution dans le temps des échantillons EC et ECM

Nous nous attacherons dans cet alinéa à décrire plus précisément les résultats de courants de court-circuit et de force électromotrice (cf. IV-C), mais aussi, et surtout, les résultats de mesures d'impédance des systèmes.

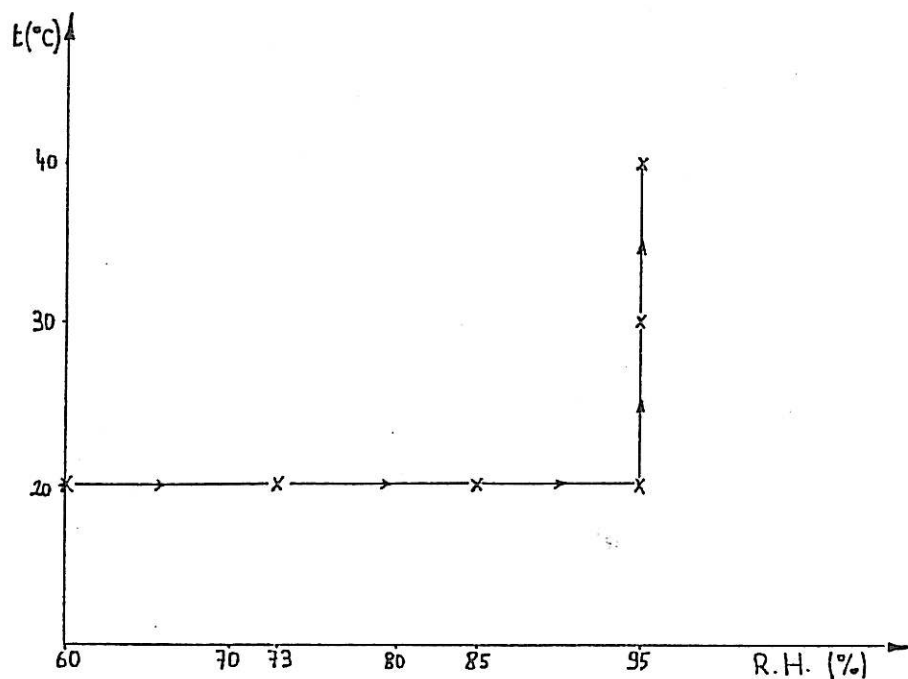


Figure V-B-1 : Séquence climatique subie par l'échantillon ECM.

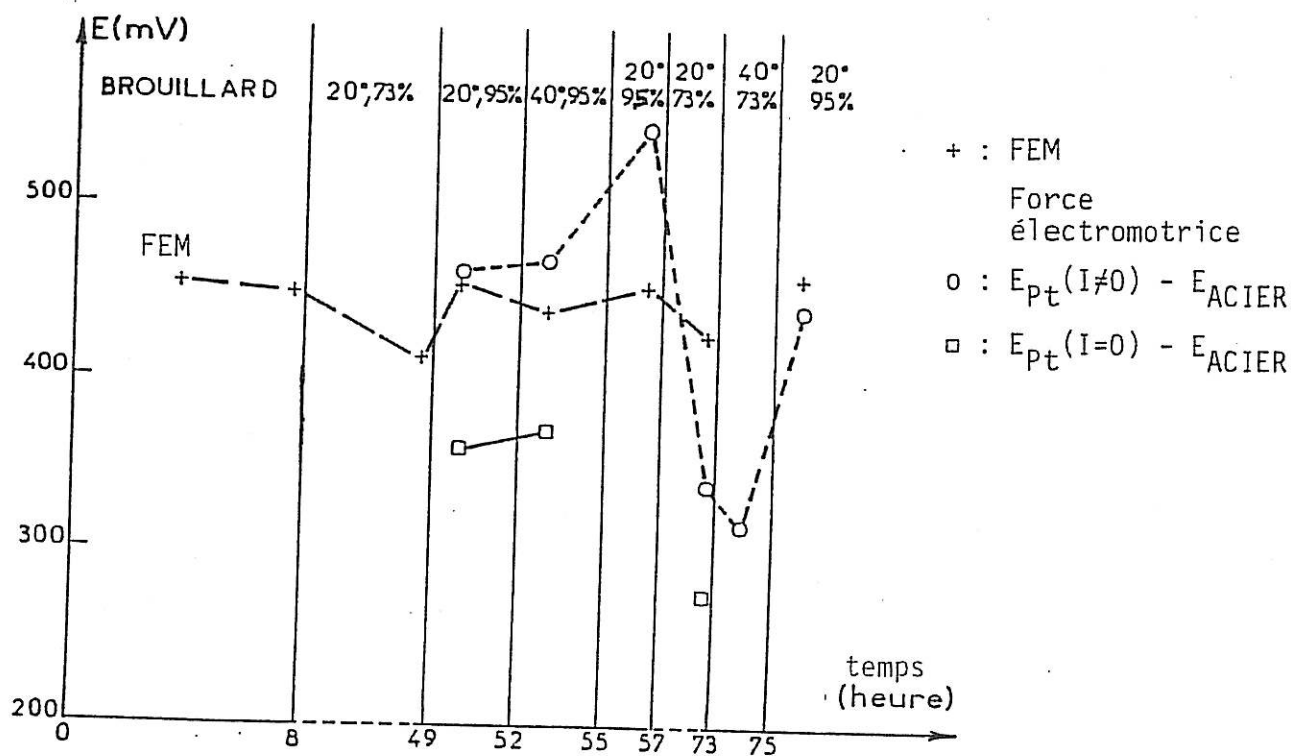


Figure V-B-2 : Evolution avec le temps des différences de potentiel mesurables sur l'échantillon EC dans différentes situations climatiques.

α - Echantillon ECM

Nous avons déjà étudié en IV-C-3 les ordres de grandeur des forces électromotrices des deux piles constituées par ZINC A et ZINC B ; leur évolution est difficile à interpréter avec précision. Les figures IV-3 et IV-19 ont déjà présenté l'enregistrement des courants de court-circuit des deux piles locales A et B. Aux commentaires déjà apportés, il faut ajouter que les deux piles A et B ont un comportement très proche dans l'enceinte climatique.

a - Phase brouillard salin

Les figures V-B-3 et V-B-4 présentent les diagrammes d'impédance typiques obtenus sur l'échantillon ECM dans la phase de brouillard salin. Nous observons la morphologie classique des diagrammes d'impédance de la fonction de transfert totale et de la fonction partielle de l'acier. Par contre, la figure V-B-4 met en évidence que dans la phase de brouillard salin il n'y a pas de rotation des phases H.F. vers des valeurs supérieures à $\pi/2$. Ce résultat est en accord avec nos interprétations données dans la première partie de ce chapitre. En effet, dans cette phase climatique, l'échantillon est quasiment dans un plein bain de chlorure de sodium 5 % ; les effets de distribution de l'impédance de l'acier attribués à la résistance des produits de corrosion à la surface de l'acier ne se manifestent pas.

Nous observons toujours dans le cas de la fonction de transfert totale, une droite inclinée à environ 40° sur l'axe réel.

b - Phase dans l'enceinte climatique

Des enregistrements de l'évolution des courants de court-circuit par les piles ZINC A et ZINC B nous pouvons conclure que, pour une même situation climatique, les courants débités sont de plus en plus faibles avec le temps. Pour ce qui est de la force électromotrice des piles, il semble qu'elle soit légèrement plus grande à 95 % R.H. qu'à 73 % (+ 10 à 20 mV).

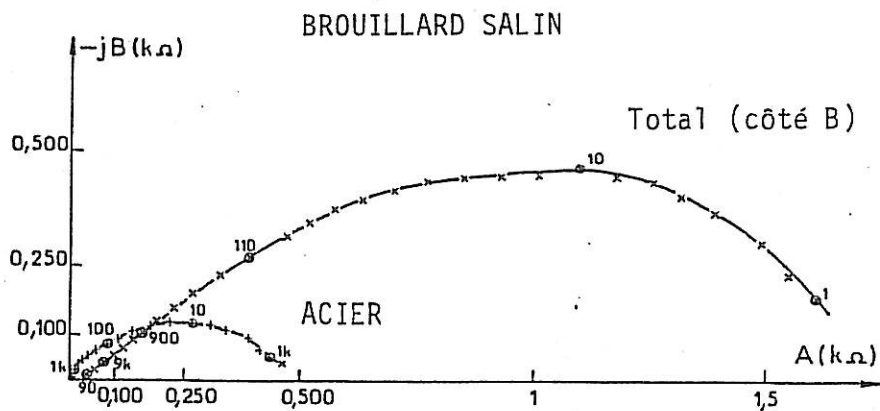


Figure V-B-3 : Diagrammes d'impédance obtenus avec l'échantillon ECM dans la phase brouillard salin ($I_B = 14 \mu A$). Le ZINC A est utilisé comme sonde de potentiel pour l'étude de l'électrode d'ACIER.

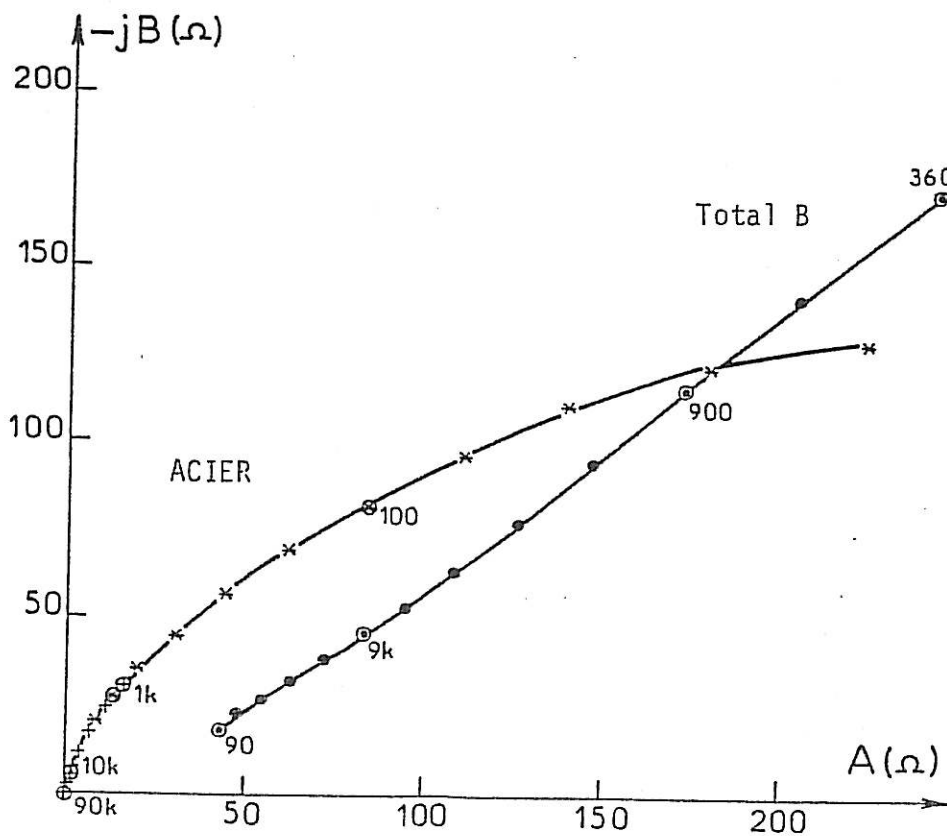


Figure V-B-4 : Domaine hautes fréquences de la figure V-B-3.

Les figures V-B-5 et V-B-6 présentent l'évolution de la fonction de transfert totale de la pile ZINC A dans les trois périodes climatiques à (40°, 95 % R.H.). La figure V-B-6 présente le détail H.F. de ces diagrammes. Il est clair que le comportement H.F. de la fonction de transfert totale évolue peu, ce qui prouve que la résistance R_{PC} du milieu confiné est relativement constante.

Par contre l'évolution du comportement basse fréquence est spectaculaire. En effet non seulement le module de l'impédance devient de plus en plus grand mais aussi nous observons un glissement de la fréquence caractéristique de la boucle basse fréquence de l'impédance.

Les figures V-B-7 et V-B-8 présentent l'évolution de la fonction de transfert totale de la pile ZINC A avec le temps dans trois périodes climatiques à (20°C, 73 % R.H.). Les conclusions sont relativement similaires. Cependant nous pouvons déceler une légère évolution de la branche haute fréquence, la résistance R_{PC} semble diminuer avec le temps (cf. le tableau suivant) du fait de la quantité croissante de produits de corrosion accumulés.

Temps (heure)	45	79	103
f (kHz)	9	10	10
θ (°)	65	60	55
R_{PC} (k Ω)	16,5	12,0	9,9

Valeurs calculées avec $C_{\text{parasite}} \simeq 2,3 \text{ nF}$ et $\text{tg } \theta = RC \omega$.

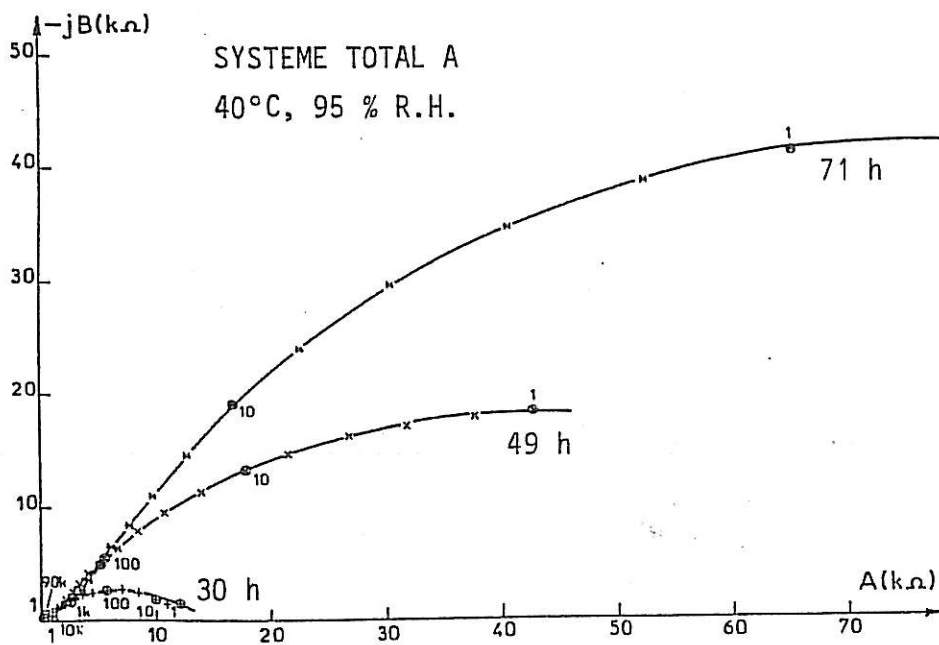


Figure V-B-5 : Evolution du diagramme d'impédance du système TOTAL ECM (côté ZINC A) avec le temps à 40°C, 95 % R.H..

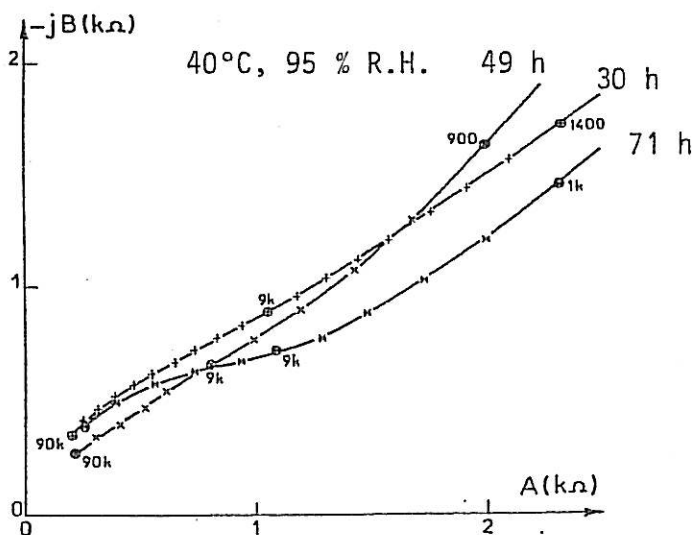


Figure V-B-6 : Domaine hautes fréquences de la figure V-B-5.

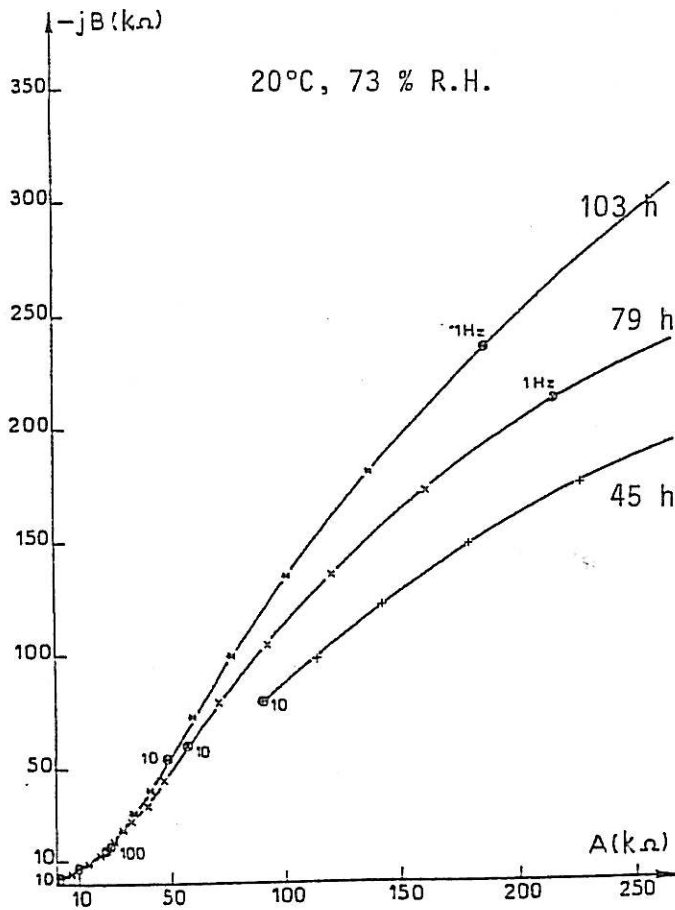


Figure V-B-7 :
Idem Fig. V-B-5,
mais à 20°C, 73 % R.H.

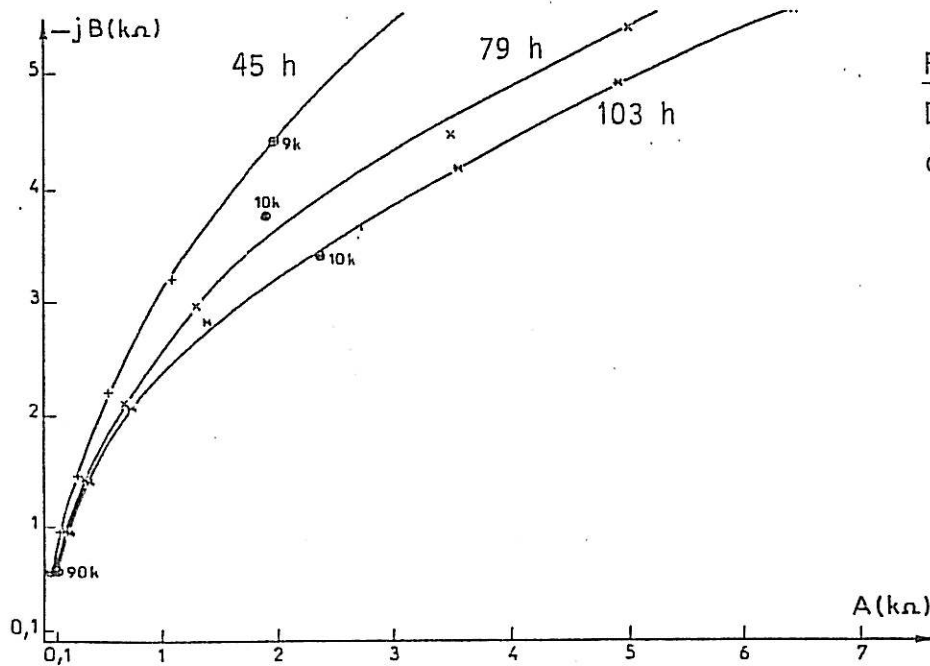


Figure V-B-8 :
Détail hautes fréquences
de la figure précédente.

Pour ce qui est de la branche basse fréquence l'évolution est caractérisée par une augmentation du module de l'impédance et un léger glissement, en fréquence dans le même sens qu'à (40°, 95 % R.H.). Il faut préciser que l'évolution est bien moins marquée à (20°, 73 % R.H.).

C - Conclusion

Les mesures effectuées dans le brouillard salin établissent l'existence d'une droite à 40° dans le diagramme d'impédance de la fonction de transfert totale de la pile, alors qu'aucun artefact dû à la distribution de l'impédance de l'acier n'est détectable ; cette portion de droite semble donc bien caractéristique de l'impédance de l'interface Zinc / Produits de corrosion comme on l'a exposé précédemment.

La résistance R_{PC} du milieu électrolytique confiné diminue avec le temps. Par contre l'impédance faradique de l'interface Zinc/ Produits de corrosion, qui est prépondérante dans l'impédance globale du système, augmente fortement avec le temps. L'augmentation de la résistance de polarisation du Zinc tend à prouver que cette électrode se polarise, ce qui justifie que le courant de court-circuit I baisse fortement (cf. IV-C-1), signe que la protection cathodique baisse. Les forces électromotrices des piles semblent rester relativement constantes pour une situation climatique donnée. Cependant c'est l'échantillon EC qui est susceptible de donner les résultats les plus sûrs quant à l'étude de la force électromotrice de la pile.

La comparaison des diagrammes relatifs aux électrodes A et B sur les figures V-B-9 et V-B-10 indique que la résistance R_{PC} des produits de corrosion est bien plus importante dans le cas A. Cependant la morphologie des diagrammes est très voisine avec toutefois des modules toujours plus grands pour le côté A, mais avec un paramétrage en basse fréquence très comparable.

B - Echantillon EC

Cet échantillon nous a permis d'étudier plus précisément l'évolution de la force électromotrice de la pile et de la différence de potentiel

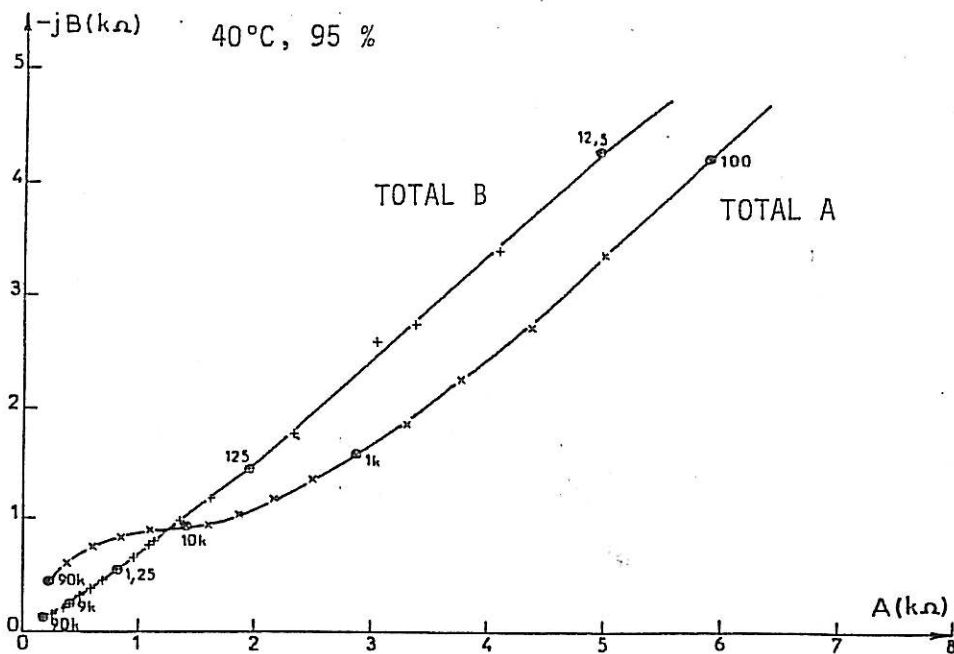


Figure V-B-9 : Comparaison des diagrammes d'impédance obtenus avec ECM, côté ZINC A et côté ZINC B.

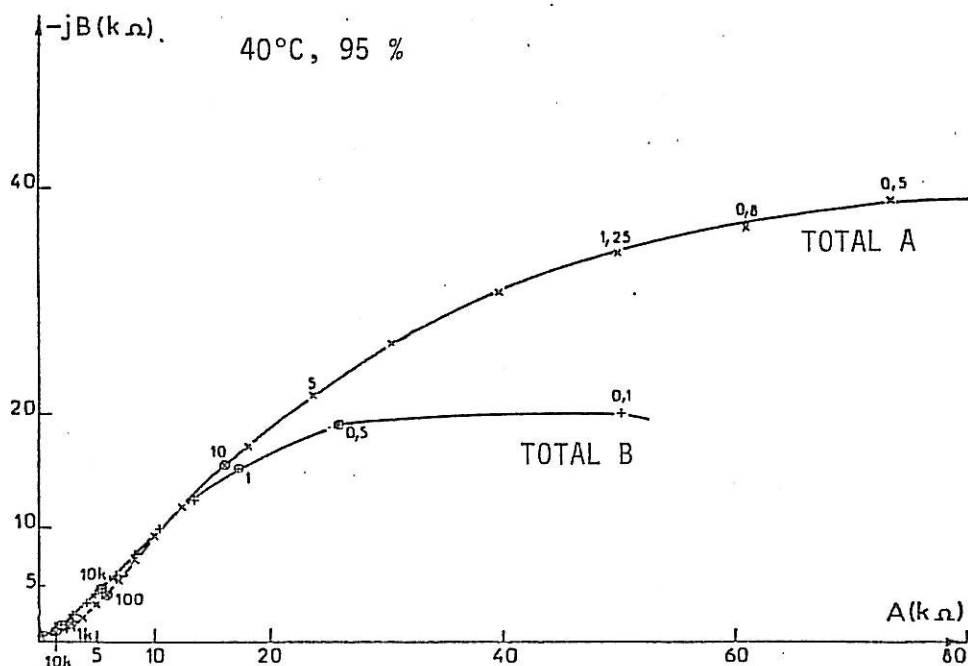


Figure V-B-10 : Ensemble des diagrammes, idem figure précédente.

mesurée entre l'acier et les sondes de platine selon que la pile débite ou ne débite pas. Lorsque la pile débite son courant de court-circuit, c'est la différence de potentiel entre la sonde de platine et le potentiel commun des deux électrodes que l'on mesure (cf. figure IV-16).

a - Brouillard salin

Avec le temps, il semble que la force électromotrice décroisse très faiblement, de quelques mV (454 mV à 450 mV), cette variation n'est pas significative.

Dans le même temps le courant passe de 7,2 μ A à 8,2 μ A .

b - Enceinte climatique

Tout d'abord, pour ce qui concerne la phase ambiante (20°, 73 %), nous relevons l'évolution présentée dans le tableau suivant :

temps (h)	I (nA)	FEM (mV)	Remarque
24	80		1e Phase ambiante
48	22	410	2e " " "
65	15	425	3e " " "

Nous constatons que, cette fois-ci encore, la FEM est quasiment constante et inférieure de quelques dizaines de millivolts à sa valeur dans le brouillard salin ; par contre le courant de court-circuit diminue de manière importante. Ceci confirme les résultats obtenus avec EC et prouve que la FEM n'est pas responsable de la diminution du courant de court-circuit.

Nous observons les mêmes phénomènes dans les phases climatiques (20°, 95 % R.H.) et (40°, 95 % R.H.).

γ - Conclusion

Les mesures dynamiques menées sur l'échantillon ECM d'une part, les mesures stationnaires menées sur l'échantillon EC d'autre part, permettent de conclure que :

- Le courant I de court-circuit baisse avec le temps.
- La résistance R_{PC} des produits de corrosion évolue faiblement avec le temps (tendance à la décroissance).
- Les tensions en circuit ouvert (FEM) restent sensiblement constantes avec le temps, et donc thermodynamiquement, les phases en présence restent identiques elles ne sont pas responsables de la chute du courant I .
- L'impédance faradique du zinc augmente fortement avec le temps pour une situation climatique donnée, ce qui indique que, l'électrode se polarisant, la protection cathodique s'affaiblit.

B-3 Influence de l'humidité relative et de la température sur le fonctionnement de la pile galvanique

α - Introduction

Nous avons déjà mis en évidence la corrélation qui existe entre les valeurs de la résistance des produits de corrosion R_{PC} et l'humidité relative R.H. ; l'hygroscopie des produits de corrosion en est la cause. Dans cet alinéa, nous présentons les résultats obtenus avec nos deux échantillons en faisant varier le couple (t°C, % R.H.).

β - Description du fonctionnement de l'enceinte climatique

Bien entendu, une enceinte climatique a un temps de réponse non négligeable à la suite d'un changement de consigne de t et/ou R.H., c'est pourquoi il nous est apparu tout d'abord nécessaire d'étudier précisément les phases transitoires de l'enceinte climatique utilisée.

L'enceinte climatique fonctionne sur le principe du contrôle des températures de consigne de la température ambiante de l'enceinte et de la température d'un bain d'eau. La différence de température entre ce bain et l'air de l'enceinte pilote l'humidité relative dans l'enceinte. Quand cette différence est nulle, l'humidité relative est de 100 %. Le tableau suivant est un exemple pour une température dans l'enceinte de 20°C.

t °C	12	15	17,5	19
BAIN				
R.H. (%)	60	73	85	95

Nous voyons donc qu'autant il est simple de changer d'humidité relative pour une température de l'air donnée, autant il est plus complexe de changer de température d'air pour une humidité constante, puisque dans ce cas les deux consignes sont modifiées.

La figure V-B-11 présente un exemple typique de la période transitoire obtenue quand on augmente l'humidité relative en régime isotherme. La situation inverse est tout à fait similaire. L'hygromètre utilisé n'offrait pas une très bonne précision ; l'évolution de R.H. est monotone, ce qui est conforme au fait que seule la température du bain a dû être augmentée de 4°C et que R.H. suit cette variation. Nous constatons donc qu'il faut attendre une demi-heure pour avoir une humidité relative d'un bon ordre de grandeur.

Les figures V-B-12 et V-B-13 présentent les résultats obtenus lorsque l'on travaille à humidité relative constante. Nous constatons que

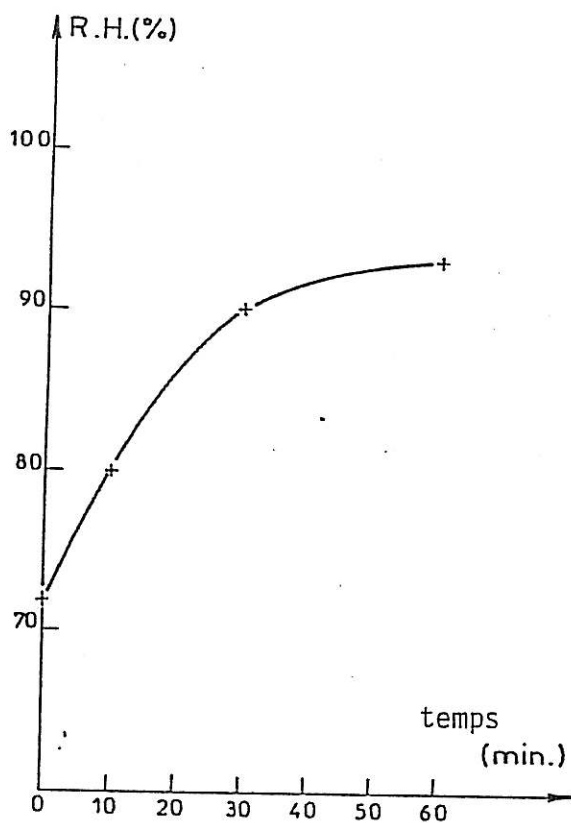


Figure V-B-11 :

Enregistrement de l'humidité relative dans l'enceinte climatique dans une transition :
20°C, 73 % → 20°C, 95 %

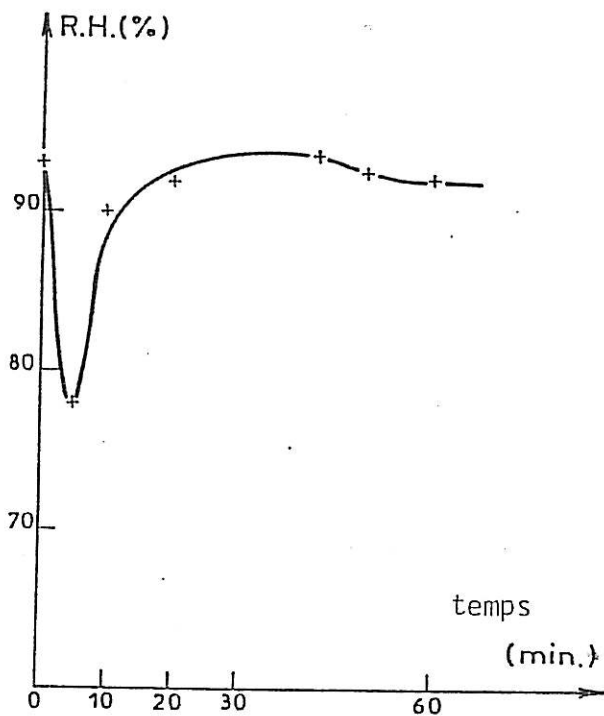


Figure V-B-12 :

Idem Fig. V-B-11, mais :
20°C, 95 % → 30°C, 95 %

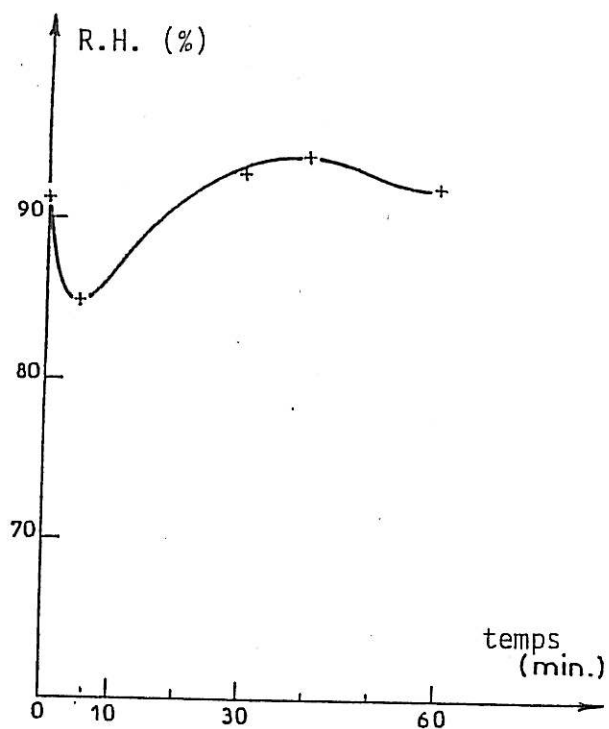


Figure V-B-13 :

Enregistrement de l'humidité relative dans l'enceinte climatique dans une transition :

40°C, 95 % → 30°C, 95 %

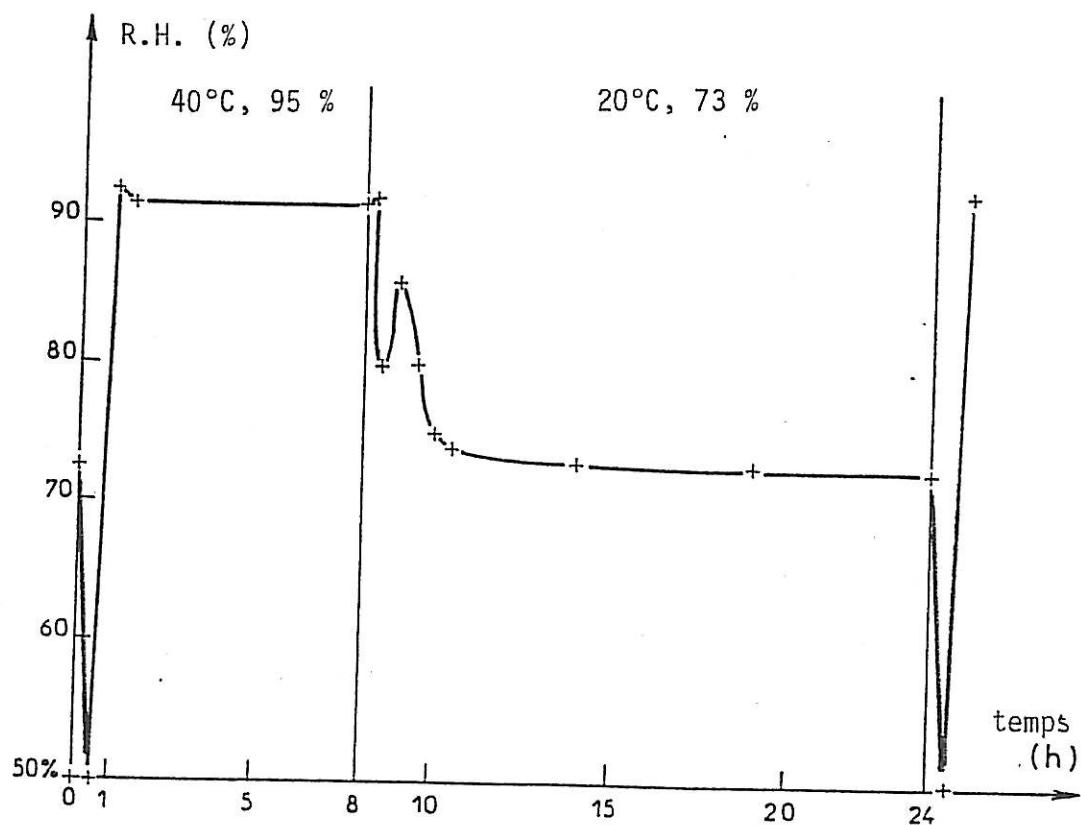


Figure V-B-14 : Enregistrement de l'humidité relative dans l'enceinte climatique au cours d'une séquence d'un test "3C".

cette fois le système ne réussit pas à maintenir R.H. constant pendant le changement de température, il faut attendre environ une demi-heure pour avoir de nouveau la bonne valeur d'humidité relative. Pendant les dix premières minutes, les variations de R.H. sont importantes. La figure V-B-14 présente l'enregistrement de l'évolution de l'humidité relative au long d'une journée du cycle 3C : 8 heures à (40°, 95 %) et 16 heures à (20°, 73 %). Le changement simultané de t et de R.H. entraîne de fortes oscillations.

γ - Etude du comportement transitoire des échantillons

a - Présentation des expérimentations

Dans cet alinéa nous présentons les résultats que nous avons obtenus lors des phases transitoires à un changement de situation climatique. Nous avons enregistré soit le courant de court-circuit, soit l'impédance totale pour une fréquence de 450 Hertz. Cette dernière étude a été menée sur l'échantillon EC et la fréquence permettant de faire une mesure d'impédance chaque minute a été choisie de telle sorte que la mesure soit rapide, précise et donne une information sur la zone rectiligne des diagrammes d'impédance (cf. figures V-1 et 2). Les deux échantillons EC et ECM ont donné des résultats similaires quant à la morphologie des courbes $I = f(t)$.

b - Transitions de R.H. isothermes

La figure V-B-15 est caractéristique de ce que l'on obtient lorsque l'humidité augmente, par exemple ici de 60 à 73 %, de façon isotherme. La comparaison de cette courbe à celle de la figure V-B-11 prouve que le pic de courant est bien caractéristique du fonctionnement du système. Par contre la figure V-B-16 prouve que dans le sens inverse, la réponse du système est directement corrélée à la forme de décroissance de l'humidité relative.

Les figures V-B-17, V-B-18 et V-B-19 présentent les résultats de mesure d'impédance obtenus avec l'échantillon EC lorsque l'humidité

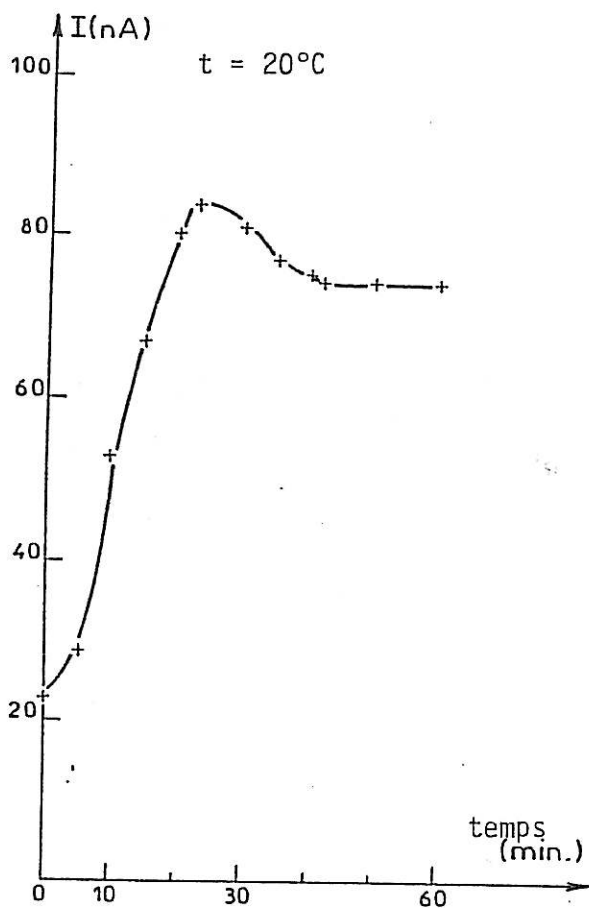


Figure V-B-15 :

Enregistrement du courant de court-circuit débité par la pile côté ZINC B de l'échantillon ECM dans une transition : $20^\circ\text{C}, 60\% \rightarrow 20^\circ\text{C}, 73\%$

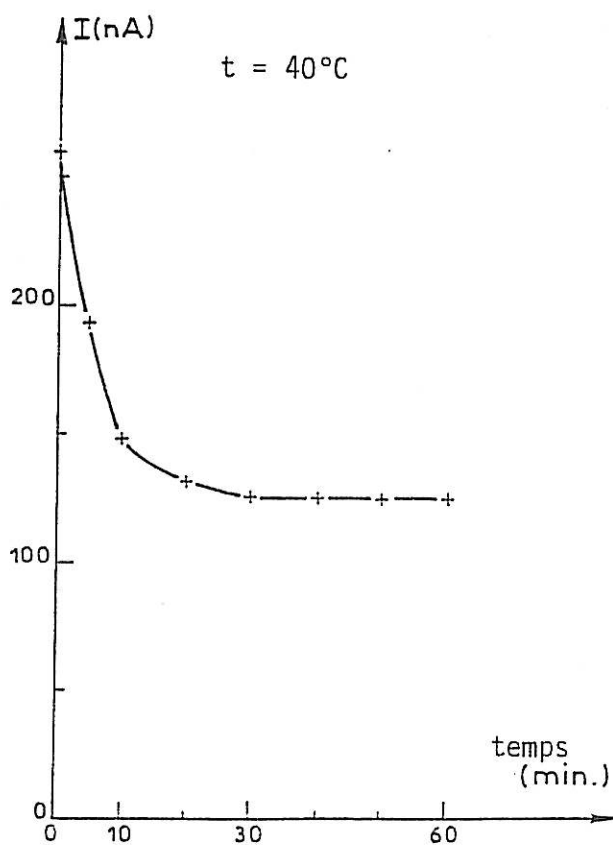


Figure V-B-16

Idem mais pour le côté ZINC A de ECM dans une transition : $40^\circ\text{C}, 85\% \rightarrow 40^\circ\text{C}, 73\%$

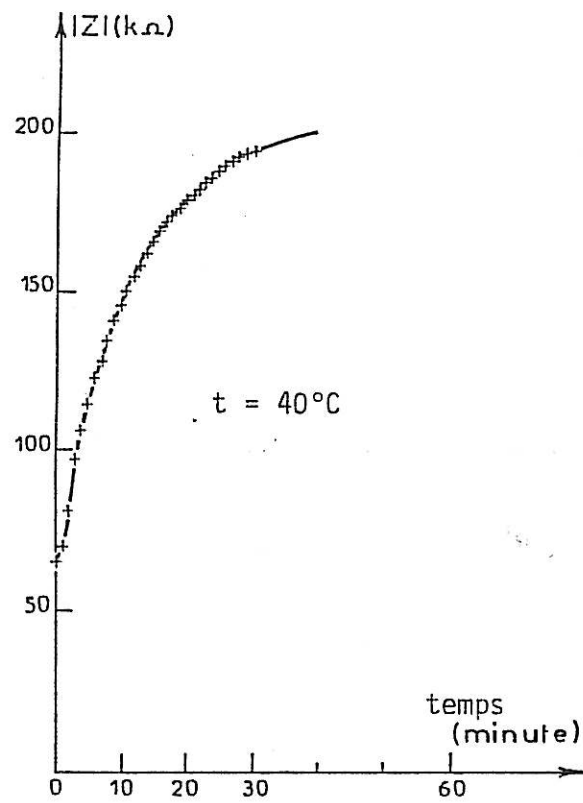


Figure V-B-17 :

Enregistrement du module de l'impédance du système complet EC à la fréquence de 450 Hz, dans une transition : $40^\circ C, 95\% \rightarrow 40^\circ C, 73\%$

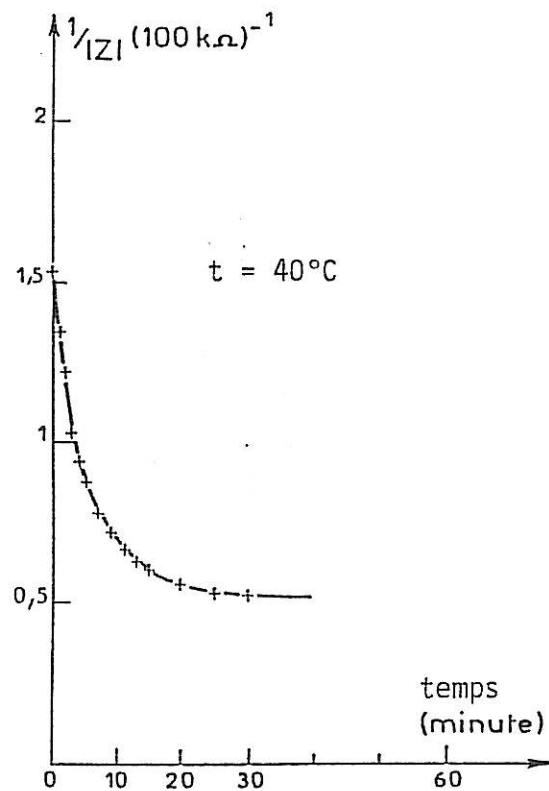


Figure V-B-18 :

Idem mais pour $1/|Z|$ à 450 Hz.

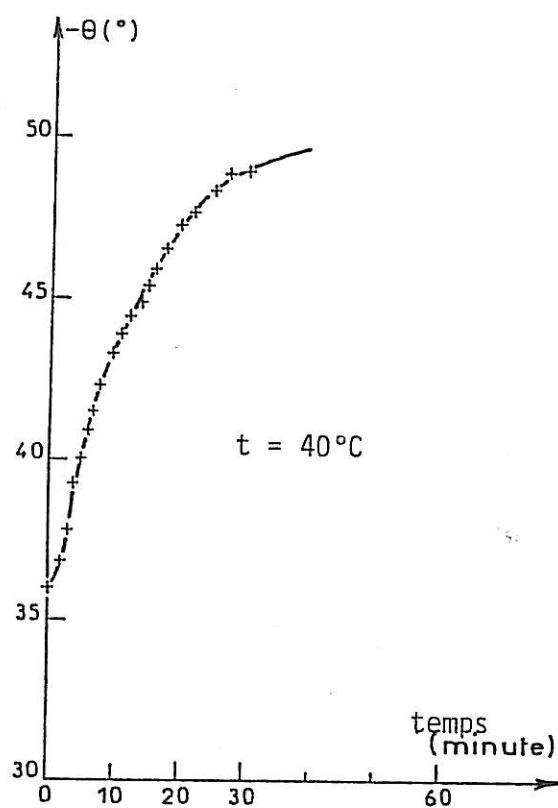


Figure V-B-19 :

Idem qu'en Fig. V-B-18
mais pour la phase de
l'impédance à 450 Hz.

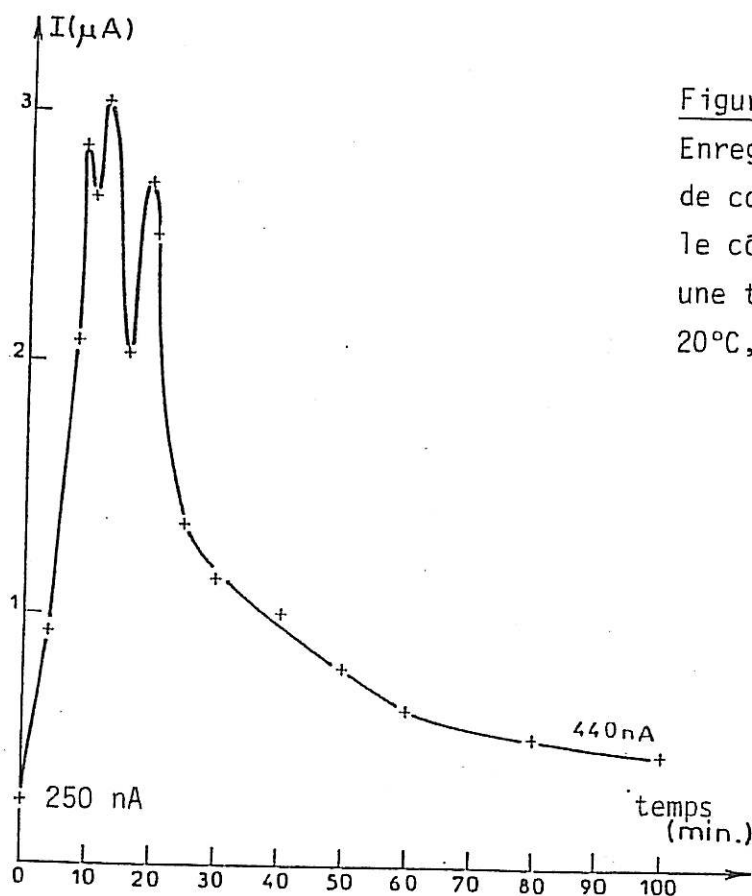


Figure V-B-20 :

Enregistrement du courant
de court-circuit débité par
le côté ZINC B de ECM dans
une transition :
 $20^{\circ}\text{C}, 95\% \rightarrow 30^{\circ}\text{C}, 95\%$

relative diminue de 95 % à 73 % à 40°C. L'évolution du module de l'impédance et de son inverse à 450 Hertz est tout à fait semblable à ce que l'on pouvait observer avec l'échantillon ECM en figure V-B-16. L'évolution de la phase de l'impédance du système à 450 Hertz est en accord avec ce que l'on avait présenté en figure V-2 : elle varie de manière importante d'environ 35° à 50°.

c - Transitions de température à humidité relative constante

La figure V-B-20 présente l'évolution du courant de court-circuit de l'échantillon ECM (ZINC B) lors du passage de 20° à 30°C, à 95 % de R.H. ; la figure V-B-21 présente le cas 30° à 40°C, toujours à 95 % R.H.. La morphologie générale des deux courbes est très similaire, elle se caractérise par un pic de courant à environ 3 μ A atteint après environ 10 minutes. Il est à remarquer qu'il existe aussi un courant limite de débit de la pile de l'ordre de 400 nA en régime permanent; cette valeur n'est pas une asymptote car le courant ne cesse de décroître, lentement cette fois-ci, avec le temps alors que l'enceinte est stabilisée.

Les courbes V-B-22, V-B-23 et V-B-24 présentent les résultats obtenus avec l'échantillon EC lorsque la température passe de 20° à 40°C, à l'humidité relative de 95 %. La figure V-B-25 donne l'évolution du courant débité par l'échantillon EC pendant cette même transition. Les conclusions restent similaires : la morphologie de l'évolution de $1/|Z|$ est identique à celle du courant de court-circuit.

Cependant il faut noter que la phase évolue moins fortement que lors d'une transition isotherme de R.H. puisqu'elle décroît de 5° seulement quand on passe de 20° à 40°C. Ce résultat confirme ce que nous avons déjà pu observer : la morphologie globale des diagrammes d'impédance est relativement mieux préservée lorsque l'on fait varier la température que lorsque l'on travaille à R.H. variable en mode isotherme.

La comparaison, par exemple de la figure V-B-20 et de la figure V-B-12 prouve que le comportement observé est caractéristique du système étudié et n'est pas un artefact dû à la régulation de l'enceinte climatique.

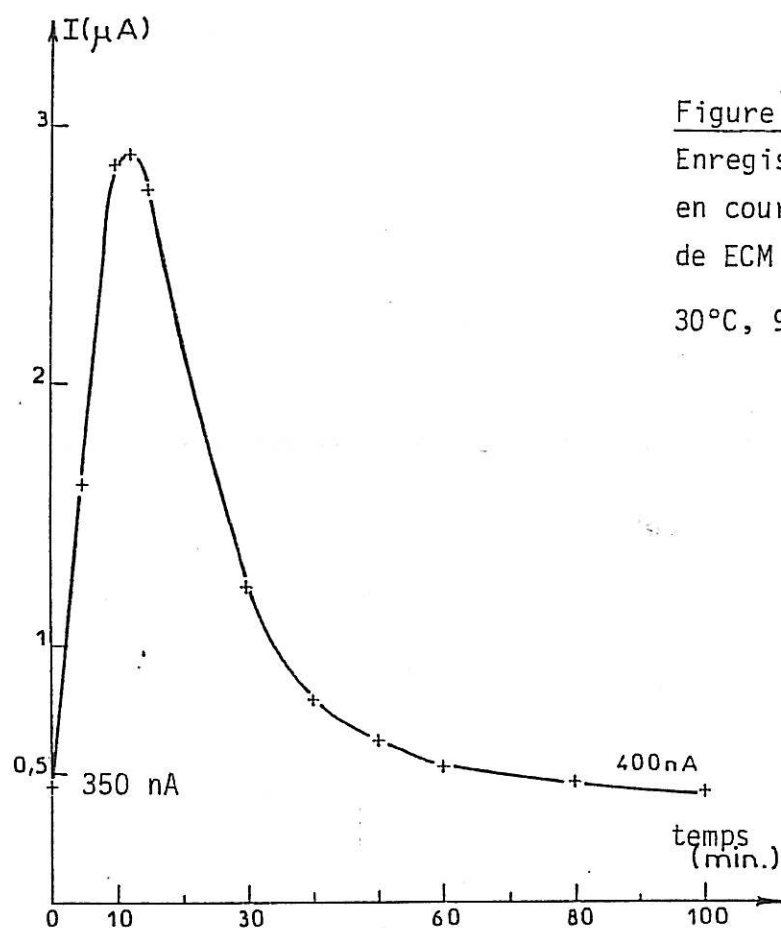


Figure V-B-21 :

Enregistrement du courant débité en court-circuit par le côté ZINC B de ECM dans une transition :

30°C, 95 % → 40°C, 95 %

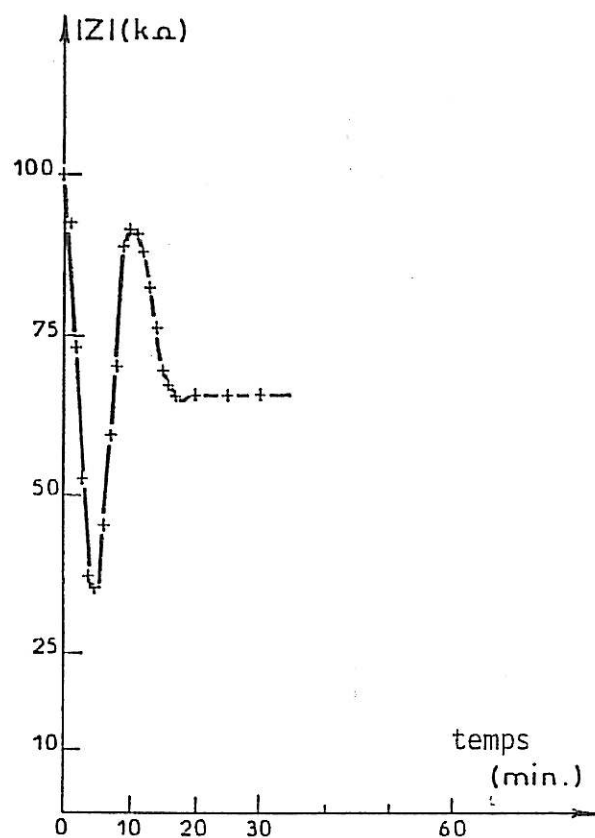


Figure V-B-22 :

Enregistrement du module de l'impédance du système total EC à 450 Hz dans une transition :

20°C, 95 % → 40°C, 95 %

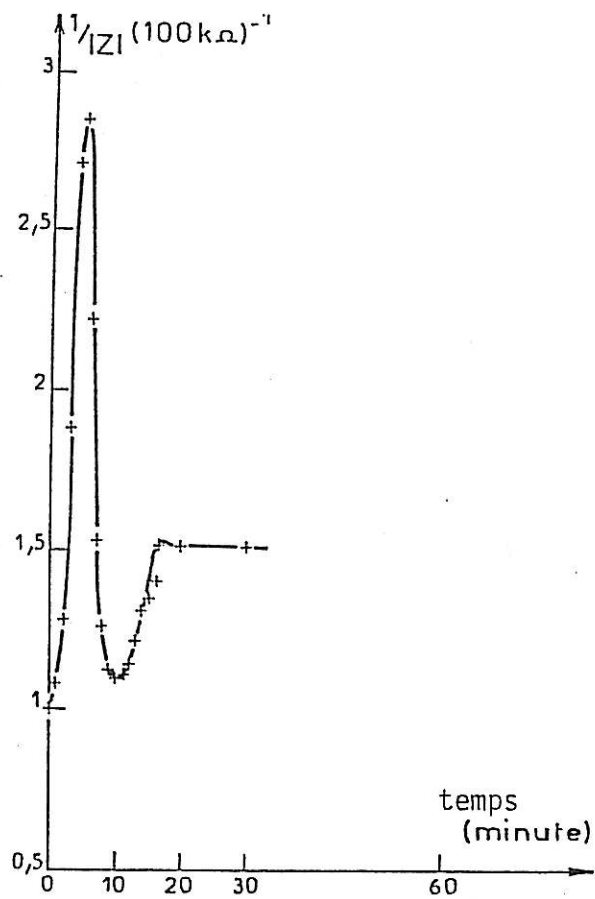


Figure V-B-23 :
Idem qu'en Fig. V-B-22
mais pour $1/|Z|$.

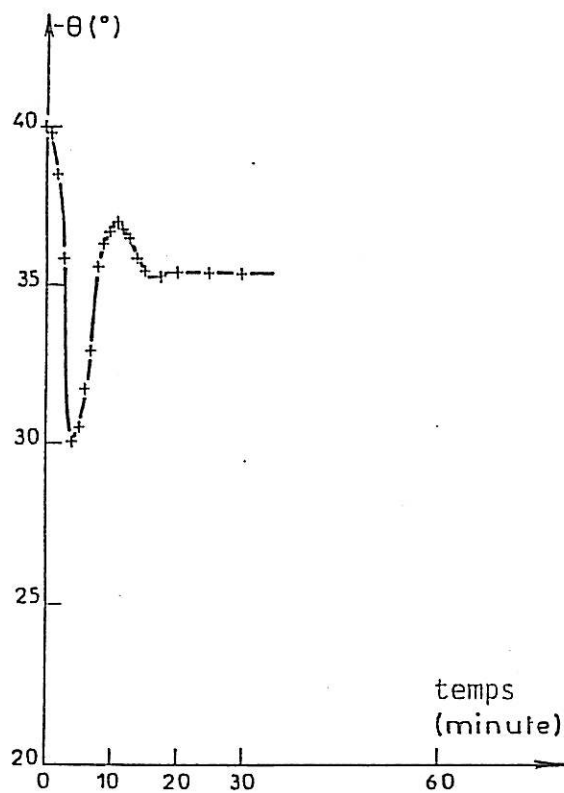


Figure V-B-24 :
Idem qu'en Fig. V-B-22
mais pour la phase de l'impédance
à 450 Hz.

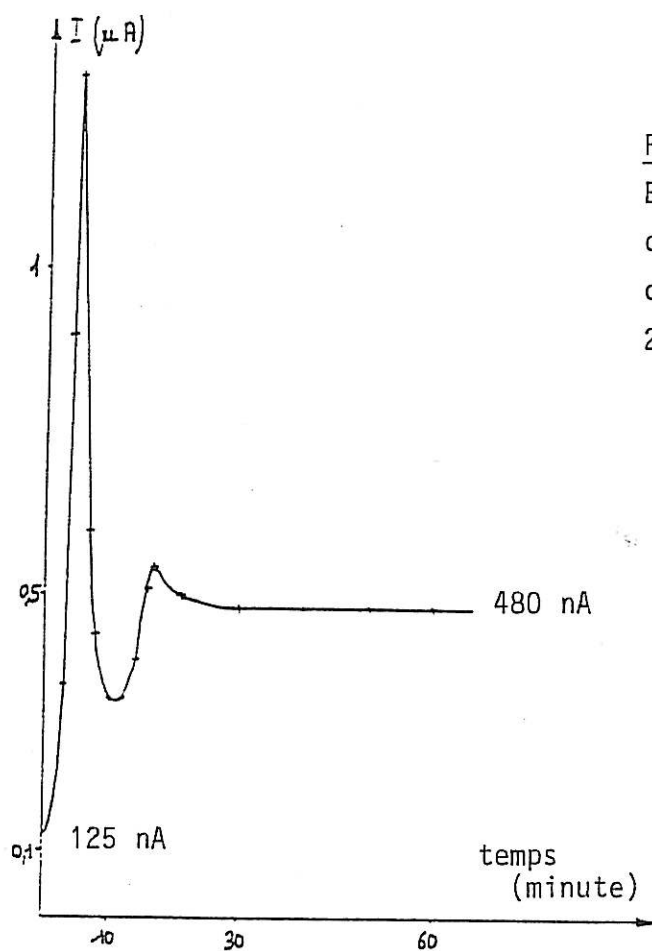


Figure V-B-25 :

Enregistrement du courant de court-circuit débité par la pile EC dans la transition :

20°C, 95 % $\rightarrow$ 40°C, 95 %

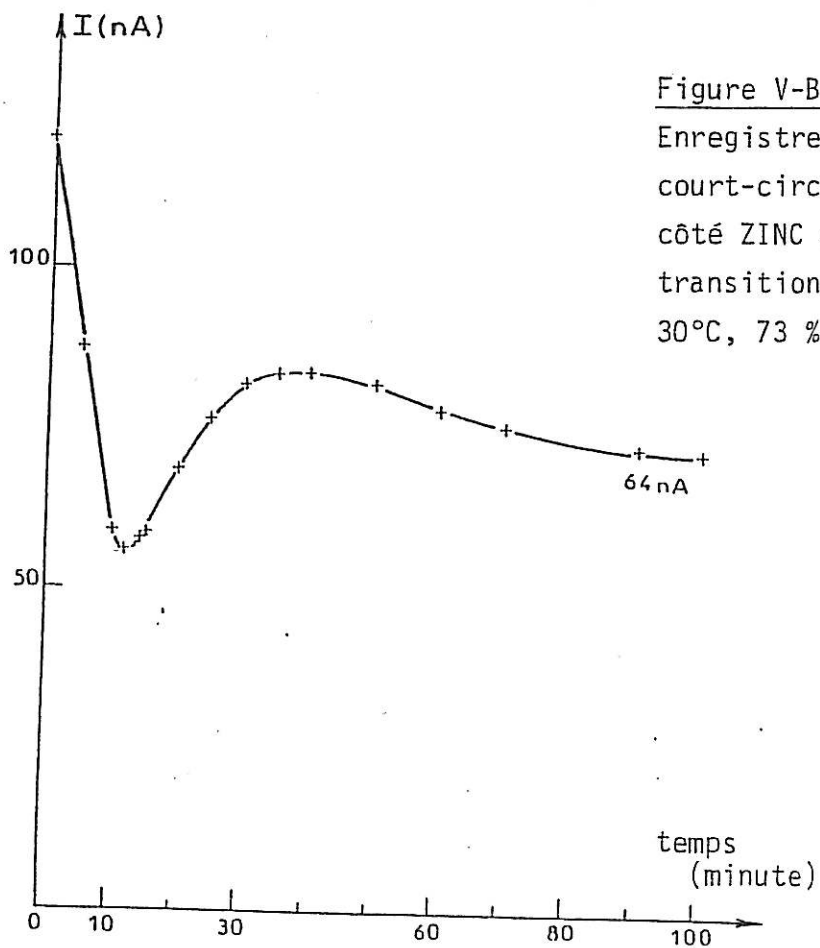


Figure V-B-26 :

Enregistrement du courant de court-circuit débité par la pile côté ZINC A de ECM dans la transition :

30°C, 73 % $\rightarrow$ 20°C, 73 %

En effet, pour autant que l'humidité relative baisse dans les dix premières minutes, l'inverse du module de l'impédance et donc le courant de court-circuit augmente. Il nous semble par contre difficile d'établir l'absence de corrélation entre le puits de la courbe $1/|Z|$, aux environs de 10 minutes, avec les perturbations de la régulation climatique.

La figure V-B-26 présente l'évolution du courant de court-circuit lorsque, à l'inverse, la température ambiante décroît de 30° à 20° pour une humidité relative de 73 %. Cette fois-ci la corrélation entre cette courbe et celle de la figure V-B-13 est nette, l'évolution du courant reproduit avec un retard d'environ 5 minutes, l'évolution de l'humidité relative au cours du changement de situation climatique.

d - Transition climatique dans le test 3C

La figure V-B-27 est l'enregistrement de l'évolution du courant de court-circuit de l'échantillon EC lorsque l'on passe, au cours d'un cycle 3C, de (20° , 73 % R.H.) à la nouvelle situation climatique (40° , 95 % R.H.). Ce comportement transitoire est typique aussi bien de l'échantillon EC que de ECM (cf. Fig. IV-3, IV-19, IV-20). La comparaison de cette courbe avec celle de la figure V-B-14 prouve que malgré la très importante diminution de l'humidité relative dans l'enceinte climatique durant la première 1/2 heure le système débite beaucoup plus de courant (maximum 30 μ A) pour ensuite, lorsque l'enceinte régule normalement de nouveau, adopter un régime d'évolution lente avec le temps.

Pour ce qui est de la transition dans le sens opposé, il semble que le système ne soit pas assez rapide pour être perturbé par l'artefact de R.H. observable sur la première demi-heure de la période ambiante (20° , 73 % R.H.).

e - Conclusion

L'étude du comportement transitoire des échantillons lors d'un changement climatique amène aux conclusions suivantes :

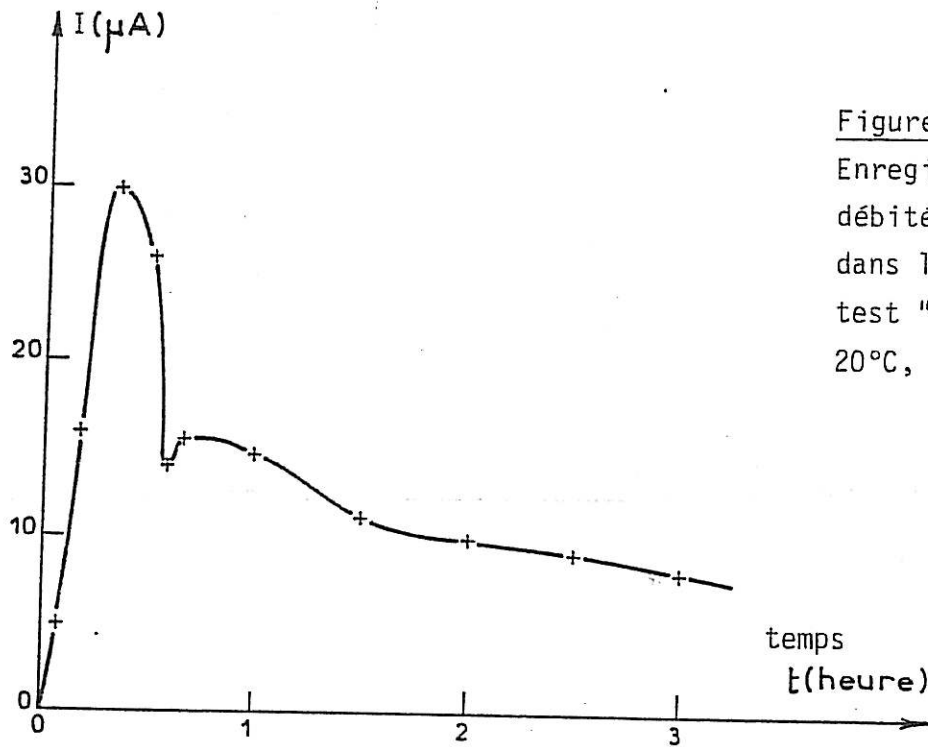


Figure V-B-27 :

Enregistrement du courant débité par la pile EC dans la transition du test "3C" :

20°C, 73 % $\rightarrow$ 40°C, 95 %

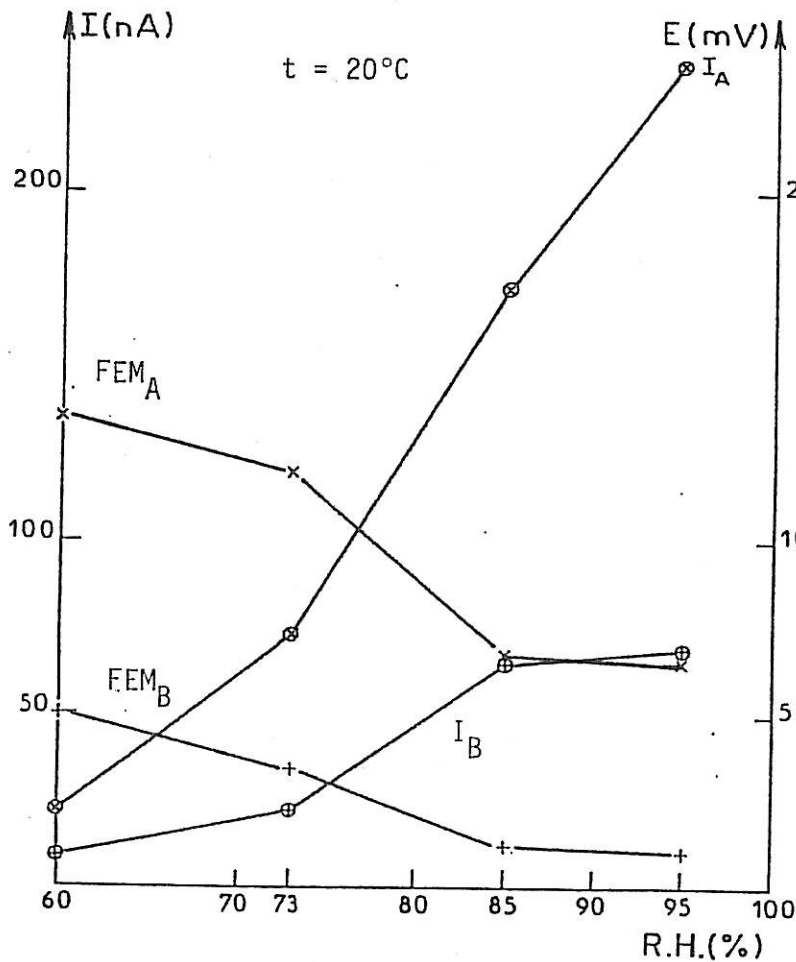


Figure V-B-28 :

Enregistrement des courants de court-circuit et des forces électromotrices des deux piles ZINC A et ZINC B de l'échantillon ECM lorsque la température est constante (20°C) et que l'humidité relative augmente.

- La phase de l'impédance du système évolue beaucoup plus fortement lors d'un changement de R.H. que lors d'un changement de température. Ceci met en évidence l'influence prépondérante de l'humidité relative sur le caractère plus ou moins distribué du système.

- La réponse à un échelon de température est caractéristique d'un système globalement sous contrôle diffusionnel. Tout se passe comme si pendant les dix premières minutes la réponse du système suivait une loi d'activation en température pour ensuite être limitée par une loi de diffusion des ions dans le milieu électrolytique. Le milieu électrolytique ne peut donc pas suivre l'évolution de l'électrode de zinc avec la température.

Ce comportement est similaire à celui que l'on peut observer en plein bain avec un système limité par la diffusion auquel on applique un échelon de potentiel.

δ - Influence de l'humidité relative et de la température

a - Introduction

Nous avons utilisé les deux échantillons EC et ECM pour faire cette étude.

L'échantillon EC a suivi la séquence présentée en figure V-B-2, l'évolution du courant de court-circuit a été présentée en figure IV-20. Il est très important de noter que le comportement de cet échantillon est quasiment réversible aussi bien du point de vue courant de court-circuit que force électromotrice. Par exemple sur une même journée nous pouvons relever les valeurs suivantes :

Echan- tillon EC	:	:	:	:	:
	:	t, R.H.	:	20°, 95 %	:
	:	:	:	40°, 95 %	:
	:	:	:	20°, 95 %	:

	:	I (nA)	:	125	:
	:	:	:	435	:

	:	FEM (mV)	:	456	:
	:	:	:	440	:

	:	:	:	454	:
	:	:	:	:	:

L'évolution géométrique de l'échantillon EC est donc négligeable et les résultats significatifs.

L'échantillon ECM a suivi sur une journée le cycle climatique présenté en figure V-B-1. Quelques expérimentations menées à la suite de ce cycle nous ont prouvé que dans ce cas le système ne repasse pas par ses états antérieurs pour les mêmes valeurs des paramètres climatiques. Ceci est probablement dû au fait que la géométrie de l'échantillon ECM évolue plus rapidement à cause de la faible épaisseur de la couche de zinc sacrificiel.

Nous devons rappeler en outre que les valeurs des forces électromotrices dans le cas de l'échantillon ECM sont difficiles à interpréter (cf. IV-C-3).

b - Influence de l'humidité relative

b-1 - Echantillon ECM : La figure V-B-28 présente les résultats obtenus sur les deux piles ZINC A et ZINC B, quant aux forces électromotrices de A et B, et aux courants de court-circuit I_A , I_B . La diminution des FEM avec l'humidité relative s'explique peut-être par l'augmentation de la surface exposée de Cermet de l'électrode mixte Zinc / Cermet au fer, l'anode devenant plus noble au fur et à mesure de la dissolution du film de Zn.

Néanmoins nous observons une importante augmentation des courants I_A et I_B , qui est plus forte pour des humidités relatives supérieures à 73 % malgré la diminution des FEM.

La figure V-B-29 présente les diagrammes d'impédance obtenus dans les quatre situations climatiques étudiées :

(20°, 60 %) (20°, 73 %) (20°, 85 %) (20°, 95 %)

Cette figure décrit le comportement basse fréquence de l'impédance totale du système. Les résultats obtenus à 85 % et 95 % sont très proches.

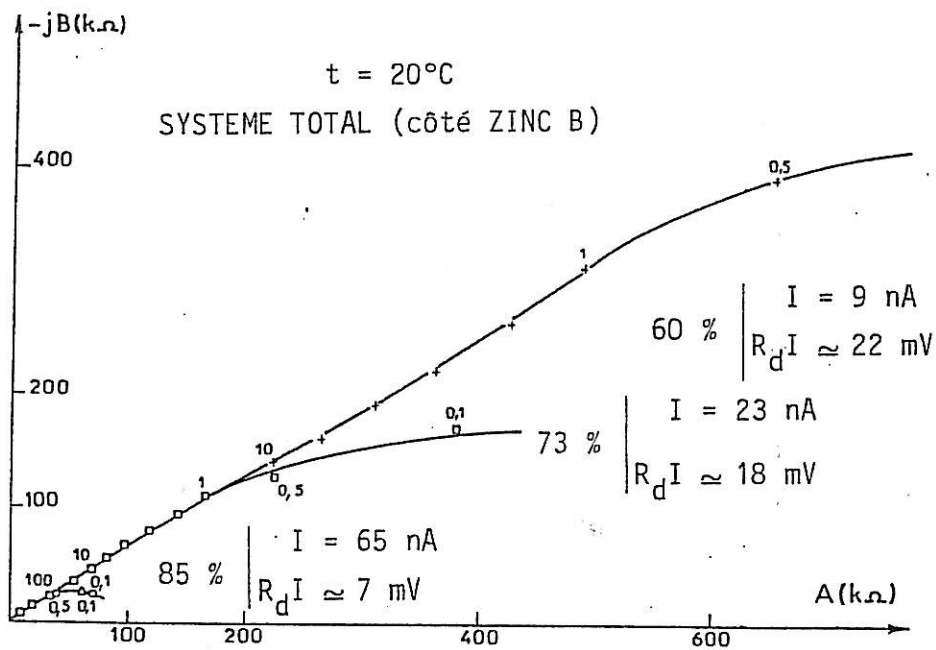


Figure V-B-29 : Evolution du diagramme d'impédance total côté ZINC B de ECM à $t = 20^{\circ}\text{C}$, avec l'humidité relative. Evolution de $R_d I$.

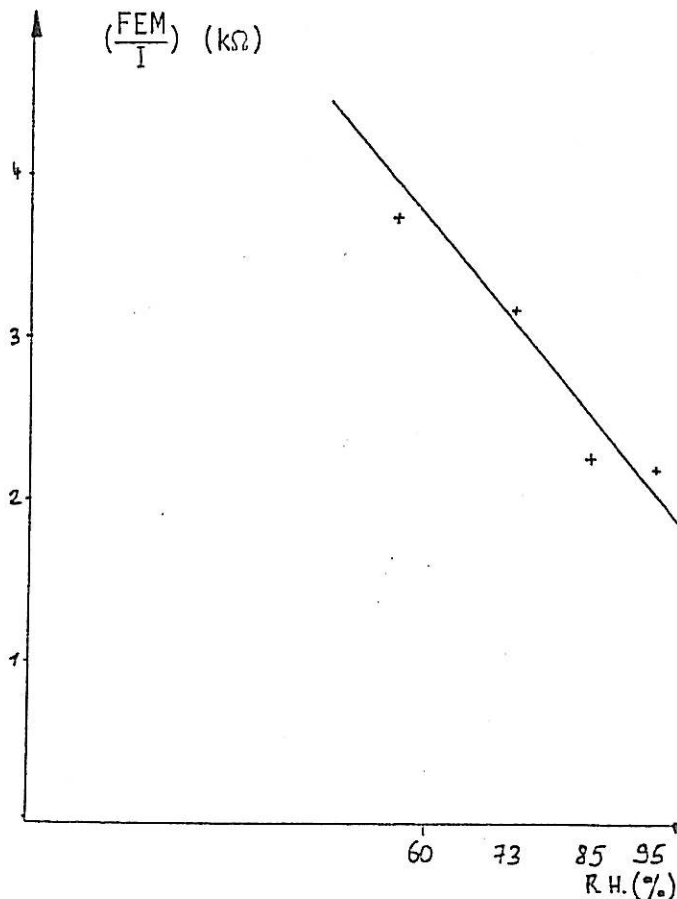


Figure V-B-30 : Evolution du logarithme du rapport FEM/I_B (pile côté ZINC B) avec l'humidité relative.

La fréquence caractéristique des quatre boucles varie très faiblement relativement à l'évolution de l'ordre de grandeur du module de l'impédance. Le comportement haute fréquence du système global ECM a été décrit en V-A-2-γ, figure V-13-c. La résistance R_{pC} des produits de corrosion suit une loi logarithmique en fonction de R.H. :

$$\text{Log } R_{pC} = - 0,05 \text{ R.H.} + 4,54$$

Nous avons vu dans l'alinéa IV-C-1 que l'on pouvait définir une résistance FEM/I, proche de la résistance de polarisation globale du système.

La figure V-B-30 donne la loi d'évolution de cette résistance, en fonction de R.H. :

$$\text{Log FEM/I} = - 0,05 \text{ R.H.} + 6,59$$

Il semble donc dans le cas de cet échantillon ECM que la résistance ohmique R_{pC} et que FEM/I, en grande partie d'origine cinétique, évoluent de manière comparable avec R.H.

Les modifications de l'impédance avec R.H. suggèrent fortement une interprétation par une impédance de diffusion à l'interface zinc - produits de corrosion présentant une réversibilité élevée (Système Nernstien). Le paramètre le plus sensible à R.H. serait alors la surface de contact effectivement hydratée entre zinc et produits de corrosion. Ainsi s'expliqueraient à la fois l'augmentation du débit de la pile et la diminution du produit RI quand R.H. augmente. Par contre les paramètres de transport qui fixent la fréquence caractéristique de la boucle ne varient pas de façon notable comme l'indique la figure V-B-29.

b-2 - Echantillon EC : En nous reportant à la figure V-B-2, nous observons que la force électromotrice de la pile augmente avec l'humidité relative. En effet, nous pouvons relever les résultats présentés dans le tableau suivant :

20°C, R.H.	73 %	95 %	Echantillon EC
FEM (mV)	425	455	
I (nA)	15	125	
FEM/I	18,6 MΩ	3,5 MΩ	
$E_{Pt}(I \neq 0) - E_{Acier}$	+ 340	+ 460	
$E_{Pt}(I = 0) - E_{Acier}$	+ 280	+ 360	

Il semble que plus l'humidité est grande, plus le potentiel commun de l'Acier et du Zinc est éloigné du potentiel de corrosion de l'Acier

Une contribution dominante semble devoir être prise en compte dans l'évolution de la FEM avec R.H. : la concentration du zinc diminuant dans les produits de corrosion quand la teneur en eau croît, ce qui, selon la loi de Nernst, augmente la tension cathodique de l'électrode de zinc. Par contre les déplacements du potentiel de l'acier présentés dans les deux dernières lignes du tableau ci-dessus sont certainement à attribuer à la translation vers les valeurs plus nobles du potentiel de la sonde de platine quand la teneur en oxygène apporté par l'hydratation augmente.

L'évolution de la résistance FEM/I de la pile dans une loi logarithmique en fonction de R.H. est la suivante :

$$\text{Log FEM/I} = - 0,04 \text{ R.H.} + 10,41 \quad (\sim \text{idem échantillon ECM})$$

La figure V-B-31 présente les diagrammes d'impédance de la fonction de transfert totale de l'échantillon EC obtenus dans les quatre situations climatiques :

(20°, 73 %) (20°, 95 %) (40°, 73 %) (40°, 95 %)

En observant ces deux dernières situations, nous pouvons encore conclure comme dans le cas de l'échantillon ECM que l'évolution du paramétrage de la boucle basse fréquence de l'impédance est très faible devant l'évolution du module de l'impédance. Là encore le phénomène dominant est certainement la modification de la surface intéressée par le processus de corrosion quand la teneur en eau augmente.

c - Influence de la température

c-1 - Echantillon ECM : Dans la phase suivante du cycle climatique, l'échantillon ECM est monté en température de 20° à 30° puis à 40°C, l'humidité relative étant maintenue à 95 %.

La figure V-B-32 donne les variations des forces électromotrices et des courants de court-circuit. Il apparaît nettement que les évolutions des FEM ne permettent pas de tirer des conclusions très nettes.

Lorsque le système passe de 30° à 40°C, les courants semblent directement corrélés à l'évolution des FEM. Le système semble avoir atteint une situation limite qui se traduit par des courants de court-circuit maximum de l'ordre de 400 nA, côté ZINC A, et 300 nA, côté ZINC B.

Les résultats obtenus en mesure d'impédance (cf. figures V-B-33 et V-B-34) confirment ces observations, les diagrammes d'impédance à 30° et 40°C sont très peu différents, ce qui tend à prouver que les polarisations des électrodes varient faiblement ; la résistance R_{PC} varie faiblement aussi (cf. figure V-B-34) : le débit de la pile B est directement corrélé à l'évolution de FEM_B . Les résultats obtenus à 20° et 30°C sont consignés dans le tableau ci-après.

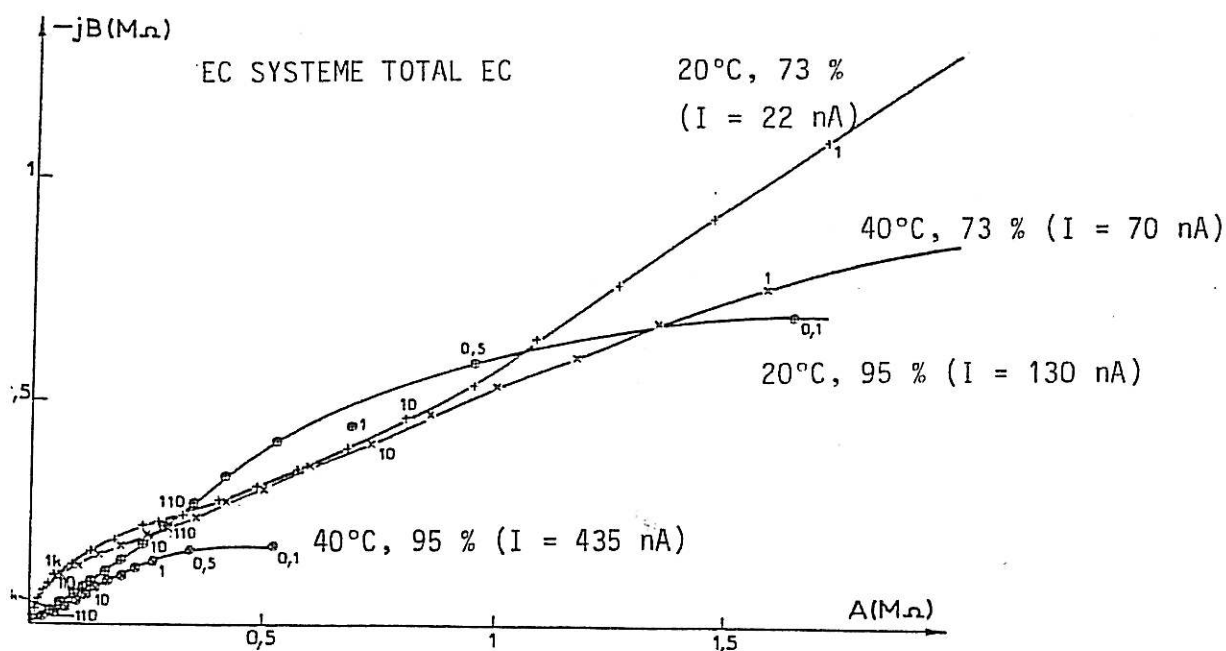


Figure V-B-31 : Evolution du diagramme d'impédance de la fonction de transfert TOTAL de l'échantillon EC dans les différentes situations climatiques du test 3C.

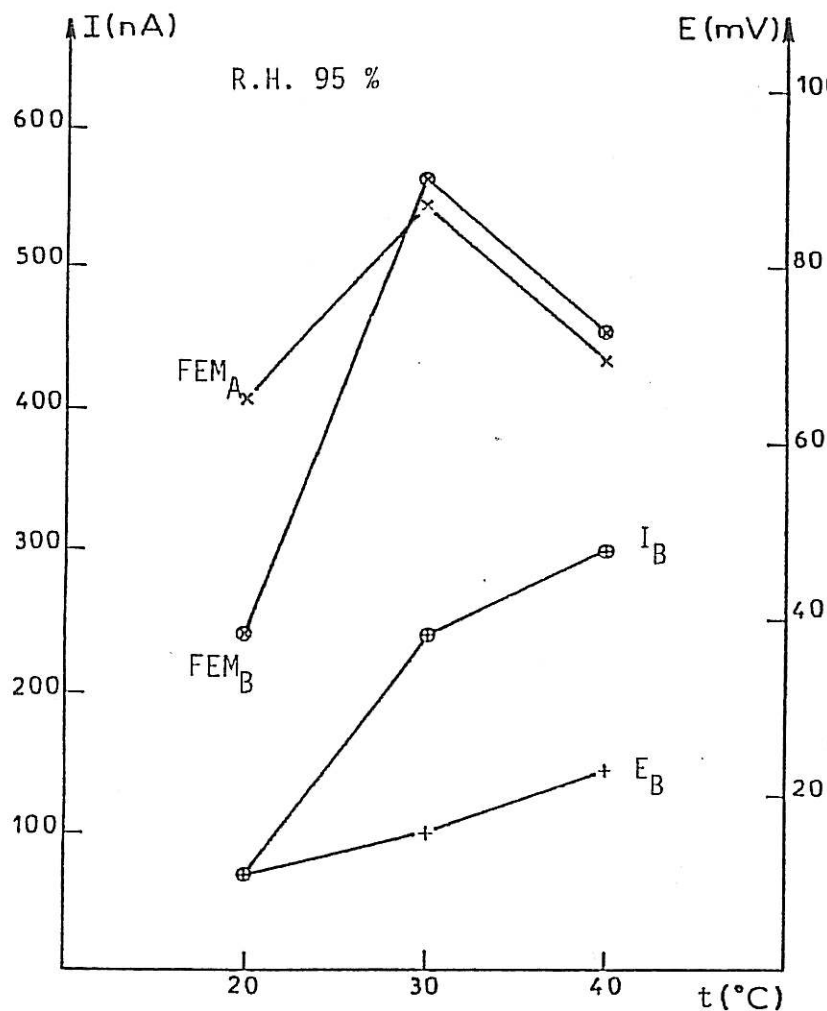


Figure V-B-32 : Evolution des courants de court-circuit et des forces électromotrices des deux piles ZINC A et ZINC B de l'échantillon ECM lorsque la température augmente et que l'humidité relative reste égale à 95 %.

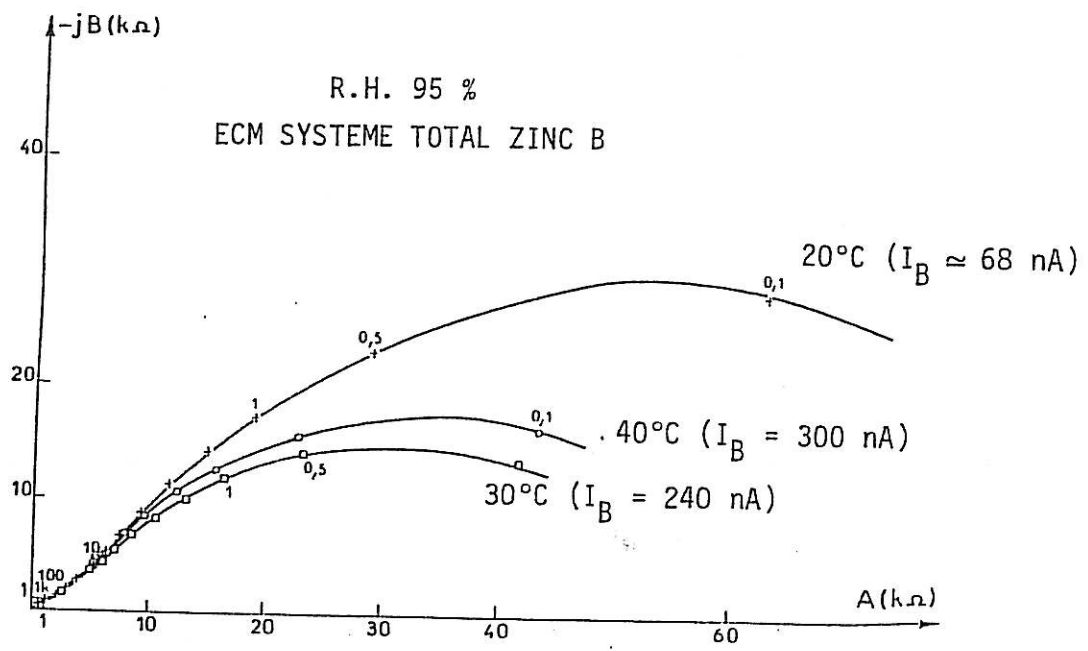


Figure V-B-33 : Evolution du diagramme d'impédance de la fonction de transfert total (côté ZINC B) de ECM avec la température à R.H. 95 % constant.

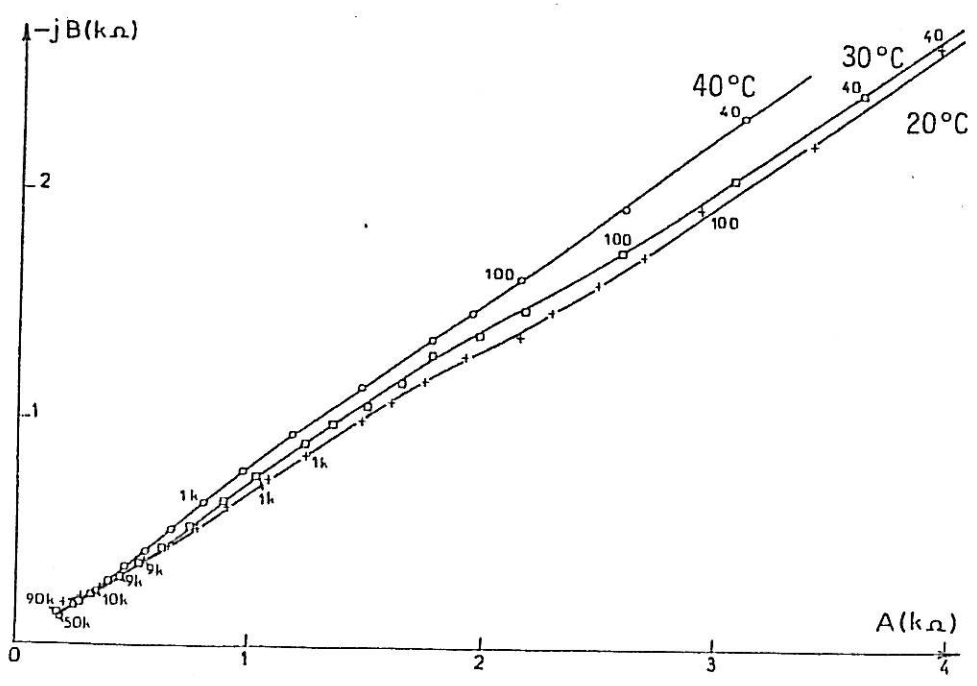


Figure V-B-34 : Détails hautes fréquences de la figure V-B-33.

ZINC B, R.H. 95 %	20°	30°	Echantillon ECM
FEM (mV)	11	16	
I (nA)	68	300	
FEM/I (kΩ)	162	53	
Log (FEM/I)	2,2	1,7	

La décroissance de Log (FEM/I) suit, dans le cas d'une loi de variation linéaire, la formule :

$$\text{Log (FEM/I)} = - 0,05 t + 3,20$$

Cette loi est similaire à celle obtenue pour l'évolution de Log (FEM/I) avec R.H., ce qui corrobore le travail de Cuddihy (3).

Les résultats obtenus, l'acier étant l'électrode de travail (cf. figure V-B-35), sont toujours interprétables avec le modèle de la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double-couche :

R.H. 95 %	20°	30°	40°
R_t (kΩ)	~ 30	~ 15	~ 13
f (Hz)	~ 0,2	~ 0,4	~ 0,5
C_d (μF)	~ 27	~ 27	~ 25
$R_t I$ (mV)	12	12	10

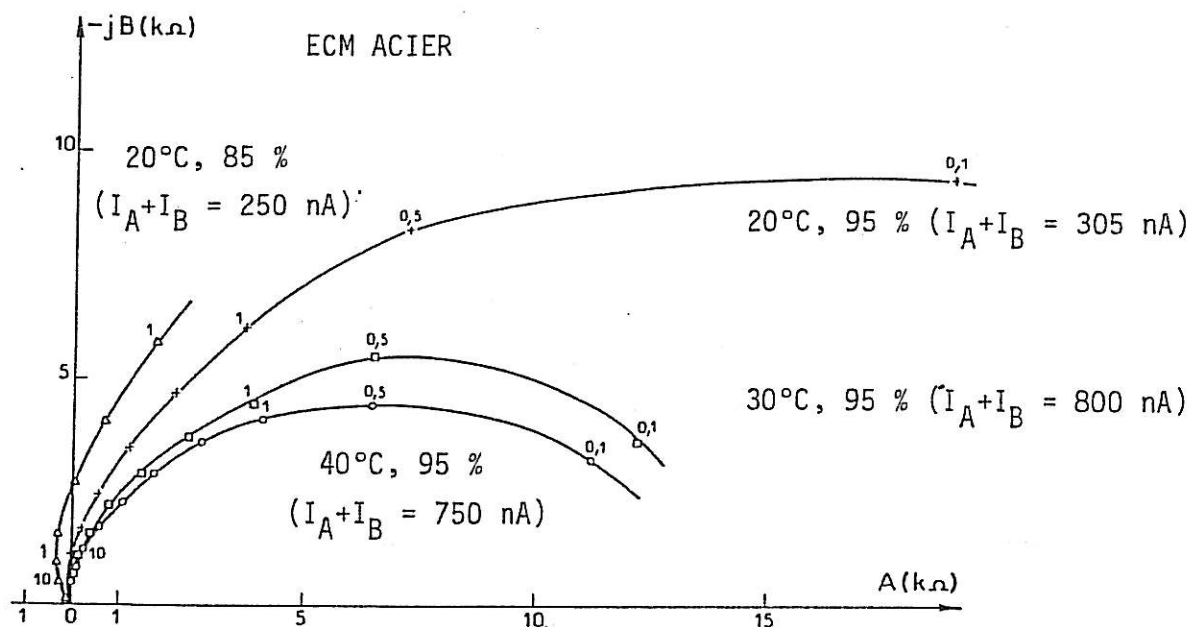


Figure V-B-35 : Evolution du diagramme d'impédance de l'électrode ACIER de l'échantillon ECM avec les conditions climatiques (ZINC B utilisé en sonde de potentiel).

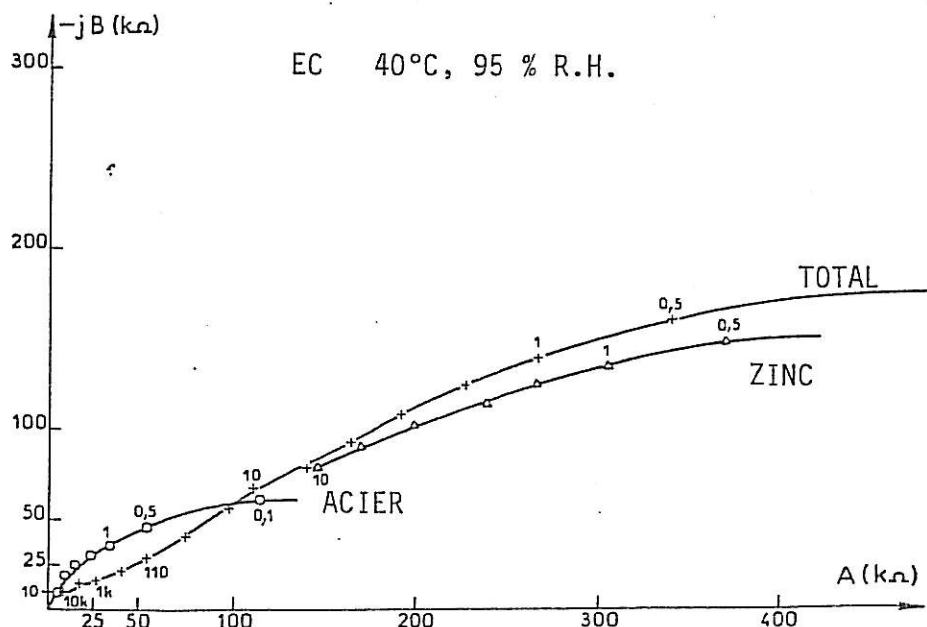


Figure V-B-36 : Diagrammes d'impédance obtenus avec l'échantillon EC dans la situation climatique (40°C, 95 % R.H.).

$I = 435 \text{ nA}$.

La valeur de la capacité C_d de double couche est quasiment constante, ce qui confirme qu'à 95 % R.H. la surface active d'acier est constante.

Les valeurs du produit $R_t I$ restent du même ordre de grandeur : 10. La résistance de transfert décroît normalement avec la température, du fait de l'activation thermique des processus électrochimiques (loi d'Arrhénius). Il est intéressant d'étudier l'évolution de R_t (grandeur cinétique) de 20° à 30°C. Nous obtenons la relation suivante :

$$\text{Log } R_t = - 0,03 t + 5,1$$

Le coefficient de température est donc du même ordre de grandeur que celui obtenu lors de l'étude de l'évolution des résistances FEM/I et des résistances des produits de corrosion R_{pc} avec la température t .

c-2 - Echantillon EC : Le tableau suivant donne l'évolution des grandeurs stationnaires que l'on a pu déjà observer sur la figure V-B-2 :

R.H. 95 % ; t (°C)	20°	40°
FEM (mV)	456	440
I (nA)	125	435
FEM/I (M Ω)	3,65	1,0
Log (FEM/I)(Log k Ω)	3,56	3,0
$E_{pt} - E_{acier}$ (I=0)(mV)	+ 462	+ 360
$E_{Pt} - E_{acier}$ (I $\neq$ 0)(mV)	+ 469	+ 370

Les différences de potentiel évoluent faiblement avec la température, la position relative du potentiel commun par rapport au potentiel libre de l'acier reste la même (- 100 mV). La force électromotrice de la pile diminue légèrement avec la température.

L'évolution de la résistance FEM/I de la pile est la suivante, dans le cas d'une loi logarithmique :

$$\text{Log FEM/I} = - 0,03 t + 4,12$$

avec FEM/I exprimée en $k\Omega$.

Si l'on reprend les diagrammes d'impédance présentés en figure V-2, nous avons obtenu comme résultats qu'à 73 % d'humidité relative, la résistance R_{PC} des produits de corrosion évoluait peu avec la température. Par contre à 95 % nous avons les résultats suivants :

R.H. 95 %	20°C	40°C
R_{PC} ($k\Omega$)	37	25
Log (R_{PC})	1,57	1,40

Nous avons donc, dans le cas d'un loi logarithmique, la relation suivante :

$$\text{Log } (R_{PC}) = - 0,01 t + 1,74$$

De la même manière nous pouvons étudier l'évolution de la résistance de transfert de charge de l'acier (cf. figures V-1, V-B-36 et V-B-37) :

R.H. 95 %	20°C	40°C
R_t ($k\Omega$)	800	220
Log R_t	2,90	2,34
f (Hz)	0,1	0,1
C_d (μF)	2	7
$R_t I$ (mV)	+ 104	+ 96

La loi d'évolution logarithmique de la résistance de transfert de charge R_t est donc :

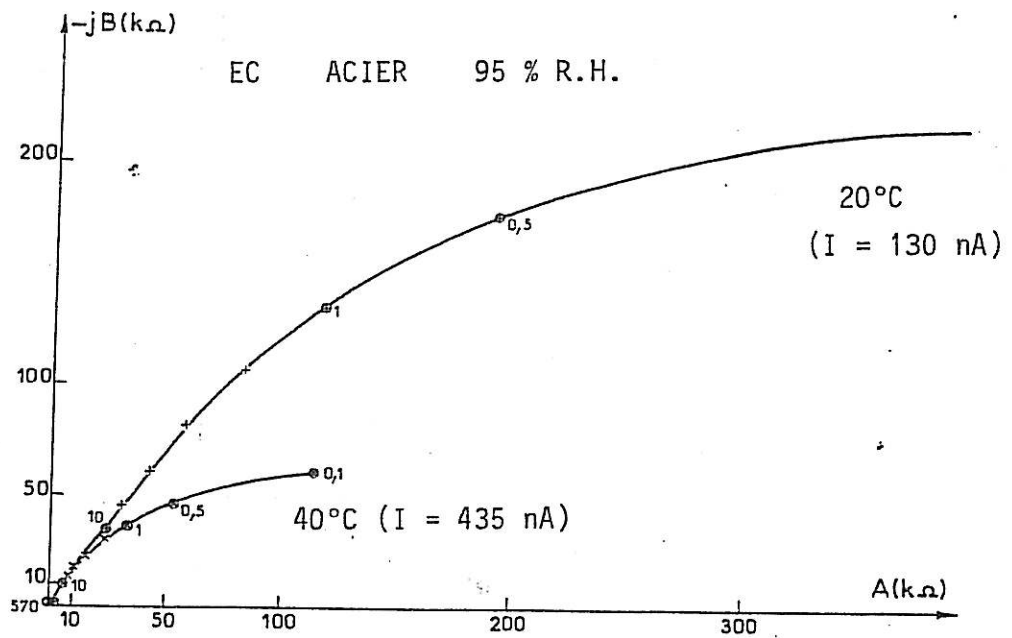


Figure V-B-37 : Evolution du diagramme d'impédance de l'ACIER de l'échantillon EC avec la température à 95 % d'humidité relative.

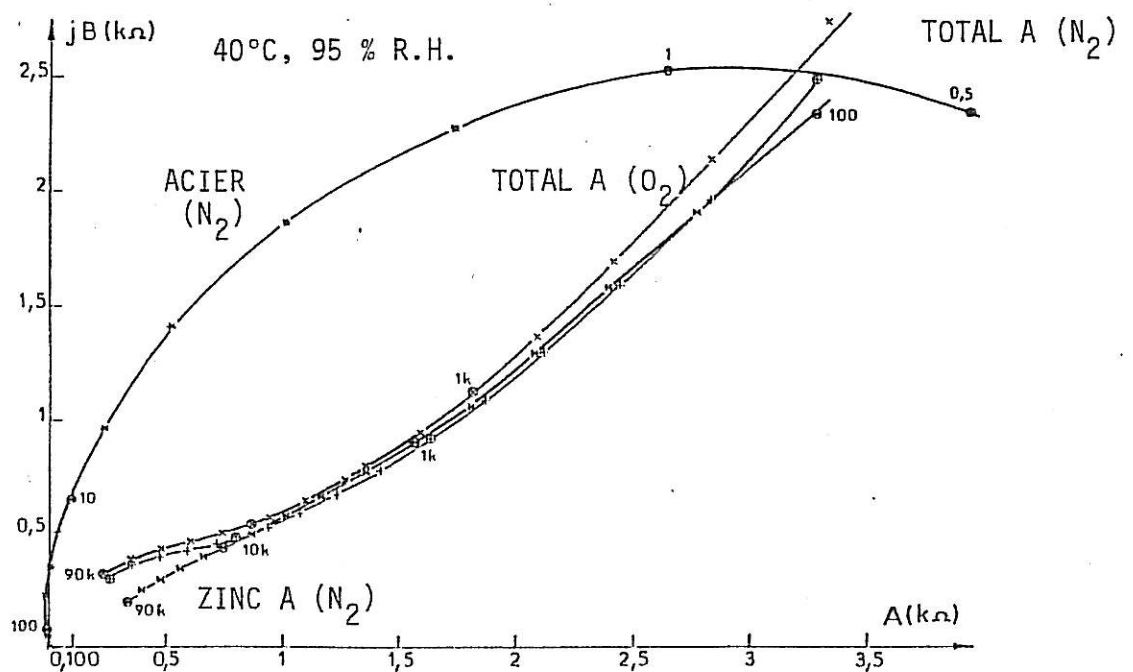


Figure V-B-38 : Influence du gaz (O_2 ou N_2) dans l'enceinte climatique sur les différentes fonctions de transfert de l'échantillon ECM. (ZINC B sonde de potentiel).

$$\text{Log } R_t = - 0,04 + 3,46$$

Les coefficients de variation des logarithmes des résistances FEM/I et R_t sont donc très voisins, ce qui est normal puisque ce sont deux grandeurs cinétiques.

Par contre, celui de la résistance R_{PC} des produits de corrosion est nettement plus faible. Seule la résistance R_{PC} des produits de corrosion sur l'échantillon EC présente un coefficient nettement plus faible dans la représentation logarithmique de Cuddihy en fonction de t . Il semble donc que l'augmentation du courant I de court-circuit avec la température soit, en majorité, due à la dépolarisation des électrodes plus qu'à la diminution de R_{PC} . Ceci est logique car les énergies d'activation des réactions de dissolution anodique sont en général de l'ordre de trois fois plus grandes que celles des processus de transport.

B-4 Influence de l'oxygène

α - Présentation de l'expérimentation

Afin de discerner l'importance relative de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène sur la cathode d'acier, nous avons saturé l'enceinte climatique avec de l'azote en veillant à ne pas perturber la régulation de t ou de R.H.

β - Conditions expérimentales

Nous avons travaillé à 40°C, 95 % R.H. Après avoir rempli l'enceinte climatique d'azote, nous avons maintenu un très léger flux de ce gaz pour éviter toute entrée parasite d'air. Après stabilisation du courant de court-circuit, nous avons effectué des mesures d'impédance. Le schéma, figure V-B-38, en présente la partie hautes fréquences. Peu de différences apparaissent en H.F. entre les atmosphères air ou N_2 . Nous savons en effet que cette région est rattachée à la résistance ohmique des produits de corrosion sous l'influence de la température et de l'humidité relative.

γ - Mesures stationnaires

Au cours d'une même journée nous avons enregistré à 40°, 95 % R.H.

Echantillon ECM	I	FEM	FEM/I
Air 11 h 45	+ 590 nA	100 mV	170 kΩ
N ₂ 16 h	+ 740 nA	51 mV	70 kΩ
Air 19 h	+ 730 nA	96 mV	130 kΩ

La force électromotrice de la pile galvanique est donc sensible à la composition chimique de l'atmosphère, elle est divisée par deux sous atmosphère inerte de N₂. L'explication la plus immédiate est l'accroissement de polarisation de la cathode d'acier. La loi de Nernst prévoit en effet que son potentiel devient plus cathodique par appauvrissement de l'oxygène à l'interface.

Nous notons en revanche que l'ordre de grandeur du courant de court-circuit n'est pas nettement modifié. Ce résultat serait donc cohérent avec le contrôle dominant de la cinétique de la pile galvanique par l'électrode de zinc plusieurs fois rencontré au cours de ce travail.

δ - Mesures d'impédance

La figure V-B-39 présente les fonctions de transfert globales du système en présence d'air sous atmosphère d'azote. La figure V-B-40 donne les résultats correspondants à l'électrode d'acier.

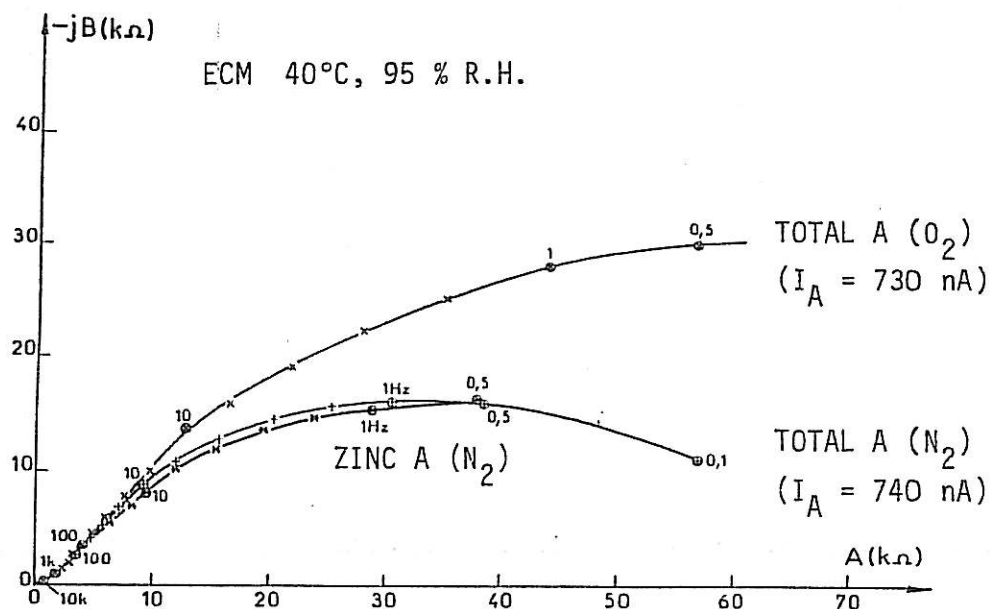


Figure V-B-39 : Influence de la présence d'azote N_2 dans l'enceinte climatique sur la fonction de transfert TOTAL A et celle du ZINC A (ZINC B sonde de potentiel).

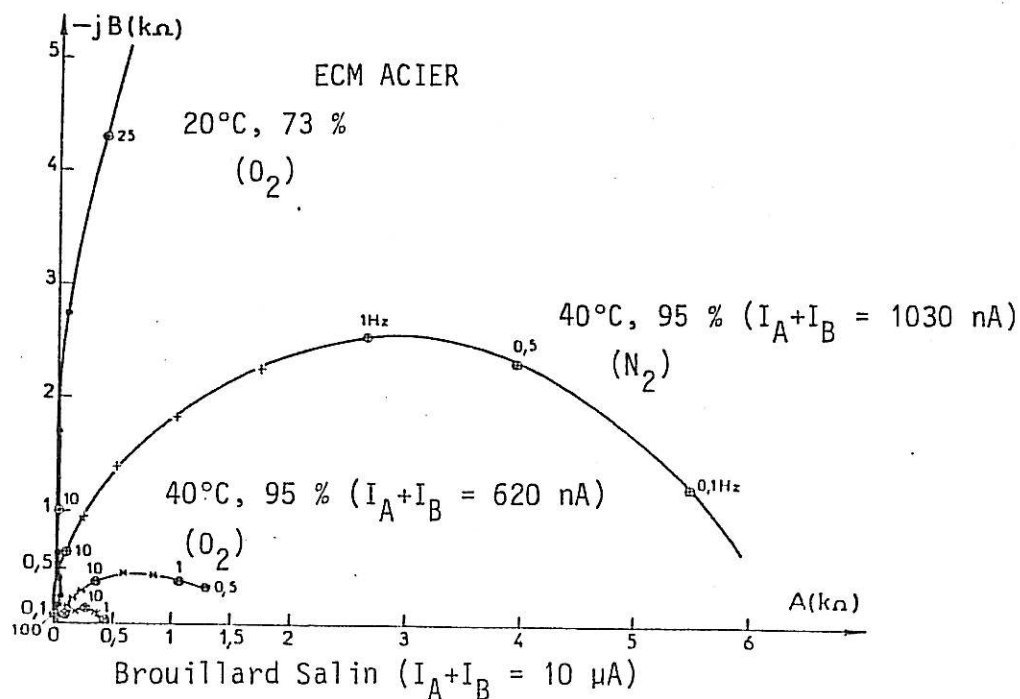


Figure V-B-40 : Evolution de l'impédance de l'ACIER avec la présence d'oxygène ou d'azote et les conditions climatiques. (ZINC B sonde de potentiel).

L'étude de l'évolution de la cathode d'acier fournit le tableau suivant dans le modèle $R_t // C_d$:

Atmosphère	C_d	R_t
Brouillard salin	30 μF	0,5 $k\Omega$
O ₂ , 45°, 95 % R.H.	24 μF	1,5 $k\Omega$
N ₂ , 45°, 95 % R.H.	27 μF	6 $k\Omega$

La capacité C_d de la double couche reste sensiblement indépendant de la composition de l'atmosphère, la surface active de l'électrode n'est pas modifiée. Par contre la résistance de transfert de charge augmente de manière très significative lorsque l'on substitue l'azote à l'air. Ce comportement est directement relié à l'accroissement de la polarisation cathodique de l'acier en présence d'azote.

L'étude de l'évolution de la fonction de transfert globale du système montre cependant que l'impédance globale est nettement plus faible dans l'azote que dans l'air. Le diagramme d'impédance du zinc électrode de travail présenté sur cette même figure ainsi que les ordres de grandeur des impédances de l'acier (figure V-B-39) confirment que dans ces conditions également l'impédance de l'interface zinc - produits de corrosion est déterminante.

e - Discussion

Nous remarquons donc que les résultats précédents sont conformes à ce que l'on peut prévoir en ce qui concerne le comportement de la cathode

d'acier. Par contre la diminution de l'impédance du zinc en présence d'azote compense la chute de la force électromotrice pour maintenir à peu près constant le débit en court-circuit.

Ce comportement peut cependant paraître paradoxal car on s'attendrait à ce que l'impédance du zinc ne soit pas modifiée par la composition, Air ou N_2 , de l'atmosphère. Il nous a paru intéressant d'établir un parallèle avec des données sur la corrosion du zinc dans des sols également sous atmosphère contrôlée (O_2 ou N_2). Noob Mambundu (13') a mis en évidence qu'un apport supplémentaire d'oxygène ne modifiait pas nettement ni le courant de corrosion ni la valeur de la résistance de polarisation. Par contre quand le système est maintenu sous azote le milieu apparaît plus agressif (zinc plus cathodique, résistance de polarisation diminuée, intensité du courant de corrosion augmentée).

Les études de corrosion du zinc sous une couche mince d'électrolyte menées au laboratoire par Ogata ont abouti à des conclusions comparables. En milieu confiné la résistance de transfert de charge du zinc est plus faible en présence d'argon que d'Air, résultat opposé à celui obtenu en plein bain. Le comportement inattendu du zinc est donc certainement à attribuer aux caractéristiques physico-chimiques propres au milieu saturé. Les variations de réactivité de la cathode d'acier entraînent certainement des modifications locales de pH qui sont susceptibles de dépassiver la surface du zinc. Il est, d'ailleurs, expérimentalement connu qu'une augmentation de la teneur en oxygène réduit l'efficacité de la protection cathodique par le zinc, effet généralement attribué à la passivation du zinc *. L'oxygène a donc un double effet néfaste :

- la passivation accrue du zinc,
- l'autocorrosion plus grande de l'acier.

* M. Massinon (IRSID) : Communication privée.

C - CONCLUSION

- L'ordre de grandeur du rapport $S_{\text{Zinc}}/S_{\text{Acier}}$ d'environ 10 % implique que la fonction de transfert globale de la pile dépend majoritairement de l'impédance de l'interface Zinc / produits de corrosion, d'autant plus que la cinétique à cette interface semble être sous contrôle diffusionnel. Par contre l'interface Acier / produits de corrosion, cause d'artefacts dans les diagrammes d'impédance du fait de la distribution de courant et de potentiel qui l'affecte, serait sous le contrôle d'un transfert électronique.

L'échantillon ECM semble présenter une réversibilité nettement supérieure à celle de EC du fait d'un confinement plus grand. En effet il est clair que EC, par sa grande taille et par la relativement plus faible quantité de produits de corrosion dans la rayure, est plus ouvert vers l'extérieur et évolue de façon plus irréversible. Cette apparente variation dans la réversibilité peut aussi être considérée sous l'angle d'un couplage cinétique entre les deux demi-cellules par recouvrement des couches de diffusion.

- La protection cathodique diminue avec le temps. En effet le courant de court-circuit chute car l'électrode de zinc se polarise fortement avec le temps. Toutefois la force électromotrice reste à peu près constante et la résistance des produits de corrosion diminue légèrement.

- L'humidité relative est un paramètre fondamental. En effet pour des valeurs de l'humidité relative inférieures ou égales à 73 % le courant de court-circuit est très faible et dépend peu de la température. Lorsque l'humidité relative augmente, la force électromotrice de la pile augmente du fait de la plus grande dilution des produits de corrosion du zinc (loi de Nernst) et de l'augmentation de la surface active du zinc. L'augmentation de la surface active du zinc est aussi la cause de la diminution de l'impédance de cette interface. La résistance des produits de corrosion décroît aussi avec l'augmentation de l'humidité relative. Les

variations de la FEM, de Z_{Zn} et de R_{pC} participent donc toutes trois à l'augmentation du courant de court-circuit lors de l'accroissement de l'humidité relative. Il faut remarquer que les différentes lois de variations linéaires $\text{Log (résistance)} = f (\text{R.H.})$ ont des pentes très proches ($-0,04$ à $-0,05$).

- Lorsque la température augmente, la résistance des produits de corrosion et l'impédance de l'interface de zinc diminuent ; le courant de court-circuit augmente donc. Il faut aussi remarquer que les grandeurs cinétiques telles la résistance de transfert de charge de l'acier R_t ou la résistance de polarisation du zinc ($\sim$ ordre de grandeur de FEM/I) suivent des lois linéaires du type $\text{Log (résistance)} = g(t)$, de pentes comprises entre $-0,03$ et $-0,05$. Pour ce qui est de la résistance ohmique des produits de corrosion R_{pC} , nous remarquons les deux faits suivants :

- Pour ECM, la loi de variation de $\text{Log}(R_{pC})$ est en $-0,03 t$.
- Pour EC, la loi de variation de $\text{Log}(R_{pC})$ est en $-0,01 t$.

Ces résultats confirment que le milieu électrolytique de ECM est nettement plus confiné que celui de EC. En effet, dans le cas de ECM, toutes les résistances suivent des lois linéaires logarithmiques en R.H. et en température avec des pentes comprises entre $-0,03$ et $-0,05$. Il n'est donc pas possible de discerner la cinétique du processus sur l'électrode de zinc du mécanisme de conduction ionique du milieu électrolytique. Cette hypothèse est en accord avec les résultats d'OGATA (cf. I-E-3- γ) : la conduction, dans le cas de ECM, semble majoritairement dépendante de la concentration en ions Zn^{2+} , et donc du processus électrochimique anodique sur le zinc.

Par contre, dans le cas de l'échantillon EC, ces lois linéaires mettent en évidence que le mécanisme de conduction ionique est nettement moins activé thermiquement que les processus d'électrodes, environ dans un rapport 3, résultat bien connu en termes d'énergie d'activation. La force électromotrice semble diminuer faiblement avec la température.

- La diminution de la quantité d'oxygène présent dans l'enceinte, certes augmente l'impédance de l'électrode d'acier et diminue fortement la force électromotrice de la pile, mais par ailleurs elle dépolarise l'électrode de zinc, ce qui permet de maintenir un niveau de courant de court-circuit sensiblement constant.

CONCLUSION GENERALE

Le bilan général de cette étude permet de penser que les objectifs initiaux sont, pour l'essentiel, atteints. En effet :

- Une procédure de réalisation d'éprouvettes de simulation d'un acier zingué peint de cataphorèse et rayé a été mise au point. Cette procédure est satisfaisante puisqu'elle permet une bonne simulation ; ceci est prouvé par l'analyse structurale de la corrosion. Cependant nous n'avons pas pu reproduire l'augmentation de la surface d'acier exposé au fond de la rayure, concomitante au recul du front de zinc dans le cas réel.

- L'instrumentation utilisée a été étudiée précisément, afin de détecter les causes d'artefacts.

- Notre démarche expérimentale présente un bon exemple, le premier à notre connaissance, d'application de la technique de mesure d'impédance complexe dans le cas d'une étude de la corrosion atmosphérique en milieu confiné.

- Les expérimentations ont permis de décrire d'une façon originale le fonctionnement électrochimique de la protection cathodique de l'acier par le zinc dans une rayure, pour différentes situations climatiques.

L'importance de la nature distribuée de l'interface Acier / Produits de corrosion sur les résultats de mesure d'impédance, confirmée par l'utilisation d'un modèle numérique, a été mise en évidence.

Nous pouvons conclure de plus que :

- Le rapport surfacique du Zinc à l'Acier est fondamental puisqu'il implique que l'impédance du zinc est en général prépondérante dans le fonctionnement du système.

- La décroissance de la protection cathodique avec le temps est due à la polarisation du zinc, la force électromotrice du système étant constante.

- L'humidité relative a une influence fondamentale sur le système du fait de l'hygroscopie des produits de corrosion. L'état du milieu électrolytique confiné influe sur la résistance ohmique de la pile localisée dans la rayure et, aussi et surtout sur les processus d'électrode par les variations de surface active du zinc. A l'humidité relative usuelle de 73 % la protection cathodique est relativement faible.

Ces conclusions impliquent qu'au niveau d'un test industriel de corrosion accéléré, il est nécessaire de prêter la plus grande attention à la réalisation de la rayure pour ce qui est du rapport des surfaces de zinc et d'acier. Il faut par ailleurs veiller au bon fonctionnement des enceintes climatiques, en particulier en ce qui concerne la régulation hygrométrique, en évitant de les surcharger.

Ces résultats offrent des perspectives d'études importantes. En effet ce travail a permis de déterminer la signature électrochimique de la pile galvanique localisée dans une rayure sur des échantillons de géométrie et de taille comparables à la réalité. Dans un premier temps, il serait souhaitable de s'affranchir du délicat problème de réalisation d'échantillons les plus proches possible de la réalité dimensionnelle, en concevant des systèmes de simulation très nettement surdimensionnés ($>$ facteur 100). Il s'agira alors de comparer leurs signatures et leurs évolutions à celles que nous avons obtenues, et d'étudier les compositions et distributions des produits de corrosion. Cette étape de validation de "macro-système" est d'autant plus décisive que l'importance des effets de distribution (pH, potentiels, courants et donc impédances) dans de tels systèmes, a été démontré.

L'étude du fonctionnement électrochimique du système pourrait être poursuivie autour des thèmes suivants :

- Importance du rapport des surfaces de zinc et d'acier.
- Réactivité des électrodes quant à l'auto-corrosion, par étude de leurs impédances en circuit ouvert avec variation de la teneur en oxygène

- Etude détaillée des corrélations entre les évolutions des impédances des interfaces de zinc et d'acier, la résistance ohmique des produits de corrosion, et le niveau de confinement du système.

- Comparaison des réactivités de différents matériaux zinc, alliés ou non, et acier en situation de corrosion en milieu confiné.

ANNEXE I

* Gamme de phosphatation au zinc

Produit CFPI (type basse teneur en zinc et fluorure)

1. Dégraissage au trempé
 - Lessive 8322; 2,5g/l (10% en poids)
 - Tensioactif 72
 - Durée 1'30" à 57 à 58°C
2. Rinçage à l'eau
3. Phosphatation
 - Bondérite 24
 - Durée 2'30" à 53°C
4. Affineur
 - Paralène Z (sel de Titane)
 - Durée 1 minute
5. Rinçage
 - Durée 1 minute avec agitation
6. Chromatation
 - Parker chrome VI
 - Durée 30" à l'ambiante
7. Etuvage

* Gamme d'électrodéposition de zinc

Ce travail a été réalisé à partir des données du travail de stage de Monsieur RIVAT (1985).

L'électrodéposition a été effectuée avec le même électrolyte que dans le pilote de Montataire, au CNRS dans la cellule présentée en page suivante.

Préparation des échantillons

Il s'avère qu'au stockage, la couche de Cermet des échantillons se passive, nous avons obtenu par suivi du potentiel libre de cette couche très riche en fer, qu'après 10 secondes d'immersion dans H_2SO_4 (1M) à température ambiante, la couche de Cermet était alors prête pour être électro-zinguée.

Bain électrolytique : (pH $\approx$ 3,3)

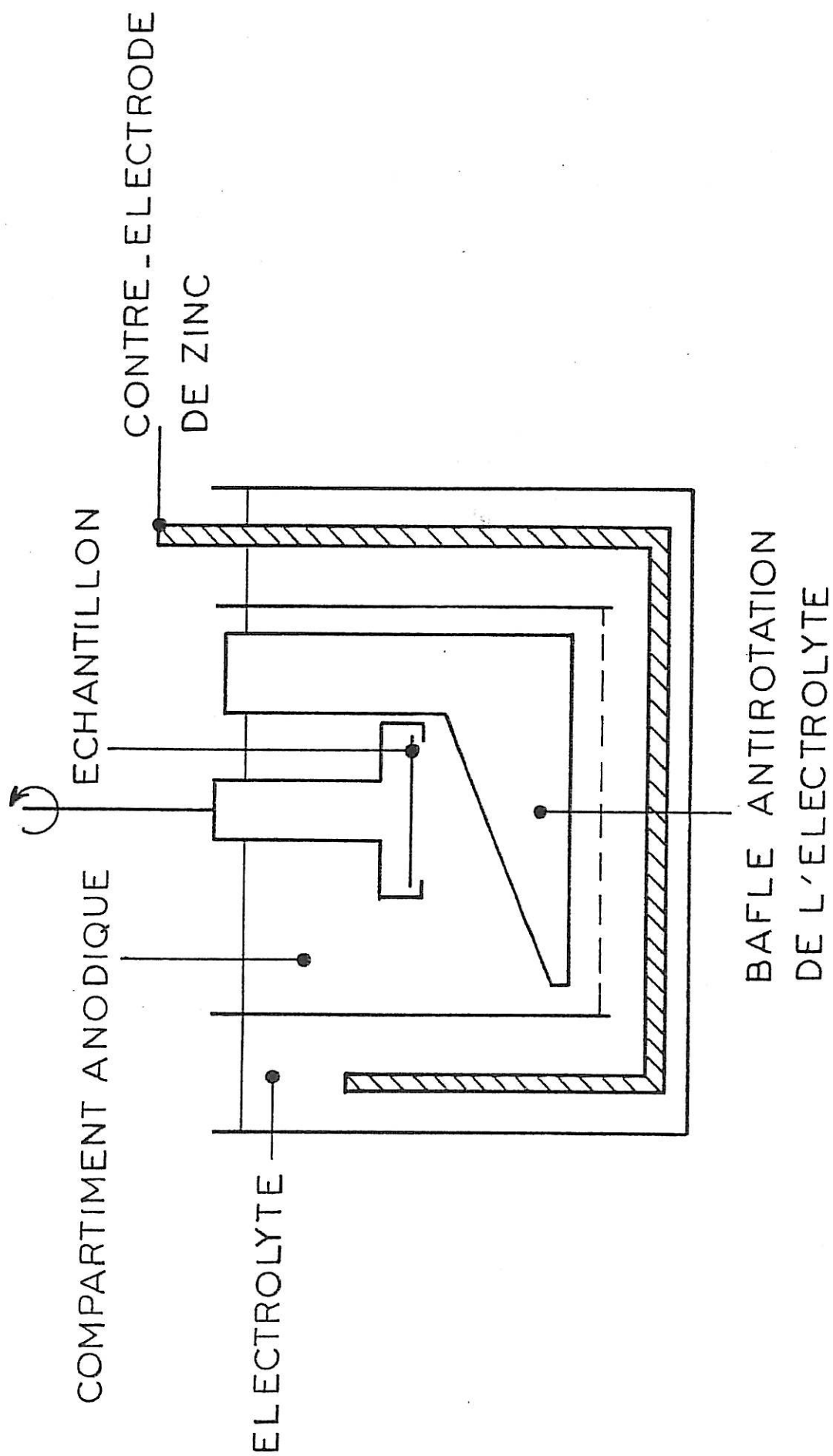
Zn SO₄ 1M 250g/l
Na₂SO₄ (Electrolyte support) 0,0845M 100g/l
Na CH₃COO (Tampon BH) 0,244M 20g/l
C₆ H₈ O₇ (Acide citrique : agent complexant) 0,071M 15g/l

Condition d'utilisation de la cellule d'électrodéposition

- Vitesse de rotation de l'échantillon: 750t/min
- Densité de courant : 50A/dm²
- Température : 40°C
- Contre-électrode en zinc

La densité de courant nécessaire pour obtenir un dépôt de bonne qualité sur Cermet par rapport à ceux obtenus sur acier doux a du être augmentée de 30 à 50A/dm².

$\omega = 750$ tours/minute
MOTEUR



ANNEXE II-A

Gamme de mise en peinture cataphorétique

PRIMAIRE ELECTROCATIONIQUE NOIR ED 3002
CORONA
TYPE 700 - 980

CARACTERISTIQUES	LIANT	PATE
Référence	EW2258	EW 2269
N° échantillon	7429	
Quantités	5 Kg	1,5Kg

CARACTERISTIQUES DE LIVRAISON

Extrait sec %	35,0 - 37,0	44,0 - 56,0
pH	6,8 - 7,3	7,8 - 8,3
Densité	1,04- 1,06	1,26- 1,29
MEQ Amine % sec	55,0 - 65,0	
MEQ Acide % sec	20,0 - 30,0	
Viscosité coupe CF4 20°	15 - 17 s	30 - 70 s
Résistivité	sup. 700	

FORMULE DU BAIN DE CONTROLE

Résistivité mini 100 000 o.c	Eau désionisée	46,8	] laisser mélanger 1/2 heure doucelement
	Solution ADJ002	0,2	
	acide acétique 25%	42,0	
	Liant EW2253	11,0	
Introduire sous agitation	Pâte EW 2269	11,0	
Liant d = 1,05		100,0	
Pâte d = 1,28			

<u>CARACTERISTIQUES DU BAIN</u>	:	Frais	en fonctionnement
Extrait sec 3H 105°	:	20	19 - 21%
pH à 20°	:	6.4	6.0 - 6.4
MEQ acide/100 sec	:	23.0	20 - 30
Rapport P/L	:	0.20	0.18- 0.22
Résistivité à 20°	:	850	800 - 100 Ω .cm

CONDITIONS D'APPLICATION

Température	:	(20°C sur bain frais (25-28°C à partir de 5 jours
Temps d'application	:	20 - 180 secondes
Rapport Anode/Cathode	:	1/4
Subjectile	:	Tôle phosphatée
Tension de travail	:	180V environ sur bain frais 250V - 320V après 1 Turn Over (200V - 2mn)
Etuvage	:	20 minutes 180°C (température métal (c.a.d. 30mn étuve à 180°C)

PROPRIETES DU DEPOT

Epaisseur conseillée	:	15 - 17 microns
Poids déposé	:	20 - 25g/m ²
Densité du film	:	1,30
Rendement coulombique	:	30 - 35Cb/g

ANNEXE II-B

ETUDE DE LA PEINTURE CATAPHORETIQUE

Introduction

En carrosserie automobile, la protection anticorrosion est actuellement remplie par une couche de zinc ($\approx 10 \mu\text{m}$) recouverte des traitements de surface : phosphatation, chromatation et peinture cataphorétique.

Cette description seule prouve l'importance qu'il y a à étudier cette dernière couche.

Au début de notre étude, nous avons donc examiner, en parallèle avec la réalisation des échantillons modèles, l'évolution de la peinture cataphorétique dans un milieu NaCl 0,5M.

Etudier le vieillissement d'une couche de peinture sur un substrat corrodable présente une difficulté importante : la séparation difficile des effets du vieillissement intrinsèque de la peinture de ceux de corrosion du substrat. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier le vieillissement d'un film de résine cataphorétique sur un substrat de platine, électrochimiquement inerte.

Caractéristiques

- En milieu NaCl 0,5M aéré (O_2 : 7,4mg/l; conductivité élect. $\kappa = 22,6 \Omega.\text{cm}$) la capacité de double couche électrochimique du platine est de l'ordre de $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

- Les paramètres du dépôt électrophorétique de la résine Corona sont :

- la tension électrique,
- la température,
- la durée.

La durée du dépôt n'intervient pas dans l'épaisseur de la couche car celle-ci est élaborée dès les premières secondes du traitement.

La température en agissant sur la mobilité des ions, est le principal paramètre agissant sur l'épaisseur.

Néanmoins, il faut rester très vigilant quant aux artefacts que l'on peut obtenir dans les diagrammes d'impédance. L'exemple le plus caractéristique est celui de l'interprétation des droites à 45° observées sur certains diagrammes d'impédance. Elles sont souvent attribuées à un mécanisme de transport d'espèces dans une couche de diffusion d'épaisseur finie. Ce style de diagramme peut aussi être l'image d'un effet de distribution du courant sous une cloque de peinture. (Effet de distribution de l'impédance électrochimique du substrat corrodable).

Conclusion

- L'idéal est de travailler avec des échantillons à peinture d'épaisseurs différentes et états de surface contrôlés.
- L'instrumentation doit être adaptée et bien connue (capacités parasites).
- Les interprétations doivent rester prudentes.

ANNEXE II-C

BIBLIOGRAPHIE PRESENTANT DIVERSES APPROCHES POSSIBLES DE L'ETUDE DES PEINTURES

- (1) Etude électrochimique, et par microscopie électronique à balayage du fer recouvert de peinture.
L.BEAUNIER, I.EPELBOIN, J.L.LESTRADE et H.TAKENOUTI,
Surface Technology, 4 (1976) 237-254.
- (2) Electrical Measurements in the study of immersed paint coatings on metal.
I- Comparaison between capacitance and gravimétrie methods of estimating water-uptake
D.M.BRASHER, A.H.KINGSBURY,
Journal of Applied Chemistry, 4 February, 1954.
- (3) Ionic Conduction through Varnish Films.
B.W. CHERRY and J.E.O MAYNE.
- (4) Tetraphenylborate adsorption onto an artificial ultrathin membrane.
R.DE LEVIE, N.G.SEIDAH and D.LARKIN,
Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 49 (1974) 153-159.
- (5) Dipicrylamine transport across an ultrathin phosphatidylethanolamine membrane.
A. DE LEVIE, D.VUKADIN,
Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 62 (1975) 95-109.
- (6) The adhesion and inhibitor properties of organic coatings investigated with very thin polymer films at noble metal electrodes.
K.DOBLHOFFER and I.EHELT,
Corrosion Science, Vol. 27, n° 9, pp.947-956, 1987.
- (7) Diphosphate coatings for protection of galvanized steel : quality control by impedance measurements.
A.JARDY, R.ROSSET, R.WIART,
Journal of Applied Electrochemistry 14 (1984) 537-545.

- (8) An electrochemical impedance spectroscopy study of reactions at the metal/coating interface.

F.MANSFELD, S.L.JEANJAQUET and M.W.KENDIG,
Corrosion Science, Vol.26, n° 9, pp. 735-742, 1986.

- Chlorure de zinc β (16 - 869)

d	5.14	3.27	3.06	6.15	β -ZnCl ₂					
1/I ₁	100	100	80	10	beta Zinc Chloride					
Rad. CuK α λ 1.5418 Filter Ni Dia.					d Å	1/I ₁	hkl	d Å	1/I ₁	hkl
Cut off 1/I ₁ Visual					6.15	10	002	1.886	80	330,060
Ref. Brehler, Z. Krist. 115 375-402 (1961)					5.79	10	101	1.735	60	206,136
Sys. Monoclinic					5.14	100	111,021	1.682	10	324,117*
S.G. P2 ₁ /n (14)					4.17	20	112,022	1.635	20	260
a ₀ 6.54 b ₀ 11.31 c ₀ 12.33 A 0.578 C 1.090					4.03	50	121	1.609	40	334
β 90° γ Z 12 Dx					3.86	50	013	1.564	10	325,412*
Ref. Ibid.					3.60	10	031			
f α n α β f γ Color Sign					3.52	20	122			
2V D mp					3.27	100	200,130			
Ref. Ibid.					3.06	80	004,123			
					2.996	40	014,123			
					2.873	20	202,132*			
					2.794	40	212,033*			
					2.562	10	042			
					2.520	20	141,124*			
					2.409	20	015,142			
					2.241	20	204,134			
					2.194	10	214,143			
					2.125	50	125,052*			
					1.984	20	053			

- Chlorure de zinc γ (16 - 850)

d	5.33	3.49	3.04	5.33	γ -ZnCl ₂					
1/I ₁	100	100	100	100	gamma Zinc Chloride					
Rad. CuK α λ 1.5418 Filter Ni Dia.					d Å	1/I ₁	hkl	d Å	1/I ₁	hkl
Cut off 1/I ₁ Visual					5.33	100	002	1.143	20	312
Ref. Brehler, Z. Krist. 115 375-402 (1961)					3.49	100	101	1.119	10	217
Sys. Tetragonal					3.04	100	102	1.080	20	208
S.G. P4 ₂ /nnc (137)					2.564	60	103	1.071	60	314
a ₀ 5.70 b ₀ 10.67 A C 2.88					2.349	60	112	1.021	10	321
α β γ Z 2 Dx					1.868	100	114	0.985	10	1110,323
Ref. Ibid.					1.849	100	200,105			
f α n α β f γ Color Sign					1.778	10	006			
2V D 2.91 mp					1.747	20	202			
Ref. Ibid.					1.634	60	211			
					1.602	20	106			
					1.579	40	212			
					1.500	20	213			
					1.469	20	116			
					1.409	10	107			
					1.334	10	008			
					1.306	40	220,215			
					1.282	10	206			
					1.212	10	301,216			
					1.166	10	303			

- Chlorure de zinc hydraté (25 - 1117)

5.00	4.61	3.14	100	87	51	d Å	1/I ₀	h k l	d Å	1/I ₀	h k l
ZnCl ₂ ·1.33H ₂ O						3.429	6	123	2.168	3	153
Zinc Chloride Hydrate						3.384	7	024	2.161	2	242
						3.366	7	104	2.118	4	061
						3.256	36	114	2.112	4	117
						3.231	13	132	2.064	4	062
Ref. Smith et al., Annual Report to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1973)						3.142	51	041,200	2.052	3	311
						3.054	30	210	2.045	6	046
						2.980	3	124	2.040	11	154
						2.974	3	042	2.029	11	206,302
						2.943	7	133	2.003	4	312,216
Sys. Orthorhombic						2.925	4	202	1.9925	4	008
S.G. Pbca (61) Dx 2.443 Z 12						2.854	9	025,212	1.9824	3	063
a ₀ 6.29 b ₀ 12.82 c ₀ 15.94						2.811	7	141,220	1.9720	4	251
α β γ						2.780	13	221	1.9556	2	244
Ref. Follner and Brehler, Acta Cryst., B26 1679 (1970)						2.657	25	006,222*	1.9333	3	322,226
Scale factor (Integrated Intensities)						2.599	12	125	1.9281	4	313
λ 1.54050						2.515	5	143	1.9143	4	137
						2.502	7	231,044*	1.9042	21	155,028
						2.404	7	116,232	1.8831	3	064
						2.367	3	135	1.8790	3	118
						2.348	14	151	1.8693	4	331
						2.321	6	144	1.8659	3	323,253
						2.304	2	224	1.8555	8	304,047
						2.245	9	240	1.8364	14	314,245
						2.223	2	241	1.8319	9	332

- Chlorure de sodium (5 - 0628).

d	2.82	1.99	1.63	3.258	NACL				
I/I _i	100	55	15	18	SODIUM CHLORIDE HALITE				
Rad.Cu Dia. I/I _i Ref.SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. II, 511(1957)	A 1.5405 Cut off	Filter Coll. d corr. sbs.?		d Å	I/I _i	hkl	d Å	I/I _i	hkl
				3.258	19	111			
				2.821	100	200			
				1.994	55	220			
				1.701	2	311			
				1.628	15	222			
Byz.Cubic a = 5.6402 b _y c β	c α	E.G. O _H ²⁺ - Fu3d A C		1.410	6	400			
	β γ	Z 4		1.294	1	331			
Ref. IBID.				1.261	11	420			
				1-1515	7	422			
λ = n = β 1.5421 γ		Sign		1.0055	1	511			
TV D _p 2.164 mp Color				0.9969	2	440			
Ref. IBID.				.9533	1	531			
				.9401	3	600			
AN ACS REAGENT GRADE SAMPLE RECRYSTALLIZED TWICE FROM HYDROCHLORIC ACID.				.8917	4	620			
X-RAY PATTERN AT 26°C.				.8601	1	533			
				.8503	3	622			
				.8141	2	444			

REPLACES 1-0993, 1-0994, 2-0018

- Chlorure de zinc basique; Simonkoleite (7 - 155)

d	7.87	2.67	2.73	7.87	ZnCl ₂ ·42H(OH) ₂					
I/I ₁	100	67	53	100						
					ZINC CHLORIDE, BASIC					
Rad. 1.5405 Filter Dts. 114.6mm					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off 50 Å I/I ₁ PHOTOMETER GUINIER CAMERA					7.87	100	003	1.900	8	215
Rad. DEWOLFF, TECHN. PHYS. DIENST, DELFT, HOLLAND					5.35	21	101	1.830	4	300
					4.02	21	104	1.792	8	2.0.10
					3.94	8	006	1.782	5	303
					3.58	23	105	1.768	13	217
Dys. HEXAGONAL B.C.					3.17	37	110	1.699	13	218
a 6.34 b 23.66 A C					2.940	31	113	1.693	12	2.0.11
c 8 Y Z D _z					2.878	25	107	1.674	2	1.1.12
Rad. IBID.					2.725	53	201	1.660	3	306
					2.672	67	202	1.585	36	220
16 D n=β mp f γ Sign					2.601	21	108	1.554	15	223
2V					2.488	3	204	1.517	14	2.0.13
Rad.					2.470	10	116	1.502	8	309
					2.374	37	205	1.475	5	314
					2.174	5	1.0.10	1.471	4	226
					2.067	7	211	1.449	3	315
					2.023	22	119	1.439	4	2.0.14
					2.012	9	208	1.388	5	317
					1.971	4	0.0.12	1.369	7	401
REPLACES 1-0445					1.957	9	214	PLUS 10 LINES TO 1.162		

- Chlorure de zinc α (15 - 452)

d	3.08	4.79	1.67	4.79	d-ZnCl ₂
I/I ₁	100	65	45	65	ALPHA ZINC CHLORIDE
Red CURC	A 1.5418	Filter Ni	Dia.		
Cut off	I/I ₁ VISUAL				
Ref. GUNWALD AND JARCI, HELV. CHIM. ACTA.	32 72 (1960)				
Sys. TETRAGONAL		S.G.			
a = 5.393	b	c = 10.33	A	C 1.914	
e	B	Y	Z 4	Dz 3.0	
Ref. IRID.					
f a	n = B	f Y	Sign		
2V	D 2.93	mp	Color		
Ref. IRID.					
d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
4.79	65	011	1.236	6	332
3.08	100	112	1.225	2	143
2.903	20	013	1.212	16	235, 136
2.351	25	121	1.105	2	145
1.975	16	123	1.094	16	244
1.928	8	015			
1.910	25	220			
1.866	45	024			
1.773	6	031			
1.621	30	132			
1.595	6	033			
1.569	25	125, 116			
1.482	8	231			
1.423	4	017			
1.374	6	233			
1.357	4	035			
1.350	10	040			
1.299	4	141			
1.290	4	004			
1.258	4	127			

- Carbonate de zinc

d	2.75	3.55	1.70	3.55	ZnCO ₃						
I/I ₁	100	49	44	49	ZINC CARBONATE	SMITHSONITE					
Rad. CuKα, λ 1.5405 Filter Ni Dia. 114.6mm Cut off 1/1 Visual Ref. Jambor and Pouliot, Canad. Mineral. 8 385-89 (1965)						d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
S.G. Triclinic B.G. D _{2d} - R3c a 4.6533 b 4.6533 c 15.038 A 15.038 C 4.432 α 90° β 90° γ 120° Z 2 Dx 3.97 Ref. Ibid.						3.55	49	012	1.028	2	1.1.12
ε 1.630 nωβ 1.641 εγ 1.750 Sign - 2V D 4.00 mp Color COLORLESS Ref. Ibid.						3.750	100	104	1.0710	6	134
SAMPLE FROM BROKEN HILL, RHODESIA (USNM 96155). SPECT. ANAL. SHOWED <0.1% Cd, Fe, Mn, Pb, <0.01% Ca, Ni, Si <0.001% Cu. CALCITE STRUCTURE TYPE. PATTERN MADE AT 25°C.						3.327	85	110	1.0699	3	2.1.10
REPLACES 3-0774, 3-1336						2.110	18	113	1.0552	2	286
						1.946	26	202	1.0371	<1	0.1.14
						1.776	11	004	0.9730	5	404
						1.703	44	116,018	0.9606	8	318
						1.515	13	211	0.9473	1	2.0.14
						1.493	13	122	0.9201	3	1.1.15
						1.411	9	214	0.9174	3	232
						1.408	2	1.0.10	0.9160	6	3.0.12
						1.374	3	208	0.8977	<1	324
						1.357	2	119	0.8967	<1	1.2.10
						1.343	9	300	0.8878	<1	048
						1.254	6	0.0.12	0.8793	1	410
						1.2423	1	217	0.8775	<1	1.2.14
						1.2048	3	0.2.10	0.8523	1	2.2.12
						1.1833	8	306,128	0.8514	<1	0.2.16
						1.1632	1	220	0.8370	<1	4.0.10
						1.1057	2	312	PLUG 6 LINES TO 0.7857		

- Hydroxy carbonate de zinc (19 - 1458)

d	6.77	2.46	2.72	6.77	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆						
I/I ₁	100	70	60	100	Zinc Hydroxide Carbonate	Hydrozincite					
Rad. CuKα, λ 1.5405 Filter Ni Dia. 114.6mm Cut off 1/1 Visual Ref. Jambor and Pouliot, Canad. Mineral. 8 385-89 (1965)						d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
S.G. Monoclinic S.G. C2/m (12) a 13.58 b 6.28 c 5.41 A 2.162 C 0.862 α 95°35' β 95°35' γ 90° Z 2 Dx 3.97 Ref. Ibid.						6.77	100	200	2.213	10	402
ε 1.640 nωβ 1.736 εγ 1.750 Sign - 2V D 4.00 mp Color White to gray Ref. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.						5.71	5	110	2.177	5	511
SAMPLE FROM GOODS SPRINGS, NEVADA.						5.37	10	001	2.086	5	312
						3.99	20	111	2.064	10	421
						3.81	5	111	2.041	5	022
						3.66	40	310	2.006	5	601
						3.37	5	400	1.944	5	131
						3.14	50	311,020	1.915	30	222,512
						3.00	10	401	1.902	30	330
						2.92	20	311	1.842	10	710
						2.85	30	220	1.814	10	
						2.74	10	401	1.774	20	
						2.72	60	021	1.745	5	
						2.69	20	002	1.688	40	
						2.58	10	202	1.657	10	
						2.480	70	510,221	1.646	5	
						2.394	5	112	1.609	5	
						2.336	10	511	1.573	20	
						2.301	20	420	1.559	10	
						2.253	5	600	Can't lower left corner		

- Hydroxy chlorure de zinc (32 - 1467)

d	5.67	2.03	2.84	5.67	β-ZnOHCl						
I/I ₁	100	100	80	100	Zinc Chloride Hydroxide						
Rad. CuKα, λ 1.5418 Filter Ni Dia. Debye-Scherrer Cut off 1/1 Visual Ref. Poussard and Hardy, Ann. Chim. (Paris), 4 5, 403 (1979)						d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
S.G. Orthorhombic S.G. Pbcm (61) a 11.271 b 6.544 c 5.843 A 1.722 C 0.8929 α 90° β 90° γ 90° Z 4 Dx 3.97 Ref. Ibid.						5.67	100	200	1.6053	60	223
ε 1.640 nωβ 1.736 εγ 1.750 Sign - 2V D 4.00 mp Color White to gray Ref. Ibid.						4.25	10	210	1.5802	20	602
						3.460	10	211	1.5711	80	240
						2.924	30	002	1.5100	30	711
						2.844	80	021,311			
						2.766	60	121			
						2.591	80	112,202			
						2.543	80	221			
						2.367	10	411			
						2.304	20	302			
						2.270	30	521			
						2.027	100	203,222			
						2.004	80	421			
						1.8771	60	600			
						1.8414	30	113			
						1.8016	10	610,331			
						1.7722	30	213			
						1.7271	30	132			
						1.6738	80	023			
						1.6375	60	040			

- Hydroxyde de zinc (12 - 479)

d	4.41	3.26	4.26	4.41	Zn(OH) ₂
1/l ₁	100	100	80	100	Zinc Hydroxide
Rad. A	Filter	Dia.			
Cut off	1/l ₁				
Ref. AÏQUEPÉRE ET AL., COMPT. REND. (FRANCE) 220 850-2 (1980)					
Sys. ORTHORHOMBIC	S.G.				
a ₀ 5.84	b ₀ 5.17	c ₀ 4.93	A 1.85	C 0.954	
α	β	γ	Z	Dz	
Ref. Ibid.					
α	nωβ	mp	εγ	Color	Sign
2V	D				
Ref.					
hkl	1/l ₁	hkl	d Å	1/l ₁	hkl
1.195	80	014,241*	1.105	80	422,084
1.18	80	039,114*	1.10	80	440,242*
1.17	80	531,432*	1.09	10	450,333
1.15	80	711,513*	1.08	10	532
1.14	80	341,042*	1.07	80	441,721*
1.125	10	142,304			
4.41	100	110	1.84	80	222
4.26	80	101,300	1.805	80	103,402*
3.84	80	011	1.87	80	131,270
2.88	100	111,210	1.85	80	012,421
2.19	80	201	1.83	80	511,412*
2.71	80	211	1.80	80	231,322
2.57	80	020	1.465	80	320,213
2.45	80	002,801*	1.415	80	520,600*
2.35	80	102	1.40	80	331,032*
2.28	80	021	1.395	80	132
2.20	80	121,220*	1.36	80	610,213*
2.14	80	202,400*	1.345	10	512
2.01	80	221	1.33	80	420,232
1.96	80	401,213*	1.31	80	223
1.90	80	320	1.295	80	431,040
1.85	80	302	1.255	80	332,413
1.815	10	411	1.24	80	041,820*
1.775	10	022,321	1.23	80	004,602*
1.74	80	122,312	1.215	10	104
1.68	10	420,180			

- Hydroxyde de zinc (20 - 1435 A et 20 - 1435)

d	5.79	5.60	5.42	5.79	β-Zn(OH) ₂
1/l ₁	100	100	100	100	Zinc Hydroxide
Rad. A	Filter	Dia.			
Cut off	1/l ₁				
Ref.					
Sys.	S.G.				
a ₀	b ₀	c ₀	A	C	
α	β	γ	Z	Dz	
Ref.					
α	nωβ	mp	εγ	Color	Sign
2V	D				
Ref.					
hkl	1/l ₁	hkl	d Å	1/l ₁	hkl
2.140	40	500,1210			
2.083	10	228,156*			
2.026	10	219,251*			
2.002	20	0012,065*			
1.980	20	0112,058*			
1.971	20	149,253*			
1.932	60	254,315			
1.920	60	0212,066*			
1.901	10	2110,332			
1.894	10	1112,158			
1.879	20	059,070			
1.872	20	1311,071*			
1.843	40	166			
1.828	10	0312,073*			

See preceding card

d	5.79	5.60	5.42	5.79	β-Zn(OH) ₂
1/l ₁	100	100	100	100	Zinc Hydroxide
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405	Filter Mono.	Dia. Guinier			
Cut off	1/l ₁ Visual				
Ref. Giovanoli, Institute anorg. analyt. Phys. Chem., University Bern, Switzerland (1967)					
Sys. Orthorhombic	S.G.				
a ₀ 13.17	b ₀ 6.42	c ₀ 24.1	A	C	
α	β	γ	Z	Dz	
Ref. Giovanoli, Oswald and Feitknecht, Helvetica Chim. Acta, 49, 7, 237, 1971-83 (1966)					
α	nωβ	mp	εγ	Color	Sign
2V	D				
Ref. Ibid.					
Metastable modification.					
hkl	1/l ₁	hkl	d Å	1/l ₁	hkl
5.79	100	202,110	2.680	60	316,009*
5.60	100	111,120	2.608	80	224,501
5.18	40	112	2.496	60	503,317
4.66	40	113	2.463	20	019,126
4.29	40	212,301	2.457	20	216
4.15	20	114,302	2.435	20	150
3.69	5	115	2.427	60	151,119
3.42	100	007,206	2.387	10	234
3.40	100	016	2.378	10	152,047
3.29	100	116,313	2.336	80	226,153
3.20	80	020	2.296	80	240,055
3.10	40	022,314	2.274	20	235
3.09	40	121	2.255	10	0210,154*
3.01	60	008,122	2.249	10	1010
2.996	60	023	2.213	10	227
2.901	80	315,411*	2.204	10	056,243
2.883	80	220,404	2.187	20	0011,061
2.824	80	412	2.180	20	155,236
2.803	80	222	2.160	20	0111,062
2.762	60	214,127	2.145	20	244

See following card

ANNEXE III

FICHES ASTM DES PRODUITS DE CORROSION DU ZINC

- Zinc (04 - 0831)

d	2.091	2.473	2.308	2.473	Zn
d-0.017					
I/I ₁	100	53	40	53	Zinc
d-0.011					
Rad. Cu A 1.5405 Filter H ₁ Dia. Cut off Coll. I/I ₁ G-M SPECTROMETER d corr. abs. Ref. SWANSON AND TATGE, JC FEL. REPORTS, 1951					
Sys. Hexagonal S.G. D₂₀ - C6/arc a₀ 2.665 b₀ c₀ 4.947 A C 1.056 α β γ Z 2 Ref. Ibid.					
h k l 1 0 0 1 1 0 1 1 2 2 0 0 2 0 1 3 0 4 4 0 2 4 0 3 6 0 5 6 0 6					
h k l 2 0 2 1 0 1 1 0 2 1 0 3 1 1 0 0 0 4 1 1 2 2 0 0 2 0 1 3 0 4 4 0 2 4 0 3 6 0 5 6 0 6					
SAMPLE FROM NEW JERSEY ZINC CO. SPECTROSCOPIC ANALYSIS SHOWS FAINT TRACES OF Pb, Cu, Mn, Si. AT 25°C TO REPLACE 1-1238 AND 1-1244					

- Oxyde de zinc (5 - 0664)

d	2.48	2.92	2.60	2.916	ZnO		
I/I ₁	100	71	56	71	ZINC OXIDE ZINCITE		
Rad. Cu λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off Coll. I/I ₁ G-M COUNTER d corr. abs.† Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. 2, 25 (1953)							
Sys. Hexagonal	S.G. C _{2v} - C _{6h}	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
a ₀ 3.249 b ₀ c ₀ 5.205	A C 1.60	2.916	71	100	0.9069	12	213
α β γ Z 2		2.602	56	002	.8826	6	302
Ref. Ibid.		2.476	100	101	.8675	1	006
		1.911	29	102	.8369	6	205
		1.626	40	110	.8290	2	106
		1.477	35	103	.8237	2	214
		1.407	6	200	.8125	5	220
		1.379	28	112			
		1.359	14	201			
		1.301	3	004			
		1.225	5	202			
		1.1812	3	104			
		1.0929	10	203			
		1.0639	4	210			
		1.0422	10	211			
		1.0158	5	114			
		0.9848	4	212			
		.9764	7	105			
		.9555	1	204			
		.9302	4	300			
SAMPLE FROM NEW JERSEY ZINC CO. SPECT. ANALYSIS SHOWS <0.001% EACH OF Mg, Si AND Ca. X-RAY PATTERN AT 26°C. TO REPLACE 1-1136, 3-0752, 3-0888, 3-0891.							

A N N E X E IV

Cette Annexe donne le détail de la justification des représentations $\ln R = f(t + RH)$, où R désigne une résistance électrique ou plus généralement la résistance d'un matériau à une dégradation ou encore sa durée de vie dans le milieu défini par la température Celsius t et l'humidité relative RH . Le travail cité en référence <3> est issu d'une recherche effectuée au Jet Propulsion Laboratory (JPL, Pasadena) sur la dégradation de polymères. Il part de la constatation empirique que les représentations $\ln R = f(RH)$ sont des droites parallèles translatées en fonction de la température selon l'axe des abscisses en RH d'une distance pratiquement égale à l'écart de température. L'ensemble des données à différents t et RH se regroupent donc sur une droite unique dans le plan :

$$\ln R = f(t + RH)$$

La teneur en eau absorbée par le matériau est supposée suivre une loi de type :

$$W(t,V) = K(t)V$$

où $K(t)$ est l'isotherme d'absorption et V la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère. On suppose en outre que l'isotherme d'absorption suit une loi du type Arrhénius :

$$K(t) = K_0 \exp \frac{E_1}{RT}$$

La concentration d'eau dans l'atmosphère ne peut excéder la valeur à saturation, V_p , elle-même régie par une loi d'activation :

$$V_p = V_0 \exp - \frac{E_2}{RT}$$

Le paramètre de résistance R est directement relié à la teneur en eau absorbée par :

$$R(t,V) = R(t,o) \exp - K(t)V$$

et en introduisant l'enthalpie d'activation thermique ΔH :

$$R(t,V) = R_o \exp \frac{\Delta H}{RT} \exp - K(t)V$$

En tenant compte de la définition de $RH = 100 \frac{V}{V_p}$ il vient :

$$\ln R = \ln R_o + \frac{\Delta H}{RT} - \frac{K_o V_o RH}{100} \exp \frac{E_1 - E_2}{RT}$$

En développant $\Delta H/RT$ en série de t au voisinage de la température ambiante T_o et en négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$\frac{\Delta H}{RT} = \frac{\Delta H}{RT_o} - \frac{\Delta H}{RT_o^2} t$$

d'où la forme $\ln R = A - k_1 t - k_2 RH$

L'application numérique montre que le terme k_2 est proche de 0,058 et k_1 de l'ordre de 0,076. De façon pratique on peut donc assimiler k_1 et k_2 et écrire :

$$\ln R(t,RH) = A - k(t + RH)$$

faisant effectivement apparaître la loi empirique utilisée. Une forme plus rigoureuse tenant compte de l'écart entre k_1 et k_2 utilise comme variable $(1,414 t + RH)$ et peut selon < > aboutir à un excellent ajustement de paramètres.

N.B. : Nous devons insister sur le caractère empirique d'une loi de variation en $t + RH$ où t est en degré Celsius et RH un nombre sans dimension.

A N N E X E V : Programme FORTRAN de calcul numérique par la méthode de Gauss-Seidel des répartitions de potentiel et de courant alternatifs et de l'impédance correspondant au circuit de la figure V-13.

```

program guilm
*   Le programme pour l'electrode Fe/Zn: ligne de transmission
*   avec maillage.
*       le 10/11/87
*       revisee le 2/9/88

implicit complex(Y-Z)
character rep*1, nomfic*15, fnom*4, cmt*12
dimension p(20), fr(51), Rl(0:51), Ze(-1:51), Yjt(0:51),
&   Z0(51,3), Z1(51,0:5), Z2(51,0:5)
logical flag

equivalence (p(1),Rln), (p(2),Rs), (p(3),nm), (p(4),Rt), (p(5),Cd),
&   (p(6),fmax), (p(7),fmin), (p(8),Ht), (p(9),Rt2), (p(10),Cd2),
&   (p(11),Rd), (p(12),Qd), (p(13),W), (p(14),ddy), (p(15),Re), (p(16),Cf)
data pi /3.141593/

*   initialisation
print *, char(12), char(155), '36m'
write(*, '(28x,a)') 'CALCUL D' IMPEDANCE Fe/Zn'
print *, char(155), '32m'
np = 16
call modpar('b:guilm.dat',p, np)
ff= alog10(fmax)
nf = int((ff-alog10(fmin))*5+1.5)
nm = int(p(3))
Rs0 = Rs/(nm-1)
Rt0= Rt*nm
Cd0 = Cd/nm

*   Calcul de Rl(n)
Rlt = 0
do 10 i=0, nm-1
    Rl(i)=sqrt((real(i)/(nm-1))*2+Ht)
10    Rlt = Rlt+1/Rl(i)
    Rlt = Rln*Rlt
    Ze(-1) = 0.
    Ze(nm) = 0.
do 20 i=0, nm-1
20    Rl(i) = Rl(i)*Rlt
write(*, '(23x,a,/)' ) '*** Resistances en serie Rl(i) ***'
write(*, 101) (i, Rl(i), i=0, nm-1)
pause

*   Calcul de l'impedance avec approximations successives
do 25 i=0, nm-1
    Yjt(i) = 0.
25    Ze(i) = 0.
do 70 if = 1,nf
    write(*, '(i3,\)') if
    fr(if) = 10**ff
    om = (pi+pi)*fr(if)
    Zzn = .73*Rd*csqrt(cmplx(1.877, om*Qd))/cmplx(1., om*Qd)
    Zzn = 1/cmplx(1/Rt2, om*Cd2)+Zzn
    Zfe = 1/cmplx(1/Rt0, om*Cd0)+Re
    it = 0
    flag = .FALSE.
30    it = it+1
    Yi = 0.

```

```

do 40 im=0, nm-1
  if (im .EQ. 0 .OR. im .EQ. nm-1) then
    Za = 1/Rl(im)+1/Rs0+1/Zfe
  else
    Za = 1/Rl(im)+2/Rs0+1/Zfe
  end if
  Ze(im) = Ze(im)+W*((Ze(im-1)+Ze(im+1))/Rs0+1/Rl(im)-Za*Ze(im))/Za
  Yj(im) = Ze(im)/Zfe
40  Yi = Yj(im)+Yi

do 50 im=0, nm-1
  Y = (Yj(im)-Yjt(im))/Yj(im)
  dy = sqrt(real(Y)**2+aimag(Y)**2)
  Yjt(im) = Yj(im)
50  if(dy .LE. ddy) flag = .TRUE.
  if (.NOT. flag) goto 30
  write(*,999) it, fr(if), Yi
  Z0(if,1) = 1/(Yi+(1+Yi*Zzn)*cmplx(0.,om*Cf))
  Z0(if,2) = (1+Zzn*Yi)/(Yi+(1+Yi*Zzn)*cmplx(0.,om*Cf))
  Z0(if,3) = (1+Zzn*Yi-Ze(nm-1))/(Yi+(1+Yi*Zzn)*cmplx(0.,om*Cf))
  do 60 ip = 0, 5
    l = ip*nm/5-1
    if (l .eq. -1) l = 0
    Z1(if,ip) = Ze(l)/(Yi+(1+Yi*Zzn)*cmplx(0.,om*Cf))
60  Z2(if,ip) = (1+Zzn*Yi-Ze(l))/(Yi+(1+Yi*Zzn)*cmplx(0.,om*Cf))
70  ff = ff-.2

*  Affichage des resultats
do 80 ip = 1, 3
  print *, char(12)
  if(ip .EQ. 1) print *, 'Acier, Ref sur Zn'
  if(ip .EQ. 2) print *, 'Z totale'
  if(ip .EQ. 3) print *, 'Zn ref au bout de ligne'
  call grf(fr,Z0(1,ip),nf)
  write(*, '(3f14.3)') (fr(i), Z0(i,ip), i=1,nf)
80  pause

do 90 ip = 0, 5
  print *, char(12), 'Acier Ref en ', ip
  call grf(fr,Z1(1,ip),nf)
  write(*, '(3f14.3)') (fr(i), Z1(i,ip), i=1,nf)
  pause
  print *, char(12), 'Ref avec Zn en Ip = ', ip
  call grf(fr,Z2(1,ip),nf)
  write(*, '(3f14.3)') (fr(i), Z2(i,ip), i=1,nf)
90  pause

*  Ecriture dans un fichier-disquette
write(*, '(/, \a)') 'Nom de fichier : b:guilm.'
read(*, '(a)') fnom
if(fnom .ne. ' ') then
  nomfic = 'b:guilm.' // fnom
  open(3, file = nomfic, status = 'new')
  write(3, 201) nomfic, 'Zn/Fe cor. atmospherique (maille)'
  write(3, 301)
  write(3, 401) Rln, Rs0, Rt, Cd, nm
  cmt = 'Z(Fe)'
  call crfich(fr, Z0(1,1), nf, cmt)
  cmt = 'Z-global'
  call crfich(fr, Z0(1,2), nf, cmt)
  cmt = 'Z-g/ref_aval'

  call crfich(fr, Z0(1,3), nf, cmt)

```



```

do 100 ip=0,5
  E = 0.2*ip
  call crfice(fr, Z1(1,ip), nf, E, 'Z(Fe) ')
100  call crfice(fr, Z2(1,ip), nf, E, 'Z(Zn) ')
endif

101  format(5(i3,''), g10.3,2x))
201  format(a15,a35,' 00/11/87')
301  format('Rst=1.',10x,'E=',9x,'I=',9x,'S=1.      cm2 G=10      Po 411')
401  format('Rln=',f8.1,' Rs=',f8.1,' Rt=',f8.1,' Cd=',e10.3,' nm=',i3)
999  format('(',i5,')', f10.3, 5x, 2g10.3, 5x,2g10.3)
end

#include modpar.for
#include grf.for

```

BIBLIOGRAPHIE

1. ATLAS DES SPECTRES INFRA ROUGE, Sadtler Research Laboratories (1982).
2. L. BRUN, Méthodes d'investigation, Essais de corrosion, Produits revêtus (avril 1986).
3. E.F. CUDDIHY, "The aging correlation (RH + t) : Relative humidity (%) + temperature", Corrosion Science, 27, n° 5 (1987).
4. R. DE LEVIE, "Advances in Electrochemistry and electrochemical Engineering", Interscience, New York, Vol. VI (1967).
5. P. DROSSBACH, J. SCHULTZ, Electrochim. Acta, 9, 1391 (1964).
6. W. FEITKNECHT, "Studies on the influence of chemical factors on the corrosion of metals", Chemistry and Industry (sept. 1959).
7. C. FIAUD, M. KEDDAM, A. KADRI, H. TAKENOUTI, "Electrochemical impedance in a thin surface electrolyte layer. Influence of the potential probe location", Electrochim. Acta, 32, 445 (1987).
8. C. GABRIELLI, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis" (sept. 1980).
9. A. KADRI, "Etude électrochimique des processus de corrosion d'un alliage Fe-36Ni sous des couches minces d'électrolyte, à l'air libre ou en situation de confinement", Thèse Université Pierre et Marie Curie (1986).
10. F. MANSFELD, J.V. KENKEL, "Electrochemical monitoring of atmospheric corrosion phenomena", Corrosion Science, 16, 111 (1976).
11. F. MANSFELD, S. TSAI, "Laboratory studies of atmospheric corrosion - I. Weight loss and electrochemical measurements", Corrosion Science, 20, 853 (1980).

12. O.R. MATTOS, "Sur une étude systématique des mécanismes de dissolution anodique du fer par analyse de l'impédance interfaciale. Extension aux alliages Fer-Chrome", Thèse, Université Pierre et Marie Curie (1981).
13. G. MAURIN, P.B.P. PHIPPS, "Application d'une nouvelle cellule électrochimique à l'étude de la corrosion atmosphérique du nickel", Annales de Chimie, 8, 575 (1979).
- 13'. NOOB MAMBUNDU, Thèse Paris
14. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Masson
15. D. PERNES, KELLER, "Essais de corrosion sur tôles revêtues", SOLLAC (mars 1987).
16. M. POURBAIX, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Gauthier Villars (1963).
17. D. QUANTIN, "Les tôles prérevêtues. Application automobile", SOLLAC (janv. 1986).
18. I.L. ROZENFELD, "Atmospheric corrosion of metals", Ed. Nace, Houston, Texas (1972).
19. E.J.L. SCHOULER, "Caractérisation de cellules à électrolytes solides par spectroscopie d'impédance", Forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge (juin 1986).
20. E.J.L. SCHOULER, C. COUTURES, M. KLEITZ, 159e Meeting Electrochemical Society, Minneapolis, USA (10-15 mai 1981).

21. D. SCHUHMANN, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 262 (c), 624 (1966).
22. I. SUZUKI, "The behavior of corrosion products on zinc in sodium chloride solution", Corrosion Science, 25, n° 11, 1029 (1985).
23. I. SUZUKI, S. WADA, "Zinc - zinc chloride composite. electrodeposited steel sheet", Corrosion Science, 27, n° 5, 475 (1987).
24. N.D. TOMASHOV, "Theory of corrosion and protection of metals", The Corrosion Science, Ed. by B.H. TYTELL, I. GELD, H.S. PREISER.
25. C. TOURNILLON, "Etude par des méthodes d'impédance de la corrosion du zinc en milieu sulfate de sodium aéré et agité : application à la détermination de la vitesse de corrosion", Thèse Université Paul Sabatier, Toulouse 1985.
26. C. TOURNILLON, "The cathodic mass transport process during zinc corrosion in neutral aerated sodium sulphate solutions", J. Electroanal. Chem., 181, 119 (1984).
27. W. WARBURG, Ann. Physik, 67, 483 (1899); 6, 125 (1901).