

N° d'ordre : DO12114010M

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE 20 AOUT 1955 DE SKIKDA



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

## MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : CHIMIE APPLIQUEE  
OPTION : ELECTROCHIMIE-CORROSION

Présenté par :

**M<sup>lle</sup> Farida BOUCETTA**

**Intitulé**

---

*Etude du comportement électrochimique de l'acier  
galvanisé en milieux aqueux*

---

Soutenu le : 09 /12 / 2014

Devant le jury d'examen suivant :

- |                      |            |                         |            |
|----------------------|------------|-------------------------|------------|
| • <b>M. LEGOUERA</b> | Professeur | U. 20 août 1955 Skikda  | Président  |
| • <b>K.BELMOKRE</b>  | Professeur | U. 20 août 1955 Skikda  | Rapporteur |
| • <b>H.BELKHIR</b>   | Professeur | U. Badji Mokhtar Annaba | Examineur  |
| • <b>M.LITIM</b>     | M. C. A.   | U. 20 août 1955 Skikda  | Examineur  |
| • <b>N.HAMMOUDA</b>  | Docteur    | U. 20 août 1955 Skikda  | Invitée    |

## **Remerciements**

*C'est avec plaisir et enthousiasme que je commence la rédaction de cette page. Ce n'est pas juste le point final du manuscrit scientifique mais, aussi une réflexion sur une période de vie très riche en évènements.*

*J'aimerais tout d'abord remercier Allah LE TOUS PUISSANT qui m'a donné l'envie, la santé et la force pour mener à terme ce travail.*

*Je tiens particulièrement à remercier mon rapporteur Monsieur le professeur **Kamel BELMOKRE** de m'avoir accordé sa confiance, de m'avoir encadré tout en m'apportant toutes ses compétences scientifiques et sa rigueur, pour m'avoir guidé et conseillé à chaque fois que j'en ai eu besoin. Pour son soutien et sa grande générosité, qu'il soit assuré de ma profonde gratitude. Merci pour sa gentillesse, merci pour tout.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur **Messaoud LEGHOUERA** pour sa disponibilité, ses orientations et pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté à examiner et de présider le jury de ce travail.*

*Je remercie également les membres de jury : Pr. **Hafidh BELKHIR**, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba et Dr. **M<sup>ed</sup>. LITIM**, Maître de conférences à l'université 20 Août 1955 de Skikda, pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.*

*Je suis très reconnaissante envers Dr. **Nadia HAMOUDA** pour sa collaboration qui a permis le démarrage de ce travail, pour son aide, sa disponibilité et ses nombreux conseils donnés tout au long de mon travail.*

*Je n'oublierais jamais de transmettre mes remerciements à mes enseignants : Pr. **K. BELMOKRE**, Dr. **M. LITIM**, Pr. **EL-ALOUSSI**, Dr. **I. BRIOUA**, Dr. **Y. BOUDINAR**, DR. **N. HAMOUDA**, Dr. **N. KIBIR**, Dr. **A. GUESSMIA**, Melle **S. ZOUITEN**, qui nous ont formés durant le cycle de graduation universitaire.*

*Je remercie avec une grande gratitude Pr **R. DJEZZI** et Dr **C. BENHAMIDACHE**, pour l'aide qu'il m'a fournie.*

*Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés à Monsieur le Professeur **M<sup>ed</sup>. S. MEDJRAM**, Directeur du " Laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda " pour son chaleureux accueil au sien de son laboratoire.*

*Je voudrais aussi remercier tous les membres des laboratoires pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur, en particulier, **I. BOUKARMA, S. HADAD, A. DJILANI, S. BOUGREN, S. LADAYCIA** à l'université de SKIKDA, a tous mes compagnons du laboratoire à l'université de BISKRA en particulier M<sup>elle</sup> **Farida KHEMOULI**.*

*Je remercie très sincèrement tous les personnels du l'université de Biskra, en particulier, Pr **A. CHALA**, vice-recteur chargé de la formation supérieur, Dr **N. MOUMI** chef département de génie mécanique, pour leur aide administrative. A monsieur le Pr **M. OMARI**, responsable de laboratoire chimie moléculaire et environnement, pour l'aide matériel qu'il m'a apporté, à monsieur **B. GASMI** Ingénieur de laboratoire DRX, pour les analyses micrographiques et DRX, et enfin à **L. GHENNAÏ**, ingénieur au laboratoire de corrosion, pour leur aide technique et leur gentillesse.*

*Je tiens à remercier mes amies de promotion : **Amina YOUNSI, Assia LEKOUÏ, Faiza KAKAA, Hiba MESSAOUDI, Hind BOUGHAZI**, pour leurs collaborations et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.*

*Mes remerciements et ma gratitude s'adressent enfin à ma famille, toujours à mes côtés dans des moments pas du tout faciles.*

# Table des matières

Liste des symboles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction générale** **1**

---

## Synthèse bibliographique

**Chapitre I : La corrosion de l'acier en milieu aqueux** **3**

---

I.1. Introduction.....	3
I.2. La corrosion en milieu aqueux.....	3
I.2.1. Aspect électrochimique de la corrosion en milieu aqueux.....	3
I. 2.1.1. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse .....	4
I. 2.1.2. Vitesse de corrosion et loi de Farady.....	4
I.3. Interface métal – solution .....	5
I.3.1. Structure de double couche .....	6
I.4. Théorie du diagramme potentiel pH .....	7
I.4.1. Potentiel d'équilibre électrochimique.....	8
I. 4.2. Loi de Nernst.....	8
I. 4.3. Diagrammes potentiel-pH .....	9
I.5. La Corrosion dans l'eau .....	10
I.5.1. Généralités sur la chimie des eaux .....	10
I.5.1.1. L'eau pure et ses propriétés.....	11
I.5.2. La corrosion des métaux par les eaux naturelles .....	13
I.5.2.1. Les gaz dissous .....	14
I.5.2.2. Conductivité de la solution .....	14
I.5.2.3. Acidité ou l'alcalinité relative de la solution .....	14
I.5.2.4. La température .....	15
I.5.2.5. Les éléments dissous .....	16
I.5.2.6. Le pouvoir oxydant de la solution .....	18
I.5.2.7. Les indices de corrosivité de l'eau .....	18

I.5. La Lutte contre la corrosion aqueuse .....	21
I.5.1. protection électrochimique .....	22
I.5.1.1. Protection cathodique .....	23
I.5.1.2. Protection anodique.....	23
I.5.2. Protection par inhibition .....	23
I.5.3. Application des revêtements .....	24
I.5.3.1. Les revêtements organiques.....	24
I.5.3.2. Les revêtements métalliques .....	24
I.6. Conclusion .....	25

## **Chapitre II : La galvanisation à chaud** **26**

---

II.1. Généralités sur la galvanisation .....	26
II.2. Protection électrochimique anticorrosion des aciers par galvanisation.....	26
II.3. Le zinc : propriétés et utilisations.....	27
II.3.1. Propriétés générales du zinc .....	28
II.3.2. Utilisations .....	29
II.4. La corrosion du zinc en milieu aqueux .....	29
II.4.1. Diagramme E–pH du zinc .....	30
II.4.2. Produits de corrosion du zinc.....	31
II.4.3. Mécanisme de corrosion aqueuse du zinc .....	32
II.4.4. Les formes de corrosion du zinc .....	32
II.5. Les procédés industriels de galvanisation .....	33
II.5.1. Description d’une ligne de galvanisation en continu.....	34
II.5.2. Les facteurs intervenant dans l’opération de galvanisation .....	36
II.5.3. Réactions de galvanisation.....	36
II.5.3.1. Diagrammes d’équilibre .....	36
II.5.3.2. Caractérisations des phases .....	37
II.5.3.3. Paramètres de la réaction .....	40
II.5.4. Caractéristiques des revêtements galvanisés .....	41
II.5.5. Les aciers galvanisables en continu .....	42
II.5.6. Comportement de l’acier galvanisé en milieu chloruré.....	42
II.5.7. Procédés de passivation .....	43
II.5.8. Défauts de galvanisation .....	44
II.5.9. Exemples d’application de l’acier galvanisé.....	45

II.5.10. Modes de dégradation de l'acier galvanisé.....	45
II.5.10.1. Séquence d'oxydation de l'acier galvanisé .....	46
II.5.10.2. Elévation de la température .....	47

## Partie expérimentale

### **Chapitre III : Méthodes expérimentales, et appareillages** **48**

III.1 Introduction .....	48
III.2. Matériau et milieux d'étude .....	48
III.2.1. Matériau utilisé .....	48
III.2.2. Milieux d'étude .....	49
III. 3 Méthodes électrochimiques .....	51
III.3.1 Méthodes stationnaires .....	51
III.3.1.1. Suivi du potentiel libre $E=f(t)$ .....	51
III.3.1.2. Tracé des courbes de polarisation $E = f(i)$ .....	51
III.3.2. Méthode transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	58
III.3.2.1. Principe et conditions de la détermination expérimentale.....	58
III.3.2.2. Représentations traditionnelles des données .....	61
III.3.2.3. 1. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	61
III.3.2.4. Dispositif des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique...61	
III.4. Techniques d'analyse de surface .....	65
III.4.1. Microscopie optique.....	65
III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
III.4.2.1. Principe de la méthode .....	66
III.4.2.2. Conditions opératoires .....	66
III.4.3. Infrarouge à transformée de Fourier.....	66
III.4.4. Diffraction des rayons X .....	67
III.4.4.1. Principe de la méthode .....	67
III.5. Conclusion .....	69
<b><u>Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion</u></b> <span style="float: right;"><b>70</b></span>	

IV.1. Introduction .....	70
IV.2. Comportement électrochimique des substrats dans différents milieux aqueux.....	71
IV. 2 .1. Evolution du potentiel à circuit ouvert.....	71

IV. 2 .1. 1. Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'acier galvanisé .....	71
IV. 2 .1. 2. Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'acier galvanisé passivé..	72
IV. 2 .2. Tracé des courbes de polarisation .....	74
IV.2.3. Tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.....	75
IV.2.3.1. Spectres d'impédance des substrats dans différentes eaux .....	78
IV.2.3.2. Modélisation des résultats par un circuit équivalent.....	80
IV.3. Effet des ions chlorures sur le comportement électrochimique de notre l'acier .....	82
IV.3.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps .....	82
IV.3.2. Tracé des courbes de polarisation .....	86
IV.3.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	88
IV.4. Analyse de l'interface métal/solution après test de corrosion.....	90
IV.4.1. Observation microscopique (microscope optique) .....	90
IV.4.2. Observation par MEB .....	92
IV.4.3. Analyse par FTIR .....	93
IV.4.4. Diffraction de rayons X .....	95
IV.5. Effet de la température sur le comportement électrochimique de l'acier .....	95
IV.5.1. Comportement de l'acier galvanisé .....	99
IV.5.1.1. Suivi de potentiel libre .....	99
IV.5.1.2. Tracé des courbes de polarisation.....	99
IV.5.2. Comportement de l'acier galvanisé passivé .....	101
IV.5.2.1. Suivi de potentiel libre .....	103
IV.5.2.2. Tracé des courbes de polarisation .....	103
IV.6. Effet de l'agitation (l'étude de l'influence de l'hydrodynamique) .....	104
IV.6.1. Comportement de l'acier galvanisé .....	108
IV.6.1.1 Suivi de potentiel libre .....	108
IV.6.1.2. Tracé des courbes de polarisation .....	108
IV.6.2. Comportement de l'acier galvanisé passivé .....	111
IV.6.2.1. Suivi de potentiel libre .....	111
IV.6.2.2. Tracé des courbes de polarisation .....	112

## **Conclusion générale**

**115**

## **Références bibliographiques**

## **Annexes**



## Listes des symboles et abréviations :

C : Capacité.

$C_e$  : Concentration à la surface de l'électrode.

$C_0$  : Concentration de l'espèce en solution.

$C_{dc}$  : Capacité de double couche.

$C_f$  : Capacité du film.

CPE : Élément a Phase Constante.

E : Potentiel.

$E_{eq}^{\circ}$  : Potentiel standard de l'équilibre

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion.

ECS : Electrode au calomel sature.

$E_p$  : Potentiel de piquêres

$E_{rev}$  : Potentiel réversible.

F : Constante de Faraday.

I : Courant global de la réaction.

$I_a$  : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode.

$I_c$  : Courant cathodique de la réaction.

$I_{corr}$  : Densité de courant de corrosion.

$I_0$  : Courant d'échange à l'équilibre.

$\text{Im } Z$  : Partie imaginaire de l'impédance.

LSI : Indice de Saturation de Langelier

n : Nombre d'électrons échangés.

Ox : Oxydant.

PHE : Plan de Helmholtz Externe.

PHI : Plan de Helmholtz Interne.

pHs : potentiel d'hydrogène de saturation

PSI : L'indice « Puckorius Scaling »

R : Résistance.

Re : Résistance de l'électrolyte.

Red : Réducteur.

Re Z : Partie réelle de l'impédance.

Rp : Résistance de polarisation.

Rpore : Résistance de pores.

RSI : L'indice de stabilité Ryznar

Rtc : Résistance de transfert de charges.

S.I.E : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

T : Température.

Vcorr : vitesse de corrosion.

W : Impédance de Warburg.

Z( $\omega$ ) : Impédance.

|\Delta E| : Amplitude.

$\beta_a$  : Coefficient de Tafel anodique.

$\beta_c$  : Coefficient de Tafel cathodique.

$\eta$  : Surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre Erev.

$\eta_a$  : Surtension anodique.

$\eta_c$  : Surtension cathodique.

$\omega = 2f\pi$  : Pulsation.

$\varphi$  : Angle de déphasage.

# Liste des figures

## CHAPITRE I

<b>Figure I.1</b>	<i>Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte</i>	<b>6</b>
<b>Figure I.2</b>	<i>Structure de la double couche en absence de polarisation électrochimique</i>	<b>7</b>
<b>Figure I.3</b>	<i>Schéma d'un diagramme potentiel/ pH (diagramme de POURBAIX)</i>	<b>9</b>
<b>Figure I.4</b>	<i>structure de l'eau à l'état vapeur.</i>	<b>11</b>
<b>Figure I.5</b>	<i>structure tétraédrique de l'eau à l'état solide ou liquide</i>	<b>11</b>
<b>Figure I.6</b>	<i>Taux de corrosion de l'acier en fonction du pH dans une eau contenant 5 ppm d'oxygène dissous à deux différentes températures</i>	<b>14</b>
<b>Figure I.7</b>	<i>Taux de corrosion de l'acier en fonction de la concentration en oxygène dissous pour différentes températures</i>	<b>15</b>
<b>Figure I.8</b>	<i>Taux de corrosion de l'acier en fonction de la concentration en chlorure de sodium de la solution environnante</i>	<b>16</b>
<b>Figure I.9</b>	<i>classement des inhibiteurs</i>	<b>23</b>

## CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b>	<i>Protection par galvanisation Phénomène de cicatrisation</i>	<b>27</b>
<b>Figure II.2</b>	<i>Protection barrière simple sans galvanisation (exemple peinture)</i>	<b>27</b>
<b>Figure II.3</b>	<i>Les différents domaines d'applications de zinc dans l'industrie</i>	<b>29</b>
<b>Figure.II.4</b>	<i>Diagramme d'équilibre potentiel-pH à 25°C du système zinc-eau</i>	<b>31</b>
<b>Figure.II.5</b>	<i>Ligne de galvanisation à chaud en continu</i>	<b>35</b>
<b>Figure II.6</b>	<i>Figure.II.6. Diagramme de phases du système Fe-Zn</i>	<b>37</b>
<b>Figure II.7</b>	<i>Microstructure d'une couche de galvanisation</i>	<b>38</b>
<b>Figure II.8</b>	<i>Revêtement galvanisé : (a) bain de zinc pur, (b) bain Zn + 0,16 % Al</i>	<b>39</b>
<b>Figure II.9</b>	<i>Répartition par secteur d'activité des produits de la galvanisation à chaud</i>	<b>45</b>

## CHAPITRE III

<b>FigureIII.1</b>	<i>Principales formes des courbes potentiel-temps</i>	<b>51</b>
<b>FigureIII.2</b>	<i>Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode</i>	<b>53</b>
<b>Figure III.3</b>	<i>Photographie du montage expérimental (laboratoire de corrosion, université de BISKRA)</i>	<b>54</b>

<b>Figure III.4</b>	<i>courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique</i>	<b>55</b>
<b>Figure III.5</b>	<i>Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre</i>	<b>56</b>
<b>Figure III. 6</b>	<i>Exemple de voltampérogramme linéaire utilisé pour la mesure de la résistance de polarisation</i>	<b>57</b>
<b>Figure III.7</b>	<i>Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	<b>59</b>
	<i>Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant</i>	
<b>Figure III.8</b>	<i>Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant</i>	<b>59</b>
<b>Figure III.9</b>	<i>Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et diagramme d'impédance correspondant.</i>	<b>62</b>
<b>Figure III.10</b>	<i>Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.</i>	<b>63</b>
<b>Figure III.11</b>	<i>Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance</i>	<b>64</b>
<b>Figure III.12</b>	<i>Photographie du montage expérimental (Laboratoire Génie Chimique et Environnement, université de Skikda)</i>	<b>64</b>
<b>Figure III.13</b>	<i>Photographie du microscope électronique à balayage (Laboratoire de DRX université de Biskra)</i>	<b>66</b>
<b>Figure III.14</b>	<i>Photographie d'un spectromètre infrarouge (Laboratoire de chimie, université de Biskra)</i>	<b>67</b>
<b>Figure III.15</b>	<i>Diffractomètre De type D8 ADVANCE Bruker (laboratoire de DRX, université de BISKRA)</i>	<b>68</b>

#### **CHAPITRE IV**

<b>Figure IV.1</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine, l'eau de source, l'eau minérale et dans l'eau de robinet.</i>	<b>71</b>
<b>Figure IV.2</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine, l'eau de source, l'eau minérale et dans l'eau de robinet.</i>	<b>72</b>

<b>Figure IV.3</b>	<i>Potentiel de corrosion des substrats mesurés dans les différents milieux à température ambiante</i>	<b>73</b>
<b>Figure IV.4</b>	<i>Les domaines de la courbe de polarisation</i>	<b>74</b>
<b>Figure IV.5</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé (a), et l'acier galvanisé passivé (b) dans différents milieux aqueux.</i>	<b>76</b>
<b>Figure IV.6</b>	<i>Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist obtenus pour (a) acier galvanisé et (b) acier galvanisé passivé, après 1 heures d'immersion dans différentes eaux naturelles</i>	<b>79</b>
<b>Figure IV.7</b>	<i>Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.</i>	<b>80</b>
<b>Figure IV.8</b>	<i>Circuit équivalent utilisé pour simuler les diagrammes d'impédance</i>	<b>81</b>
<b>Figure IV.9</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine aérée avec des différentes concentrations des chlorures à température ambiante</i>	<b>83</b>
<b>Figure IV.10</b>	<i>Observations MEB de l'acier galvanisé immersion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm NaClO.</i>	<b>84</b>
<b>Figure IV.11</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée avec des différentes concentrations des chlorures à température ambiante</i>	<b>84</b>
<b>Figure IV.12</b>	<i>Potentiel d'abandon des substrats après 1 h d'immersion dans l'eau souterraine aérée sans et avec différents concentrations des chlorures, à température ambiante et sans agitation.</i>	<b>85</b>
<b>Figure. IV.14</b>	<i>Courbes de polarisation : (a) acier galvanisé (b) acier galvanisé passivé après 1 h d'immersion dans l'eau souterraine aérée à différentes concentrations en chlorures, à température ambiante</i>	<b>87</b>
<b>Figure IV.15</b>	<i>Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist obtenus pour :(a) acier galvanisé et (b) galvanisé passivé, après 1 heures d'immersion l'eau souterraine à différentes concentration en chlorures</i>	<b>89</b>
<b>Figure VI.16</b>	<i>Observation macroscopique de l'acier : (a) acier galvanisé et (b) galvanisé passivé après les tests de corrosion dans l'eau souterraine.</i>	<b>91</b>

<b>Figure VI.17</b>	<i>Observation macroscopique de l'acier : (a) acier galvanisé et (b) galvanisé passivé après les tests de corrosion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm de NaClO.</i>	<b>91</b>
<b>Figure VI.18</b>	<i>Photographies MEB de l'acier galvanisé, après les tests de corrosion dans l'eau souterraine.</i>	<b>92</b>
<b>Figure VI.19</b>	<i>Photographies MEB de l'acier galvanisé passivé, après les tests de corrosion dans l'eau souterraine.</i>	<b>92</b>
<b>Figure IV.20</b>	<i>Spectre infrarouge de produit de corrosion gratté de l'acier galvanisé après les essais électrochimiques effectués dans l'eau souterraine.</i>	<b>93</b>
<b>Figure IV.21</b>	<i>Spectre infrarouge de produit de corrosion gratté de l'acier galvanisé après les essais électrochimiques effectués dans l'eau souterraine en présence de 200 ppm de l'hypochlorite de sodium.</i>	<b>93</b>
<b>Figure IV.22</b>	<i>Spectre infrarouge de produit de corrosion gratté de l'acier galvanisé passivé après les essais électrochimiques effectués dans l'eau souterraine.</i>	<b>94</b>
<b>Figure IV.23</b>	<i>Spectre infrarouge de produit de corrosion gratté de l'acier galvanisé passivé après les essais électrochimiques effectués dans l'eau souterraine en présence de 200 ppm de l'hypochlorite de sodium.</i>	<b>94</b>
<b>Figure IV.24</b>	<i>Diffractogrammes de l'acier : (a) galvanisé et (b) galvanisé passivé, après les tests de corrosion dans l'eau souterraine.</i>	<b>97</b>
<b>Figure IV. 25</b>	<i>Diffractogrammes de l'acier : (a) galvanisé et (b) galvanisé passivé, après les tests de corrosion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm de NaClO.</i>	<b>97</b>
<b>Figure IV.26</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon l'acier galvanisé dans l'eau souterraine aérée à différent température</i>	<b>99</b>
<b>Figure IV.27</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé, après 1h immersion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm NaClO à différentes températures.</i>	<b>100</b>
<b>Figure IV.28</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine à différentes températures</i>	<b>101</b>
<b>Figure IV. 29</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine aérée contenant 200 ppm NaClO à différentes températures</i>	<b>102</b>

<b>Figure IV.30</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé passivé, dans l'eau souterraine à différentes températures</i>	<b>103</b>
<b>Figure IV.31</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine contenant 200 ppm de chlorures, à différentes températures</i>	<b>104</b>
<b>Figure IV.32</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine à différentes températures</i>	<b>105</b>
<b>Figure IV.33</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée contenant 200 ppm NaClO à différents températures</i>	<b>105</b>
<b>Figure IV.34</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon l'acier galvanisé dans l'eau souterraine en fonction de vitesse d'agitation</i>	<b>107</b>
<b>Figure IV.35</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon l'acier galvanisé dans l'eau souterraine contenant 200 ppm Cl, en fonction de vitesse d'agitation</i>	<b>108</b>
<b>Figure IV.36</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine aérée agité et à température ambiante</i>	<b>109</b>
<b>Figure IV.37</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine 200 ppm agité à température ambiante</i>	<b>109</b>
<b>Figure IV.38</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon l'acier galvanisé dans l'eau souterraine en fonction de vitesse d'agitation</i>	<b>111</b>
<b>Figure IV.39</b>	<i>Evolution du potentiel d'abandon l'acier galvanisé dans l'eau souterraine contenant 200 ppm Cl, en fonction de vitesse d'agitation</i>	<b>111</b>
<b>Figure IV.40</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée agité à température ambiante</i>	<b>112</b>
<b>Figure IV.41</b>	<i>Courbes de polarisation de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée contient 200 ppm Cl, agité à température ambiante</i>	<b>113</b>

# Liste des tableaux

## CHAPITRE II

<b>Tableau II.1.</b>	Propriétés générales du zinc	<b>28</b>
<b>Tableau II.2.</b>	Caractéristique des phases Fe-Zn	<b>38</b>
<b>Tableau II.3</b>	Gamme de revêtements réalisables en galvanisation en continu	<b>41</b>

## CHAPITRE III

<b>Tableau III.1</b>	Composition chimique de l'acier de constitution à galvaniser	<b>48</b>
<b>Tableau III.2</b>	La composition chimique de la couche de zinc (teneur de bain de zinc)	<b>49</b>
<b>Tableau III.3</b>	Caractéristiques des milieux	<b>50</b>

## CHAPITRE IV

<b>Tableau. IV.1</b>	Grandeurs électrochimiques des substrats après 1h d'immersion dans différents milieux aqueux à température ambiante.	<b>77</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Caractéristiques électriques de l'acier, relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique, immergé dans les différentes eaux	<b>81</b>
<b>Tableau. IV.4</b>	Grandeurs électrochimiques des substrats après 1h d'immersion dans l'eau souterraine à différentes concentration en chlorures à température ambiante.	<b>88</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Caractéristiques électriques de l'acier, relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique, immergé dans les différentes eaux	<b>90</b>
<b>Tableau. IV.6</b>	Grandeurs électrochimiques de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine sans et avec l'ajoute de hypochlorite de sodium, à différentes températures	<b>102</b>
<b>Tableau. IV.7</b>	Grandeurs électrochimiques relatives des courbes $i = f(E)$ de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine sans et avec 200 ppm Cl, à différentes températures.	<b>106</b>
<b>Tableau. IV.8</b>	Grandeurs électrochimiques relatives des courbes $i = f(E)$ de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine sans et avec 200 ppm Cl en fonction de vitesse de l'agitation	<b>110</b>

**Tableau. IV.9** Grandeurs électrochimiques relatives des courbes  $i = f(E)$  de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine sans et avec 200 ppm Cl en fonction de vitesse de l'agitation **114**



***Introduction***

***Générale***

## Introduction générale

Au contact d'eau ou de solution aqueuse, nombre de matériaux métalliques sont thermodynamiquement instables, particulièrement en présence d'oxydant, et leur tendance naturelle à s'oxyder donne lieu à la corrosion dite « aqueuse ». En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion, cette oxydation se produit soit par dissolution du matériau dans le milieu aqueux, soit par la formation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes plus ou moins complexes adhérentes ou non aux surfaces corrodées. Cela traduit par une perte de matière qui peut affecter les propriétés d'usage des installations, souvent par une perte de leurs propriétés mécaniques, mais aussi par d'autres effets tels que la perte d'étanchéité, des modifications des propriétés de surface ou même par la pollution du milieu par des produits de corrosion indésirables, dissous ou solides [1].

La corrosion peut être simplement définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécanique) due à l'oxydation sous l'influence d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées... [2-3]. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

Les enjeux économiques liés à la corrosion justifient les efforts déployés pour la prévention et la lutte contre la détérioration des matériaux métalliques en milieu naturel. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences sur les personnes et l'environnement [4].

En matière de protection des matériaux, on demande de plus en plus aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, par exemple : chocs, abrasion, érosion, corrosion, stabilité chimique, étanchéité, frottement, etc... [5].

Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est donc, d'une part, d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques de traitement de surface et d'autre part, de recourir à la protection des matériaux par des revêtements durs et réfractaires.

Il existe diverses méthodes pour lutter contre la corrosion, parmi lesquelles, les revêtements protecteurs et particulièrement ceux obtenus par galvanisation à chaud. Cette dernière est considérée comme une technique performante et pluridisciplinaire, faisant appel principalement à l'électrochimie des solutions, la physicochimie des surfaces et la métallurgie.

La galvanisation à chaud des aciers est une opération de revêtement par trempée dans un bain de zinc ou d'alliage de zinc en fusion. Le revêtement obtenu protège la pièce en créant une barrière physique entre le milieu extérieur et le substrat, mais aussi par protection cathodique (consommation du revêtement de zinc à la place du substrat) représente un procédé industriel largement répandu qui trouve de nombreuses applications tout autour de nous [6].

C'est dans ce contexte que nous avons étudié le comportement électrochimique d'un acier galvanisé Z275 destiné aux canalisations de tout genre de transport de fluides (eau, gaz, air comprimé), dans différentes eaux : l'eau souterraine, l'eau de source, l'eau minérale, et l'eau de robinet . Pour y parvenir, nous avons utilisé des techniques électrochimiques stationnaires et transitoire . Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité de conversion chimique, ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Dans le premier chapitre, on décrit la corrosion dans l'eau, et sa prévention. Le deuxième chapitre est présenté en deux parties, commence en premier temps, par les propriétés et les utilisations de zinc et ces produits de corrosion en milieu aqueux, une deuxième partie présente la description des processus industriels de galvanisation, Caractéristique et mode de dégradation des revêtements galvanisés.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes et techniques expérimentales. Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux et discussion. Nous terminons notre mémoire par une conclusion générale et des perspectives.



# **Chapitre I**

## **La corrosion de l'acier en milieu aqueux**

## **I.1. Introduction**

La corrosion est définie de différentes manières, mais l'interprétation habituelle du terme est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau, ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [7]. C'est donc un processus de dégradation des métaux qui, à l'exception des métaux tels que l'or et le platine, ont toujours tendance à s'altérer au contact de l'atmosphère, des eaux et des divers milieux corrosifs. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruite par la corrosion. Cette corrosion qui apparaît soit en milieu sec, soit en milieu humide [8]. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), telle que la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Ces altérations chimiques sont regroupées sous le terme de *corrosion aqueuse*. Elles sont dues à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration. Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protection des métaux [9].

## **I.2. Aspect électrochimique de la corrosion en milieu aqueux**

La corrosion des métaux en milieu aqueux est un phénomène électrochimique et toute approche en matière de corrosion ne peut être conduite que dans le cadre d'une représentation électrochimique des phénomènes [10]. Si les lois de l'électrochimie sont les mêmes pour tous les métaux, leurs comportements pratiques sont néanmoins différents.

### **I. 2.1. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse [11]**

En électrochimie, on appelle par définition courant anodique, un courant circulation dans le sens métal → solution, et courant cathodique un courant circulant en sens inverse. Les réactions sont dites anodiques ou cathodique selon qu'elles correspondent à un courant respectivement anodique ou cathodique. Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, et les réactions cathodiques à des réductions [12].

La corrosion est essentiellement due à ces réactions qui conduisent à l'oxydation des matériaux métalliques soit à l'état d'ions en solution soit à l'état des hydroxydes.

En milieux aqueux, le processus de corrosion électrochimique de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques simultanées.

Dans la zone anodique, l'acier se dissout selon la demi réaction d'oxydation :



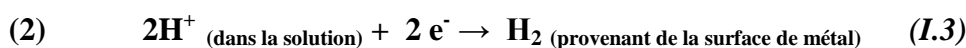
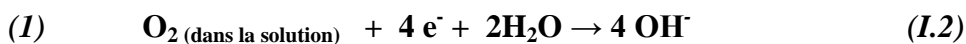
(métal)      (ionisé, hydraté et dissous dans la solution)

Pour que cette réaction ait lieu, un processus simultané de réduction, c'est-à-dire un gain d'électrons, doit avoir lieu au niveau d'un site cathodique.

Dans le cas de la corrosion humide, les deux réactions cathodiques les plus communs sont

- (1) La réaction de l'oxygène dissous,
- (2) La libération de gaz hydrogène produit lors de la réaction des ions hydrogène (en particulier dans les solutions acides).

Ceci peut être écrit sous la forme de :



D'autres réaction de réduction sont possible et dépendent de :

- a) La présence des espèces nécessaires,
- b) Du potentiel électrochimique du métal.

Dans les solutions neutres, la réduction de l'oxygène est d'une importance considérable. Beaucoup de métaux et, dans tel cas, la quantité d'oxygène dissoute dans l'eau détermine la vitesse de corrosion.

## I. 2.2. Vitesse de corrosion et loi de Farady :

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif peut être exprimée de différentes manières en fonction de la demande et les préférences personnelles :

- une perte de masse par unité de surface et par unité de temps ;

- le nombre de moles transformées par unité de surface et par unité de temps ;
- la profondeur corrodée par unité de temps ;
- la densité de courant [13]

Elle est mesurée par l'application de la loi de Faraday sous la forme :

$$V = \frac{M}{\rho z F} i \quad (I.4)$$

Où  $V$  est la vitesse de corrosion en cm/s ;

$\rho$  : est la masse spécifique du matériau en g/cm<sup>3</sup> ;

$i$  : la densité de courant anodique de dissolution ou l'oxydation du métal en A/cm<sup>2</sup> ;

$M$  : la masse atomique du métal en g ;

$z$  le degré moyen d'oxydation du produit de corrosion ; et

$F$  : le faraday. [14]

### **I.3. Interface métal – solution :**

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe une séparation des charges électriques : les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2 nanomètre du métal sous l'attraction des charges positives de l'électrolyte (cation métallique en solutions, Fe<sup>+2</sup> dans le cas des aciers).

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure I.1) [15].

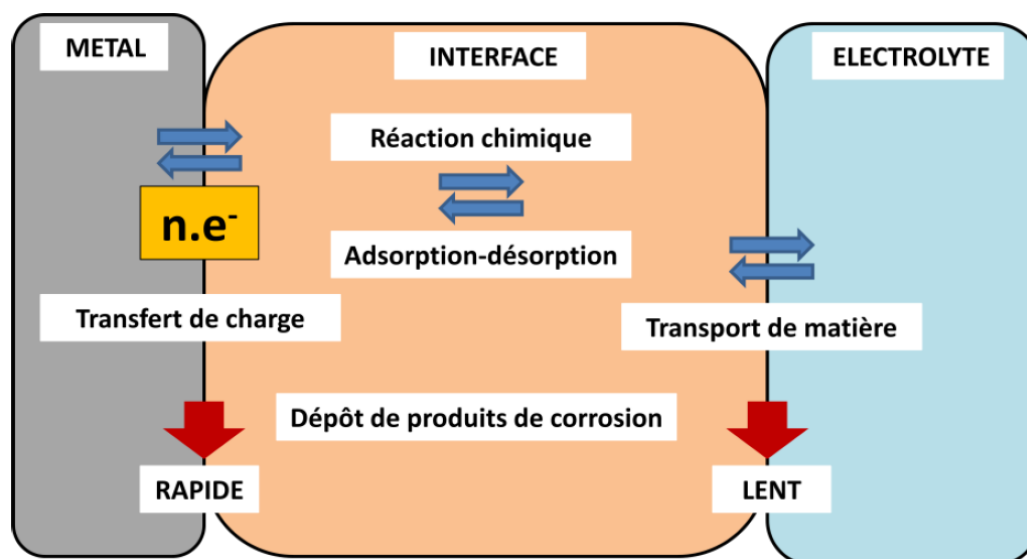


Figure I.1 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte

La distribution des charges à l'interface dépend de nombreux facteurs :

- propriétés électrochimiques du métal ;
- adsorption des molécules d'eau ou cations hydratés ;
- chimisorption d'anions (par exemple les chlorures de l'eau) qui malgré leur charge négative, peuvent venir s'adsorber sur un métal chargé négativement (remplaçant ainsi des molécules d'eau à la surface) [16].

On appelle double couche électrique la zone d'interface contenant une séparation de charges avec conservation de la neutralité électrique.

### I.3.1. Structure de la double couche

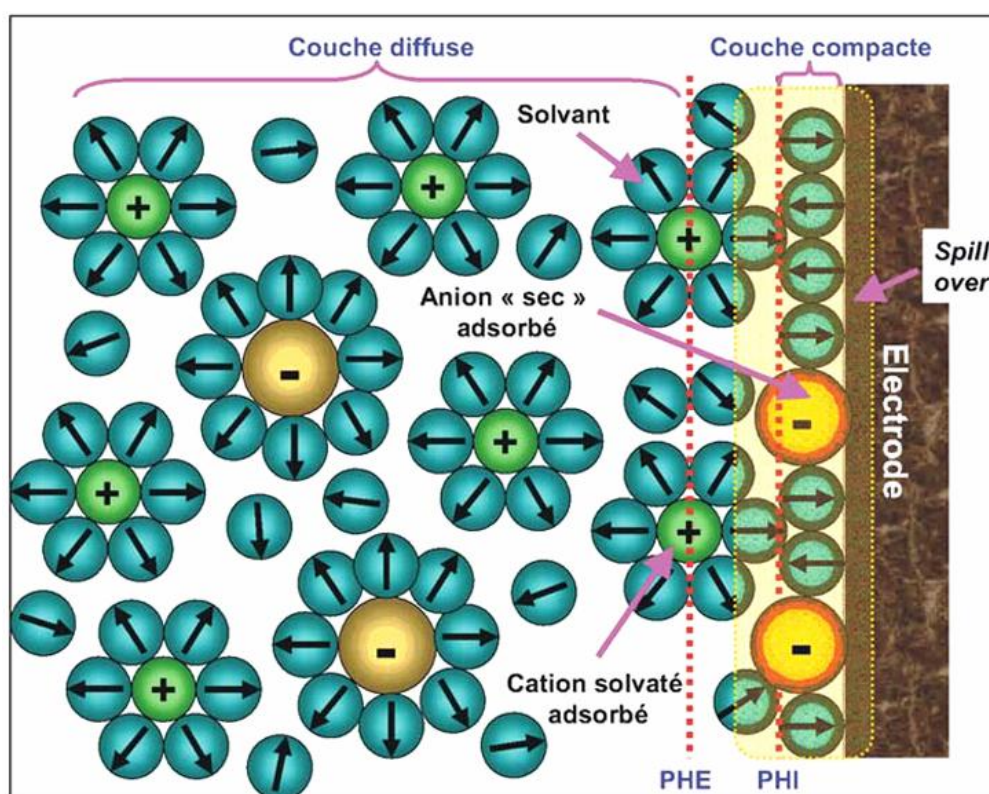
L'introduction d'un métal dans une solution perturbe les arrangements de molécules d'eau et d'ions. Ceci induit aux environs de l'interface métal/solution une rupture de symétrie dans le liquide où la neutralité électrique ne peut plus être respectée ;

L'interface métal/électrolyte ou double couche électrochimique présente en réalité une structure très complexe.

Une description raisonnable de la structure de cette interface est fournie par le modèle de *Stern* (figure I.2). Par suite de leur diamètre important, les ions solvatés ne peuvent se

rapprocher de l'interface métallique en deçà d'un plan dit plan externe de *Helmoltz*, une zone diffuse légèrement chargée dite de *Gouy-Chapman* existe au-delà du plan de Helmholtz externe ; l'épaisseur de cette couche dépend de la force ionique de la solution. Les ions solvatés du plan externe de Helmholtz et la zone de Gouy-Chapman ne sont liés à l'interface que par des forces électrostatiques indépendantes de la nature chimique des ions, ces ions sont dits non spécifiquement adsorbés.

Cette description de l'interface fait ressortir une structure en triple couche que l'on désigne souvent sous le vocable de double couche en assimilant implicitement le plan interne de Helmholtz à la surface du métal [14].



*Figure I.2 : Structure de la double couche en absence de polarisation électrochimique*

#### **I.4. Théorie du diagramme potentiel pH**

Une façon directe d'aborder l'étude des applications pratiques est de se référer aux diagrammes potentiel pH des métaux et alliages, calculés à 25° C et dressés par M. Pourbaix et ses collaborateurs pour différents métaux et alliages. Ces diagrammes diffèrent selon la

nature du métal ou de l'alliage, mais également selon la nature et la composition du milieu aqueux avec lequel il y a contact [17]

#### I.4.1. Potentiel d'équilibre électrochimique

La valeur du potentiel d'équilibre électrochimique du couple  $Me//Me^{n+}$  est une grandeur thermodynamique. Généralement notée  $E_{\text{éq}}$ , on doit l'exprimer en volts, préciser son signe ainsi que la nature de l'électrode de référence associée. C'est une grandeur prévisionnelle, à la fois qualitative (nature du couple) et quantitative (activité des espèces solubles).

La connaissance des conditions physico-chimiques d'un état d'équilibre est fondée sur des considérations d'origine thermodynamique. La loi de Nernst exprime l'essentiel des aspects quantitatifs.

Ses conséquences pratiques sont nombreuses et s'étendent par exemple à l'exploitation des diagrammes potentiel-pH.

#### I.4.2. Loi de Nernst

L'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités et de la température. Dans le cas considéré, l'expression s'écrit [18] :

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{éq}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(a)_{Me^{n+}} \quad (I.5)$$

Avec  $E_{\text{éq}}^{\circ}$  potentiel standard de l'équilibre (repéré par rapport à la même réf.),

$R$  ( $J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$ ) constante molaire des gaz,

$T$  (K) température thermodynamique,

$F$  (C/mol) constante de Faraday,

$a_{Me^{n+}}$  Activité de  $Me^{n+}$  (mol/L).

À la température ambiante ( $\approx 23^{\circ} C$ ), il vient :

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{éq}}^{\circ} + \frac{0.06}{n} \ln(a)_{Me^{n+}} \quad (I.6)$$

### I.4.3. Diagrammes potentiel-pH :

Ils sont d'une grande utilité pour la compréhension des phénomènes électrochimiques, en particulier, dans le cadre de l'analyse du comportement des interfaces métalliques en situation de corrosion [18]. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent les domaines dans lesquels (*figure I.3*) :

- (a)- *domaine d'immunité* où le métal est stable vis-à-vis du réactif, et où toute possibilité de corrosion est écarté et aucune réaction n'est thermodynamiquement possible.
- (b)- *domaine de corrosion* où ce sont les ions métalliques ou complexes qui sont stables, le produit de corrosion possède une forme soluble.
- (c)- *domaine de passivité* où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion solide insoluble susceptible de protéger le métal.

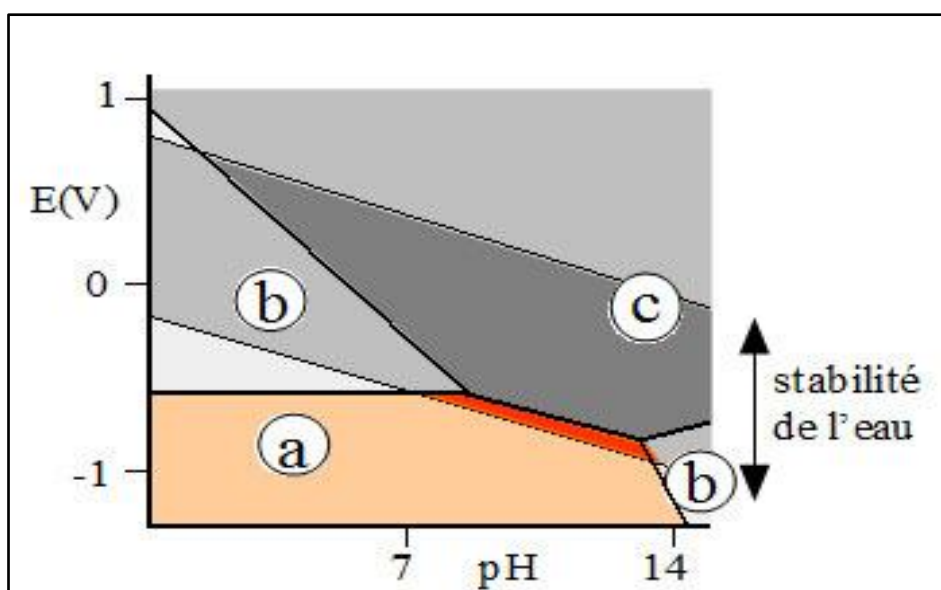


Figure I.3 : Schéma d'un diagramme potentiel/ pH (diagramme de POURBAIX)

Pour utiliser avec profit ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir de données de la thermodynamique, ils font intervenir toutes les réactions auxquelles peuvent participer tous les composés susceptibles de se former. Ils sont établis à 25°C pour les corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure.

Le pH indiqué en abscisse des diagrammes est celui qui existe au contact de la surface métallique. Etant donné leur nature thermodynamique, ces diagrammes ne font intervenir aucune considération de cinétique. Or les phénomènes de corrosion ne se développent que très rarement suivant un processus réversible [19].

## **I.5. La corrosion dans l'eau**

L'eau est un milieu complexe pouvant contenir de très nombreuses espèces chimiques (ions, gaz dissous, matières organiques) et constitue une solution conductrice. C'est le milieu le plus demandé pour des besoins domestiques ou industriels et le milieu corrosif le plus répandu.

La diversité de la qualité de l'eau, des conditions d'utilisation rend les phénomènes de corrosion des ouvrages métalliques très complexes par l'eau [20].

### **I.5.1. Généralités sur la chimie des eaux**

En effet l'eau la substance minérale la plus répandue à la surface du globe. Elle en constitue l'hydrosphère. Son volume est estimé à  $1385.10^6 \text{ km}^3$ , dont environ 97,4% dans les océans (couvrant 71% de la surface terrestre), 2% sous forme de glace et 0,6 % seulement (de l'ordre de  $8. 10^6 \text{ km}^3$ ) constituant les eaux douces continentales (y compris les nappes souterraines et humidité des sols) [21].

Élément majeur du monde minéral et biologique, l'eau est aussi le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. À l'heure actuelle, l'utilisation globale de l'eau, en additionnant les usages domestiques, industriels et agricoles, représente le chiffre impressionnant de  $250 \text{ m}^3$  par an et par habitant. Ceci implique la nécessité impérieuse de protéger l'eau et de la traiter, que ce soit pour produire une eau propre à la consommation humaine ou à des usages spécifiques industriels, ou pour limiter les rejets de pollution dans le milieu naturel [21].

#### **I.5.1.1. L'eau pure et ses propriétés :**

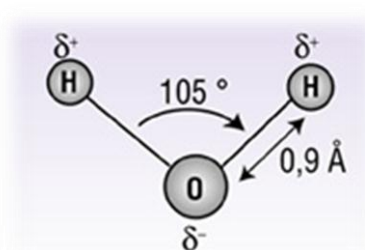
- a. Composition et structure de la molécule de l'eau :

Bien que la formule  $H_2O$  soit relativement simple, il existe de très nombreuses combinaisons possibles des éléments hydrogène et oxygène qui comportent chacun plusieurs isotopes [22].

L'eau sous sa forme naturelle n'est jamais chimiquement pure. Elle est susceptible de contenir des gaz dissous ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ , ...), des matières organiques ou minérales (micro-organismes, sables, ...), des sels dissous à l'état d'ions ( $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ , ...) [23].

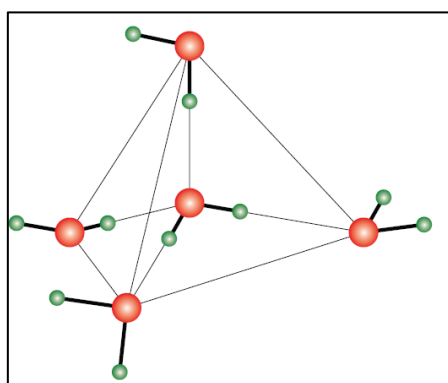
La structure de l'eau dépend de son état physique :

L'état gazeux (vapeur) correspond exactement à la formule  $H_2O$  et en particulier au modèle angulaire (figure I.4).



*Figure I.4 : structure de l'eau à l'état vapeur*

À l'état solide (glace), l'arrangement élémentaire consiste en une molécule d'eau centrale et quatre périphériques, l'ensemble affectant la forme d'un tétraèdre (figure I.5).



*Figure I.5 : structure tétraédrique de l'eau à l'état solide ou liquide [21]*

#### **b. Propriétés physiques :**

Les propriétés physiques les plus intéressantes sont les suivantes :

1. **La masse volumique** : elle varie avec la température et la pression, mais aussi avec la teneur en sels dissous [22].
2. **Température d'ébullition** : anormalement élevée, si on la compare avec celle de composés de masse moléculaire du même ordre, possédant plusieurs atomes d'hydrogène [22].
3. **Viscosité** : elle diminue lorsque la température croît ; par contre elle augmente avec la teneur en sels dissous. Contrairement aux autres liquides, une pression modérée, rend l'eau moins visqueuse aux basses températures [22].
4. **Conductivité électrique** : l'eau est légèrement conductrice. La conductivité de l'eau pure à 20°C est 4,2µS/m. Elle augmente lorsque des sels sont dissous dans l'eau et elle varie en fonction la température [21].
5. **Permittivité relative  $\epsilon$**  : elle est particulièrement élevée  $\epsilon=80$  (à 20°C) par rapport à l'autre liquide. C'est ce qui explique le pouvoir ionisant très important de l'eau.

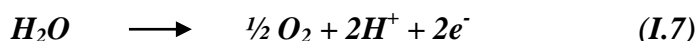
c. Propriétés chimiques :

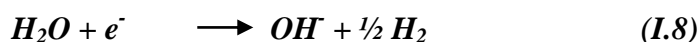
L'eau est, par ses propriétés électriques et sa constitution moléculaire, particulièrement apte à la mise en solution de nombreux corps gazeux, liquides polaires, et surtout solides.

- **La solvation** est le résultat d'une destruction complète ou partielle des divers liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du corps à dissoudre, pour les remplacer par des nouveaux liens avec les molécules d'eau, et forger ainsi de nouvelles structures : il se produit une véritable réaction chimique.
- **La dissolution des corps minéraux** engendre une ionisation, c'est-à-dire la dissociation des molécules formant le cristal minérale, avec apparition des ions chargés électriquement dotés d'une certaine mobilité en solution. En effet si on produit un champ électrique continu, les ions vont se déplacer (vers la cathode pour les cations + et vers l'anode pour les anions -) en provoquant le passage d'un courant [22].

d. Propriétés oxydoréductrices

L'eau constitue un système oxydoréduction particulièrement important à considérer puisque son domaine de stabilité sera limité par ses réactions d'oxydation et de réduction que l'on peut écrire [24] :





### **I.5.2. La corrosion des métaux par les eaux naturelles :**

L'eau peut être corrosive pour la plupart des métaux. Les facteurs influençant la corrosion des métaux dans l'eau sont les suivants : la présence de particules solides, le débit, la température, les gaz dissous, les minéraux incluant les sels, les métaux et les silicates, la matière organique et les constituants microbiologiques [25]. Ces caractéristiques, combinées à celle du métal, déterminent le comportement à la corrosion du couple métal/solution. En corrosion aqueuse, le paramètre le plus important est l'oxygène dissous [25 et 26].

#### ***I.5.2.1. Les gaz dissous***

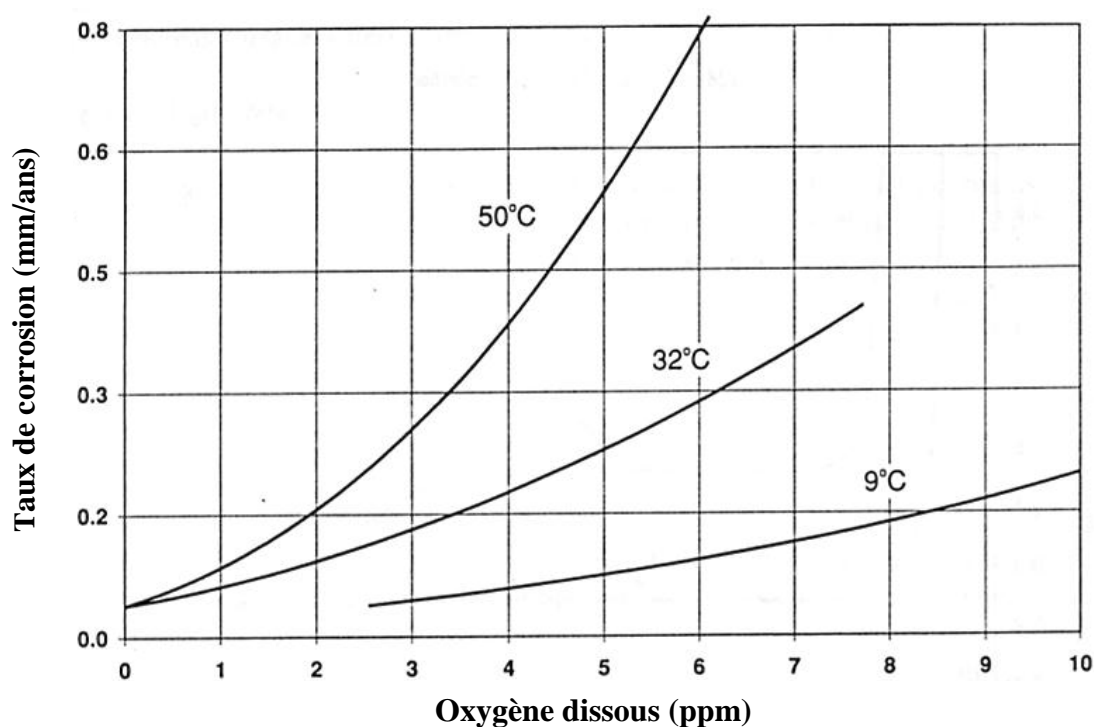
En ce qui concerne les gaz dissous, on considèrera ici le dioxyde de carbone et l'oxygène. Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), qui est plus soluble que l'oxygène dans l'eau pure, diminue la valeur du pH de l'eau, ce qui rend l'eau plus agressive.

L'agressivité de l'eau dépend de la concentration en oxygène dissous. L'oxygène est un dépolarisateur cathodique qui enlève l'hydrogène de la cathode durant la corrosion électrochimique.

En l'absence d'oxygène, l'eau n'est pratiquement pas corrosive, et la meilleure action anticorrosion consiste à éliminer l'oxygène pour rendre la corrosion négligeable, de l'ordre de :

- 0,2 cm<sup>3</sup>/l pour l'eau froide ;
- 0,06 à 0,08 cm<sup>3</sup>/l pour l'eau chaude [27].

Pour le fer, le taux de corrosion augmente avec la concentration en oxygène dissous dans la solution et, plus la température est élevée, plus le taux de corrosion sera élevé pour une même concentration en oxygène (figure I.6). Cependant, plus la température augmente et plus diminue la solubilité de l'oxygène (entre 0°C et 100°C). Au point d'ébullition, l'oxygène est expulsé du liquide et sa solubilité est alors nulle. Avec une augmentation de pression, la solubilité de l'oxygène sera plus élevée. Lorsque le pH se situe entre 5 et 9, le taux de corrosion peut être exprimé simplement par la quantité d'oxygène dissous dans l'eau [25, 26].



*Figure I.6 - Taux de corrosion de l'acier en fonction de la concentration en oxygène dissous pour différentes températures [25].*

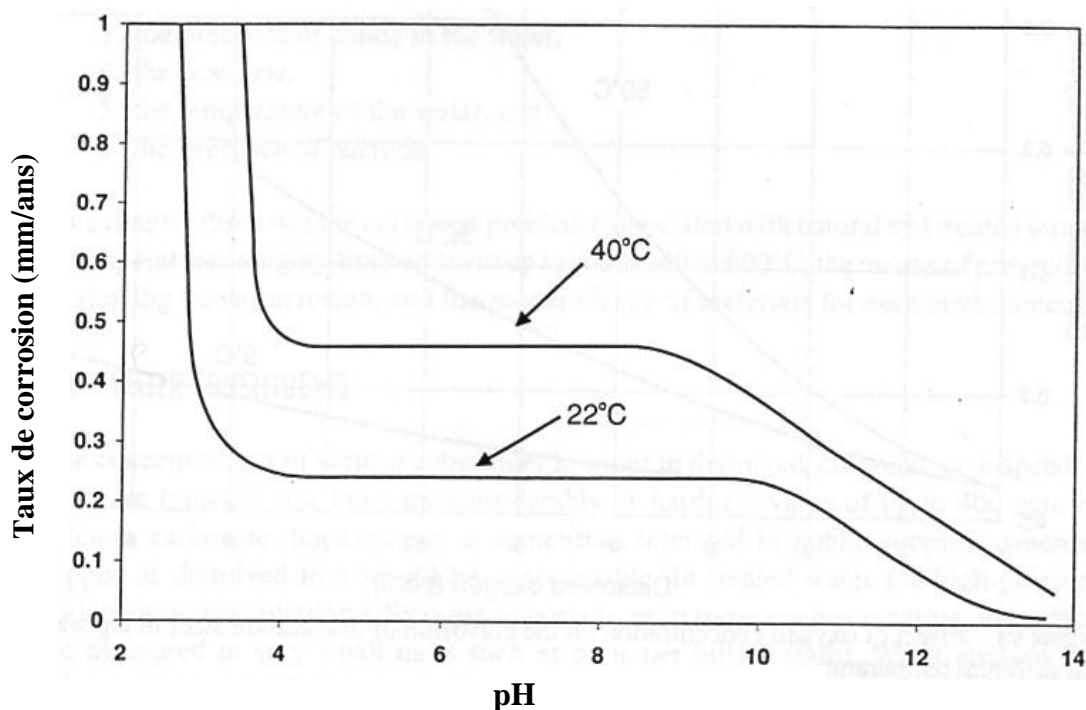
### ***1.5.2.2 Conductivité de la solution***

Il s'agit de son habileté à transmettre un courant électrique. Le courant est facilement transporté dans les solutions à haute conductivité. La conductivité est l'inverse de la résistivité. Lorsque la concentration en éléments dissous augmente dans la solution, la conductivité augmente et, en général, la corrosion des métaux dans cette solution augmente aussi. S'il y a des carbonates, il est possible que ceux-ci précipitent selon leur degré de saturation. Dans ce cas, la corrosion est alors plus faible.

### ***1.5.2.3. L'acidité ou l'alcalinité relative de la solution***

En chimie de l'eau, on parle d'alcalinité (dureté des carbonates) et d'acidité qui représentent la capacité de neutralisation des acides et la capacité de neutralisation des bases respectivement [28]. Les solutions peuvent être catégorisées d'acides, de neutres ou d'alcalines selon leur rapport des ions hydrogène ( $H^+$ ) sur les ions hydroxydes ( $OH^-$ ). Le pH définit l'acidité ou l'alcalinité d'une solution et correspond au  $-\log [H^+]$ . Un pH acide a une faible valeur tandis qu'une valeur élevée de pH indique une solution alcaline. Un pH neutre a une valeur de 7. L'effet de l'acidité ou de l'alcalinité d'une solution sur la corrosion dépend

beaucoup du métal en cause. En général, une eau acide est plus agressive qu'une eau neutre ou alcaline (*figure I.7*).



**Figure I.7 - Taux de corrosion de l'acier en fonction du pH dans une eau contenant 5 ppm d'oxygène dissous à deux différentes températures [25]**

L'alcalinité est une caractéristique importante des eaux naturelles qui représente la capacité de neutralisation des acides forts.

L'alcalinité et l'acidité sont des paramètres conservatifs, lesquels sont indépendants de la pression, de la température et de la force ionique. La solubilité des oxydes, des minéraux carbonatés et silicatés dépend de la concentration ionique en  $H^+$ . Ces phases solides participent à la détermination du pH et, par conséquent, à la détermination des concentrations en cations et anions dissous dans les eaux naturelles.

#### ***1.5.2.4. La température***

D'une manière générale, une augmentation de température accroît considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons la solution) sont

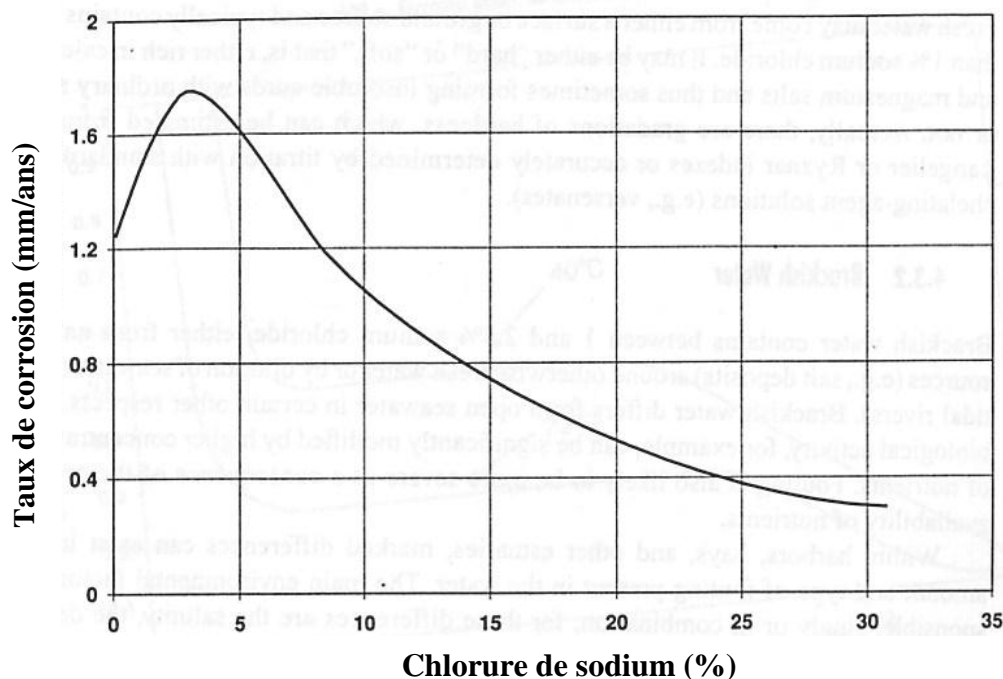
activés thermiquement. Le courant d'échange qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température [29].

#### *1.5.2.5. Les éléments dissous*

On doit distinguer les ions agressifs, qui sont le chlore ( $\text{Cl}^-$ ) et le sulfate ( $\text{SO}_4^-$ ), de ceux ayant des propriétés inhibitrices de corrosion, tels les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), le bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) et le calcium ( $\text{Ca}^+$ ). Les ions agressifs participent à la détérioration du film protecteur formé à la surface du métal ou empêche sa formation.

##### *1. Le chlore*

Le chlore est souvent utilisé comme indicateur de l'agressivité de l'eau. Le graphique de la figure I.8 présente le taux de corrosion de l'acier en fonction de la teneur en chlore de l'eau. On remarque qu'après une certaine concentration, le taux de corrosion diminue. Ceci peut être attribué à une baisse en oxygène dissous dans l'eau avec l'augmentation de la concentration en sel (chlore). Le chlore a la propriété de pénétrer au travers du film présent à la surface des métaux [25] Pour l'eau de mer, à 3,5% de chlorure de sodium, le taux de corrosion est contrôlé par la teneur en chlore et en oxygène ainsi que par la température.



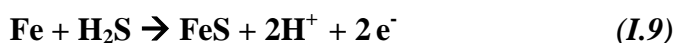
*Figure I.8 - Taux de corrosion de l'acier en fonction de la concentration en chlorure de sodium de la solution environnante [25].*

## 2. Les sulfates

Ces ions négatifs sont agressifs dans l'eau car ils nuisent à la formation d'un film protecteur sur le métal. De plus, ils entrent en jeu lors des processus de corrosion bactériologique par les bactéries réductrices de sulfates.

## 3. L'hydrogène sulfureux (H<sub>2</sub>S)

L'hydrogène sulfureux peut être présent s'il y a décomposition de matière organique. Il donne à l'eau une odeur d'œuf pourri en plus de causer la corrosion rapide en rendant l'eau acide, et ce même dans l'eau sans oxygène :

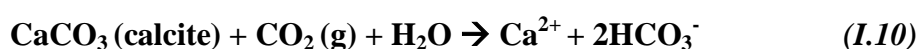


## 4. Les silicates

Les silicates ont certaines propriétés inhibitrices et aident à diminuer la corrosion. Des silicates peuvent provenir de certains minéraux présents naturellement dans les roches.

## 5. Les carbonates

Les bicarbonates agissent en inhibiteurs de corrosion en créant un film protecteur suite à leur précipitation dans des conditions alcalines. On peut déterminer l'agressivité de l'eau selon l'Indice de Saturation de Langelier. La dureté de l'eau est attribuable à la présence de calcium, de magnésium et de bicarbonate.



## 6. Le fer

Le fer devient nuisible à des concentrations de 0,2 à 0,3 ppm. En général, les eaux ferrugineuses sont agressives car elles contiennent des teneurs élevées en dioxyde de carbone libre [26].

## 7. Le cuivre

Des faibles teneurs en cuivre dans l'eau peuvent favoriser des attaques (galvaniques) sur l'aluminium et le fer et moindrement sur le zinc. La présence de cuivre sur des surfaces galvanisées peut provoquer de la piqûration sévère [25].

### ***1.5.2.6. Le pouvoir oxydant de la solution***

Il s'agit d'une mesure de sa tendance relative à oxyder ou corroder les métaux. Une solution ayant un faible pouvoir oxydant ne corrode que les métaux les plus actifs. Une solution avec un fort pouvoir oxydant corrode tous les métaux de la série à l'exception des plus nobles. Les solutions peuvent être de très oxydantes à très réductrices. Une plus grande concentration en oxygène dissous augmente le pouvoir oxydant d'une solution. Les ions ferriques et cuivre augmentent aussi le pouvoir oxydant d'une solution.

### ***1.5.2.7. Les indices de corrosivité de l'eau [25]***

Il existe divers indices afin de déterminer le potentiel d'agressivité de l'eau. En voici plusieurs

- Indice de Saturation de Langelier
- Ryznar
- Puckorius
- Larson-Skold
- Oddo-Thomson
- Stiff-Davis

#### **1. Indice de Saturation de Langelier**

L'indice de Saturation de Langelier est défini comme étant la différence entre le pH mesuré et le pHs à la saturation du carbonate de calcium. Si l'indice est positif, le carbonate de calcium peut précipiter et ainsi protéger le métal de la corrosion [30].

Afin de calculer l'indice de Langelier, on doit connaître l'alcalinité (en mg/l de CaCO<sub>3</sub>), la dureté (en mg/l Ca<sup>2+</sup> selon CaCO<sub>3</sub>), le pH de la solution, et sa température (°C). L'indice de saturation de Langelier (LSI) se définit comme :

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pHs} \quad (\text{I.11})$$

- Si l'indice de Langelier est négatif : Aucun potentiel de mesure, l'eau ne dissoudra pas le CaCO<sub>3</sub> ;

- Si l'indice de Langelier est positif : un dépôt peut se former et la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  peut se produire ;
- Si l'indice de Langelier est de près de zéro : le potentiel de former des dépôts est à la limite. La qualité ou les changements de la température, ou l'évaporation de l'eau, ont pu changer l'indice.

## 2. L'indice Ryznar Stability (RSI)

L'indice de stabilité Ryznar (RSI) tend à corrélérer une base de données empirique de l'épaisseur des dépôts observés dans les réseaux municipaux à la chimie de l'eau [25]. Comme l'indice de Langelier, le RSI est basé sur le concept de saturation. Ryznar tend à quantifier la relation entre le carbonate de calcium à l'état de saturation et la formation de dépôt :

$$\text{RSI} = 2(\text{pH}_s) - \text{pH} \quad (\text{I.12})$$

La corrélation empirique de l'indice de Ryznar peut être résumée comme suit :

- $\text{RSI} \ll 6$  : la tendance à former des dépôts augmente avec une baisse de l'indice ;
- $\text{RSI} \gg 7$  : le carbonate de calcium ne formera probablement pas de film protecteur ;
- $\text{RSI} \gg 8$  : La corrosion de l'acier devient de plus en plus problématique.

## 3. L'indice « Puckorius Scaling » (PSI)

Les indices précédents ne prennent pas en compte deux paramètres qui sont : le pouvoir tampon de l'eau et la quantité maximale de dépôt pouvant être formée pour permettre à l'eau d'atteindre un équilibre. Le PSI permet de quantifier la relation entre l'état de saturation et la formation de dépôt en incorporant une estimation du pouvoir tampon de l'eau dans le calcul.

L'eau riche en calcium, mais possédant une alcalinité et un pouvoir tampon faible, peut avoir des niveaux élevés de saturation en calcite. Une forte teneur en calcium fait augmenter l'activité ionique. Un graphique de l'activité des ions produits versus la formation de précipités montre une décroissance du pH au fur et à mesure que le calcium précipite suite à la diminution du pouvoir tampon de la solution.

L'indice PSI est calculé d'une façon similaire à l'indice Ryznar. Puckorius utilise un pH d'équilibre plutôt que le pH réel de la solution pour compenser le pouvoir tampon de la solution [25] :

$$\text{PSI} = 2 (\text{pHeq}) - \text{pHs} \quad (\text{I.13})$$

Où : pHs est le pH à saturation de la calcite ou du carbonate de calcium ;

$$\text{pHeq} = 1.465 \times \log_{10} [\text{alcalinité}] + 4.54 \quad (\text{I.14})$$

$$[\text{Alcalinité}] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{I.15})$$

#### 4. L'indice Larson-Skold

L'indice de Larson-Skold décrit l'agressivité de l'eau en ce qui concerne les aciers doux. L'indice est le rapport des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et chlore ( $\text{Cl}^-$ ), en équivalent par million, sur l'alcalinité, en équivalent par million, considérant le bicarbonate et le carbonate :

$$\text{Indice de Larson-Skold} = (\text{epm Cl}^- + \text{epm SO}_4^{2-}) / (\text{epm HCO}_3^- + \text{epm CO}_3^{2-})$$

Cet indice a été développé pour comparer les taux de corrosion observés dans les Grands Lacs. L'indice de Larson-Skold doit être interprété de cette façon [25] :

- Indice  $\ll 0.8$  : les ions chlore et sulfates n'interféreront probablement pas avec la formation d'un film naturel.
- $0.8 \ll \text{indice} \ll 1.2$  : les ions chlore et sulfates peuvent interférer avec la formation naturelle d'un film protecteur. Des taux de corrosion supérieurs à ceux prévus peuvent être observés.
- Indice  $\gg 1.2$  : la tendance à de la corrosion localisée augmente avec la valeur de l'indice [31].

#### 5. L'indice Stiff-Davis

L'indice de Stiff-Davis tente de surpasser les limites de l'indice de Langelier en considérant la quantité de solides dissous et l'impact des ions communs sur la cinétique de formation d'un dépôt. Comme l'indice de saturation de Langelier, l'indice de Stiff-Davis est basé sur le degré de saturation. L'indice de Stiff-Davis prévoit l'eau moins sujette à la formation de dépôt que l'indice de Langelier pour les mêmes conditions chimiques. La différence entre les deux

indices augmente selon la force ionique de la solution. L'interprétation de cet indice est le même que celui de Langelier [26].

## 6. L'index Oddo-Tomson

L'index Oddo-Tomson considère l'impact de la pression et de la pression partielle du dioxyde de carbone sur le pH de l'eau et sur la solubilité du carbonate de calcium. Ce modèle empirique incorpore aussi des corrections pour la présence de deux ou trois phases (air, eau, solide) [26].

### I.6. La Lutte contre la corrosion aqueuse

La protection contre la corrosion commence par le choix du matériau le plus adapté aux conditions, une autre solution consiste à additionner au réactif corrosif de très faibles quantités d'inhibiteur. Ce sont des composés organiques ou minéraux tels que les chromates, les phosphates, silicates, hydroxylamines, phénols, etc. On peut aussi interposer une couche étanche entre le métal et le milieu extérieur : *peinture, revêtement inerte* (polymère, céramique)... Une couche passive protectrice peut être obtenue sur certains métaux par formation superficielle d'un composé étanche, compact, isolant électriquement (ex. : alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur l'aluminium, passivation nitrique des aciers).

Les produits de la corrosion humide étant généralement facilement emportés par *diffusion* ou *convection* dans l'électrolyte, seuls quelques métaux comme l'aluminium, le chrome, le titane et leurs alliages, sont capables de former une couche passive d'hydroxyde dans ces conditions.

Les métaux et alliages non passivables peuvent naturellement être protégés de la corrosion par des *revêtements étanches* (peintures, phosphatation, chromatation, etc.). On peut aussi les mettre en situation de cathode grâce une connexion électrique avec un métal plus électronégatif (Zn, Mg pour les aciers), qui s'impose comme anode et se dissout peu à peu (*protection cathodique par anode sacrificielle*, comme dans les aciers galvanisés revêtus de zinc). Ce même résultat est obtenu en imposant à la pièce à protéger un potentiel négatif

suffisant par rapport à une anode inerte ou consommable (*protection cathodique par courant imposé*) [32-33].

### I.6.1. Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion.

En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue :

#### **I.6.1. Protection cathodique**

Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et des produits potentiellement corrosifs. Le principe de la protection cathodique est de porter le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de la réaction anodique, donc la corrosion [34]. Deux techniques sont employées pour fournir ces courants de protection cathodique :

La protection cathodique par anode sacrificielle consiste à placer la structure à protéger en contact électrique avec une masse métal-liquide, moins noble que l'acier, et de créer ainsi un couplage galvanique favorable à la dissolution de celle-ci au profit de la structure à protéger.

La protection cathodique par courant imposé : C'est une protection électrochimique pour laquelle le courant de protection est fourni par une source extérieure d'énergie électrique (en courant continu). On parle aussi de protection par système énergisés. Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire (anodes inertes qui présentent une très grande longévité). L'avantage d'un système de protection cathodique par courant imposé est qu'il

permet de suivre la demande en courant et d'apporter le courant suffisant et nécessaire à la structure pour la protéger [35].

### **I.6.1.2. Protection anodique**

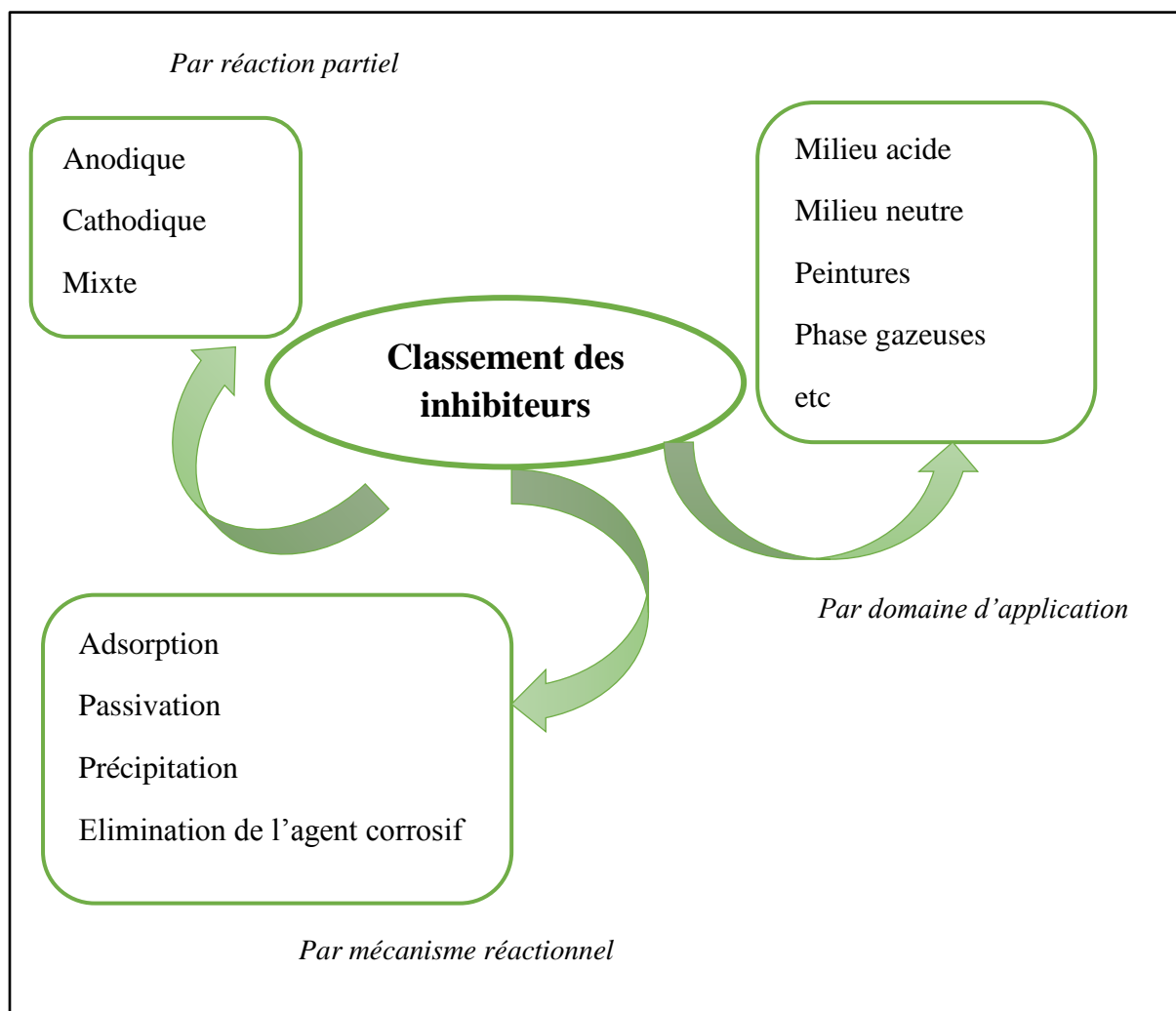
Le métal pourra être protégé contre la corrosion par élévation de son potentiel dans le domaine de passivation, (réalisation par intervention d'une action oxydante ou par intervention d'un courant électrique imposé)

### **I.6.2. Protection par inhibition**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [35].

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- ❖ Abaisser la vitesse de corrosion du métal ;
- ❖ Etre stable en présence des autres constituants du milieu ;
- ❖ Etre stable aux températures d'utilisations ;
- ❖ Etre efficace à faible concentration.



**Figure I.9 : classement des inhibiteurs [36]**

### I.6.3. Application de revêtement

Pour que les réactions anodique et cathodique ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit :

- ❖ Revêtements métalliques qui peuvent être anodique ou cathodique ;
- ❖ Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique,...).

#### I.6.3.1. Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion. On distingue [37] :

### *a. Les revêtements anodiques*

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

### *b. Les revêtements cathodiques*

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport « petite surface anodique » sur « grande surface cathodique ». Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

### **I.6.3.2. Les revêtements organiques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- ❖ Les bitumes ;
- ❖ Les revêtements polymériques ;
- ❖ Les peintures et vernis.

## **I.7. Conclusion**

De nombreuses solutions de protection anticorrosion de l'acier ont été développées, applicables selon le contexte ou le niveau de performance requis. Le traitement de surface consistant en la couverture de l'acier par une couche de zinc métallique est très utilisé dans le domaine de la construction, apportant une protection robuste et durable. Ce dépôt de zinc métallique peut se faire selon différents procédés, et le plus utilisé est *la galvanisation*. Notre étude va donc s'intéresser à cette méthode de protection [38].



# **Chapitre II**

## **La galvanisation à chaud**

## II.1. Généralités sur la galvanisation

La galvanisation à chaud des alliages ferreux est une opération de revêtement par trempé dans un bain de zinc ou d'alliage de zinc en fusion à une température voisine de 460° C. Elle concerne les pièces finies (par exemple : tirefonds), pour la « *galvanisation à chaud au trempé* », les tôles (cavaliers, plaquettes) et les fils revêtus (tiges et crochets), pour la « *galvanisation à chaud en continu* ».

Le nom de **galvanisation**, donné au procédé par S. Sorel en l'honneur du savant italien Galvani, recouvre en fait la propriété fondamentale offerte par tout revêtement de zinc, l'effet galvanique qui peut s'appliquer également aux autres procédés d'application du zinc (shérardisation, zingage électrolytique...). L'ambiguïté sur le mot « galvanisation » a conduit à de nombreux problèmes d'interprétation, et la norme française NFA 91-010 interdit l'emploi du mot « galvanisé » lorsqu'il s'agit de pièces électrozinguées (le terme « galvanisation à chaud » est réservé exclusivement au recouvrement par « immersion dans un bain de zinc fondu »).

Le zinc, en tant que revêtement anticorrosion, reste encore actuellement d'un rapport performances/coût inégalé. En effet, un des principaux avantages du zinc est sa grande électronégativité par rapport à celle de l'acier : il sert ainsi à la protection électrochimique de l'acier contre la corrosion. [39,40]

## II.2. Protection électrochimique anticorrosion des aciers par galvanisation [39,40]

La corrosion est la résultante de réactions électrochimiques dues à la formation de piles locales. Il faut 4 éléments pour les former :

- un électrolyte (eau, sol...);
- deux électrodes à potentiels différents;
- une connexion électrique.

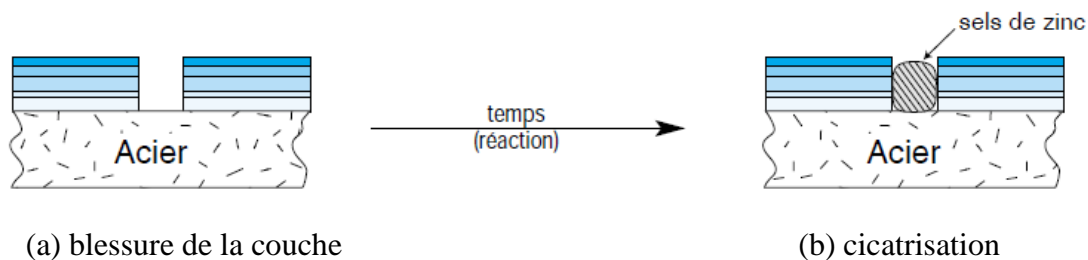
L'électrode ayant le potentiel le plus électronégatif est appelée *anode*. C'est elle qui subit les phénomènes d'oxydation (perte d'électrons) donc de corrosion. L'électrode ayant le potentiel le moins électronégatif est la *cathode*, où se passe des phénomènes de réduction (gain d'électrons) donc de protection.

Dans le cas d'une pièce en acier galvanisée, les matériaux acier–zinc forment une pile électrochimique où l'acier est la cathode et le zinc l'anode. (Potentiel du fer =  $-0,44\text{V}$  et potentiel du zinc =  $-0,76\text{V}$ ).

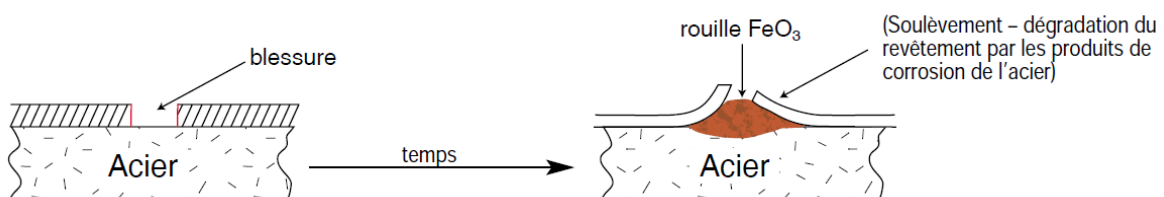
L'acier sera protégé par le zinc qui se dissoudra dans une réaction cathodique lente. L'attaque du zinc (perte d'électrons, ou oxydation  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) se fera avec la formation d'oxydes, d'hydroxydes, d'hydrocarbonate, etc., sels à caractère protecteur conduisant à une cicatrisation locale de la détérioration de l'acier qui n'est pas recouvert (*figure II.1*).

A cette protection électrochimique s'ajoute bien évidemment la protection physico-chimique (ou protection barrière) que confère une couche sur une surface (comme une peinture, métal...).

Une seule couche de peinture ne permet pas une protection électrochimique : il y aura, si la surface de revêtement n'est pas continue (ou si elle est blessée), une formation de rouille, donc soulèvement–dégradation du revêtement par la rouille ( $\text{FeO}_3$ ) (*figure II.2*)



**Figure. II.1 : Protection par galvanisation Phénomène de cicatrisation [39]**



**Figure II. 2 : Protection barrière simple sans galvanisation (exemple peinture) [39]**

### II.3. Le zinc : propriétés et utilisations

*Le zinc* est un métal blanc, légèrement bleuâtre et brillant. Il est cassant à froid mais devient malléable et ductile entre  $100$  et  $150^\circ\text{C}$ , c'est un conducteur relativement pauvre d'électricité et de chaleur. Dans un environnement humide, il se couvre d'une mince couche d'hydrocarbonate qui le patine et le protège contre l'oxydation.

Le zinc est l'un des métaux les plus utilisés comme protection anticorrosion pour *la galvanisation* mais aussi pour l'électrozingage, la métallisation, les peintures riches en zinc, les dépôts en phase vapeur, la shérardisation [39].

### II.3.1. Propriétés générales du zinc

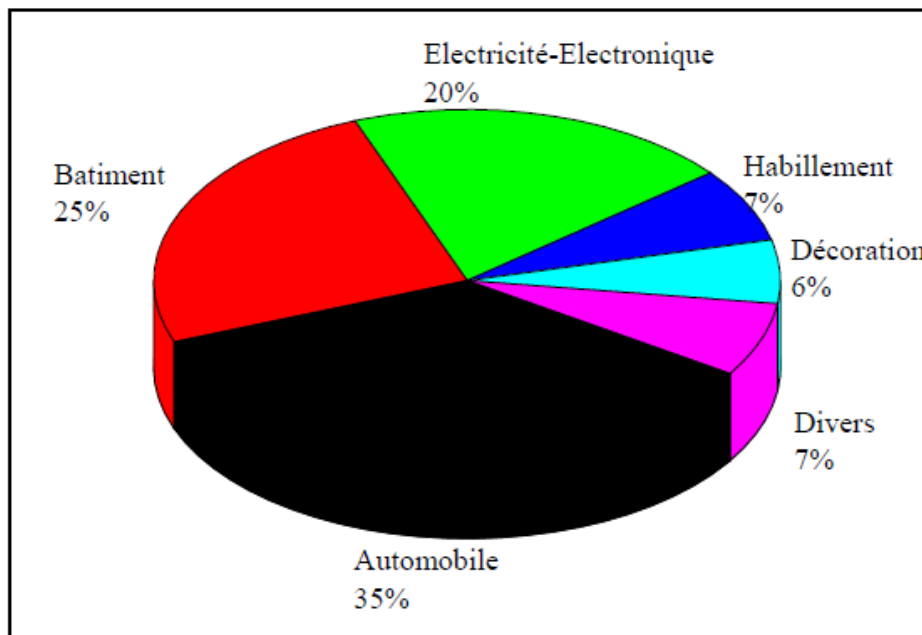
Les principales propriétés physiques, chimiques, thermiques et électromagnétiques du zinc sont données dans *le tableau II.1.*

**Tableau II.1. : Propriétés générales du zinc [41,42]**

propriétés	Caractéristiques
symbole	Zn
Numéro atomique	30
Masse atomique	67.37
valence	2
Masse volumique A 25°C	7.14 g/cm <sup>3</sup>
Solide à 419.5°C	6.83 g/cm <sup>3</sup>
Liquide à 419.5°C	6.62 g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	419.5°C
Température d'ébullition	907°C
Conductivité thermique à 18°C	113 W/ (m.K)
capacité thermique massique entre 20 et 100°C	389 J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
système cristallin hexagonal compact	$a = 0,267 \text{ nm}$ $c = 0,495 \text{ nm}$
enthalpie de fusion	108,8 kJ · kg <sup>-1</sup>
enthalpie de vaporisation	1 799,8 kJ · kg <sup>-1</sup>
tension superficielle	7,8 mN · cm <sup>-1</sup>
potentiel électrochimique normal	- 0,763 V/ENH à 25°C

### II. 3.2. Utilisations

La mise en oeuvre économique du zinc ainsi que son aspect esthétique, en font un métal apprécié dans de nombreuses applications (Figure II.3). Son faible coût de revient permet de concurrencer les alliages d'aluminium et même souvent les matières plastiques. Les applications citées ci-dessous sont pour la plupart liées à la protection anticorrosion apportée par le zinc. Cela s'explique par deux phénomènes : les caractéristiques des produits de corrosion de zinc et la protection sacrificielle apportée par le zinc aux substrats ferreux.



*Figure II.3 : Les différents domaines d'applications de zinc dans l'industrie [43]*

### II.4. La corrosion du zinc en milieu aqueux

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion. La réaction d'oxydation se produit soit par dissolution du matériau dans le milieu, soit par la formation d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes ou d'autres composés oxydés dont la stoechiométrie est plus ou moins complexe. Ils sont adhérents ou non aux surfaces corrodées.

Dans la majorité des cas, le zinc et ses alliages ne doivent leur longévité qu'à la formation en surface d'une couche d'oxyde (couche passive) qui joue un rôle de barrière entre le milieu

oxydant et la surface du matériau, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation à une valeur négligeable et permettant de stabiliser l'épaisseur de la couche d'oxyde, sur une échelle de temps comparable à la durée de vie du matériau [43].

#### II.4.1. Diagramme $E$ -pH du zinc

Les différents processus électrochimiques jouent un rôle important pour la production et l'application du zinc et ses alliages. *Pourbaix* a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$  peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du zinc, les diagrammes potentiel-pH des systèmes *zinc*- $\text{H}_2\text{O}$  à  $25^{\circ}\text{C}$  font apparaître trois domaines (*Figure II.4.*) :

- un domaine de corrosion : en solution acide, les diagrammes prévoient la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques  $\text{Zn}^{2+}$ , tandis qu'en solution alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates  $\text{HZnO}_2^-$ , ou bizincates  $\text{ZnO}_2^{2-}$ .
- un domaine de passivité : la corrosion du zinc permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce matériau en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal [41].

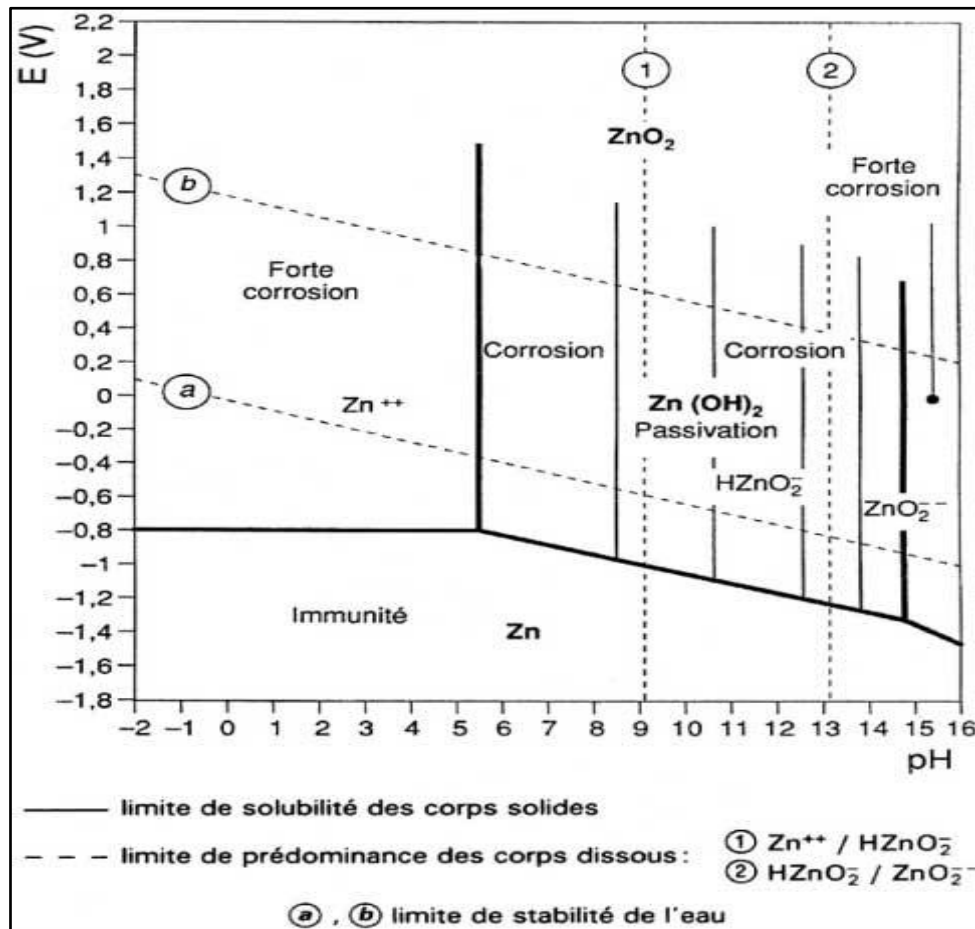


Figure.II.4. – Diagramme d'équilibre potentiel-pH à 25°C du système zinc-eau [44]

#### II.4.2. Produits de corrosion du zinc

Les produits de corrosion formés sur la surface corrodée du zinc, leur composition, structure, morphologie ainsi que leurs propriétés dépendent du milieu corrosif. Ils peuvent être subdivisés en deux grands groupes :

1. Produits de corrosion ayant pour effet de bloquer les réactions anodique et / ou cathodique et donc de réduire significativement la vitesse de corrosion;
2. Produits de corrosion ayant peu d'effet inhibiteur voire qui accélèrent la vitesse de corrosion du métal.

L'analyse chimique des produits de corrosion de surfaces brutes ou peintes, formés dans un environnement contrôlé en laboratoire, ou naturel (exposition en bord de mer, en milieu urbain ...), peut permettre de proposer des mécanismes de corrosion [45-53], cependant ces

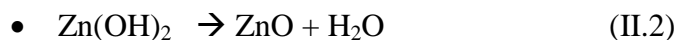
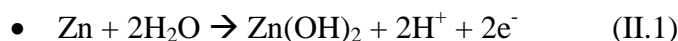
caractérisations ne se font la plupart du temps qu'une fois l'essai terminé. Ils révèlent qu'une grande variété de produits en cinq familles :

- ✓ les oxydes et hydroxydes ( $ZnO$  et  $Zn(OH)_2$ ) ;
- ✓ les carbonates ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_2$ ) ;
- ✓ les chlorures ( $Zn_2(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) ;
- ✓ les sulfates ( $ZnSO_4 \cdot nH_2O$  et  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$ ) ;
- ✓ les chlorosulfates ( $NaZnCl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$  et  $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4$ ).

### II.4.3. Mécanisme de corrosion aqueuse du zinc

Tous ces travaux ont tenté de clarifier les mécanismes de corrosion aqueuse, mais les questions sont encore nombreuses quant aux étapes élémentaires du processus. La synthèse réalisée par *Huyuan Sun et al.* [46] permet d'avoir la meilleure vue d'ensemble de la problématique. Selon lui, la première étape de la corrosion aqueuse est la formation d'oxyde et d'hydroxyde de zinc :

✓ Réactions anodiques :



✓ Réactions cathodiques :



Lors de la corrosion d'une surface de zinc, le premier produit formé est l'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$  (1) ; il recouvre la surface. La faible conductivité électrique de l'hydroxyde de zinc retrade la réaction de réduction de l'oxygène (3) et tend à réduire la cinétique des réactions.  $Zn(OH)_2$  va cependant se déshydrater (2) pour former  $ZnO$  ; ce semi-conducteur permet à la réaction (3) de se poursuivre. Si la réaction (2) est inhibée, la corrosion du zinc est fortement ralentie [54,49]. Il a été observé qu'allier le zinc avec l'aluminium, le magnésium, le nickel, le cobalt et le manganèse inhibe la réaction (2), et permet ainsi d'augmenter la résistance à la corrosion du revêtement [55,46].

#### II.4.4. Les formes de corrosion du Zinc

La corrosion de zinc peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu : corrosion généralisée ou uniforme, corrosion sous contrainte, corrosion galvanique, et la corrosion par piqueres généralement non observé, ..., la prédominance d'une forme de corrosion dépendra d'un nombre de facteurs inhérents au métal, au milieu, et aux conditions d'emploi. Il n'y a pas de forme de corrosion spécifique du zinc et ses alliages [56].

#### II.5. Les procédés industriels de galvanisation

Bien que cette technique soit utilisée commercialement depuis 1837. Elle reste l'un des procédés les plus modernes et techniquement avancés pour lutter contre la corrosion. La galvanisation a pour objectif de former une couche protectrice à base de zinc sur le fer pour assurer la résistance à la corrosion. Il existe deux types de procédés différents suivant qu'il s'agit de pièces à la forme définitive (glissières de sécurité routière par exemple) ou bien de pièces destinées à être mis en forme (tôle).

- Le premier procédé est dit *galvanisation à façon* ou *au trempé*

Il consiste à tremper une pièce dans un bain de zinc fondu à des températures comprises entre 440°C et 460°C. Chaque fois que l'on recherche une bonne protection contre la corrosion et que le fini des surfaces (aspect esthétique) ne requiert pas de conditions spécifiques, on peut appliquer la galvanisation à chaud au trempé. Les qualités et les caractéristiques du développement sont essentiellement fonction de la composition de l'acier, de la composition et la température du bain de zinc, de la durée d'immersion... Notons qu'une bonne galvanisation ne peut s'obtenir qu'avec une préparation de surface de l'acier adaptée.

Les épaisseurs de zinc par galvanisation à chaud au trempé sont plus importantes que les autres procédés de galvanisation.

- Le second procédé est la *galvanisation en continu*

Le procédé en continu sera plus adapté à la galvanisation des tôles, des tubes, des fils d'acier ou plus systématiquement des pièces, qui par la suite subiront une mise en forme. Alors que le procédé à façon sera réservé aux pièces en volume utilisables en l'état après leur galvanisation [38].

### II.5.1. Description d'une ligne de galvanisation en continu

Une telle ligne et les différentes étapes du process sont schématisées (*figure II.5*). On y distingue plusieurs phases :

- \* l'entrée pour la préparation de la bande continue (dérouleuses, soudeuse et une réserve de bande-accumulateur d'entrée qui permet de ne pas arrêter la bande dans les fours de traitement pendant le temps nécessaire au soudage d'une bobine avec la suivante) ;

- \* une phase de nettoyage de la bande qui peut être réalisée au cours d'une phase de préchauffe sous atmosphère de combustion (four à flamme directe) ou par un dégraissage-brossage, voire un décapage pour des bandes laminées à chaud à l'état brut de laminage ;

- \* le recuit continu de recristallisation métallurgique (atmosphère  $N_2 + 5 \text{ à } 20 \% H_2$ ) ;

- \* un refroidissement contrôlé sous atmosphère protectrice pour atteindre la température du bain de zinc ;

- \* l'immersion dans le bain de métal liquide (3s) ;

- \* le réglage de l'épaisseur du revêtement dès la sortie de la cuve (essorage par des lames d'air ou d'azote sous pression) ;

- \* le refroidissement (suivi d'un accumulateur de sortie) ;

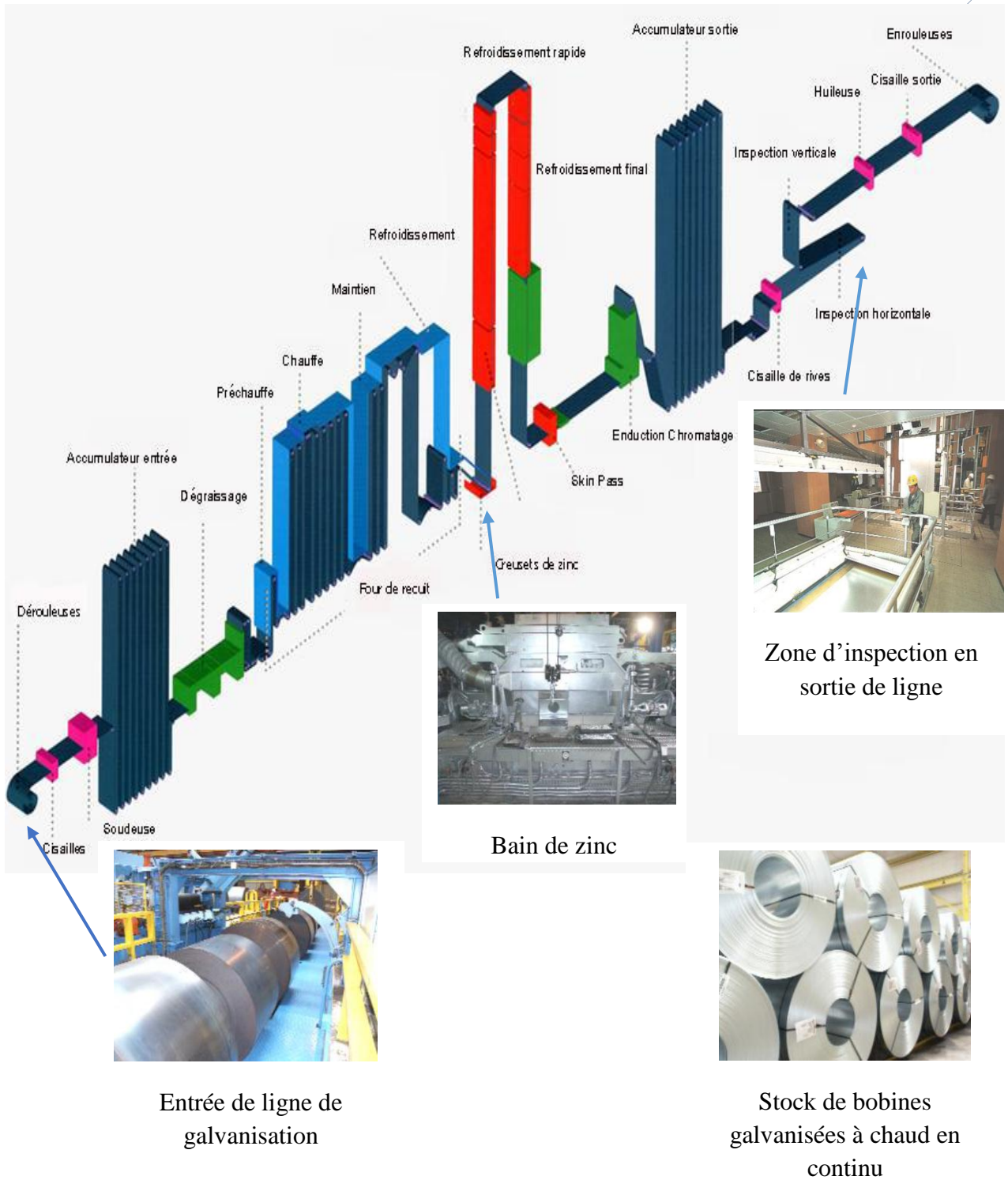
- \* une opération de planage ou skin-pass en ligne (allongement  $\approx 1\%$ ) qui donne à la bande sa planéité, ses caractéristiques mécaniques et son aspect final. Cette rugosité finale donnée à la surface du produit revêt une grande importance pour l'utilisation du produit ;

- \* des post-traitements (traitement chromique ou huilage) ;

- \* la remise en bobine [39].

La qualité et les performances sont garanties par la continuité et la régularité du processus de galvanisation au travers de toutes les opérations, depuis la préparation de surface jusqu'à la galvanisation sans oublier les contrôles de la qualité et l'utilisation des techniques modernes de mesure et de régulation.

Enfin, les contrôles des rejets à toutes les étapes assurent une bonne protection de l'environnement (ISO 14001) [57].



Entrée de ligne de galvanisation

Stock de bobines galvanisées à chaud en continu

Figure.II.5. – Ligne de galvanisation à chaud en continu [57].

### II.5.2. Les facteurs intervenant dans l'opération de galvanisation [57]

Le savoir-faire de la galvanisation en continu réside dans la maîtrise de la réaction fer/zinc à partir d'un ensemble d'éléments dont les principaux sont :

- les conditions de recuit de l'acier avant galvanisation,
- les températures du bain de zinc et de l'acier entrant dans le bain,
- la composition chimique du bain lui-même (ajout aluminium ou autre),
- la composition chimique de la surface de la tôle qui est fonction elle-même de la nuance de l'acier.

### II.5.3. Réactions de galvanisation

Le revêtement galvanisé n'est pas un simple dépôt de zinc à la surface de l'acier comme pourrait l'être par exemple une peinture.

Il s'agit réellement d'une réaction métallurgique de double diffusion entre le zinc et le fer. Cette diffusion conduit à la formation de couches d'alliages Fe-Zn composés intermétalliques.

Le revêtement galvanisé est donc composé :

- d'une ou plusieurs couches de composés intermétalliques dépendant de la nature du bain (présence d'aluminium en particulier) et du procédé technologique ;
- d'une couche finale de zinc externe, zinc entraîné au retrait de la pièce par capillarité [39].

#### II.5.3.1. Diagrammes d'équilibre

Le fer et le zinc représentent tous deux les éléments majeurs de la galvanisation de tôles en acier. Il est donc primordial d'énumérer, grâce à la description du diagramme Fe-Zn, les différents composés intermétalliques constituant le revêtement de galvanisation [58].

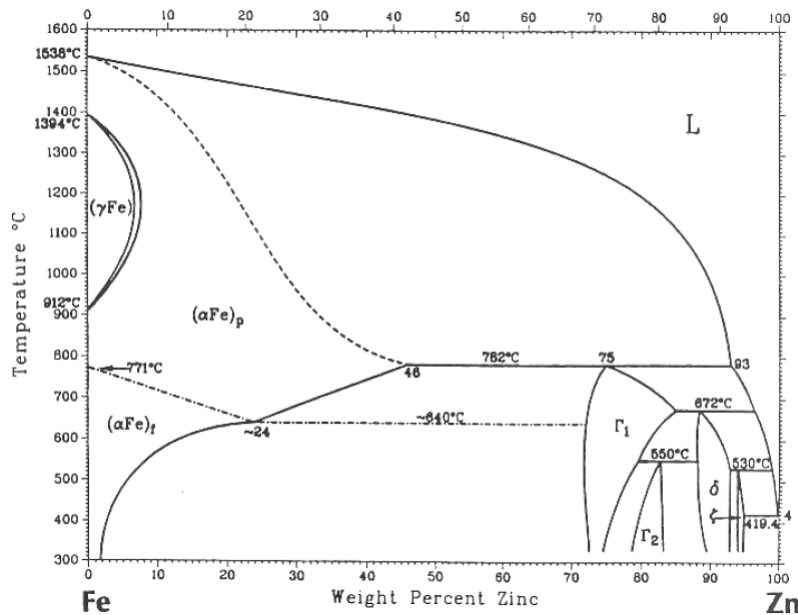


Figure.II.6. Diagramme de phases du système Fe-Zn [58]

D'après le diagramme d'équilibre fer- zinc, on peut rencontrer toutes les phases existantes à la température de galvanisation, donc le revêtement est constitué successivement des phases suivantes :  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$  et enfin la couche  $\eta$  (solution solide de zinc saturé en fer).

### II.5.3.2. Caractérisation des phases

Quand l'acier est prolongé dans du zinc liquide à une température de 450°C les flux diffusifs croisés donnent naissance à toute une série de phases intermédiaires. Tout d'abord, la phase gamma ( $\Gamma$ ) (figure II.6) apparaît comme une fine couche présentant une interface plane, entre le substrat d'acier et la couche delta ( $\delta$ ). La phase delta ( $\delta$ ) possède une structure colonnaire qui résulte d'une croissance préférentielle perpendiculairement à l'interface et présente un aspect microfracturé. Ensuite, la couche zêta ( $\zeta$ ), super-saturée en fer, grandit avec une morphologie colonnaire. Elle peut représenter jusqu'à 50% du dépôt. Finalement, on observe la solidification de la phase de zinc pur éta ( $\eta$ ).

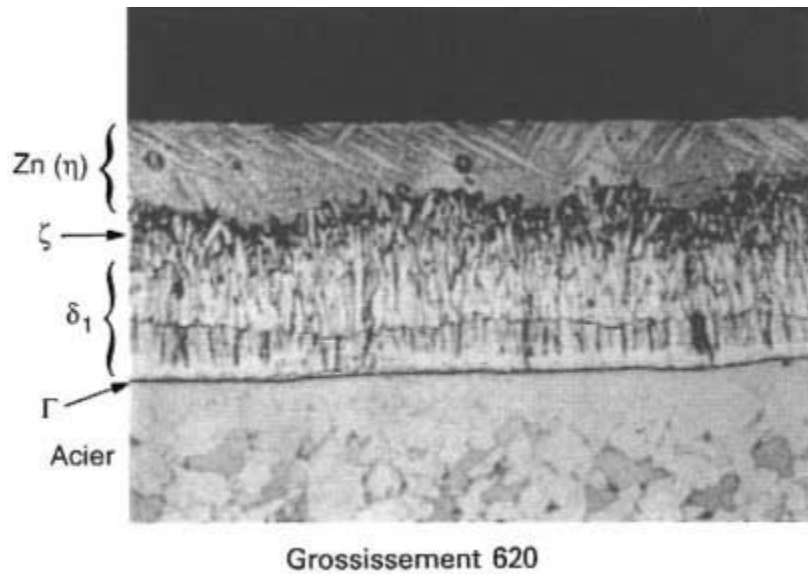


Figure II.7. Microstructure d'une couche de galvanisation [39]

Généralement, les couches gamma ( $\Gamma$ ), delta ( $\delta$ ), et zêta ( $\xi$ ) sont plus dures que le substrat d'acier (Tableau II.2.). Ce qui conduit à une protection exceptionnelle contre l'abrasion. La couche éta ( $\eta$ ) étant plus ductile, elle améliore également la résistance à l'impact [59].

Tableau II.2. Caractéristique des phases Fe-Zn [59]

Phases	Formule	Structure cristalline	Composition chimique	Dureté Vickers HV
$\alpha$ Fe	Fe(Zn)	CC	Fe pur	150
$\Gamma$	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	CC	23.5-28%pds Fe	330
$\Gamma_1$	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	CFC	17-19.5%pds Fe	510-550
$\delta$	$\text{FeZn}_{10}$	Hexagonale	7-11.5%pds Fe	450-470
$\xi$	$\text{FeZn}_{13}$	Monoclinique	5-6%pds Fe	270
$\eta$ Zn	Zn(Fe)	HC	Zn pur	37

Les règles de formation de ces couches sont liées à deux aspects.

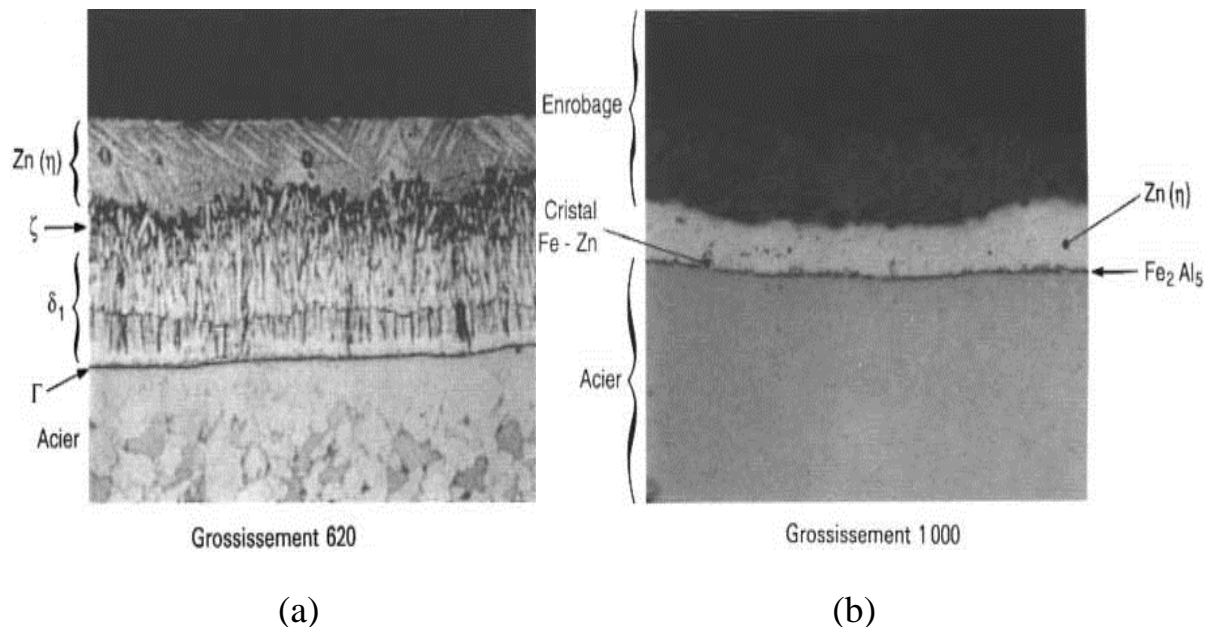
- **Aspect thermodynamique :**

Les diagrammes d'équilibre Fe-Zn et Fe-Zn-Al donnent les possibilités de combinaison des deux éléments Un aspect thermodynamique : les diagrammes d'équilibre Fe-Zn et Fe-Zn-Al donnent les possibilités de combinaison des deux éléments (ou des trois éléments).

On identifie :

. Pour un bain de zinc pur ; les phases (figure 3) gamma ( $\Gamma$ ), delta ( $\delta$ ), et zêta ( $\xi$ ) figure II.7 (a);

. Pour un bain Zn + (0,1 à 0,2 %) Al : les phases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et éta ( $\eta$ ), en général. figure II.7 (b)



**Figure II.8 – Revêtement galvanisé : (a) bain de zinc pur, (b) bain Zn + 0,16 % Al [39]**

- **Un aspect cinétique**

Déterminé par deux processus : les réactions chimiques aux interfaces solide-liquide et solide-solide et la diffusion dans le liquide et dans le solide.

Les paramètres principaux sont les caractéristiques de l'acier, la composition du zinc, la température du bain de zinc, la durée d'immersion, la vitesse d'immersion, les dispositifs de refroidissement.

Pour des temps supérieurs à 1 min, les équilibres sont atteints.

Il a été mis en évidence deux modes de réaction de l'acier dans le zinc liquide :

- mode parabolique suivant une loi  $m = k_1 t^{1/2}$

avec m masse de fer dissoute par le bain + masse de fer contenue dans les alliages Fe-Zn,  
t temps,

$k_1$  constante de réaction ;

- mode linéaire  $m = k_2 t$ .

Le passage d'un mode à l'autre dépend en particulier :

- de la température du bain :
- 430 à 490°C et 530 à 560°C : parabolique,
- 490 à 530°C : linéaire ;
- et de la nature de l'acier.

Dans un bain type galvanisation en continu des tôles, c'est-à-dire contenant 0,15 à 0,2 % d'aluminium, on assiste à un phénomène d'inhibition de la croissance des couches Fe-Zn par formation d'une barrière de type  $Fe_2Al_{15}$  contenant 10 à 15 % de zinc en solution solide [39,58].

### II.5.3.3. Paramètres de la réaction

L'épaisseur du dépôt dépend de nombreux paramètres tels que :

- *composition chimique de l'acier :*

Elle est le paramètre le plus important. Certains éléments d'addition peuvent modifier la vitesse de croissance des différentes couches de zinc sur le substrat d'acier au cours de la galvanisation (par exemple C, Al, Si, P, Mn, Ti, Nb, ...) [60]. La galvanisation d'un acier non galvanisable peut alors conduire à la formation d'une phase zêta ( $\xi$ ) trop épaisse [61].

- *composition de bain :*

On a déjà noté l'effet de l'aluminium, inhibiteur des réactions de formation des composés Fe-Zn. On peut aussi ajouter d'autres éléments comme le nickel pour cet effet inhibiteur, l'étain et le magnésium, pour éviter des manques de prise locaux dus probablement à des réactions entre le zinc et le flux.

- *Température de bain :*

L'effet de la température du bain est également un paramètre à prendre en compte. L'effet de la température du bain sur la réactivité est plus ou moins notable suivant la nature de l'acier. En général, on constate une croissance quasi linéaire de la réactivité entre 420 et 480°C, puis en accélération plus ou moins nette vers 500-520°C, qui provoque une rapide croissance du dépôt de zinc, suivie d'une décélération lorsque la température augmente encore. Ceci explique le choix d'une température de bain proche de 450°C [59,61].

#### II.5.4. caractéristiques des revêtements galvanisés [39]

Les principales caractéristiques des revêtements sont :

- 1) **Aspect** : revêtement uniforme et relativement lisse, couleur gris métallique plus ou moins brillant. L'apparition de zones mates plus foncées correspond à des cristaux d'alliages Fe-Zn débouchant. La cristallisation superficielle (fleurs de zinc) peut être variable.
  
- 2) **Masse de zinc déposée** : grossièrement l'épaisseur de zinc ( $\mu\text{m}$ ) est égale à la masse de revêtement déposée ( $\text{g/m}^2$ ) divisée par 7. Les gammes d'épaisseur de revêtement dépendent du procédé (continu ou trempé), du produit à revêtir et du type d'utilisation (Tableau II.3).
  
- 3) **Adhérence** : le revêtement ne doit présenter aucun écaillage après quadrillage à la pointe à tracer ou pliage ou choc en fonction du produit.
  
- 4) **Continuité** : le revêtement doit résister à un nombre d'immersions dans le sulfate de cuivre sans apparition de points de cuivre localisés.

**Tableau II.3 : Gamme de revêtements réalisables en galvanisation en continu**

Désignation	Charge de zinc ( $\text{g/m}^2$ ) Double face	Epaisseur de revêtement ( $\mu\text{m}$ double face)
Z100	100	14
Z140	140	20
Z225	225	31
Z275	275	38
Z350	350	49
Z450	450	63
Z600	600	84
Z750	750	105

Z900	900	125
------	-----	-----

### II.5.5. Les aciers galvanisables en continu

Les résultats obtenus lors de la galvanisation à chaud dépendent, en partie, des aciers, notamment de leur composition chimique. En effet, lorsqu'on immerge de l'acier dans du zinc liquide, il se produit une réaction de diffusion entre le zinc et l'acier.

La vitesse de formation et la structure du revêtement sont fonction du silicium et phosphore. Ces deux éléments, contenus dans l'acier, accélèrent la croissance des couches d'alliages zinc-fer et peuvent contrarier les résultats de la galvanisation.

- ***Aciers courants de construction***

Classe I : Si % < 0,030

Si % + 2,5 P % < 0,090

Classe II : Si % < 0,040

Si % + 2,5 P % < 0,110

Classe III :  $0,15 \leq \text{Si \%} \leq 0,25$

Si % + 2,5 P %  $\leq 0,325$

P  $\leq 0,040$

- ***Aciers à haute résistance***

Grâce à l'utilisation d'inhibiteurs appropriés lors du décapage, évitant l'adsorption d'hydrogène, donc la fragilisation de l'acier, des aciers à très haute limite d'élasticité (1 600-1 650 MPa) peuvent être protégés par galvanisation. C'est le cas plus spécialement des fils formant les câbles de ponts suspendus par exemple. Des précautions lors du refroidissement peuvent être aussi nécessaires [39,57].

### II.5.6. Comportement de l'acier galvanisé en milieu chloruré [62]

Les aciers galvanisés à base de zinc sont des matériaux importants utilisés dans différentes industries, pour améliorer la résistance à la corrosion.

La propriété protectrice du carbonate de zinc basique formé sur la surface de l'acier galvanisé dans les milieux chlorurés est liée à la formation d'une couche dense d'une structure désordonnée qui donne des films protecteurs adhérents.

La rouille du zinc contient différents types d'oxydes, d'hydroxydes et des basiques du zinc dépendant de l'exposition à l'environnement. Les échantillons de zinc exposés aux atmosphères marine et industrielle contiennent  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  (ZHC).

La rouille de zinc formée dans l'environnement marin contient en plus de (ZHC), des hydrozincites  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  et  $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ .

### II.5.7. Procédés de passivation

La tôle galvanisée, quand elle est stockée en bobine ou en paquet dans des endroits où une condensation est possible, est sujette au développement d'un oxycarbonate de zinc appelé rouille blanche. Pour prévenir cette corrosion superficielle, un *traitement de passivation* (ou *Conversion chimique superficielle*) est effectué soit au trempé soit par aspersion. Les solutions utilisées sont à base d'acide chromique avec éventuellement l'addition d'activateur qui peut être de l'acide phosphorique [62].

Les traitements de passivation au chromate sont appliqués principalement pour améliorer la résistance à la corrosion, améliorer l'adhérence de la peinture ou d'autres finitions organiques, et pour fournir une finition décorative de la surface métallique.

Les procédés de chromatisation sont largement utilisés pour l'aluminium, le zinc, l'acier, le magnésium, le cadmium, le cuivre, l'étain, le nickel, l'argent, et d'autres substrats. Des revêtements de conversion au chromate sont le plus souvent appliqués par pulvérisation ou immersion, mais d'autres procédés d'application, tels que le brossage, le revêtement au rouleau, par immersion, pulvérisation électrostatique, ou par dépôt anodique, sont utilisés dans des cas particuliers [63].

Le pouvoir inhibiteur des sels de chrome étant connu depuis longtemps, les premiers brevets formulant des solutions de chromatisation datent du début du XXe siècle. Le procédé « Cronak » à base de dichromate de sodium et d'acide sulfurique fut développé par Willhelm en 1936. Il permettait de former un film protecteur jaune irisé sur des tôles galvanisées pour retarder l'apparition de « rouille blanche ». C'est en 1943 qu'Anderson commença à s'intéresser aux mécanismes de formation de ces couches. Depuis cette époque, de nombreuses formulations ont été brevetées, pour améliorer les propriétés inhibitrices, voire conférer de nouvelles propriétés aux matériaux. Le respect de l'environnement et de la sécurité tendent à prohiber l'utilisation du chrome hexavalent à l'horizon 2007. De nouvelles

générations de conversions voient le jour, basées principalement sur l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion moins toxiques que le chrome hexavalent ayant des propriétés similaires, et sur l'emploi de chrome uniquement à l'état trivalent [64].

### II.5.8. Défauts de galvanisation

Un contrôle visuel est réalisé par un opérateur en sortie de ligne. Des tests d'adhérence (pliage, choc) et des tests mécaniques sont réalisés hors ligne. Ils se complètent d'analyses du revêtement par dissolution et absorption atomique, de la détermination de la masse du revêtement par dissolution et double pesée et de l'identification des alliages interfaciaux par dissolution coulométrique éventuellement.

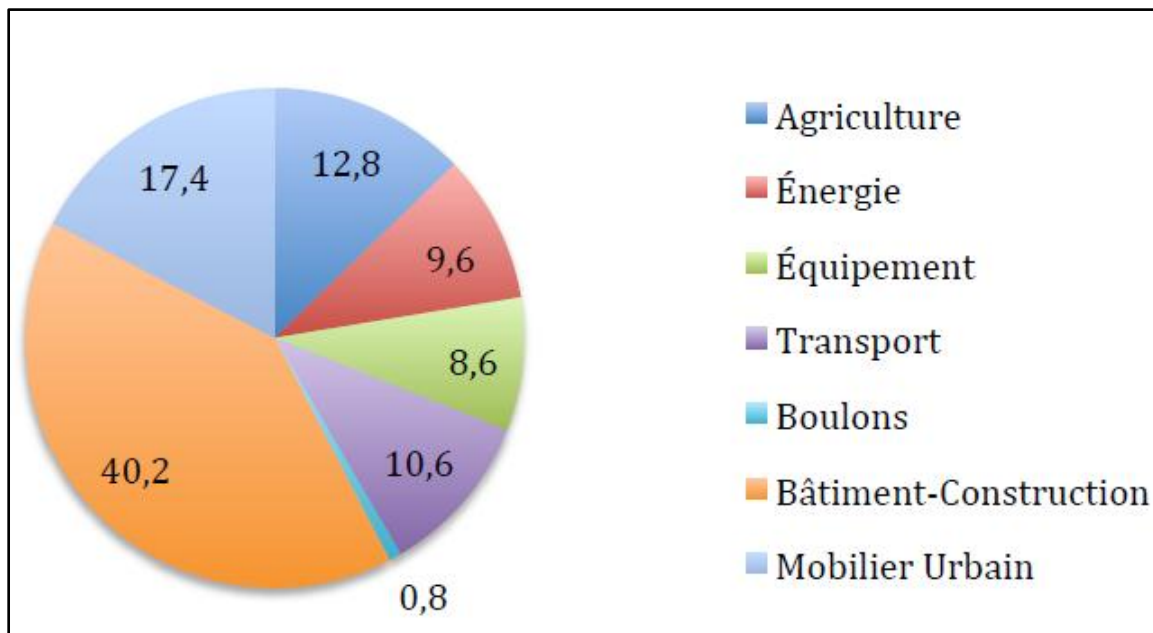
Hormis les défauts qui peuvent être liés à la qualité de la préparation de surface ou à la conception des pièces et assemblages, les principaux défauts rencontrés sont :

- les grisés, surépaisseurs, écaillages : ils sont liés en général à une réactivité trop forte de l'acier (température trop élevée, temps d'immersion trop long, acier sensible au silicium, au phosphore...) ;
- manque local de revêtement : problème de mouillabilité, en relation avec la chimie de surface de l'acier, sa propreté, le recuit ou une dégradation mécanique ultérieure ;
- particules dans le revêtement : particules de mattes le plus souvent ;
- particules sur le revêtement : particules de mattes, oxydation, éclaboussures à l'essorage
- défauts à l'interface zinc-acier ;
- réactivité très locale de l'acier de base exacerbée par la composition chimique ou une blessure de la surface (excroissance d'alliages Fe-Al-Zn entraînant une surépaisseur locale du revêtement) [39].

### II.5.9. Exemples d'application de l'acier galvanisé

- ✓ La tôle galvanisée est utilisée dans le bâtiment pour les toitures, les bardages, les planchers collaborants, les gaines de ventilation..., dans l'automobile, en carrosserie (pièces visibles et non visibles), pièces de structures..., dans l'électroménager...

- ✓ Le fil galvanisé est un produit à la fois très technique (ressorts, petites pièces automobiles...) et très quotidien (trombones, cintres, caddies, grillages...).
- ✓ Les tubes galvanisés sont destinés aux canalisations de tous genres de transport de fluides (eau, gaz, air comprimé) ainsi que pour la construction métallique (échafaudage par exemple).
- ✓ L'industrie de la galvanisation après fabrication traite des plus petites pièces, comme la boulonnerie, jusqu'aux plus lourds profilés de construction métallique pour, les Ponts et Chaussées... [39].



*Figure II.9 : Répartition par secteur d'activité des produits de la galvanisation à chaud [65].*

#### II.5.10. Modes de dégradation de l'acier galvanisé

Les principales défaillances se produisant sur l'acier galvanisé sont issues de modes de corrosion localisée.

La corrosion bimétallique se développe, par exemple en présence de cuivre en amont de l'acier galvanisé. La corrosion sélective peut se produire lors d'une mauvaise galvanisation de l'acier [56].

La corrosion par pile d'aération différentielle est provoquée par une différence de concentration en oxygène dissous conduisant à la création d'une pile de corrosion. Elle peut se situer sous les dépôts.

Il ne faut pas oublier la corrosion uniforme du zinc. Ceci se traduit, d'un point de vue macroscopique, par une diminution régulière de l'épaisseur du métal. Les paramètres qui vont affecter la corrosion de l'acier galvanisé ont été passés en revue dans la littérature [56,66] :

Une concentration minimum d'oxygène ( $2 \text{ mg.l}^{-1}$ ) dissous est nécessaire pour la formation d'une couche de corrosion protectrice [66]. L'augmentation de la température accélère la vitesse de corrosion, notamment une élévation de  $10$  à  $20^\circ\text{C}$  conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion. La vitesse de circulation de l'eau peut aussi avoir une influence sur la corrosion, en effet, un mécanisme d'érosion-corrosion peut être observé pour des vitesses trop élevées ( $>2 \text{ m.s}^{-1}$ ) [67]. La vitesse de corrosion uniforme du zinc s'accélère lorsque le pH de l'eau diminue. Le  $\text{CO}_2$  en excès peut être à l'origine des phénomènes de cloquage dans la couche de zinc [66]. Finalement, le titre alcalimétrique complet (TAC) joue aussi un rôle dans la formation des produits de corrosion.

#### **II.5.10.1. Séquence d'oxydation de l'acier galvanisé**

Le revêtement de zinc issu de la galvanisation à chaud permet, dans des conditions chimiques et électrochimiques favorables, la formation d'une couche de produits de corrosion protectrice. Cette couche, formant une barrière à la diffusion d'oxygène modifie la vitesse de corrosion. Elle est composée de produits de corrosion du fer, du zinc et aussi de carbonate de calcium (tartre). La formation de cette couche protectrice peut se diviser en plusieurs étapes [46-53,67-68] :

1. dès les premiers jours de fonctionnement, le zinc s'oxyde et libère des ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Ces ions précipitent pour former des produits de corrosion poreux et hydratés, principalement d'hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ), de zincite ( $\text{ZnO}$ ) et d'hydroxyde du zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) ;
2. comme les produits de corrosion formés sont poreux, la corrosion du zinc continue. Puis, le carbonate du zinc fait son apparition ( $\text{ZnCO}_3$ ) ;
3. la couche de produits de corrosion continue à évoluer dans le temps. Alors, les composés les plus solubles disparaissent pour laisser place aux produits de corrosion plus compacts et plus stables thermodynamiquement. La formation de carbonate du

zinc assure ainsi une barrière entre l'électrolyte et le métal qui ralentit la vitesse de corrosion.

4. une fois tout le zinc consommé, les phases intermétalliques, zinc/fer, sont attaquées. Cette attaque va produire des carbonates mixtes de fer et zinc ;
5. finalement, le zinc et les alliages fer/zinc disparaissent, c'est à ce moment-là que le fer est attaqué. Néanmoins, si les conditions étaient favorables, la corrosion du fer serait lente car les produits de corrosion formés précédemment vont servir de barrière physique.

D'après Y. Hamlaoui [69], la vitesse de corrosion du zinc est influencée par la présence de couches protectrices qui modifient l'accessibilité de l'oxygène. Les produits formés par la première couche du zinc composant la couche protectrice sont  $Zn(OH)_2$  et  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  avec ultérieurement des dérivés d'oxydation du fer provenant des couches d'alliage Fe-Zn. Dans des conditions pratiques réelles, l'acier galvanisé se comporte différemment du zinc pur après 10 à 30 jours d'utilisation. C'est-à-dire qu'à ce moment, on atteint les couches d'alliages Fe-Zn, ce qui se traduit par un anoblissement du potentiel. En effet, le potentiel de corrosion du zinc est bien éloigné de celui de l'acier, en revanche, les différentes couches d'alliage Fe-Zn ont des potentiels de corrosion situés entre celui du zinc et celui du fer. Par conséquent, afin de comprendre le comportement de l'acier galvanisé, l'étude de la corrosion du zinc n'est pas suffisante. En effet, toute installation d'acier galvanisé va se comporter comme une installation en acier nu.

#### **II.5.10.2. Elévation de la température**

L'augmentation de la température accélère la vitesse de corrosion. Une élévation de 10 à 20°C conduit à multiplier par deux les vitesses de corrosion [70]. En outre, la couche de galvanisation peut perdre son caractère sacrificiel par rapport au fer à des températures supérieures à 60°C [67].



# **Chapitre III**

**Méthodes  
expérimentales, et  
appareillages**

### III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux, les électrolytes et les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de la présente étude permettant, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les différentes méthodes expérimentales électrochimiques stationnaires et transitoires sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude du comportement de galvanisation. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent à leur tour d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats issus des caractérisations électrochimiques.

### III.2. Matériau et milieux d'étude

#### III.2.1. Matériau utilisé

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers galvanisés sont des matériaux qui sont largement utilisés dans l'industrie [71]. Leurs applications s'étendent des plus petites pièces, comme la boulonnerie, jusqu'aux plus lourds profilés de construction métallique pour les ponts et chaussées, en passant, par les canalisations de tout genre de transport de fluides (eau, gaz) ainsi que pour la construction métallique (échafaudage par exemple). Dans ce contexte, ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant de fait, vulnérables face à la corrosion [39,72].

Le matériau testé dans cette étude est l'acier galvanisé Z275, largement utilisé dans les canalisations de transport de fluides, fourni par d'Arcelor Mittal Annaba, pris dans deux états, l'état galvanisé et l'état galvanisé passivé dont la composition de l'acier est donnée dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 : composition chimique de l'acier de constitution à galvaniser**

Elément	C	Mn	Si	P	S	Al	Fe
%	0.100	0.43	0.028	0.008	0.008	0.1	Le reste

**Tableau III.2 La composition chimique de la couche de zinc (teneur de bain de zinc)**

<b>Elément</b>	Al	Pb	Fe	Cu	Zn
<b>%</b>	0.15-0.30	0.05-0.10	0.04-0.08	0.001-0.003	Le reste

### III.2.2. Milieux d'étude

Afin d'évaluer le comportement électrochimique de ce matériau, plusieurs milieux agressifs ont été choisis, à savoir :

- ***Eau souterraine***

C'est une eau exploitée par un puits. Les eaux souterraines ont pendant longtemps été synonymes « d'eau propre » c.-à-d. répondant naturellement aux normes de potabilité. Les propriétés physico-chimiques des eaux souterraines sont étroitement liées à leurs origines géologiques. A retenir leur faible turbidité, leur température et composition chimique sensiblement constantes, et l'absence de l'oxygène dissous. Elles peuvent être d'une très grande pureté bactériologique [73,74].

Ces eaux ont été prélevées de Babar wilaya de Khenchela, on les fait monter artificiellement jusqu'à la surface de la terre, en les captant dans la nappe phréatique avec la technique de forage.

- ***Eau de source***

Les eaux dites de source sont des eaux naturellement propres à la consommation humaine. Sont en réalité puisées dans des nappes différentes. La composition de l'eau de source peut varier dans le temps. Elle est potable, c'est-à-dire qu'elle ne constitue aucun risque pour la santé ; elle est très faiblement minéralisée. L'eau de source obéit à la même réglementation que l'eau du robinet, mais ne doit pas subir de traitement de désinfection [74,75].

Ces eaux ont été prélevées de montagne de Babar wilaya de Khenchela. Ils contiennent des sels minéraux et du carbone en de justes proportions. Le mouvement auquel elles ont

longtemps été soumises dans les entrailles de la terre, les amplement dynamisés et rendues riche en énergie.

- *Eau minérale*

Les eaux minérales, quant à elles, sont des eaux de source ayant des propriétés particulières. Elles ont des teneurs en minéraux et en oligo-éléments. Elles sont toujours puisées à la source et mises en bouteille sur place, après une opération de normalisation de leur taux affiché des différents minéraux qui entrent dans sa composition. Ces eaux minérales sont censées être traitées des dysfonctionnements du corps humain, d'où la nécessité de ne pas boire toujours la même eau. Elles sont distribuées en bouteilles après parfois un certain traitement bien définis [72].

- *Eau de robinet*

Une eau du robinet peut très bien être conforme aux normes biochimiques en vigueur, voire agréable au goût, et néanmoins présenter des agglutinations moléculaires, donc véhiculer des informations peu aptes à dispenser énergie et santé à celui ou celle qui en boit. Par exemple, il a été spécifié qu'une eau pouvait ne plus laisser apparaître aucune trace de substances médicamenteuses sur le plan moléculaire, et néanmoins continuer d'être imprégnée de la mémoire de telles substances [74,76].

Les analyses physico-chimiques réalisées pour caractériser ces milieux sont regroupées dans le tableau III.3

**Tableau III.3. Caractéristiques des milieux**

caractérisation	unité	Eau souterraine	eau de source	eau minérale	eau du robinet
pH		7,56	6,75	7,2	7,8
T	°C	23,5	13,4	19,7	18,1
Conductivité	µS/cm	469	147,4	4	1400
TH	°F	37,2	34,7	30	32
TAC		11,05	17,08	15,30	21
Ca <sup>+</sup>	mg/l	22,4	49	81	38
Cl <sup>-</sup>		11	54	72	83,98
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		68	17	53	21

### III.3. Méthodes électrochimiques

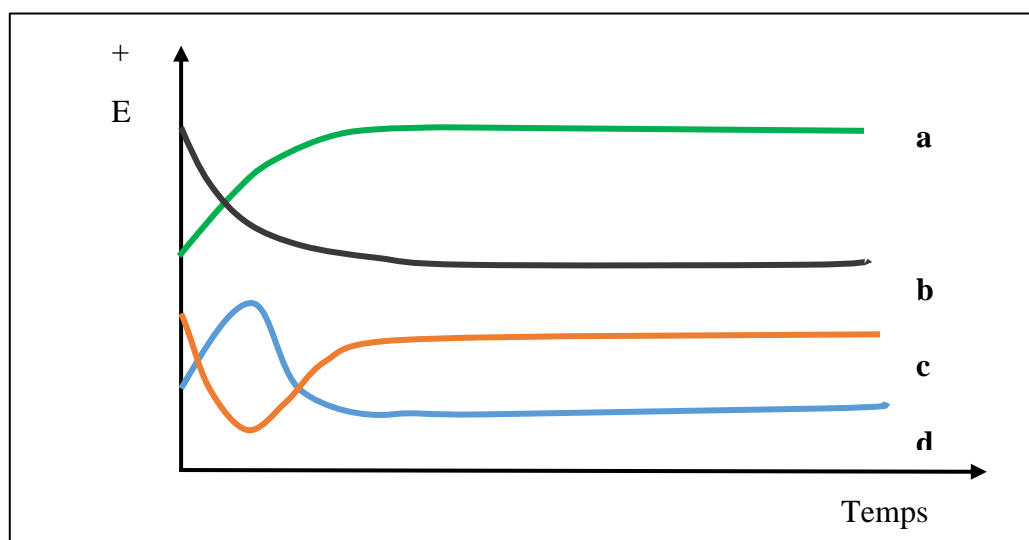
Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires (dites transitoires).

#### III.3.1. Méthodes stationnaires

##### III.3.1.1. Suivi du potentiel libre $E=f(t)$

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [77], on peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction de temps  $E=f(t)$  [78].

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié, ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu [79]. Les courbes potentiel-temps peuvent présenter différents aspect (figure III.1).



*Figure III.1 : Principales formes des courbes potentiel-temps*

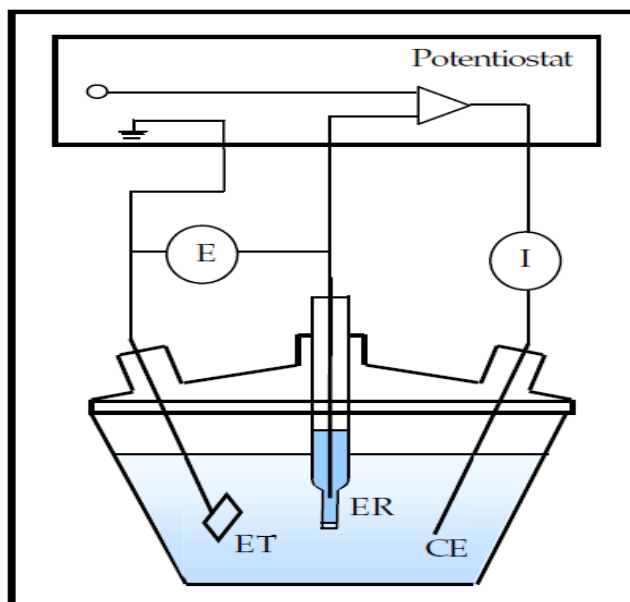
- **Courbe a** : le potentiel devient de plus en plus noble. Il y a une passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.
- **Courbe b** : le potentiel devient de moins en moins noble. Ou plus négatif, il y a une attaque continue du métal.
- **Courbe c** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a une attaque suivie de passivation.
- **Courbe d** : Le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis détruite. Le métal est alors mis à nu.

Le potentiel en circuit ouvert consiste à mesurer la différence de potentiel entre le matériau lui-même et une électrode de référence. La valeur et le signe du potentiel dépendent de la composition du matériau, de la température et de l'hydrodynamique de l'électrolyte [80].

### III.3.1.2. Tracé des courbes de polarisation

La voltampérométrie est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel ( $E$ ) à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant ( $I$ ). Le balayage en potentiel permet d'obtenir *la courbe de polarisation*  $i = f(E)$ , qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiés [81-82]. La vitesse de balayage doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Pour l'ensemble de l'étude cette vitesse a été fixée à 0,5 mV/s [46].

La détermination des courbes de polarisation des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion, on utilise pour cela un appareil appelé *potentiostat*. Il s'agit d'un asservissement à trois électrodes (Figure (III.2)) [1].



**Figure.III.2. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode**

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion, le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , les pentes de Tafel, la résistance de polarisation  $R_p$ , les courants limités de diffusion. Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) [83].

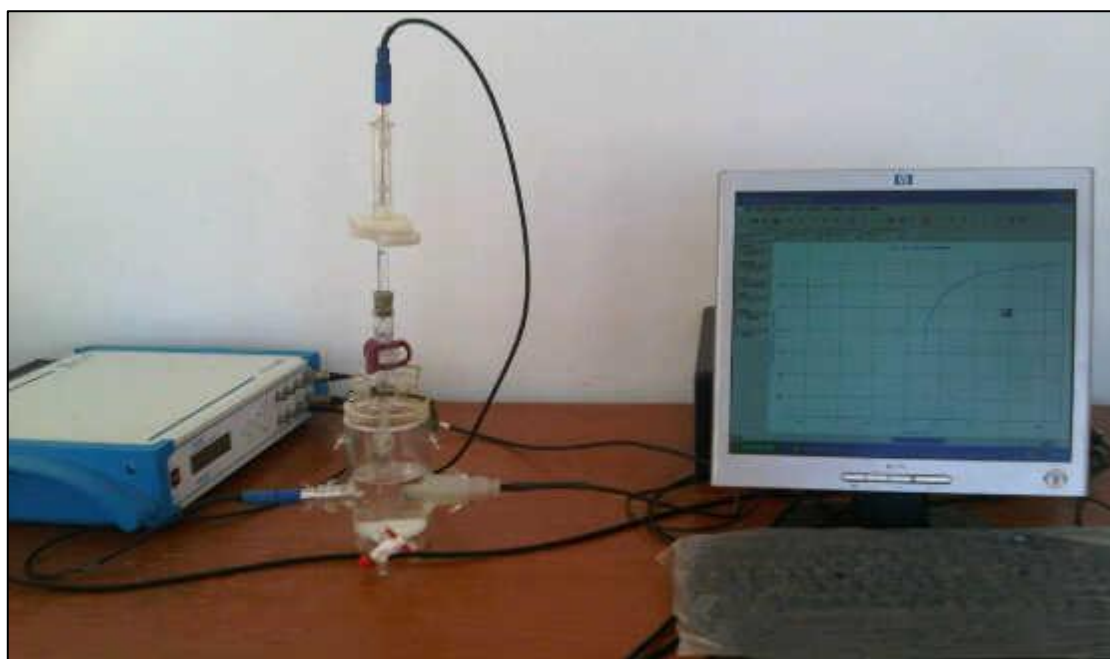
### Dispositif :

Le montage expérimental utilisé pour l'étude électrochimique est constitué d'un potentiostat-galvanostat de marque Radiomètre de type PGP201, la cellule de mesure électrochimique utilisée est en verre pyrex, à double paroi de forme cylindrique, d'une contenance de 200 ml dotée d'une :

- Electrode de travail (acier galvanisé/galvanisé passivé de diamètre  $\varnothing = 0,96$  cm)
- Electrode de référence (constitué du système Ag/AgCl son potentiel est situé à +0.199 V à 25°C par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène.)
- Contre électrode en platine

Le traitement des données a été effectué par un micro-ordinateur muni d'un logiciel type Volta Master4 permettant de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ainsi que les

tracés des courbes de polarisation électrochimiques ( $E=f(\log I)$ ). L'ensemble de ce montage est schématisé par la figure (III.3).



**Figure III.3. Photographie du montage expérimental (laboratoire de corrosion, université de BISKRA)**

#### ❖ Méthodes de Tafel :

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, lorsque la réaction à l'électrode est limitée par le transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, l'équation de Butler-Volmer (Eq. III.1), permet d'exprimer la relation entre la densité de courant et le potentiel imposé à l'électrode.

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{ox}(0,t)}{C_{ox}} \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \frac{C_{red}(0,t)}{C_{red}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (III.1)$$

Avec,

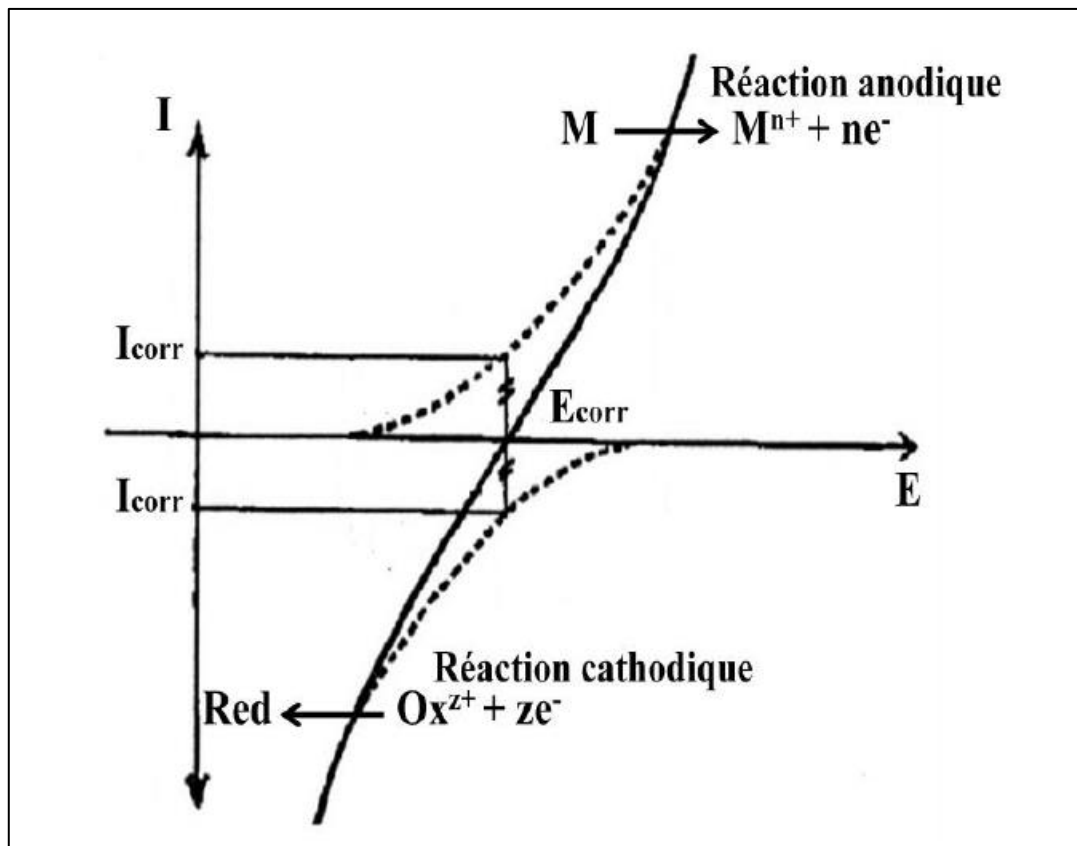
$i$ , la densité de courant ( $A\ cm^{-2}$ ),  $i_0$ , la densité de courant d'échange ( $A\ cm^{-2}$ ),

$C_{ox}(0,t)$  et  $C_{red}(0,t)$  les concentrations en oxydant et réducteur à la surface de l'électrode ( $mol\ cm^{-3}$ ),

$C_{ox}$  et  $C_{red}$ , les concentrations en oxydant et réducteur au cœur de la solution ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $\alpha$ , le coefficient de transfert de charge,  $\eta$ , la surtension soit  $\eta = E - E_{corr}$  (V) avec  $E_{corr}$ , le potentiel de corrosion de l'espèce (V).

Le potentiel de corrosion correspond au potentiel mixte de l'électrode de travail [84,85].

Pour une surtension  $\eta$  suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (Eq.III.1) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la figure III.4 où l'on a représenté l'évolution des densités de courant  $i$ ,  $i_a$ ,  $i_c$  en fonction du potentiel  $E$ .



**Figure III.4** courbe Intensité-potentielle en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique

Pour une surtension  $\eta_a$  anodique, nous avons :  $i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right)$  (III. 2)

Et pour une surtension  $\eta_c$  cathodique :  $i = i_c = i_0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F \eta_c}{RT}\right)$  (III. 3)

Dans les relations (III.2) et (III.3), on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par respectivement :

$$\beta_a = RT/\alpha nF \quad (III.4) \quad \text{et} \quad \beta_c = RT/(1-\alpha) nF \quad (III.5)$$

On a donc ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln(i_a/i_0) \quad (III.6) \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln(i_c/i_0) \quad (III.6)$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log_{10}(i_a) = \eta_a / (2,3 \beta_a) + \log_{10}(i_0) \quad (III.8)$$

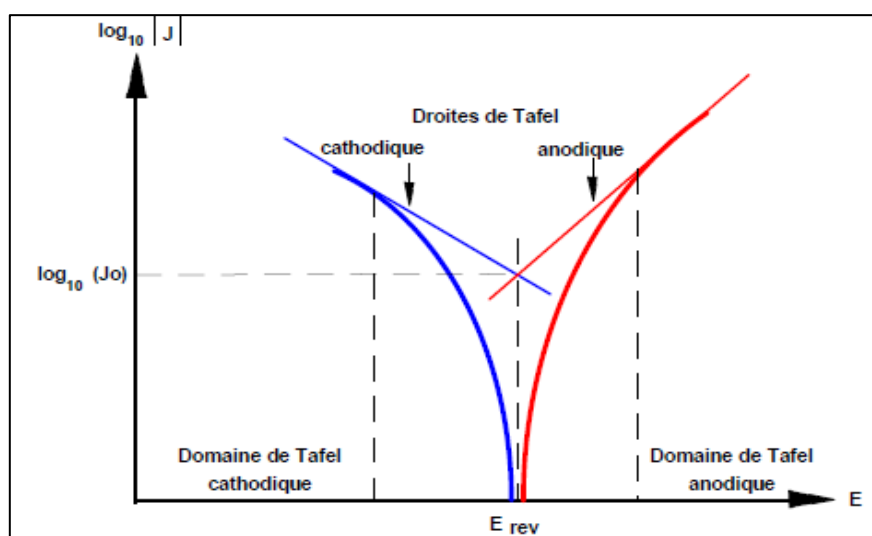
$$\text{et pour la branche cathodique : } \log_{10}(i_c) = -\eta_c / (2,3 \beta_c) + \log_{10}(i_0) \quad (III.9)$$

L'équation de Butler-Volmer de la densité de courant globale peut alors s'écrire sous la forme :

$$i = i_a + i_c = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (III.10)$$

Les relations 8 et 9 sont *les droites de Tafel* anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. La représentation  $\log_{10} |i|$  en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ .

L'intersection des droites de Tafel qui correspond à  $|i_a| = |i_c| = |i_0|$  et à des surtensions  $\eta_a$  et  $\eta_c$  nulles (au potentiel réversible) permet, en effet, sur une représentation du type de celle de la *figure.III.5*, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. L'inverse de la pente de ces droites donne les coefficients de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$ .



*Figure III.5 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre [86].*

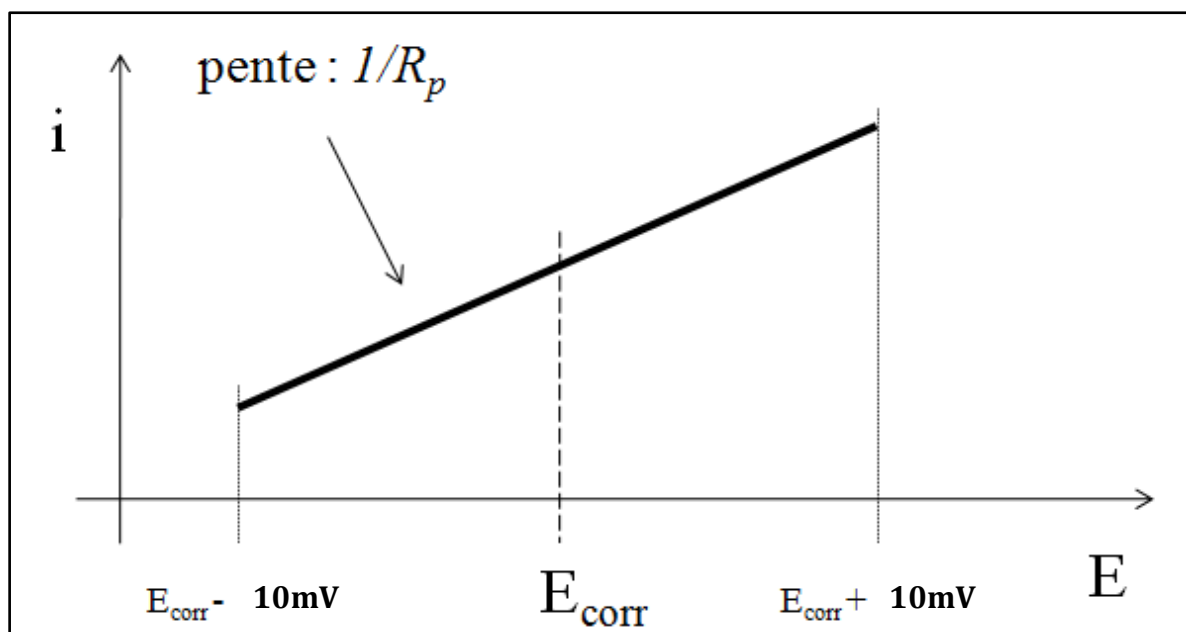
❖ **Méthode de résistance de polarisation :**

Cette méthode consiste à effectuer un balayage sur un domaine de potentiel beaucoup plus réduit autour du potentiel de corrosion sur lequel le voltampérogramme est linéaire, comme cela est montré sur la (Figure III.6).

L'équation de Stern et Geary, Eq. (III.11), donne alors la relation entre la densité de courant de corrosion et la résistance de polarisation,  $R_p$ , définie par  $(\partial E / \partial i)\eta = 0$

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \frac{\beta_c \beta_a}{2,3 (\beta_c + \beta_a)} \quad (III.11)$$

Avec  $i_{corr}$ , la densité de courant de corrosion ( $A\ cm^{-2}$ ) et  $R_p$ , la résistance de polarisation ( $\Omega\ cm^2$ ) [20].



**Figure III.6. Exemple de voltampérogramme linéaire utilisé pour la mesure de la résistance de polarisation**

La mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  est une technique peu, voire non « perturbatrice » de l'interface métal/milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon [82,87].

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. Concrètement pour calculer une  $R_p$ , on effectue une mesure potentiodynamique avec une variation de potentiel de -10 mV à +10 mV par rapport

au potentiel de corrosion, à une vitesse  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  et on mesure la densité de courant résultant [20, 88].

Pour une variation de potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la  $R_p$  est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement [81].

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### **III.3.2. Méthode transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les méthodes stationnaires ont en commun de faire appel à une « contrainte » de surpotentiel d'électrode de large amplitude donnant naissance à un courant (« réponse » du système) de type continu. L'obtention des caractéristiques électrochimiques est basée sur l'analyse de la variation de ce courant en fonction de la valeur du potentiel d'électrode imposé [20].

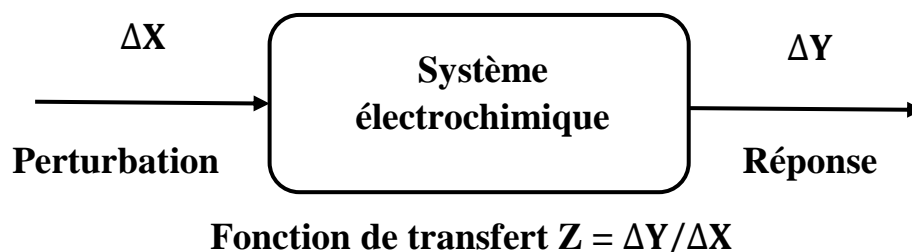
L'application des mesures d'impédances (ou admittance) électrique aux systèmes électrochimiques a introduit une méthodologie d'analyse différente, faisant appel une *excitation* de type *alternatif (sinusoïdale)* et de faible amplitude, l'obtention des caractéristiques des systèmes étant basée sur l'analyse de la réponse (courant alternatif) non plus en fonction du potentiel d'électrode, mais en fonction de la *fréquence du signal alternatif d'excitation*, ce qui conduit à désigner la méthode par le terme de *spectroscopie d'impédance* [78,89].

L'étude en régime dynamique périodique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement ( $E_0, I_0$ ), que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système.

#### **III.3.2.1. Principe et conditions de la détermination expérimentale [89,90]**

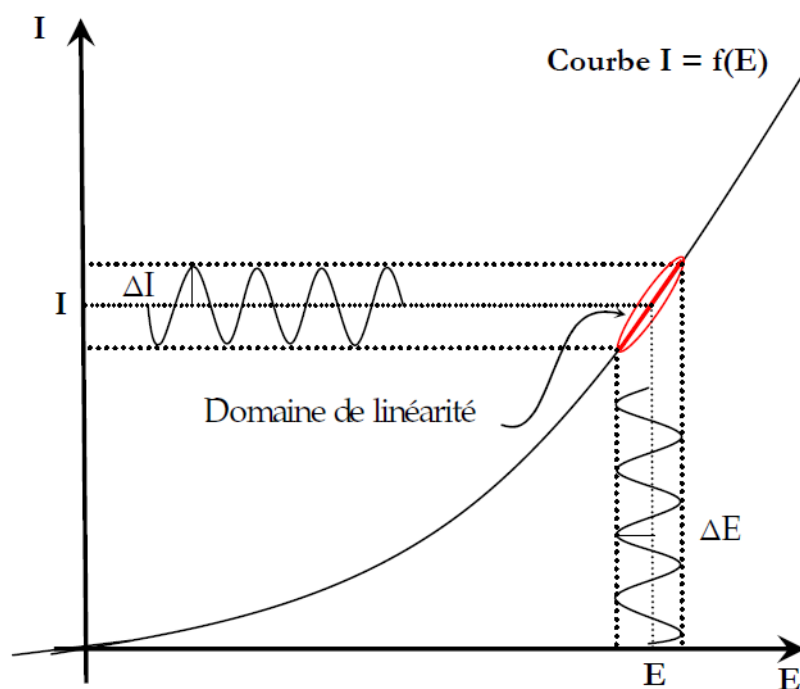
La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des

capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation  $2\pi f$ , par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté  $Z(2\pi f)$ , qui dépend de la pulsation  $2\pi f$  (figure III.7).



**Figure III. 7 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [91].**

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence  $f$  du potentiel sinusoïdal (figure III.8).



**Figure III.8. : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [91].**

Classiquement, la perturbation appliquée sur la composante continue de la tension est sinusoïdale. Elle est fournie par un générateur programmable en fréquence ; le dispositif expérimental étant le même que celui de *la figure (III.7)* mais comprend également un analyseur de fonction de transfert. L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (III.12)$$

$\omega$  étant la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ )

La réponse en courant sinusoïdal obtenu après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation  $I_0$  qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage  $\varphi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$ . Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (III.13)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z(\omega)$  autour du point de fonctionnement ( $I_0, E_0$ ) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (III.14)$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $Z$  et sa phase  $\varphi$ .

Il peut être écrit sous la forme :  $Z(\omega) = ZRe(\omega) + i ZIm(\omega)$  (III.15) avec  $i = \sqrt{-1}$

$$Z = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad (III.16)$$

$$\varphi = \tan^{-1} (ZIm/ZRe) \quad (III.17)$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [92,93].

### III.3.2.2. Représentations traditionnelles des données

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de *Nyquist* et la représentation de *Bode*. La première consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{Re}(\omega)$  pour les différentes fréquences. La deuxième comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist [82- 89,94].

### III. 3.2.3. Circuits électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps [94].

Des composants spécifiques aux processus électrochimiques ont été développés dans le but de faciliter l'ajustement des spectres. Par exemple, l'impédance de Warburg (W) décrit les phénomènes de diffusion. L'élément de phase constant (CPE) a été introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités [95].

#### III.3.2.3.1. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique [95]

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées.

**a- Réaction faradique (transfert de charges pur)**

La capacité de la double couche  $C_{dl}$ , et la résistance de transfert de charges  $R_{ct}$  sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme  $R_s$  est introduit en série dans le circuit (figure III.9a).

En pratique, les valeurs numériques de  $C_{dl}$  et  $R_{ct}$  dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer, dans le plan complexe, les variations de l'impédance avec la fréquence.

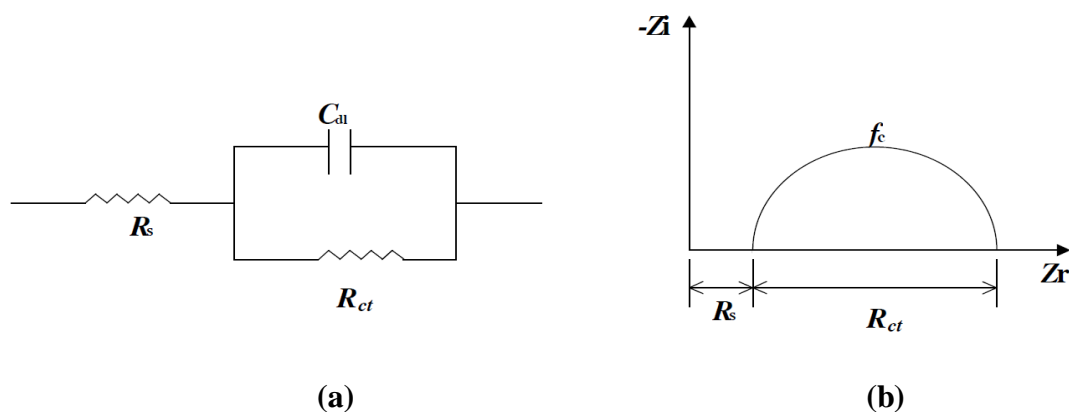
Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (figure III.9, b).

La résistance de transfert de charges  $R_{ct}$  est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution  $R_s$  est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de la relation :

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{ct} 2\pi f_c} \quad (III. 18)$$

$f_c$  : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive (figure III.9) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction.



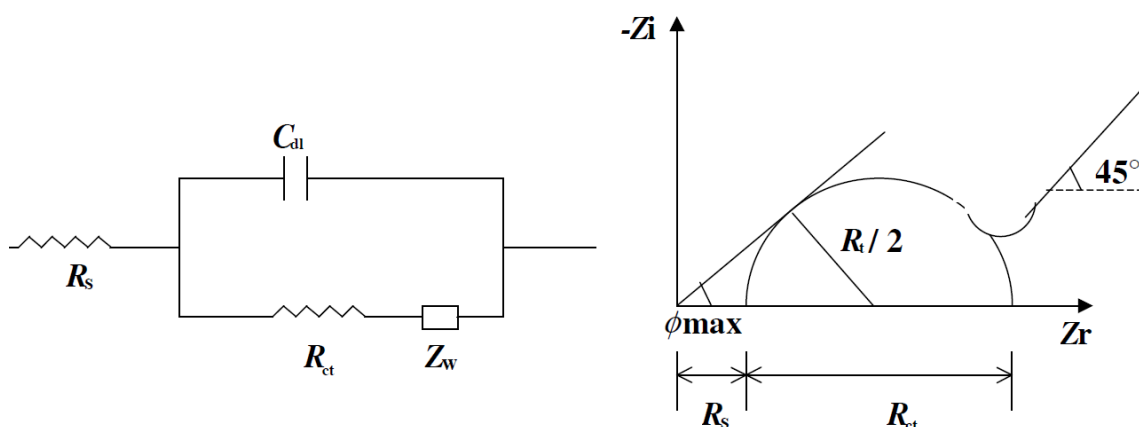
**Figure. III.9. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant.**

**b. Diffusion**

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe  $Z_w$ , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f_c^{-1/2} \quad (\text{III.19})$$

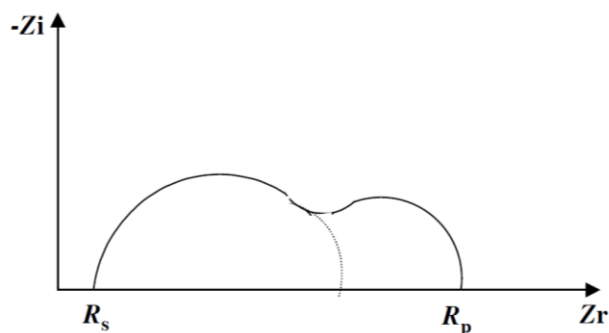
où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à  $45^\circ$  des axes (figure III.10).



**Figure. III.10.** Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

**c-Adsorption à l'électrode**

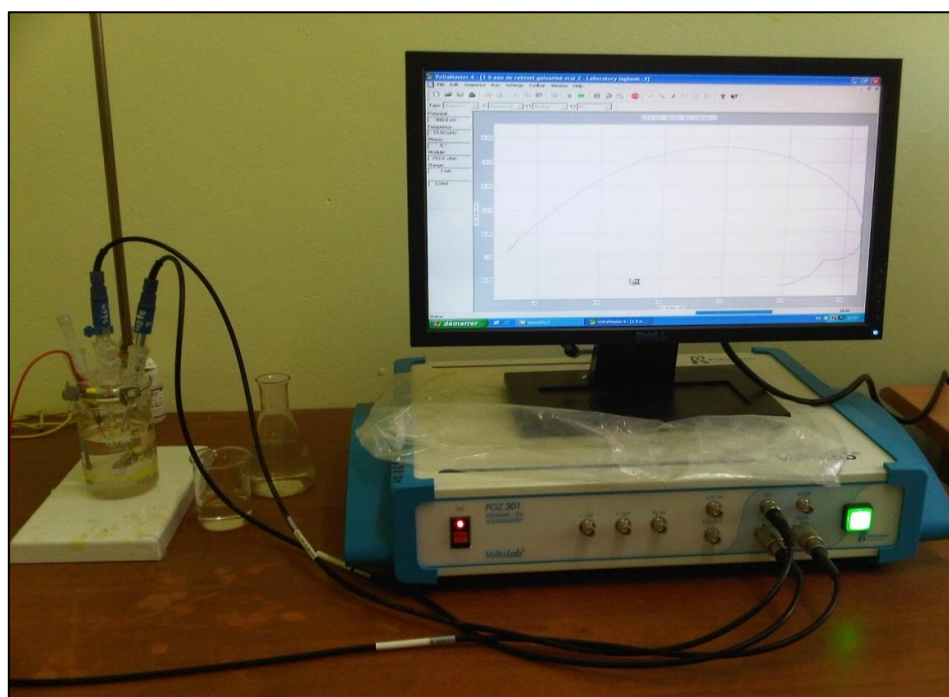
Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure III.11). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences.



*Figure. III.11. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance*

### III.3.2.3.2. Dispositif des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées, au laboratoire de Génie Chimique et Environnement à l'université de Skikda, à l'aide d'un système électrochimique (potentiostat PG301 piloté par un logiciel d'analyse « voltmaster 4 » (Figure III.12). Les échantillons exposent une surface circulaire de  $0,96 \text{ cm}^2$  à la solution, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 50 kHz et 10 mHz [87].



*Figure III.12. Photographie du montage expérimental (Laboratoire Génie Chimique et Environnement, université de Skikda)*

### III.4. Techniques d'analyses de surface

#### III.4.1. Microscopie optique

La microscopie optique (MO) a été utilisée afin d'une part, de déterminer la structure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, pour caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion. Les observations ont été réalisées (au laboratoire de corrosion à l'université de Biskra) à l'aide d'un microscope de marque Olympus PMG3,



*Figure III.13 : Photographie du microscope optique (Laboratoire de corrosion université de Biskra)*

#### III.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage électronique (MEB) ou scanning electronic microscopy (SEM), est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X). Les électrons secondaires sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon. Tandis que les électrons rétrodiffusés sont sensibles au contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé) [96].

### III.4.2.1. Conditions opératoires

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'université de Biskra à l'aide d'un appareil de type JEOL JSM-639OLV. L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'observer la topographie de surface alors qu'un détecteur à électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image en contraste chimique. Cet appareil permet aussi de faire des analyses chimiques des diverses phases présentes à la surface du matériau. Elles sont effectuées à partir de l'énergie des photons émis par excitation du matériau par le faisceau d'électrons (analyse EDS). L'énergie des photons est directement liée au numéro atomique de l'élément qui l'émet [82].



*Figure III.14 : Photographie du microscope électronique à balayage (Laboratoire de DRX université de Biskra)*

### III.4.3. Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ion compensateur dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister [97].

Les analyses infrarouges ont permis de suivre le déplacement, la disparition et l'apparition de bandes associées aux liaisons chimiques pendant l'avancement des réactions. Durant l'étude, nous avons procédé à des analyses infrarouges utilisant des pastilles de 200 mg de KBr contenant 1% masse de poudre. Les poudres ont été obtenues en grattant puis en broyant des revêtements corrodés, afin de garantir un séchage identique aux couches formées sur l'acier galvanisé, sans polluer les spectres avec des bandes liées au substrat. Ces analyses ont été réalisées grâce à un spectromètre infrarouge type SHIMADZU série FTIR-8400S (*Figure III.13*).



*Figure III.15 : Photographie d'un spectromètre infrarouge (Laboratoire de chimie, université de Biskra)*

#### III.4.4. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. L'application la plus importante en diffractométrie X est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon et sa structure. La DRX nous permet donc d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (III.20)$$

Où  $d_{(hkl)}$  est la distance interréticulaire

$n$  : l'ordre de la diffraction

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle  $\theta$ , déterminer les distances interréticulaires  $d_{(hkl)}$  caractéristiques du matériau. L'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon peut être effectuée par simple comparaison des spectres enregistrés avec les bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) [98].

### Conditions opératoires

Les diffractogrammes ont été réalisés à l'université de Biskra, sur un appareil diffractomètre automatisé BRUKER D8 Advance (*Figure III.15*). Ce diffractomètre utilise les rayons X pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I=30\text{mA}$  et  $V=40\text{kV}$ ). Le balayage est réalisé pas à pas, entre  $10^\circ$  et  $120^\circ$ .

Le dépouillement de diffractogrammes étant facilité par le logiciel X'Pert HighScore.



*Figure III.16 : Diffractomètre De type D8 ADVANCE Bruker (laboratoire de DRX, université de BISKRA)*

### **III.5. Conclusion**

Cet état de l'art de la tenue à la corrosion de l'acier galvanisé permet d'orienter ce travail de mémoire vers différentes études :

- La caractérisation microscopique de matériau offre une base solide de départ pour expliquer le comportement à la corrosion dans les milieux étudiés et pour comprendre le mécanisme de corrosion.
- Les techniques d'analyse électrochimique stationnaires sont utilisées pour évaluer la tenue à la corrosion du matériau à la température ambiante et aussi « à chaud ».
- Une nouvelle méthode de mesure s'avère nécessaire pour analyser les évolutions locales de la corrosion, accéder aux mécanismes de dégradation de ces matériaux et modéliser ces phénomènes. Nous utiliserons une technique électrochimique non – stationnaire : la spectroscopie d'impédance électrochimique, à partir de cette technique nous avons fait une modélisation mathématique pour les phénomènes sensés se développer à l'interface métal – solution.



# **Chapitre IV**

**Résultats  
expérimentaux et  
discussion**

### **IV.1. Introduction**

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers galvanisés sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie. Leurs applications s'étendent des plus petites pièces, comme la boulonnerie, jusqu'aux plus lourds profilés de construction métallique pour les ponts et chaussées, en passant, par les canalisations de tout genre de transport de fluides (eau, gaz) ainsi que pour la construction métallique (échafaudage par exemple). Dans ce contexte, ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant ainsi, vulnérables face à la corrosion [39,99].

Le comportement électrochimique des échantillons galvanisé et passivé a été établi par plusieurs techniques électrochimiques en mode stationnaire et fréquentiel nous nous sommes intéressés en particulier :

- ✓ Au suivi du potentiel à circuit ouvert ;
- ✓ Au tracé des courbes de polarisation ;
- ✓ Au tracé des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

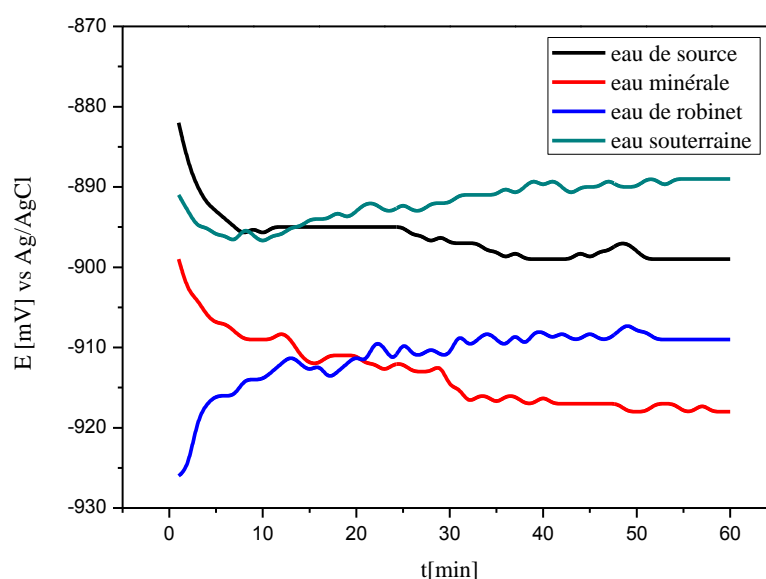
Nous avons étudié le comportement électrochimique des aciers galvanisé et galvanisé passivé dans différents milieux (l'eau souterraine, l'eau de robinet, l'eau de source, et l'eau minérale), l'influence de la concentration des chlorures (avec l'ajout de l'hypochlorite de sodium), l'influence de la température, et enfin l'influence de la vitesse de l'agitation de l'électrolyte sur la vitesse de corrosion.

## IV.2. Comportement électrochimique des substrats dans différents milieux aqueux

### IV. 2 .1. Evolution du potentiel à circuit ouvert

La surface de l'acier galvanisé est constituée d'une multitude de micro piles, elles même constituées de zones anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés [38]. Avant d'étudier le comportement à la corrosion de nos substrats dans différent milieux, il est intéressant de suivre l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps. En effet, Ces évolutions sont représentées sur les figures (IV.1) et (IV.2) pour une durée d'immersion d'une heure dans un milieu aéré à la température ambiante.

#### IV. 2. 1. 1. Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'acier galvanisé



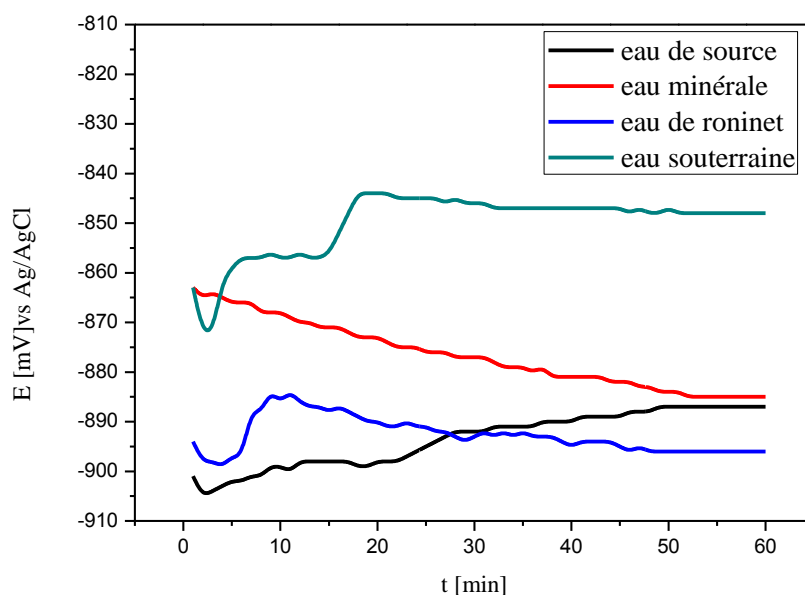
**Figure IV.1 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine, l'eau de source, l'eau minérale et dans l'eau de robinet.**

Le potentiel de corrosion de l'acier galvanisé est mesuré en fonction de leur temps d'immersion dans différentes eaux naturelles. Les résultats sont présentés sur la figure (IV.1). Toutes les valeurs mesurées sont confinées dans une gamme étroite de potentiels : entre -920 mV et -890 mV vs Ag/AgCl. Les courbes des milieux (eau de source, eau minérale, et l'eau

souterraine) présentent la même tendance pendant les 20 premières minutes : une diminution du potentiel de corrosion vers les valeurs électronégatives traduisant une dissolution spontanée de matériau. Ensuite un léger anoblissement de la surface et les potentiels de corrosion atteignent une valeur stable après 30 à 40 min d'immersion dans ces milieux. Mais dans le cas de l'eau de robinet, il apparaît clairement que le potentiel est d'autant plus noble que le temps d'immersion est prolongé.

Les oscillations de la courbe traduisent les dissolutions/passivations successives qui se déroulent à la surface de l'électrode [90].

#### *IV. 2 .1. 2. Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'acier galvanisé passivé*



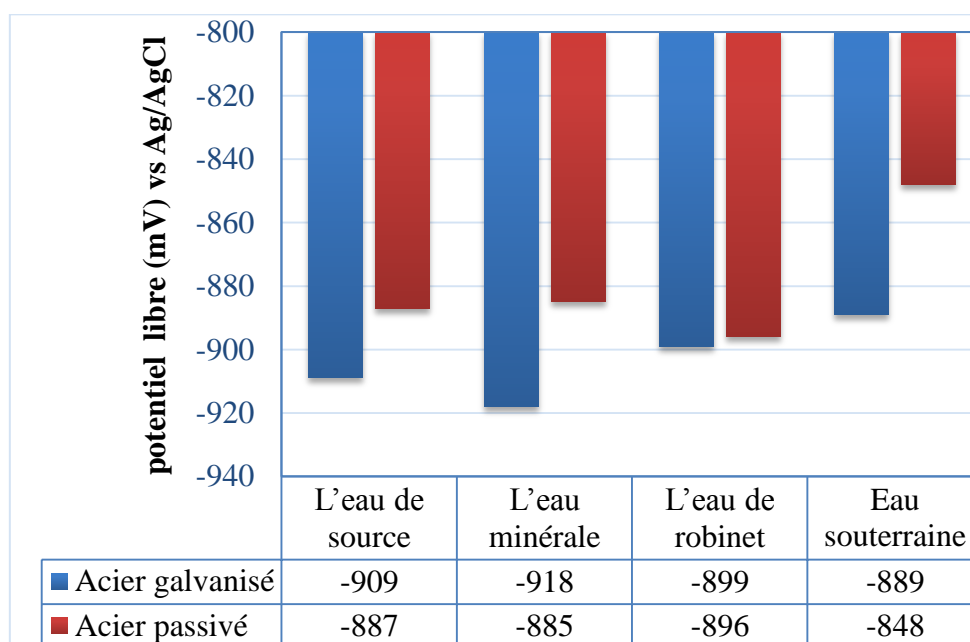
**Figure IV.2 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine, l'eau de source, l'eau minérale et dans l'eau de robinet.**

La figure (IV.2) montre que l'évolution du potentiel varie d'un milieu à l'autre. L'évolution du potentiel libre dans l'eau souterraine reflète la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique, lui conférant cette allure caractéristique vers des valeurs de potentiels plus nobles. Pour l'eau de source et de robinet l'allure de la courbe (potentiel /temps) est semblable à celle obtenue dans l'eau souterraine, mais avec des valeurs de

potentiel moins nobles. Dans l'eau minérale, l'acier subit une attaque continue d'où le potentiel devient de moins en moins noble ou plus négatif.

Cette variation d' $E_{\text{corr}}$  au cours du temps peut s'expliquer par la formation des produits de corrosion sur la surface de notre acier (leur adhérence varie d'un milieu à l'autre), et par des modifications lentes de ce film lors de l'immersion [100]. De plus, la chute du potentiel au début de l'immersion est liée à une première interaction du revêtement avec le milieu agressif induisant une faible dégradation, indiqué par les faibles valeurs des potentiels enregistrées. D'un autre côté, un palier caractérisé par une stabilité des potentiels est observé juste après quelques minutes d'immersion indiquant une parfaite protection de la surface [88].

L'histogramme (figure IV.3) représente les résultats obtenus du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des électrodes de travail dans les différents milieux.



**Figure IV.3. Potentiel de corrosion des substrats mesurés dans les différents milieux à température ambiante**

Cet histogramme montre que :

- Le meilleur comportement à la corrosion est observé dans l'eau souterraine, peut être exprimé simplement par la présence de bicarbonates ( $TH = 37,2^{\circ}F$ ) qui agissent en inhibiteurs de corrosion [25] en créant un film protecteur suite à leur précipitation ;

- Les valeurs de potentiel de corrosion de l'acier galvanisé passivé sont plus nobles dans tous les milieux par rapport à l'acier galvanisé non traité. Ces valeurs de potentiel d'abandon montrent qu'un traitement de conversion au chromate améliore le potentiel à la corrosion.

#### IV. 2 .2. Tracé des courbes de polarisation

Toutes les courbes voltampérométriques présentent l'allure suivante :

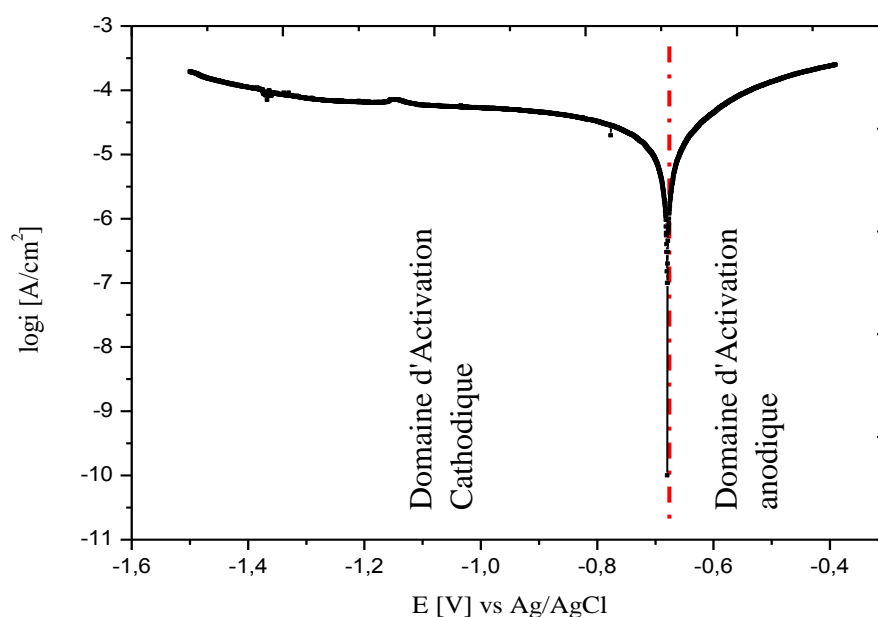
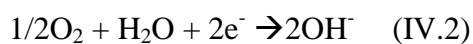


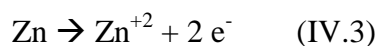
Figure VI.4. Les domaines de la courbe de polarisation

Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel [45] (Figure IV.4) :

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction d'hydrogène contrôle le processus cathodique et masque la réaction de réduction de l'oxygène :



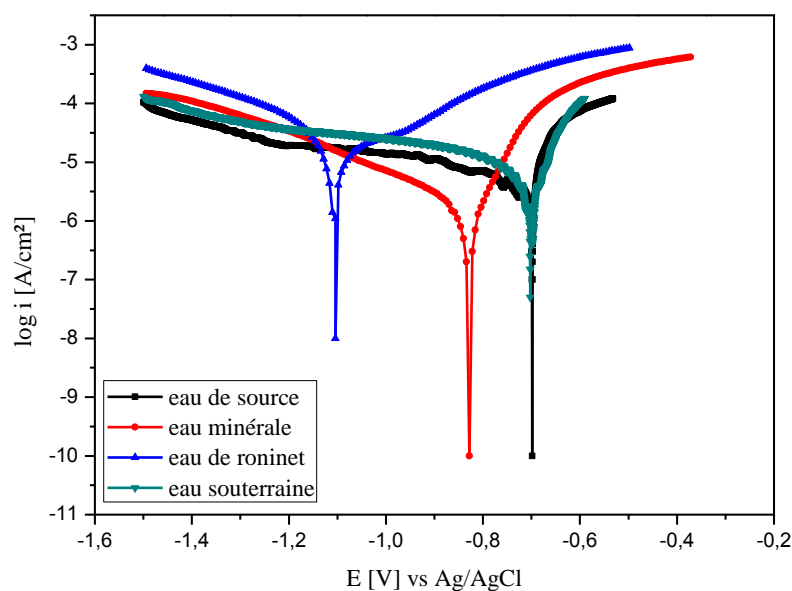
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à l'oxydation de zinc



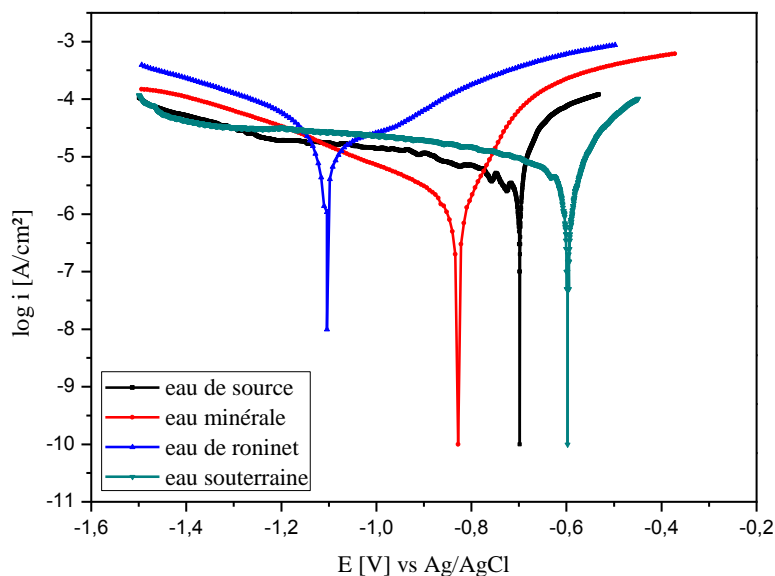
#### IV. 2 .2. 1. Courbe de polarisation de l'acier dans différentes eaux :

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est stabilisé après 60 min avant de procéder aux mesures des courbes  $I=f(E)$ . Les courbes de polarisation de l'acier galvanisé et l'acier galvanisé passivé en différents milieux, à température ambiante sont présentées sur les figures IV. 5. (a) et (b) respectivement.

L'allure des courbes  $I=f(E)$  de l'acier galvanisé dans les différentes eaux est sensiblement identique. Cependant, les courants cathodiques et anodiques sont plus élevés en eau de robinet et eau minérale qu'en eau souterraine et en eau de source.



(a)



(b)

**Figure. IV.5. Courbes de polarisation de l'acier galvanisé (a), et l'acier galvanisé passivé (b) dans différents milieux aqueux.**

De ces figures IV.5 (a et b) nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure [101].
- L'acier galvanisé a tendance à se corroder avec un taux très important dans l'eau de robinet à cause de la conductivité élevée qui facilite la circulation des courants de corrosion.

Le tracé des courbes de Tafel *figure (IV.5)* nous a permis la détermination des caractéristiques électrochimiques à savoir, la vitesse de corrosion  $i_{\text{corr}}$  ( $\mu \text{ A/cm}^2$ ), potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (mV), et le taux de corrosion  $V_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{m/an}$ ), déterminés par le logiciel Voltmaster 4. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV.1).

Tableau. IV.1. Grandeurs électrochimiques des substrats après 1h d'immersion dans différents milieux aqueux à température ambiante.

Milieu	Substrat	$E_{\text{corr}}$ (mV) vs Ag/AgCl	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m/a}$ )
Eau de source	galvanisé	-699,2	0,7802	9,124
	passivé	-822	0,2543	2,973
Eau minérale	galvanisé	-835,1	0,7249	8,478
	passivé	-1014,9	0,6911	8,082
Eau de robinet	galvanisé	-1108,7	6,0913	71,24
	passivé	-964,1	4,3709	51,12
Eau souterraine	galvanisé	-894,1	0,9406	11,00
	passivé	-679,8	0,6892	8,06

D'après ces résultats nous remarquons que :

- Quel que soit le métal, les valeurs de densité de courant sont faibles dans tous les milieux, donc notre acier résiste bien dans les eaux naturelles (milieu neutre) et la protection par galvanisation reste très efficace.
- Le meilleur comportement à la corrosion est observé pour le cas de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine, où densité et vitesse de corrosion sont bien définies et pour lesquels le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus positives.

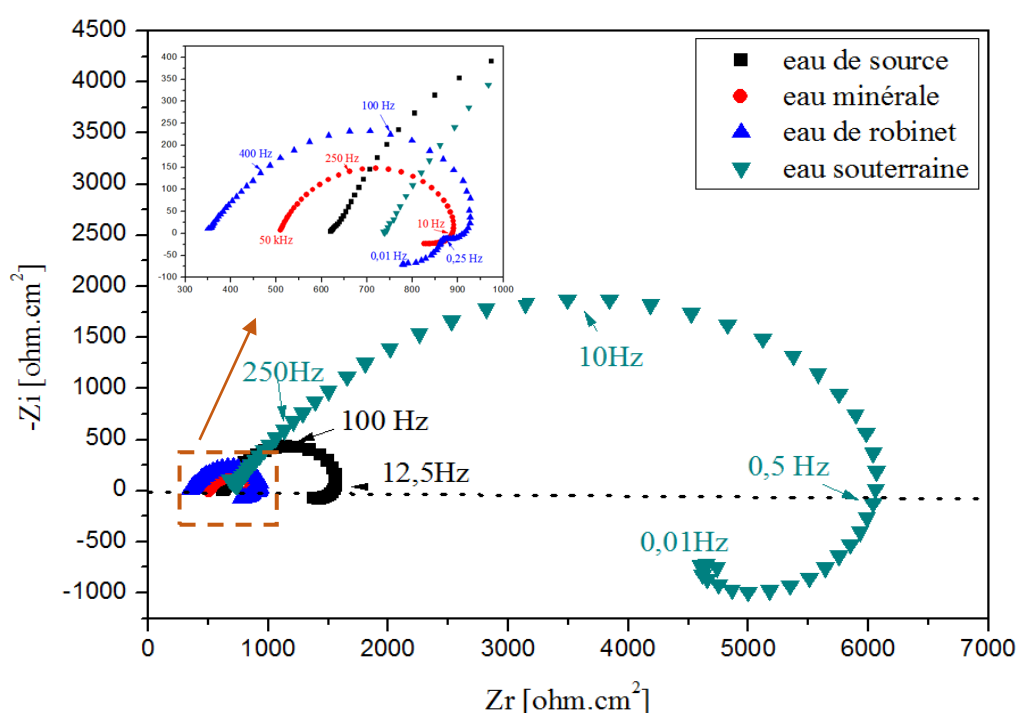
### IV.2.3. Tracé des diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes SIE ont été obtenus sur des échantillons de l'acier galvanisé et l'acier galvanisé passivé, afin de préciser et de séparer les différentes contributions mettant en jeu la surface métallique, le revêtement et l'électrolyte. Le balayage en fréquences a été effectué des hautes fréquences (HF) (50 KHz) vers les basses fréquences (BF) (10 mHz) avec une perturbation sinusoïdale de  $\pm 10$  mV d'amplitude autour du potentiel libre avec 10 points par décade. Sur cet intervalle de potentiel le système est quasi stationnaire [102]. La simulation des diagrammes SIE a été réalisée à l'aide du logiciel de simulation le Zview et EC-lab.

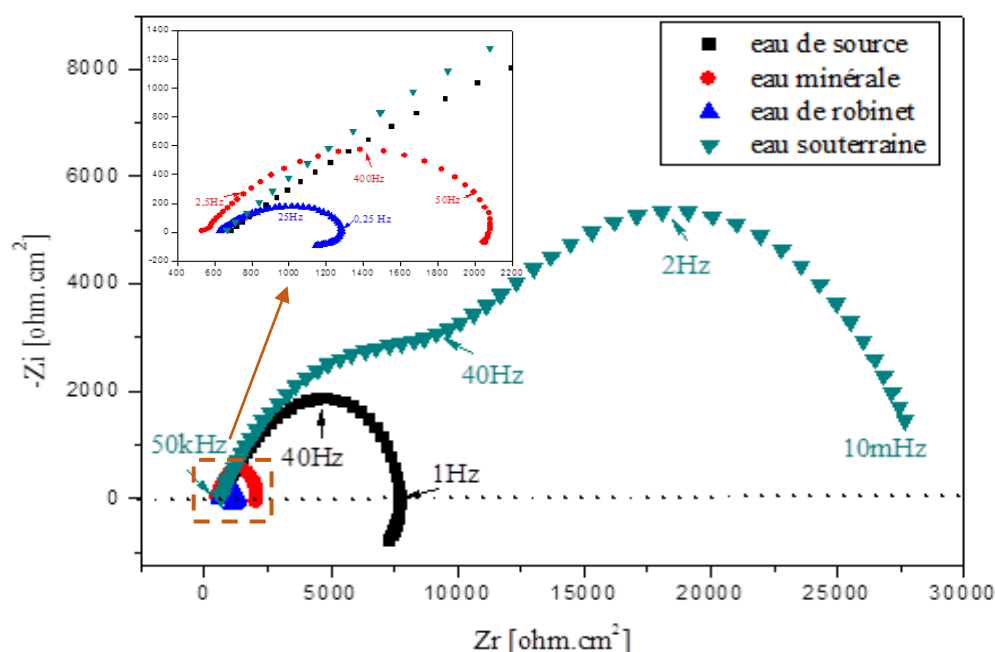
Plusieurs auteurs ont montré l'intérêt des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique pour la caractérisation du comportement des revêtements protecteurs de zinc vis-à-vis de la corrosion [46, 102-104].

### VI.2.3.1. Spectres d'impédance des substrats dans différentes eaux

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après une heure d'immersion pour différentes eaux. Les diagrammes de Nyquist sont présentés sur les figures (IV.6)



(a)



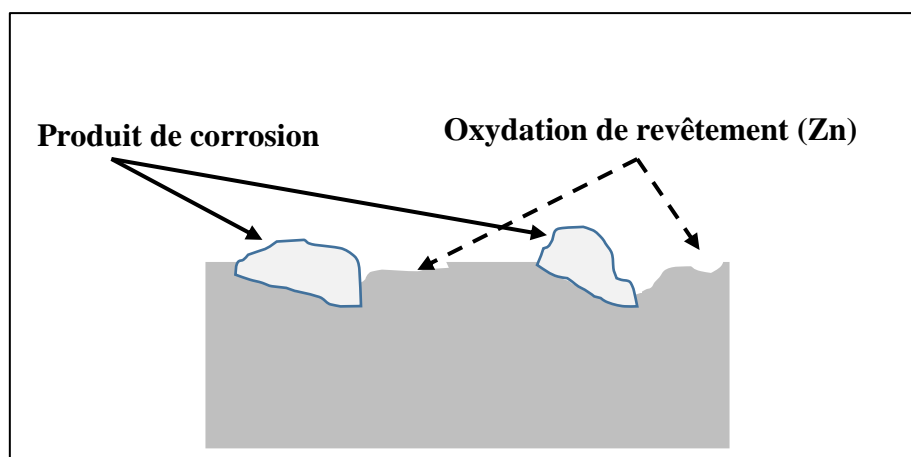
(b)

**Figure IV.6 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist obtenus pour :  
(a) acier galvanisé et (b) acier galvanisé passivé, après 1 heures d'immersion dans  
différentes eaux naturelles**

Tous les spectres d'impédance (représentation de Nyquist) figure VI.5.(a) et (b), sont constitués de deux boucles capacitives :

- Le premier demi-cercle capacitif plus ou moins aplati, dans le domaine des hautes fréquences (HF), présentant un déphasage par rapport à l'axe des réels. Il serait attribué au revêtement de galvanisation ou de couche passive.
- Le second demi-cercle inductif aux moyennes et basses fréquences (MF-BF), est caractéristique du processus de transfert de charge à travers la couche passive ou à proximité de l'interface électrochimique. Dans ce cas, le transfert de charge peut se produire à travers la couche passive ou de corrosion, ou directement à l'interface métal / électrolyte au bas de la porosité de la couche de corrosion [43,102]. Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, à cause de la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (l'acier). Dans la majorité des travaux, le déphasage n est expliqué par les

inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure (IV.7)



**Figure IV.7. Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.**

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des impuretés ou à des dislocations, à la formation d'une couche poreuse, à des variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode [102, 105],...

C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $n$  [105].

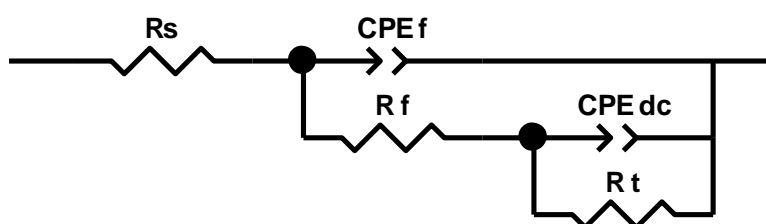
#### **IV.2.3.2. Modélisation des résultats par un circuit équivalent**

Pour interpréter les résultats précédents, les diagrammes d'impédance peuvent être ajustés de façon satisfaisante et l'interface électrochimique peut être représentée par un circuit équivalent (Figure IV.8). Le choix de circuit est un compromis entre une bonne simulation des mesures et une description correcte du système électrochimique, en maintenant les éléments du circuit à un nombre minimum. Les éléments de circuit peuvent être attribués comme suit :

- $R_s$  : la résistance d'électrolyte,
- $(R_f, CPE_f)$  : la résistance et la capacité liées à la boucle à haute fréquence. Cette boucle est attribuée au transfert de charge à l'interface métal / oxyde et la relaxation à travers

la couche de corrosion. Il est introduit pour prendre en compte les hétérogénéités de surface.

- ( $R_{tc}$ ,  $CPE_{dc}$ ) : la résistance de transfert de charge et la constante de phase, associées à la capacité de double couche et les processus de diffusion de des cations de zinc et/ou des ions hydroxydes près de la surface [106].



**Figure IV.8. Circuit équivalent utilisé pour simuler les diagrammes d'impédance**

Les valeurs de  $Q$  et  $n$ , mais également celles de  $R_c$  et  $R_t$ , sont déterminées par ajustement, des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent de la figure (IV.8.) à l'aide du logiciel Z-View (version 3.3e, 2013, Scribner Associates, Inc.).

Les résultats de cette modélisation montrent que, le circuit électrique équivalent proposé modélise adéquatement l'interface acier/milieu, puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées, non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais de la valeur du facteur d'erreur  $\chi^2$  qui est de 0,01 à 0,0004. Les valeurs des paramètres électrochimiques relevées, ont été regroupées dans le Tableau (IV.2).

**Tableau IV.2 : Caractéristiques électriques de l'acier, relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique, immergé dans les différentes eaux**

milieu	métal	$R_s$ $\Omega cm^2$	$CPE_f$	$n$	$R_f$	$CPE_{dc}$	$n$	$R_t$	$\chi^2$
Eau de source	galvanisé	655,1	3,738	0,872	1090	7,604	0,589	418,6	0,06673
	passivé	689,87	0,518	0,614	7637	1,114	0,636	701,6	0,01584
Eau minérale	galvanisé	514,7	4,164	0,805	373,5	13,47	0,892	236,2	0,00501
	passivé	532,59	0,908	0,912	509,5	0,502	0,908	1 027	0,00041
Eau de	galvanisé	355,64	7,789	0,781	574,6	36,69	0,633	43,37	0,03780

<i>robinet</i>	<i>passivé</i>	<i>627,45</i>	<i>2,180</i>	<i>0,758</i>	<i>635,8</i>	<i>39,26</i>	<i>0,725</i>	<i>587,2</i>	<i>0,00287</i>
<i>Eau</i>	<i>galvanisé</i>	<i>1115</i>	<i>2,876</i>	<i>0,700</i>	<i>6014</i>	<i>6,114</i>	<i>0,789</i>	<i>1945</i>	<i>0,05039</i>
<i>souterraine</i>	<i>passivé</i>	<i>666,07</i>	<i>0,095</i>	<i>0,599</i>	<i>16630</i>	<i>0,146</i>	<i>0,636</i>	<i>21390</i>	<i>0,00337</i>

D'après ces résultats (tableau IV.2), nous pouvons faire les remarques suivantes :

- L'échantillon de l'acier galvanisé passivé, présente les meilleurs résultats du renforcement du revêtement de galvanisation et par conséquent la meilleure protection contre la corrosion.
- Les valeurs de  $n$  sont toutes comprises entre 0,6 et 0,8 révélant l'hétérogénéité de la surface.
- Les valeurs de la résistance du film et de transfert de charge sont plus importantes dans l'eau souterraine par rapport aux autres milieux, et les valeurs de  $CPE_f$  et  $CPE_{dc}$  varient en sens inverse de  $R_f$  et  $R_{tc}$ .

En effet, nous avons déjà montré que le meilleur comportement a été observé pour l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine. Ceci est aussi montré par les résultats des techniques fréquentielles.

### **IV.3. Effet des ions chlorures sur le comportement électrochimique de notre l'acier**

L'acide hypochloreux est un agent oxydant fort, utilisé pour la désinfection de l'eau potable ; il s'agit de la forme prédominante de chlore libre ( $Cl^0$ ) à un pH inférieur à 7,5. Les espèces de chlore libre (acide hypochloreux et ion hypochlorite) peuvent également servir d'oxydants primaires du zinc et peuvent donc en augmenter la corrosion [107].

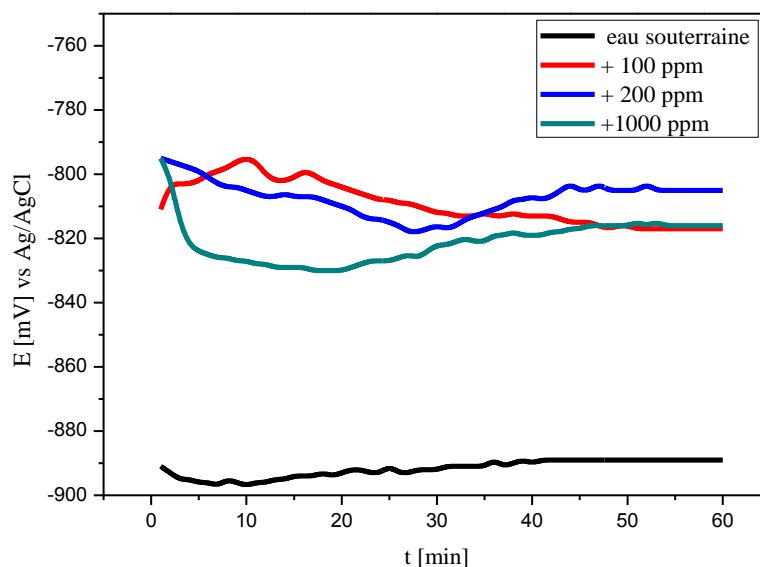
Donc, nous avons évalué l'effet de concentration de ce désinfectant sur le comportement électrochimique de notre matériau.

#### **IV.3.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps**

Avant d'étudier le comportement à la corrosion de l'acier galvanisé en milieu chloruré à différentes concentrations de  $NaClO$ , il est intéressant de suivre l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps, et de comparer cette évolution avec celle de l'eau souterraine

brute. En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution.

- **Comportement de l'acier galvanisé :**



**Figure IV.9 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine aérée avec des différentes concentrations des chlorures à température ambiante**

Au début de l'immersion, l'allure de la courbe relative au potentiel d'abandon de l'acier galvanisé en milieu chloruré est proche de celle de l'eau souterraine sans chlorures mais avec des valeurs plus nobles. Cette évolution est probablement due à l'accumulation des produits de corrosion sur la surface de substrat au cours de la dissolution sélective du zinc. L'observation au MEB de l'état de surface, après cet essai d'immersion, met en évidence la présence des cristaux de zinc, qui rendent la surface blanche (Figure IV.10).

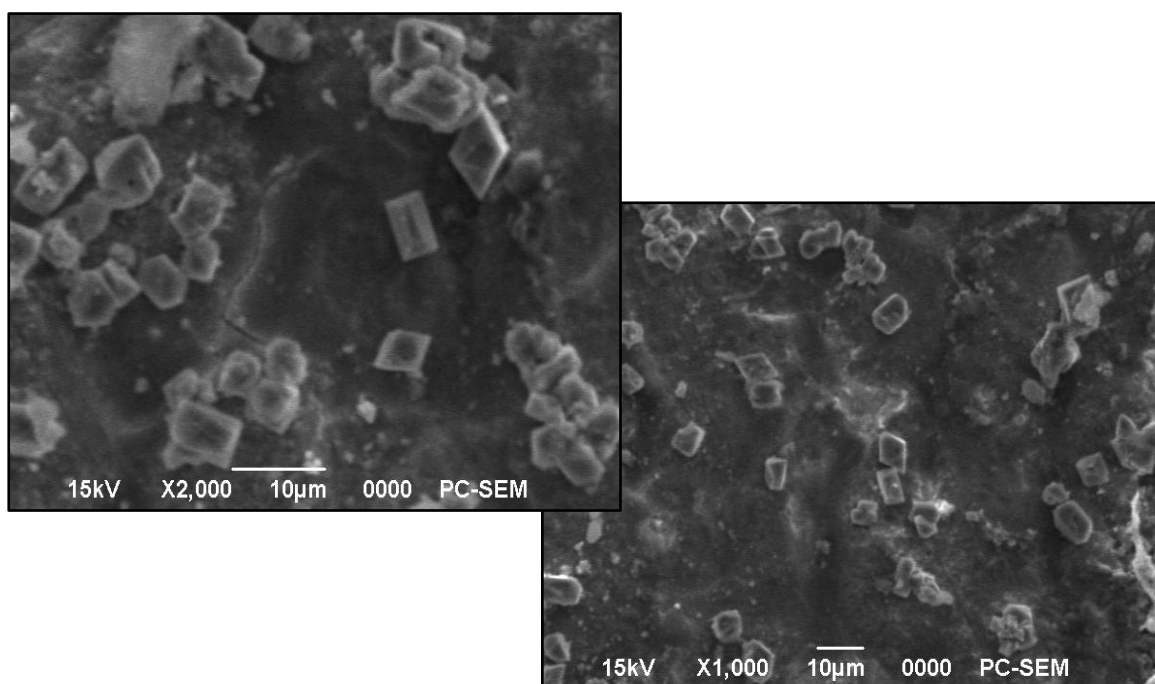


Figure IV.10 : Observations MEB de l'acier galvanisé immersion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm NaClO.

- Comportement de l'acier galvanisé passivé :

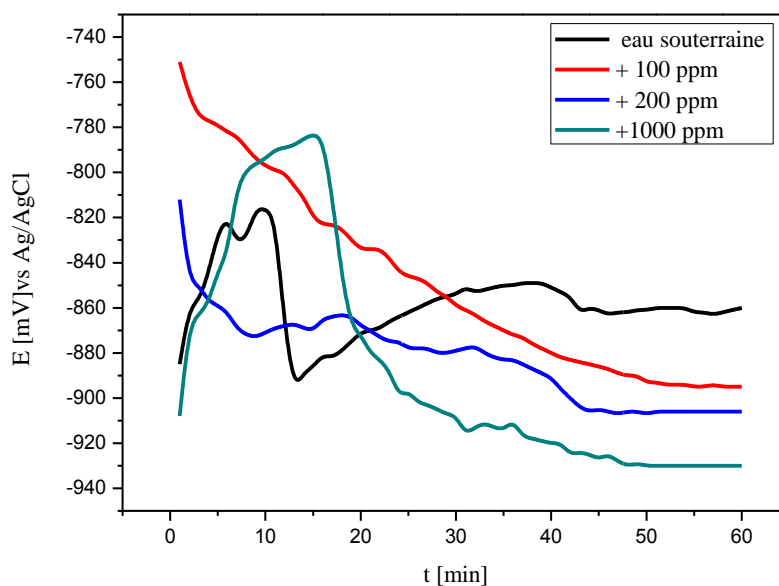
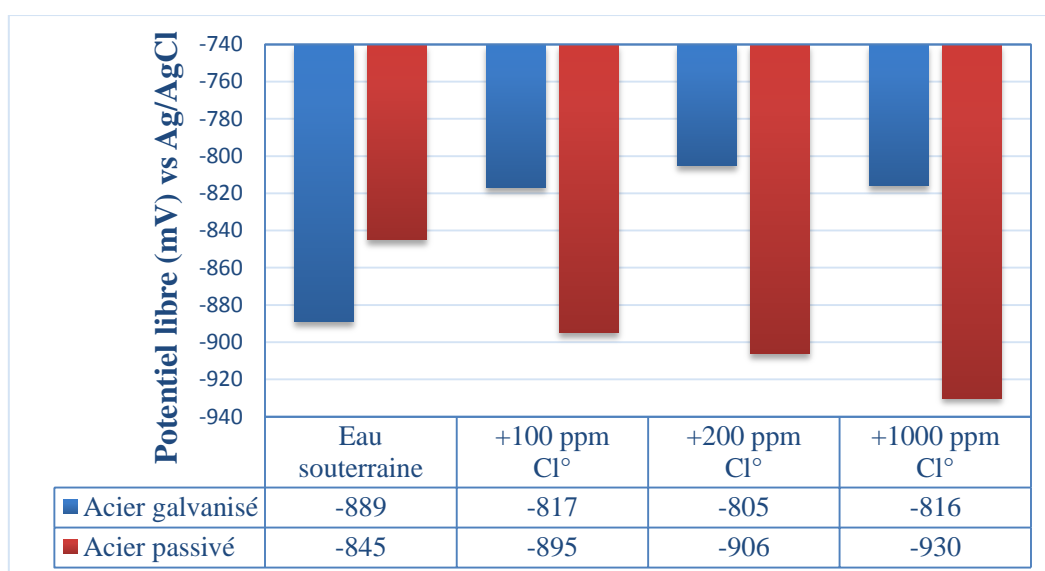


Figure IV.11 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée avec des différentes concentrations des chlorures à température ambiante

Le suivi du potentiel à circuit ouvert des échantillons de l'acier galvanisé passivé (figure IV.11), révèle le déplacement du potentiel libre vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation de la concentration des chlorures. Les courbes obtenues dans l'eau souterraine seule ou en présence de faible concentration de chlorures présentent des potentiels plus nobles.

La croissance des valeurs du potentiel à circuit ouvert, aux premiers instants d'immersion, est due à la formation d'une couche passive sur la surface du substrat lors du contact avec la solution d'électrolyte. Par contre la décroissance qui suit la croissance est probablement due à la détérioration du film formé par les ions chlorures présents dans la solution.

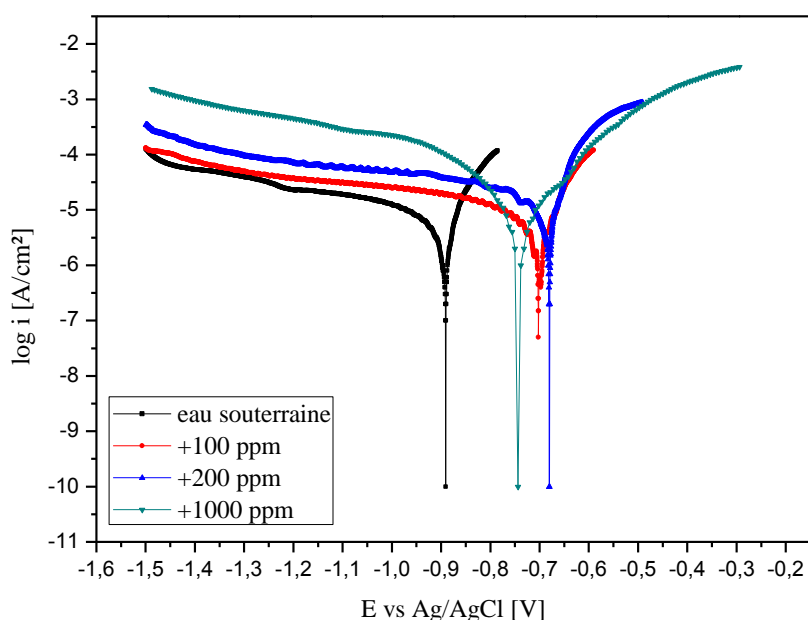


**Figure IV.12. Potentiel d'abandon des substrats après 1 h d'immersion dans l'eau souterraine aérée sans et avec différentes concentrations des chlorures, à température ambiante et sans agitation.**

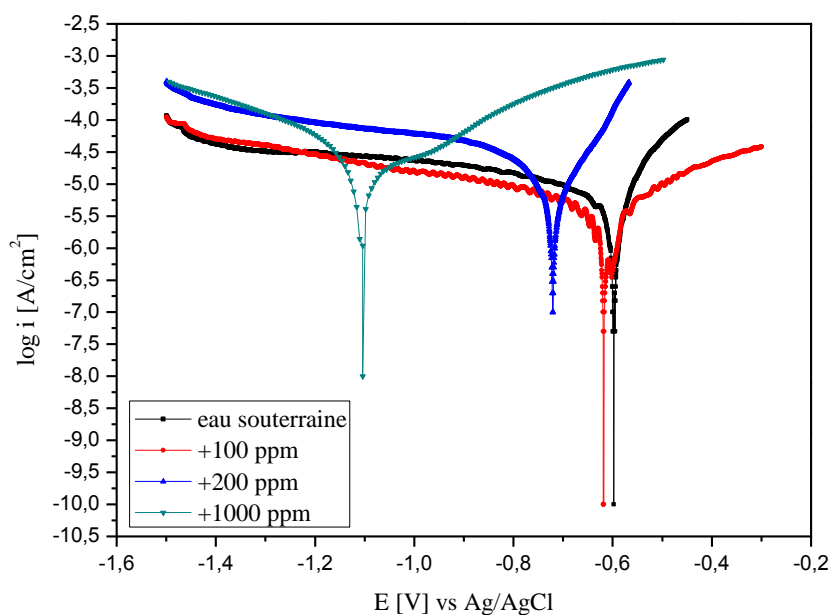
En analysant les résultats figurants dans le tableau de l'histogramme (Figure IV.12), nous remarquons que, quelle que soit la concentration des chlorures, l'augmentation de la concentration des chlorures, déplace légèrement les valeurs du potentiel de corrosion vers les valeurs cathodiques dans le cas de l'acier galvanisé, et les potentiels d'abandon des substrats passivés tendent vers des potentiels anodiques. Ceci confirme bien l'existence du film protecteur et son pouvoir de protection cathodique sur l'acier galvanisé. De plus, nous constatons que, par rapport à l'acier galvanisé, l'acier passivé est très sensible aux ions chlorures.

### IV.3.2. Tracé des courbes de polarisation

Pour mieux visualiser l'effet des chlorures sur la vitesse de corrosion de l'acier étudié et son inhibition, nous avons examiné l'évolution des paramètres électrochimiques dans l'eau souterraine en présence de l'hypochlorite de sodium à différentes concentrations. Les mesures ont été prises pour différentes concentrations 100, 200, et 1000 ppm. Le tracé des courbes de Tafel *figure (IV.13)* nous a permis la détermination des caractéristiques électrochimiques à savoir, le courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (mV), et le taux de corrosion  $V_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{m}/\text{an}$ ), déterminés par le logiciel Voltmaster 4. Les résultats obtenus sont regroupés dans le *tableau (IV.3)*.



(a)



(b)

**Figure. IV.14 : Courbes de polarisation : (a) acier galvanisé (b) acier galvanisé passivé après 1 h d'immersion dans l'eau souterraine aérée à différentes concentrations en chlorures, à température ambiante**

La figure IV.14 (a) et (b) présentent des courbes de polarisation  $E=\log(i)$ , mesurées pour l'acier galvanisé, et galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée, à différentes concentrations en chlorures. Dans la partie cathodique les plateaux sont d'autant plus élevés que la concentration de chlorure est forte. Dans ce cas le courant cathodique est donc bien limité par le transport des protons à la surface de substrat [89].

Plus la concentration de chlorures est élevée, (pour conséquence l'augmentation de la rupture du film d'oxyde), plus la vitesse de corrosion est importante. Les ions de chlore présents augmentent la conductivité de la solution en favorisant la corrosion [108].

**Tableau. IV.4** Grandeurs électrochimiques des substrats après 1h d'immersion dans l'eau souterraine à différentes concentration en chlorures à température ambiante.

Température	Substrat	$E_{\text{corr}}$ (mV) vs Ag/AgCl	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{a}$ )
Eau souterraine	galvanisé	-894,1	0,9406	11
	passivé	-679,8	0,6892	8,06
+100 ppm	galvanisé	-703,1	1,0075	31,8
	passivé	-688,8	0,9823	11,5
+ 200 ppm	galvanisé	-681,2	2,3395	26,9
	passivé	-721,3	1,3023	27,3
+ 1000 ppm	galvanisé	-745,7	3,6681	40,4
	passivé	-964,10	4,3709	51,12

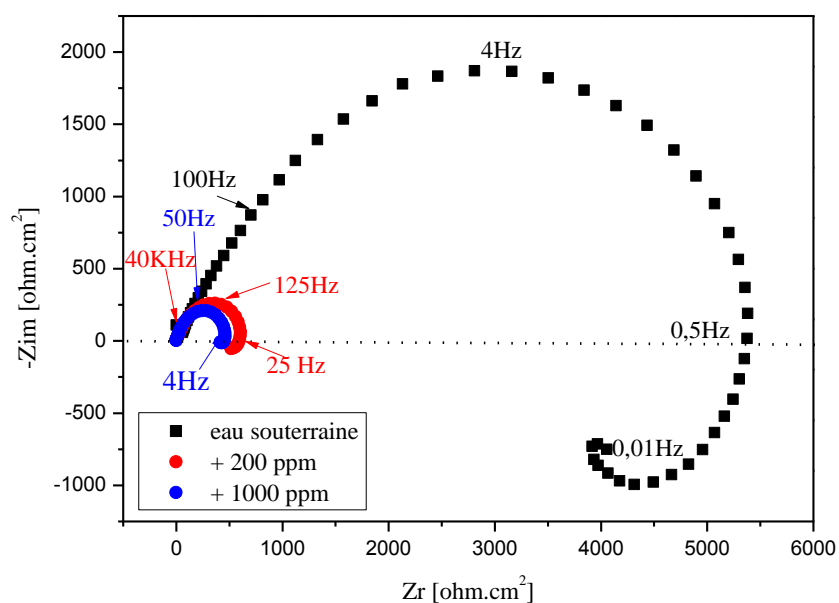
D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.4, nous pouvons conclure que :

- L'étude par les courbes de polarisation montre bien que le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs moins nobles au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration des ions chlorure ;
- Les densités de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) augmentent au fur et à mesure que la concentration de chlorures croît. Il en est de même pour les vitesses de corrosion.

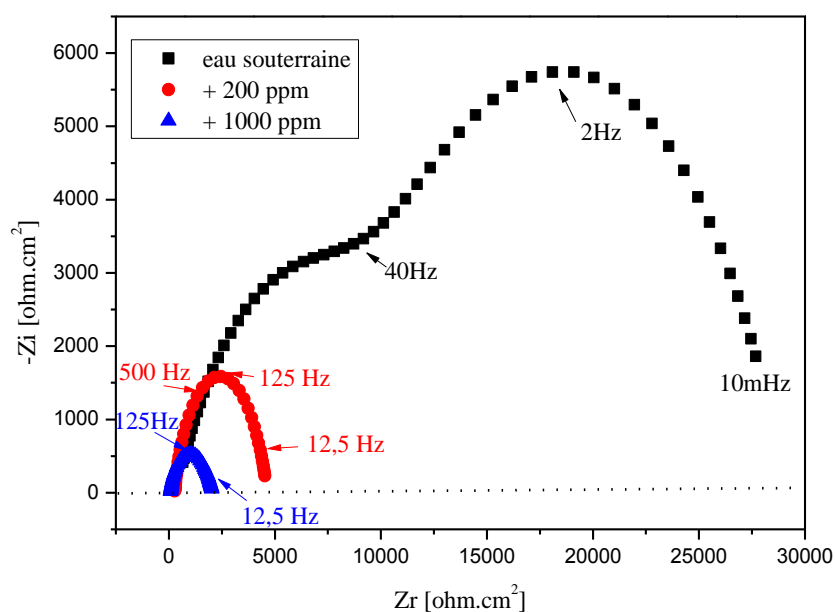
### IV.3.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour différentes concentrations de chlorures a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion de l'acier galvanisé en milieu chloruré.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans l'eau souterraine sans et avec addition de différentes concentrations de  $\text{Cl}^\ominus$ , sont présentés sur la figure (IV.15). Ces diagrammes sont obtenus après 1 h d'immersion.



(a)



(b)

**Figure IV.15 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist obtenus pour :**  
**(a) acier galvanisé et (b) galvanisé passivé, après 1 heures d'immersion l'eau souterraine à**  
**différentes concentration en chlorures**

Comme l'illustrent les figures IV.15 (a) et (b), les spectres d'impédance enregistrés sur les échantillons dans l'eau souterraine ont une forme comparable à celle observée dans la présence des chlorures, et peuvent donc être décrits de la même manière par deux boucles capacitives.

Une première interprétation qualitative permet d'observer une diminution de la résistance à la corrosion pour l'eau souterraine en présence de l'hypochlorite de sodium, par rapport à l'eau souterraine seul. Le diamètre de la boucle diminue lorsque la concentration en chlorures augmente. Les diagrammes d'impédance ont été modélisés en utilisant le circuit électrique équivalent (figure IV.8), et rassemblés dans le tableau (IV.5)

**Tableau IV.5 : Caractéristiques électriques de l'acier, relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique, immergé dans les différentes eaux**

<i>milieu</i>	<i>métal</i>	$R_s$ $\Omega\text{cm}^2$	$CPE_f$	$n$	$R_f$	$CPE_{dc}$	$n$	$R_t$	$\chi^2$
<b>Eau souterraine</b>	<i>galvanisé</i>	1115	2,876	0,700	6014	6,114	0,789	1945	0,05039
	<i>passivé</i>	666,07	0,095	0,599	16630	0,146	0,636	21390	0,00337
<b>+ 200 ppm</b>	<i>galvanisé</i>	514,7	4,164	0,805	373,5	13,47	0,892	236,2	0,00501
	<i>passivé</i>	276,5	1,852	0,826	1603	4,837	0,691	822,5	0,00041
<b>+ 1000 ppm</b>	<i>galvanisé</i>	355,64	7,789	0,781	574,6	36,69	0,633	43,37	0,03780
	<i>passivé</i>	88,29	12,46	0,555	542,8	10,93	0,707	385,7	0,00287

D'après les paramètres obtenus, nous constatons que l'addition de chlore diminué les valeurs de  $R_f$  et  $R_{tc}$ , et augmenté celle de  $CPE_f$  et  $CPE_{dc}$ . La diminution de la valeur de  $CPE_{dc}$  peut être attribuée à l'accumulation des produits de corrosion sur la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [105].

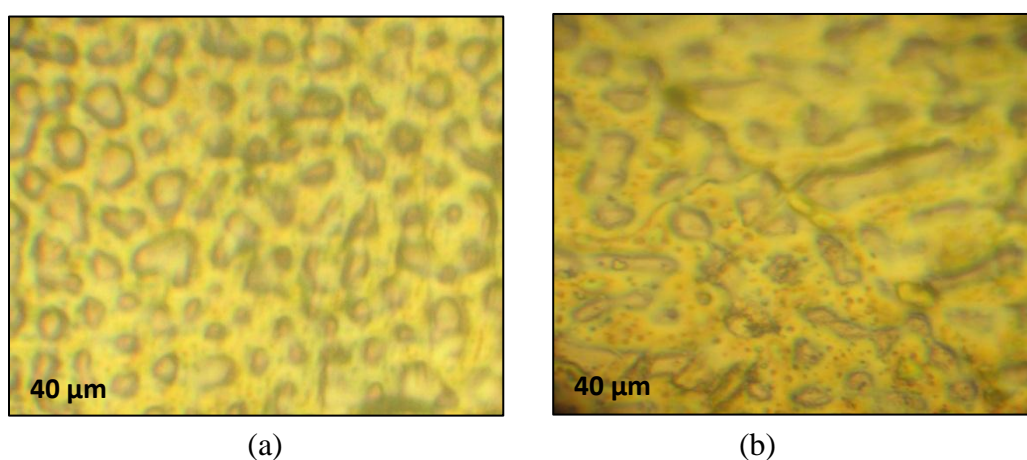
Les résultats tirés de la spectroscopie d'impédance montrent que l'acier galvanisé (traité et non) est moins résistant dans l'eau souterraine en présence de désinfectant. Plus la concentration des chlorures augmente plus la résistance de charge de l'acier diminue.

Donc cette méthode transitoire confirme les résultats des méthodes stationnaires.

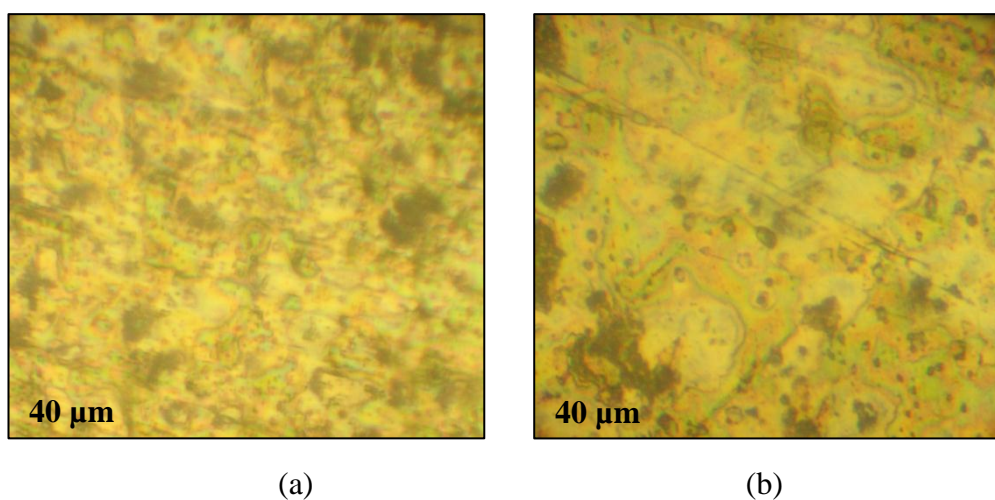
#### IV.4. Analyse de l'interface métal/solution après les tests de corrosion

La démarche analytique utilisée consiste à observer les échantillons depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle microscopique. Ainsi, les échantillons après les tests de corrosion dans l'eau souterraine en absence et en présence des chlorures, ont été analysés par la diffraction de rayons X, et la nature des oxydes est identifiée globalement par la FTIR.

##### IV.4.1. Observation microscopique (microscope optique)



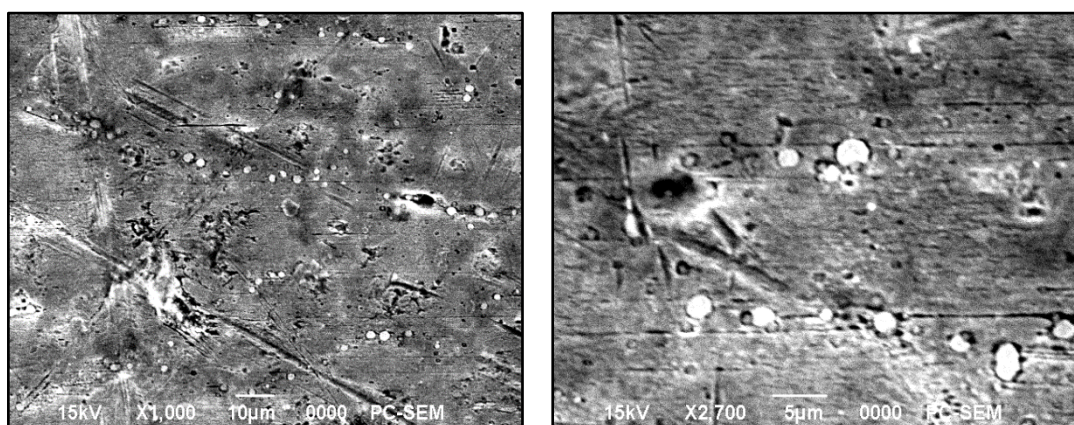
*Figure IV.16 : Observation macroscopique de l'acier : (a) acier galvanisé et (b) galvanisé passivé après les tests de corrosion dans l'eau souterraine.*



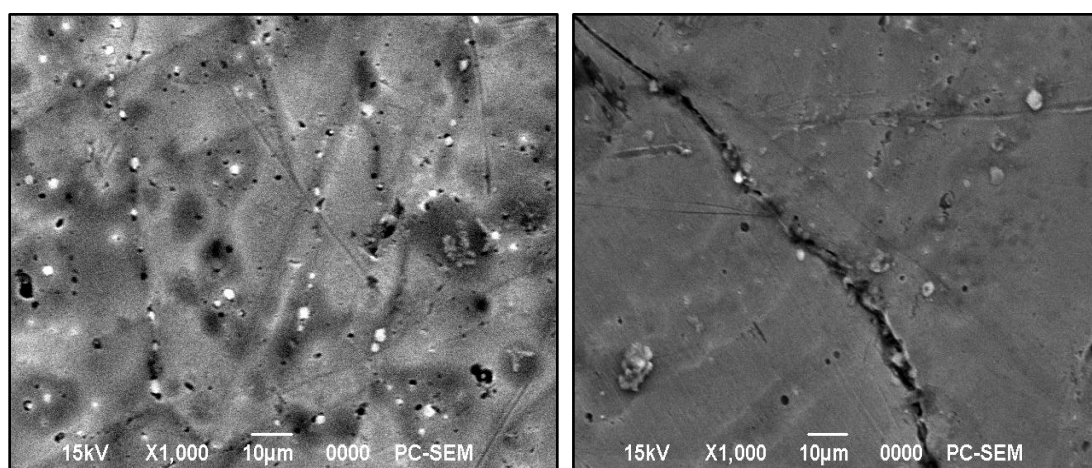
*Figure IV.17 : Observation macroscopique de l'acier : (a) acier galvanisé et (b) galvanisé passivé après les tests de corrosion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm de NaClO.*

La figure (IV.17) montre les images par microscope optique de la surface de l'acier galvanisé (a) et galvanisé passivé (b), après les tests de corrosion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm de NaClO. On observe des creux où la corrosion a commencé, Ces observations montrent également la présence de piqûres de petite taille pour les deux métaux, mais elles sont plus développées et plus nombreuses dans le cas de l'acier galvanisé non traité.

#### IV.4.2. Observation par MEB

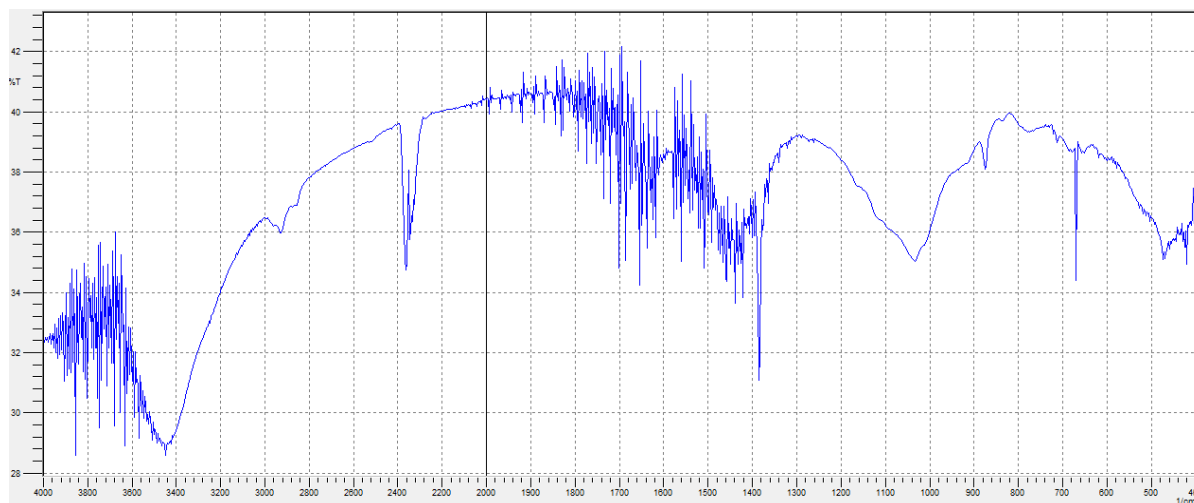


*Figure IV.18 : Photographies MEB de l'acier galvanisé, après les tests de corrosion dans l'eau souterraine.*

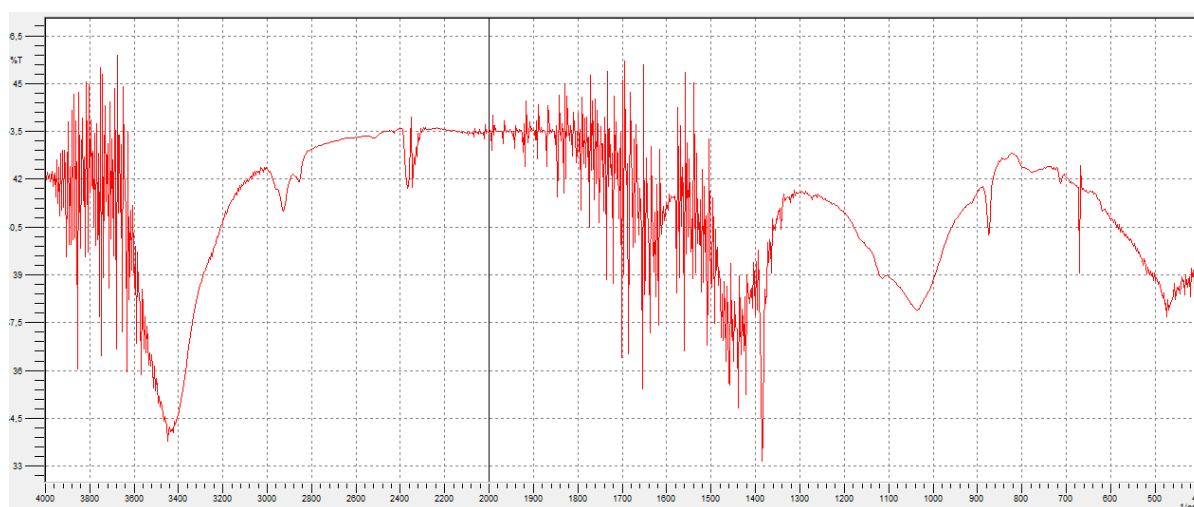


*Figure IV.19 : Photographies MEB de l'acier galvanisé passivé, après les tests de corrosion dans l'eau souterraine.*

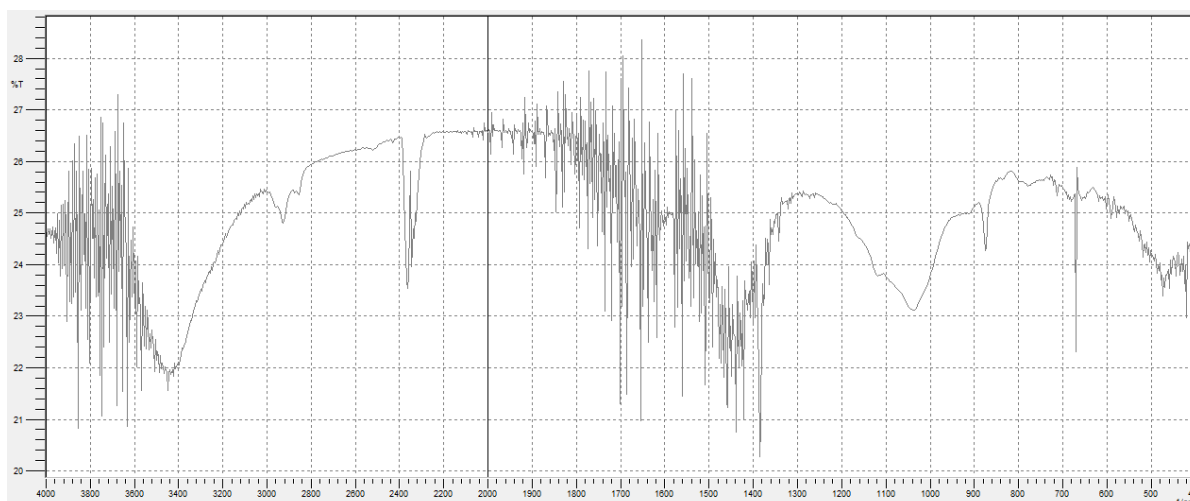
### IV.4. 3. Analyse par FTIR



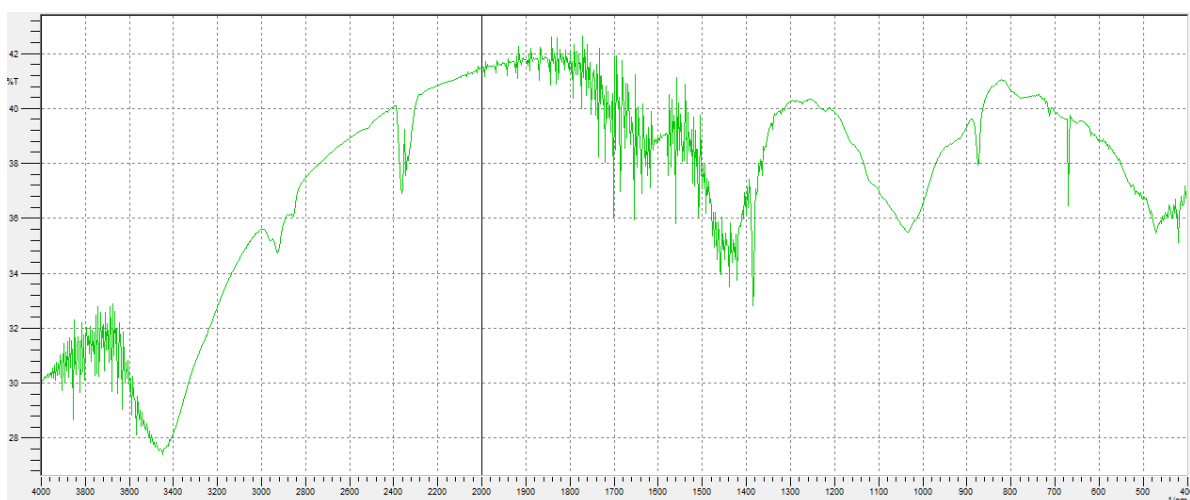
*Figure IV.20 : Spectre infrarouge de produit de corrosion gratté de l'acier galvanisé après les essais électrochimiques effectués dans l'eau souterraine.*



*Figure IV.21 : Spectre infrarouge de produit de corrosion gratté de l'acier galvanisé après les essais électrochimiques effectués dans l'eau souterraine en présence de 200 ppm de l'hypochlorite de sodium.*



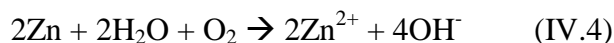
**Figure IV.22 : Spectre infrarouge de produit de corrosion gratté de l'acier galvanisé passivé après les essais électrochimiques effectués dans l'eau souterraine.**



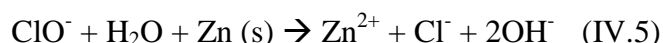
**Figure IV.23 : Spectre infrarouge de produit de corrosion gratté de l'acier galvanisé passivé après les essais électrochimiques effectués dans l'eau souterraine en présence de 200 ppm de l'hypochlorite de sodium.**

Les figures IV.20, 21, 22, 23, représentent les analyses par spectroscopie infrarouge réalisées, sur les produits de corrosion grattée de surface des échantillons après les essais de corrosion. Ces spectres infrarouge ont la même allure générale dans l'apparition des bandes, mais la différence dans l'intensité, donc, probablement, les modes de dégradation semblent être les mêmes pour les échantillons dans l'eau avec et sans désinfectant. En revanche, la corrosion paraît plus sévère sur l'échantillon polarisé dans l'eau avec hypochlorite. L'accélération de la corrosion provoquée par l'addition du désinfectant peut s'expliquer par le

fait que le désinfectant va rajouter des espèces oxydantes dans la solution. En effet, dans l'eau souterraine, l'oxygène sera le seul oxydant présent, et va oxyder le zinc d'après la réaction globale suivante [88] :



L'eau avec le désinfectant contient aussi l'oxygène, donc la réaction de l'équation (IV.4) se poursuit. Mais, d'autres espèces oxydantes sont présentes après l'ajout du désinfectant rendant possible les réactions décrites selon l'équation (IV.5)



Donc la vitesse de corrosion augmente et par conséquent, l'augmentation des produits de corrosion.

Ces spectres infrarouge, révèlent une évolution d'une large bande à  $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements OH.

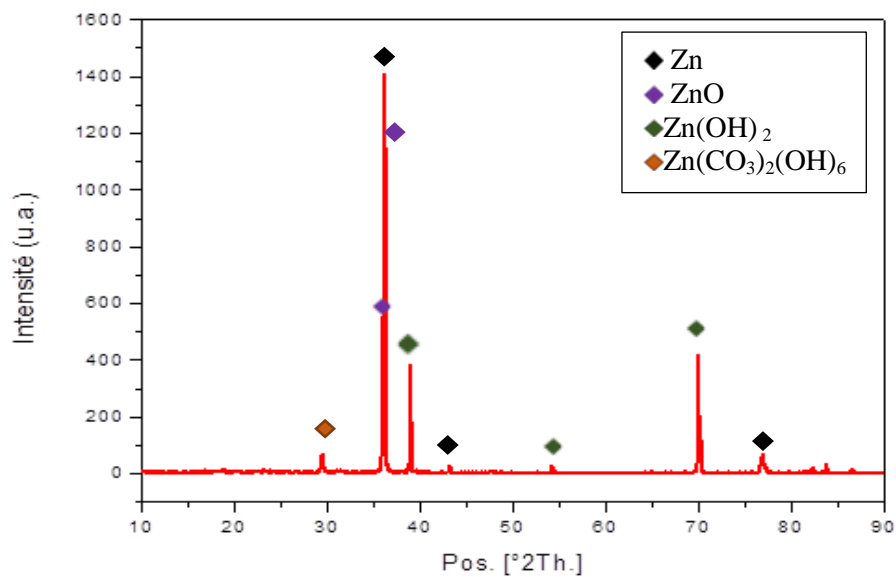
L'augmentation de l'intensité de la bande des OH est plus importante sur les échantillons (acier galvanisé et passivé) polarisé dans l'eau chloré, par contre, ne paraît pas accélérer cette augmentation dans l'eau souterraine seule. En effet, Les chlorures favorisent la formation d'hydroxyde de zinc, La bande ( $3480\text{ cm}^{-1}$ ,  $3370\text{ cm}^{-1}$ ) des OH est reconnue peut être un mélange d'hydroxyde de zinc et de l'hydrozincite. Pour cette raison, nous ne pourrions avoir aucune information sur la nature de ces produits. Donc cette technique d'analyse reste insuffisante pour les produits minéraux et nécessite d'une autre méthode d'analyse complémentaire.

#### **IV.4. 4. Diffraction de rayons X**

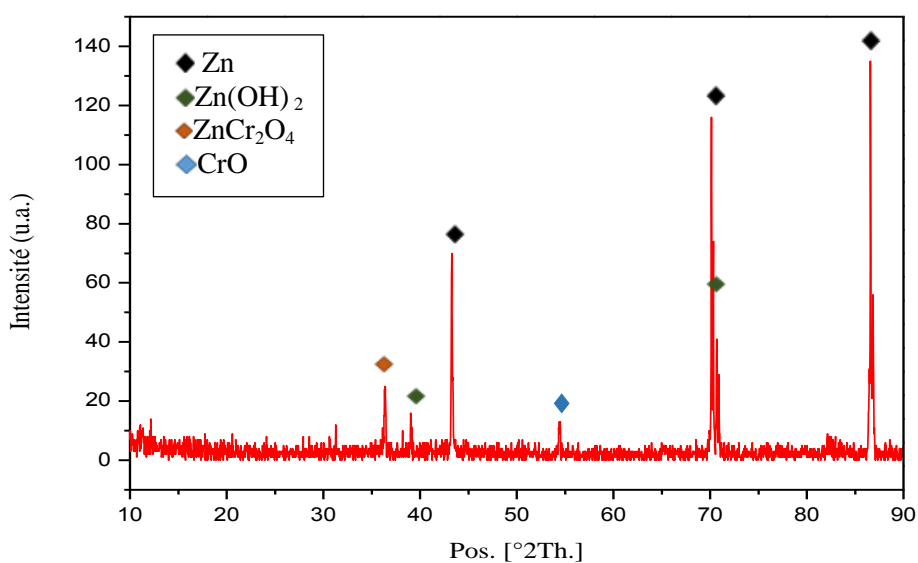
Pour l'ensemble des échantillons, l'analyse DRX est effectuée à la fin des essais de corrosion dans l'eau souterraine.

L'analyse DRX, dans le cas de l'acier galvanisé (**figure IV.24. A**), révèle la présence d'hydroxyde de zinc, d'oxyde de zinc et d'hydrozincite (hydrocarbonate de zinc).

Pour l'acier galvanisé passivé les raies identifiées (**figure IV.24. B**) sont relatives au revêtement de zinc, à la couche de chrome (CrO) et aux produits de corrosion formés (chromate de zinc et hydroxyde de zinc)



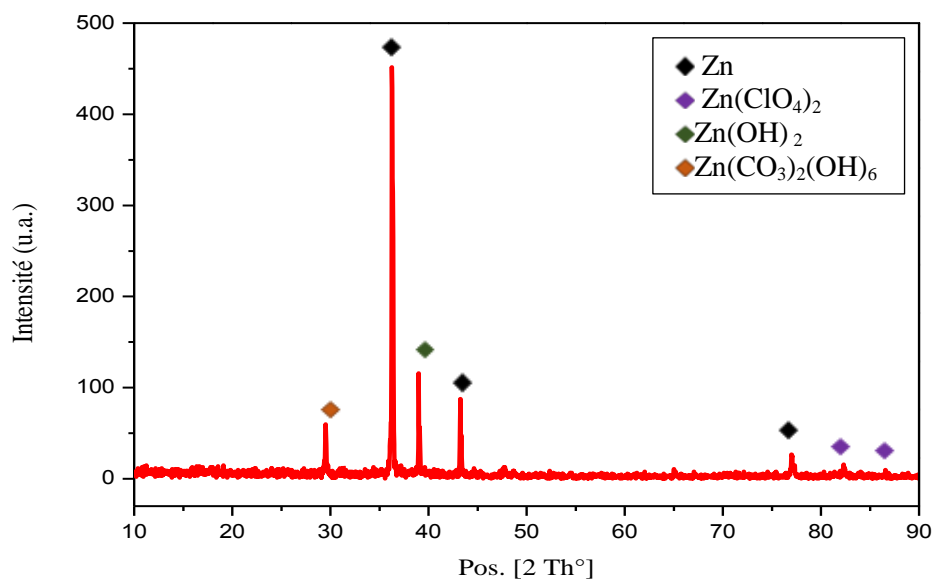
(a)



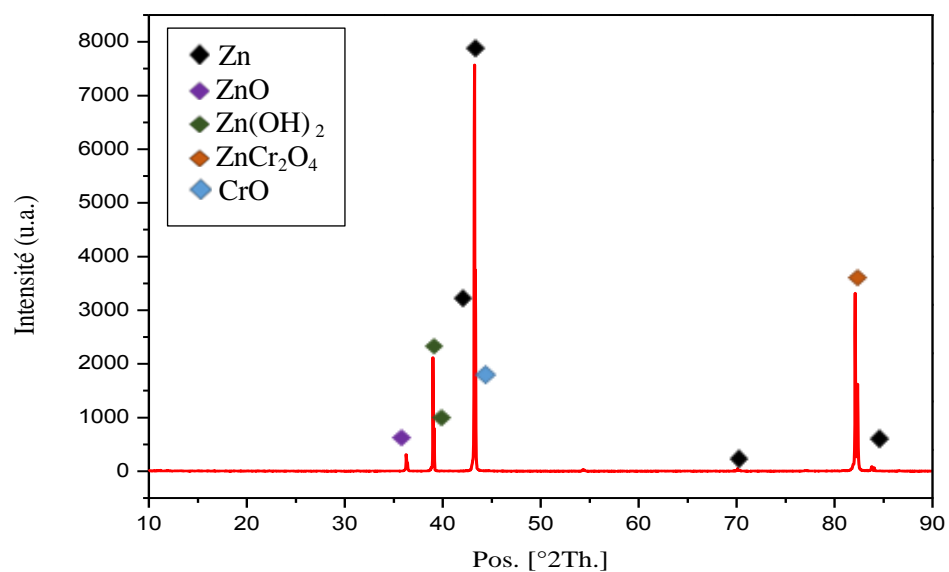
(b)

**Figure IV.24 : Diffractogrammes de l'acier : (a) galvanisé et (b) galvanisé passivé, après les tests de corrosion dans l'eau souterraine.**

L'addition de l'hypochlorite de sodium à l'eau souterraine figure IV.25 (a) et (b), conduit à l'apparition de nouveaux produits de corrosion tels que les perchlorates de zinc ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ).



(a)



(b)

Figure IV. 25 : Diffractogrammes de l'acier : (a) galvanisé et (b) galvanisé passivé, après les tests de corrosion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm de NaClO.

- **Conclusion**

D'après ces études, nous pouvons conclure que les revêtements par galvanisation, (surtout celle traitées par passivation), sont très protecteurs contre la corrosion en eau naturelle, en raison de l'effet barrière, grâce au recouvrement de l'acier par une couche de produits de corrosion [39]. Nous avons trouvé aussi que l'eau souterraine est moins corrosive par rapport aux autres milieux. L'eau souterraine favorise donc la formation plus rapide d'une couche plus protectrice.

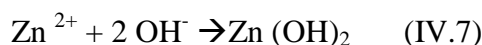
La présence de l'oxygène est un facteur essentiel pour la détermination de la corrosion des métaux dans les eaux. L'oxygène est en effet le réactif cathodique privilégié. Il peut accélérer la corrosion ou la limiter selon la nature du milieu et du métal.

Lorsque l'oxygène est présent en quantité suffisante et qu'il peut accéder au métal, alors la corrosion conduit à la formation d'un film protecteur, donc la corrosion est freinée.

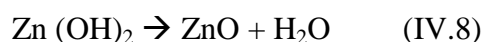
La réaction cathodique s'écrit :



Les produits de corrosion  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et surtout  $\text{ZnO}$  sont donnés par les processus du type



et



La nature du film de protecteur est complexe et dépend des conditions de sa formation ; mais des observations directes au microscope électronique et par la diffraction des rayons X ainsi que les analyses chimiques montrent que la majeure partie du film est constituée par l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  et de l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

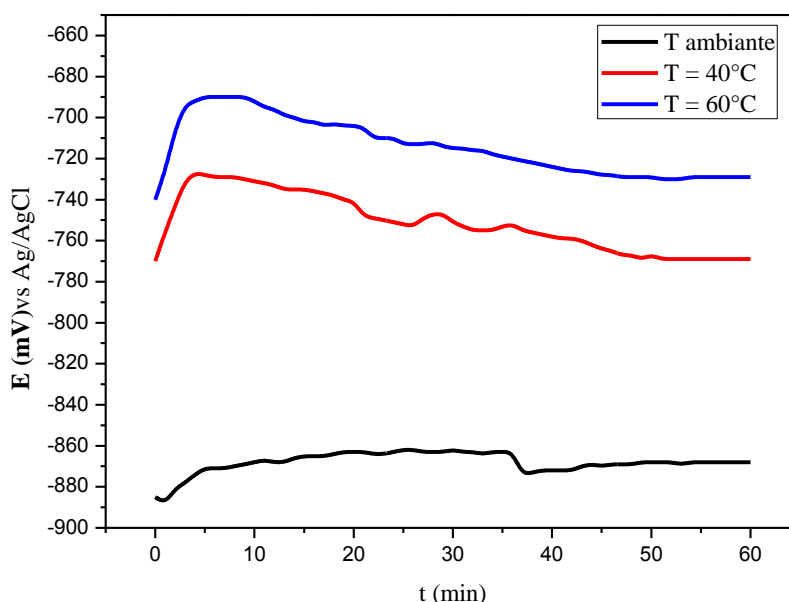
### IV.5. Effet de la température sur le comportement électrochimique de l'acier

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené une étude potentiodynamique de l'acier galvanisé et passivé, dans l'eau souterraine en absence et en présence l'hypochlorite de sodium, étudié à une concentration de 200 ppm à différentes températures comprises entre 20 °C et 60 °C.

#### IV.5.1. Comportement de l'acier galvanisé

##### IV.5.1.1. Suivi de potentiel libre

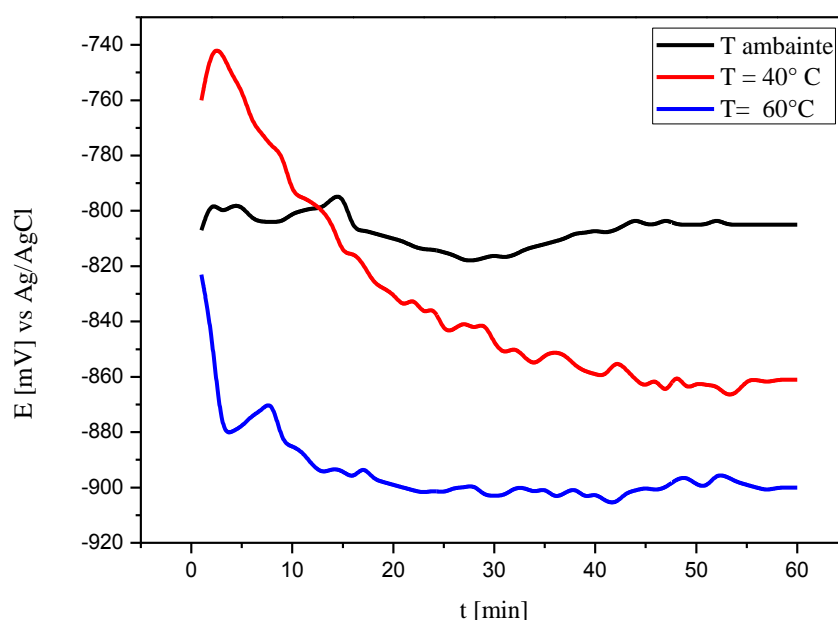
Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre le matériau et l'environnement. La figure (IV.26) présente l'évolution du potentiel libre de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine, pendant 1 heure, pour différentes températures d'essais.



**Figure IV.26 : Evolution du potentiel d'abandon l'acier galvanisé dans l'eau souterraine aérée à différentes températures**

Quelle que soit la température, l'évolution du potentiel en fonction du temps est caractéristique d'un mécanisme de corrosion avec formation de produits de corrosion [70]. L'allure des courbes est semblable dans la gamme de températures 20, 40, et 60 °C. Cependant, la croissance des valeurs du potentiel à circuit ouvert, aux premières minutes d'immersion, est due à la formation d'une couche passive sur la surface de l'acier, par contre la décroissance qui a suivi la croissance est due à la détérioration du film lors de contact avec l'électrolyte [81].

Nous avons étudié aussi l'effet de la température sur l'évolution de potentiel libre en présence des chlorures *figure (IV.27)*.

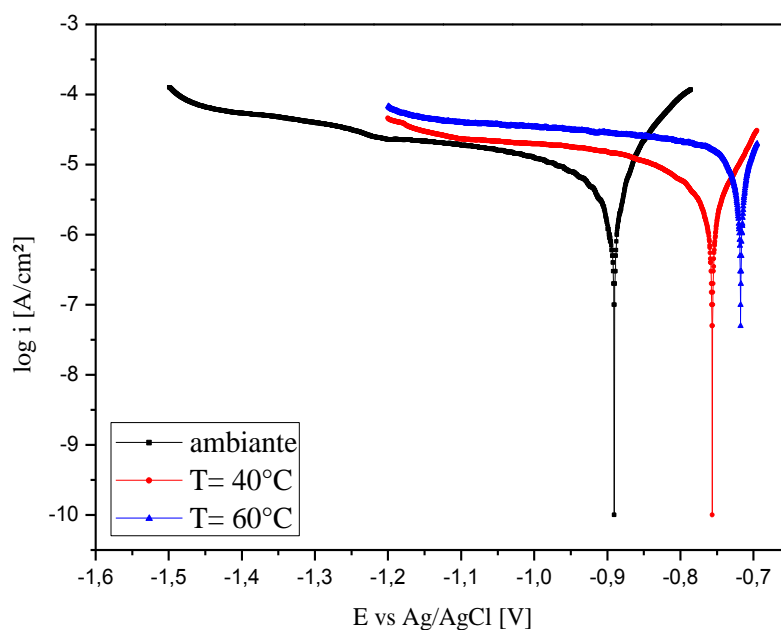


**Figure IV.27 : Courbes de polarisation de l'acier galvanisé, après 1h immersion dans l'eau souterraine contenant 200 ppm  $\text{NaClO}$  à différentes températures.**

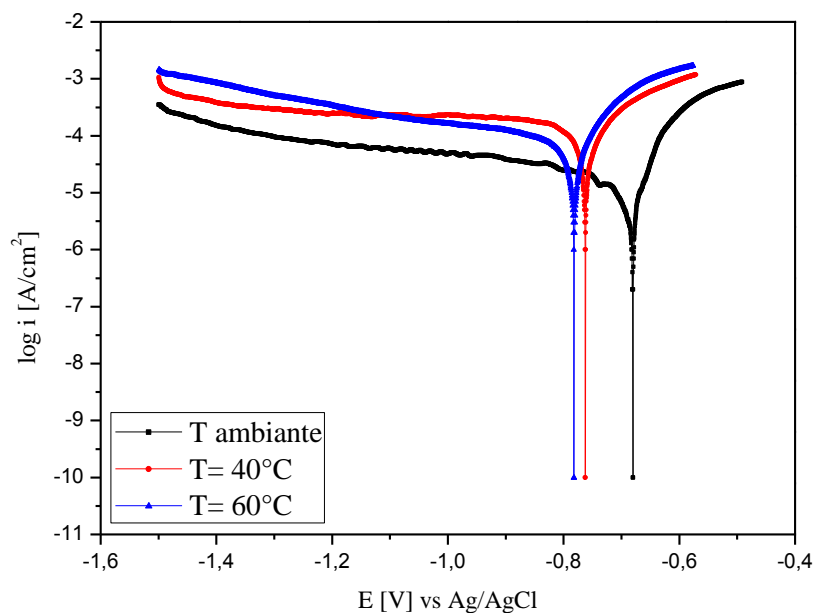
La figure (IV.27) présente l'évolution du potentiel de corrosion libre de l'acier galvanisé Z275, dans l'eau souterraine contenant 200 ppm des chlorure, pendant 1 h d'immersion aux températures de ( $T = 20, 40, 60^\circ\text{C}$ ). L'allure des courbes est la même dans toute la gamme de température, Ces courbes révèlent le déplacement du potentiel OCP vers des valeurs anodiques avec l'augmentation de la température.

### IV.5.1.2. Tracé des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues dans l'intervalle de potentiels -1500 à +500 mV/ $E_{\text{corr}}$  avec une vitesse de balayage de  $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de l'acier galvanisé, tracées après 1 h d'immersion en eau souterraine sans et avec addition de 200 ppm de NaClO, dans une gamme de température (ambiante,  $40^\circ\text{C}$ , et  $60^\circ\text{C}$ ), sont représentées sur les Figures IV.28 et IV.29.



*Figure IV.28 : Courbes de polarisation de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine à différentes températures*



**Figure IV.29 : Courbes de polarisation de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine aérée contenant 200 ppm NaClO à différentes températures**

Les paramètres électrochimiques associés à la corrosion de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine sans et avec l'ajoute de l'hypochlorite de sodium et à différentes températures sont rassemblés dans le tableau (IV.6).

**Tableau. IV.6. Grandeurs électrochimiques de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine sans et avec l'ajoute de hypochlorite de sodium, à différentes températures**

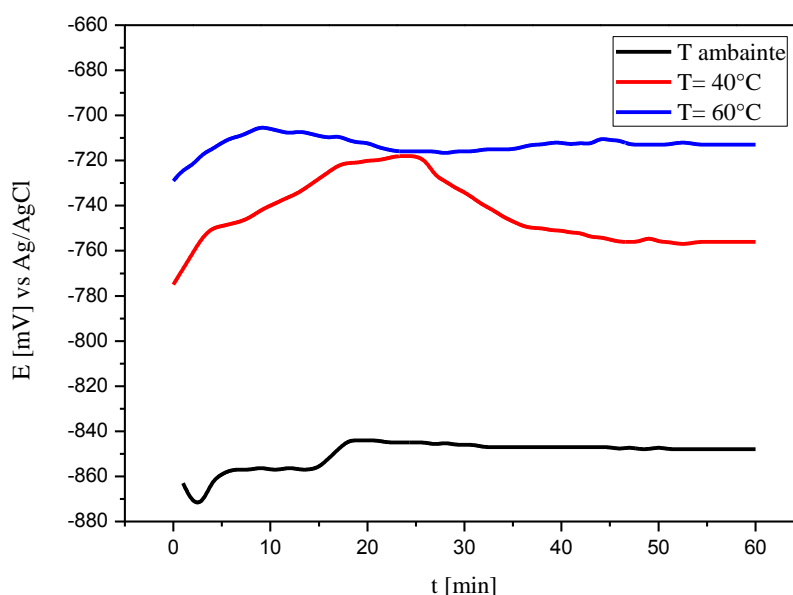
Température	Milieu	$E_{\text{corr}}$ (mV) vs Ag/AgCl	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{a}$ )
20°C	Eau souterraine seule	-894,1	0,9406	11
	+ 200 ppm	-681,2	2,3395	27,36
40°C	Eau souterraine seule	-756,7	1,0851	12,69
	+ 200 ppm	-762,9	3,7925	44,35
60°C	Eau souterraine seule	-713,2	1,1058	12,93
	+ 200 ppm	-768,5	4,0397	47,24

L'analyse de ces résultats montre que :

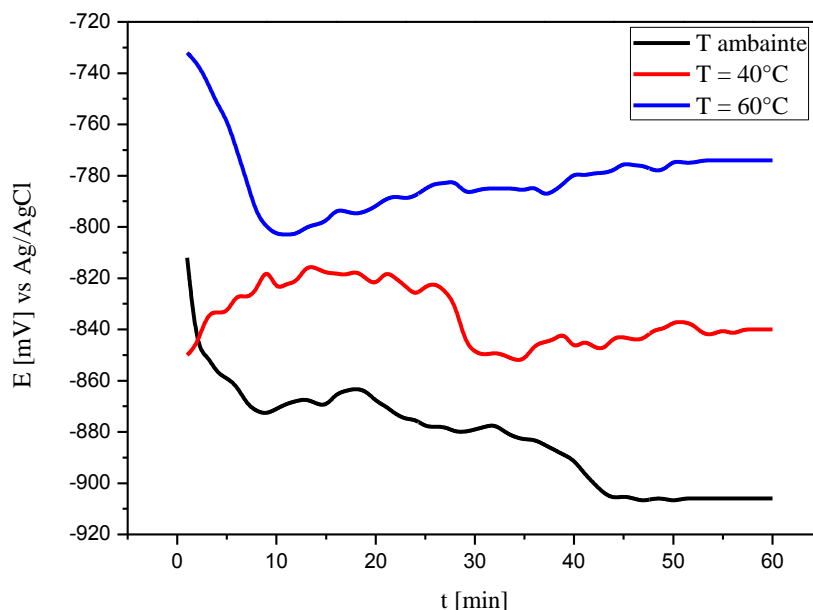
- Le potentiel de corrosion se déplace globalement, avec l'augmentation de la température, vers les valeurs positives en l'absence de l'hypochlorite de sodium et vers les valeurs négatives en sa présence.
- L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant de corrosion, en l'absence et en présence de l'hypochlorite de sodium. En effet, l'évolution des courants de corrosion dans l'eau souterraine en présence de l'hypochlorite de sodium présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Toutefois, l'augmentation avec la température, du courant de corrosion dans l'eau souterraine seule, est largement plus faible que dans le cas de la présence de chlorures.

#### IV.5.2. Comportement de l'acier galvanisé passivé :

##### IV.5.2.1. Suivi de potentiel libre



*Figure IV.30 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé passivé, dans l'eau souterraine à différentes températures*

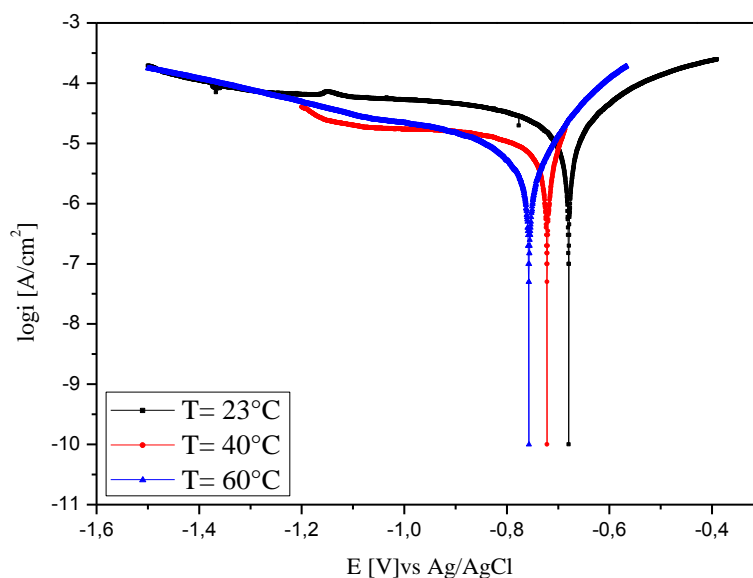


**Figure IV.31 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine contenant 200 ppm de chlorures, à différentes températures**

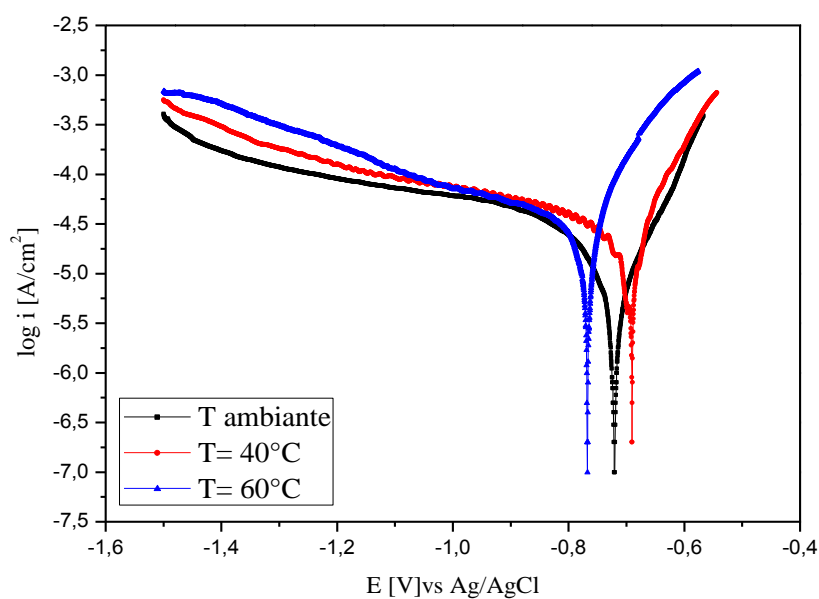
L'examen des courbes de potentiel libre (figures IV.30) de l'acier galvanisé passivé obtenues dans l'eau souterraine à différentes températures, montre que le potentiel de l'acier est instable, il devient d'abord plus noble, puis se déplace vers des valeurs plus négatives, puis tend vers des valeurs plus cathodiques. L'évolution du potentiel dans ce cas, traduit formation d'une couche protectrice avec l'attaque de la surface métallique. La présence des chlorure (figure IV.31), avec la variation de la température de 20 à 60 °C, modifie l'allure générale des courbes de potentiel libre (par rapport à l'eau souterraine seule). Le potentiel de corrosion subit un déplacement vers les valeurs négatives en présence des chlorures suite à l'élévation de la température.

#### IV.5.2.2. Tracé des courbes de polarisation

Les figures (IV.32, IV.33) montrent l'effet de la température sur l'efficacité de traitement de conversion de l'acier étudié. Nous avons tracé les courbes de polarisation dans l'eau souterraine sans et avec addition de l'hypochlorite de sodium à différents concentrations, dans la gamme de température (20- 60°C).



**Figure IV.32 : Courbes de polarisation de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine à différentes températures**



**Figure IV.33 : Courbes de polarisation de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée contenant 200 ppm NaClO à différentes températures**

L'ensemble des résultats obtenus, associés à la corrosion de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine sans et avec l'ajoute de hypochlorite de sodium à différentes concentrations et à différentes températures sont regroupés dans le tableau (IV.7).

**Tableau. IV.7 : Grandeurs électrochimiques relatives des courbes  $i = f(E)$  de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine sans et avec 200 ppm Cl, à différentes températures.**

Température	Milieu	$E_{\text{corr}}$ (mV) vs Ag/AgCl	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{ans}$ )
20°C	Eau souterraine seule	-679,8	0,6892	8,06
	+ 200 ppm	-721,3	1,3023	15,23
40°C	Eau souterraine seule	-722,0	0,8632	10,15
	+ 200 ppm	-690,8	3,4958	40,83
60°C	Eau souterraine seule	-770,4	0,9283	10,85
	+ 200 ppm	-768,5	4,0397	47,24

D'après ces résultats nous pouvons conclure que :

- Les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 20 à 60°C, les courbes dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des  $\text{H}^+$  à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.
- Le potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{\text{corr}}$ ) est peu modifié par l'accroissement de la température de 30 à 60°C dans l'eau souterraine sans et avec chlorures. l'augmentation de la température provoque aussi un accroissement de  $V_{\text{corr}}$ , dans tout le domaine de température étudié. En revanche l'augmentation du courant de corrosion en absence de chlorures avec la température est largement plus faible que celle observée en leur présence.

Nous pouvons conclure que la température a un effet défavorable sur la corrosion de l'acier galvanisé.

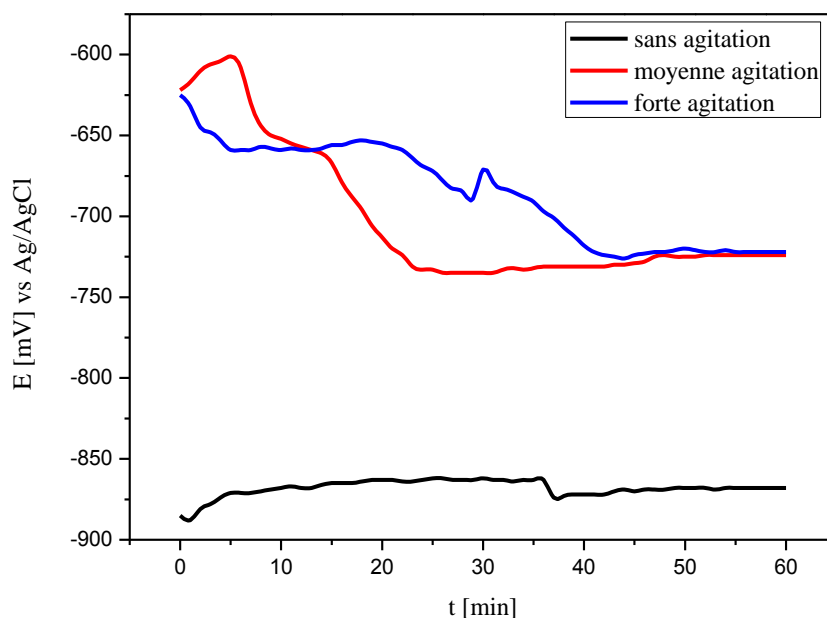
## IV.6. Effet de l'agitation (l'étude de l'influence de l'hydrodynamique)

L'agitation est un facteur qui favorise les échanges des espèces entre le métal et la solution. Elle permet, au niveau des électrodes de minimiser l'influence de la diffusion est ainsi dans la plupart des cas d'augmenter les densités du courant. Elle a aussi pour effet d'homogénéiser la solution électrolytique.

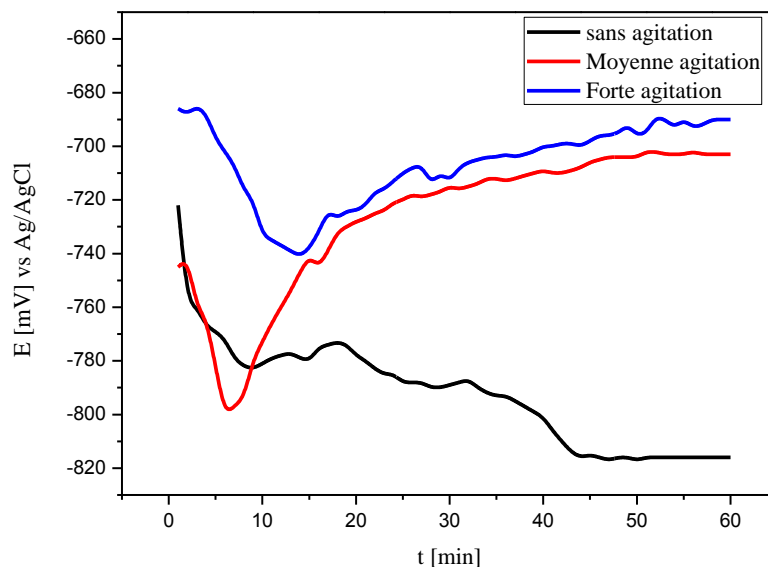
### IV.6.1. Comportement de l'acier galvanisé

#### IV.6.1.1 Suivi de potentiel libre

Le suivi du potentiel de corrosion de l'acier plongé dans l'eau souterraine en fonction du temps, avec et sans agitation (*figure IV.33*), permet de mesurer l'effet de l'hydrodynamique sur le comportement du film protecteur (formation et/ou tenue dans le temps) ; l'essai est conduit sur 1 h. Le potentiel libre se stabilise après 10 minutes d'immersion. Malgré les chutes de potentiel (correspondant à une légère détérioration du film qui se reforme spontanément [109]).



**Figure IV.34 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine en fonction de la vitesse d'agitation**



**Figure IV.35 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine contenant 200 ppm Cl, en fonction de la vitesse d'agitation**

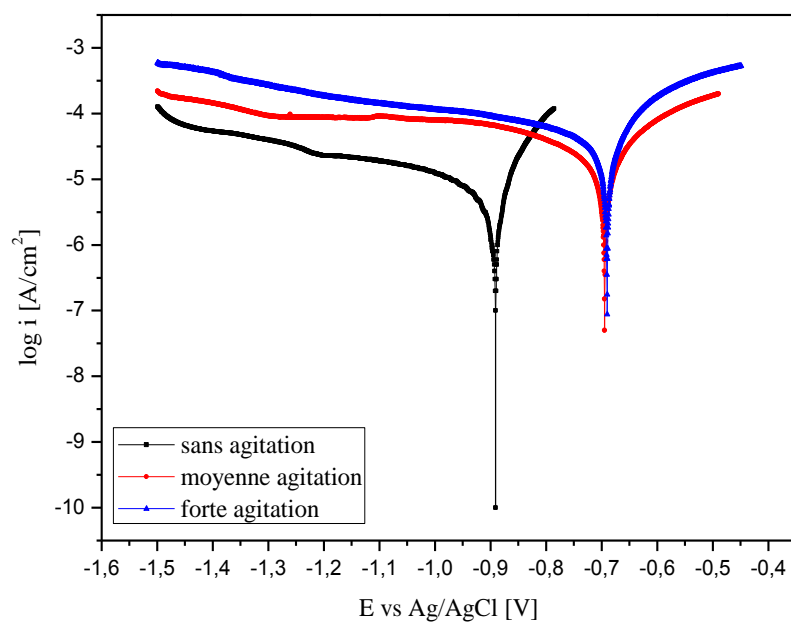
Avec l'agitation, l'évolution du potentiel libre est différente en présence de l'hypochlorite de sodium. Tout d'abord, en l'absence des chlorures, nous observons une diminution du potentiel pendant les dix premières minutes d'immersion, une stabilité relativement marquée.

En présence des chlorures, les chutes de potentiel (observées sur la figure IV.34), liées à une détérioration du film se produisent à la fois plus précocement et plus fréquemment ; ceci laisse présager une évolution de la structure du film ou une rupture partielle de ce dernier, sous l'effet des contraintes imposées par l'écoulement.

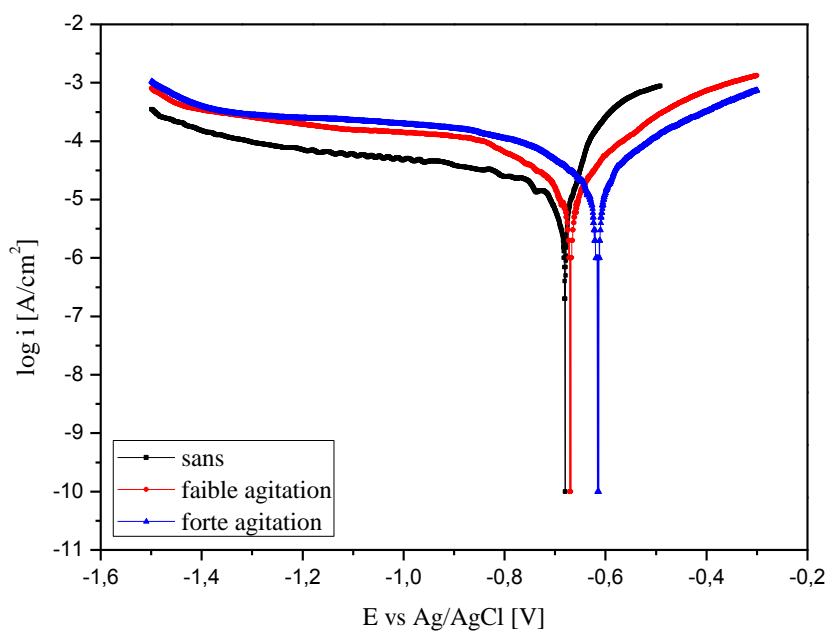
Nous observons aussi que, le potentiel devient plus en plus noble en fonction de la vitesse de l'agitation

#### IV.6.1.2. Tracé des courbes de polarisation

Afin de déterminer les coefficients de tafel nécessaires à l'évaluation des vitesses de corrosion instantanées de l'acier galvanisé. Les figures (IV.35) et (IV.36) représentent les courbes de polarisations obtenues en conditions aérées et agitées dans l'eau souterraine sans et avec addition de l'hypochlorite de sodium. Les mesures sont réalisées après 1 h d'immersion.



*Figure IV.36. Courbes de polarisation de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine aérée agitée et à température ambiante*



*Figure IV.37 : Courbes de polarisation de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine 200 ppm agitée à température ambiante*

Le tableau (IV.8) rassemble les paramètres électrochimiques relatifs de ces courbes.

**Tableau. IV.8 : Grandeurs électrochimiques relatives des courbes  $i = f(E)$  de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine sans et avec 200 ppm Cl en fonction de vitesse de l'agitation**

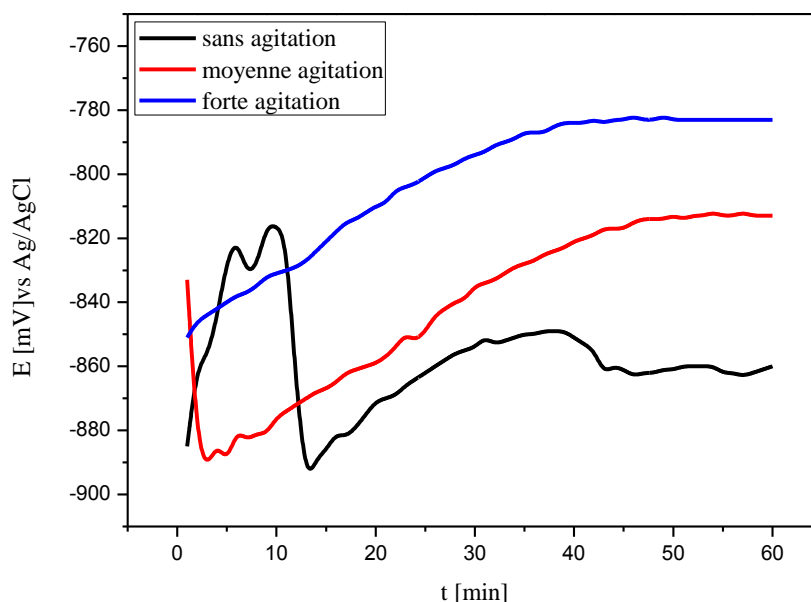
<b>Température</b>	<b>Substrat</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (mV) vs Ag/AgCl</b>	<b><math>i_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>V_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{m}/\text{a}</math>)</b>
<b>Sans agitation</b>	Eau souterraine	-894,1	0,9406	11
	+ 200 ppm	-681,2	2,3395	27,36
<b>Moyenne agitation</b>	Eau souterraine	-710,2	2,8618	33,47
	+ 200 ppm	-670,8	3,9555	46,26
<b>Forte agitation</b>	Eau souterraine	-723,7	3,9087	35,8
	+ 200 ppm	-615,7	4,0653	47,54

L'examen des résultats obtenus (figure IV.35, IV.36 et tableau IV.8) permet de faire les constatations suivantes :

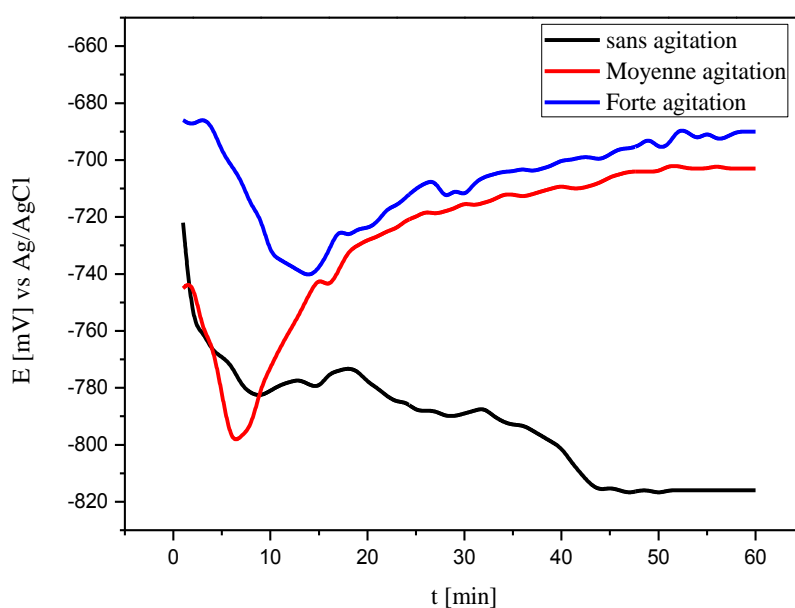
- La turbulence du milieu corrosif fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives.
- Ces résultats montrent aussi, la croissance de la densité, et par conséquent l'augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la vitesse d'agitation.
- Dans le domaine cathodique nous remarquons une augmentation de la hauteur du palier de courant avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Cette évolution est en accord avec le contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous [78, 89].

## IV.6.2. Comportement de l'acier galvanisé passivé

### IV.6.2.1. Suivi de potentiel libre



*Figure IV.38 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine en fonction de la vitesse d'agitation*



*Figure IV.39 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine contenant 200 ppm Cl, en fonction de la vitesse d'agitation*

L'évolution du potentiel libre en fonction du temps enregistrée dans l'eau souterraine sans et avec addition de l'hypochlorite de sodium (figure IV.38 et IV.39), montre que notre matériau change de comportement au fur et à mesure que le milieu est agité.

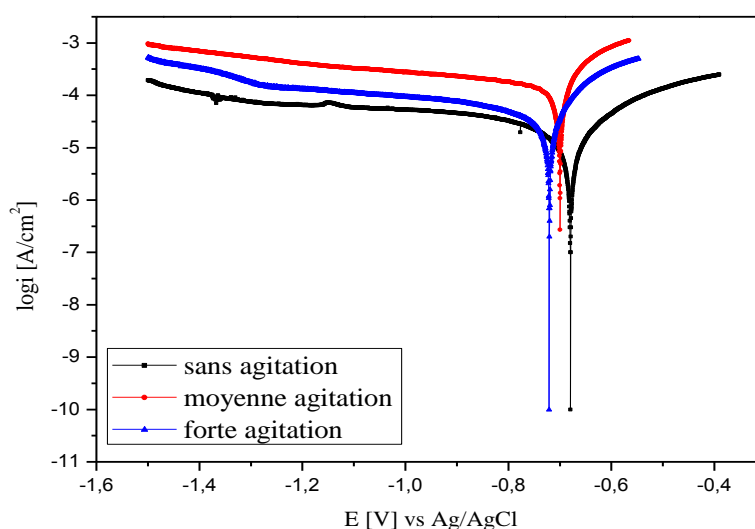
Dans l'eau souterraine, à l'état stagnant, nous remarquons une augmentation du potentiel libre au début d'immersion puis il chute après 10 min, et se stabilise à une valeur de -860 mV. Et, dans le cas de moyenne et forte agitation, nous remarquons la même tendance, une évolution continue du potentiel libre vers des valeurs plus nobles jusqu'à stabilisation à une valeur -813, -783 mV respectivement.

Avec l'addition des chlorures, l'allure des courbes est presque la même, diminution puis augmentation du potentiel en fonction du temps.

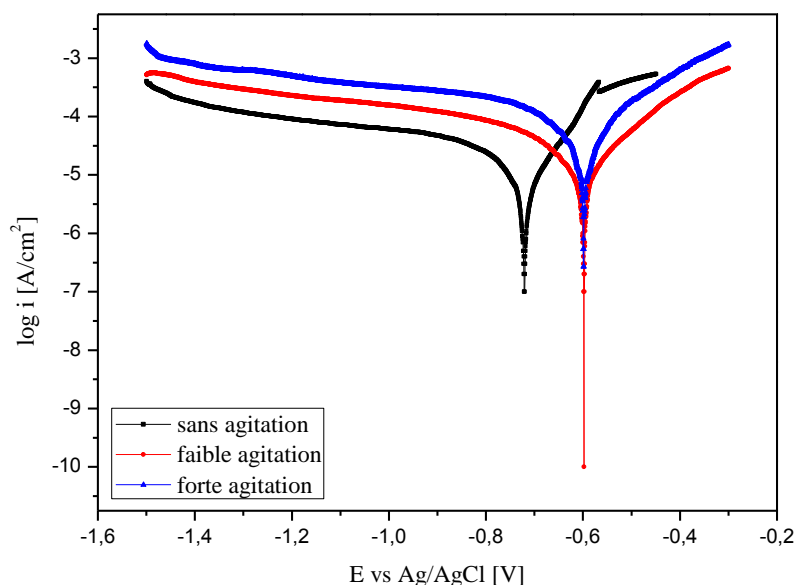
D'après les résultats obtenus nous observons que l'agitation du milieu s'accompagne d'un déplacement du potentiel à courant nul vers des valeurs plus nobles. Ce comportement serait attribuable à l'augmentation de la quantité d'oxygène à l'interface (électrode /électrolyte) jusqu'à la passivation de l'acier.

#### IV.6.2.2. Tracé des courbes de polarisation :

Pour démontrer l'effet hydrodynamique en absence et présence de l'hypochlorite de sodium nous avons tracé les courbes de polarisation en appliquant deux types de vitesses d'agitation, (figure IV.40)



**Figure IV.40 : Courbes de polarisation de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée agitée à température ambiante**



**Figure IV.41 : Courbes de polarisation de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine aérée contient 200 ppm Cl, agitée à température ambiante**

L'allure de la partie cathodique montre une forte influence de l'agitation liée à la teneur en oxygène dissous en solution ; les réactions cathodiques sont sous contrôle diffusionnel [89].

Nous pouvons d'après ces courbes noter, un déplacement de potentiel de corrosion vers les valeurs plus positives en présence des chlorures et vers les valeurs plus négatives en absence des chlorures en fonction de la vitesse d'agitation.

Les anions de  $\text{Cl}^-$ , qui a une faible affinité chimique pour des ions  $\text{Zn}^{2+}$ , réagissent en donnant des sels solubles [88]. Ainsi dans l'eau souterraine, sans agitation, les produits de corrosion engendrent une acidification locale à l'interface film/solution. Ce qui favorise la dissolution du film empêchant donc sa repassivation. D'autre part, quand l'électrode est sous agitation, le pH du milieu est uniforme. L'absence de l'acidité locale ralentit le processus de dissolution et augmente l'épaisseur de film donc le potentiel est plus noble [48].

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (IV.9).

**Tableau. IV.9 : Grandeurs électrochimiques relatives des courbes  $i = f(E)$  de l'acier galvanisé passivé dans l'eau souterraine sans et avec 200 ppm Cl en fonction de vitesse de l'agitation**

Température	Substrat	$E_{\text{corr}}$ (mV) vs Ag/AgCl	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{a}$ )
<b>Sans agitation</b>	Eau souterraine	-779,8	0,6892	8,06
	+ 200 ppm	-721,3	1,3023	15,23
<b>Moyenne agitation</b>	Eau souterraine	-701,2	1,834	10,63
	+ 200 ppm	-598,6	1,7120	20,02
<b>Forte agitation</b>	Eau souterraine	-744,2	3,6492	21,77
	+ 200 ppm	-598,0	4,2394	26,19

Ces résultats montrent, la sensibilité de l'acier galvanisé passivé à la variation des conditions hydrodynamiques. On remarque une augmentation de potentiel de corrosion, avec l'augmentation de densité de courant pour les deux milieux (sans et avec chlorure), lorsque le milieu est en mouvement comparé au milieu stable. En effet, avec la vitesse d'agitation, l'épaisseur de la couche de produits de corrosion diminue, ce qui entraîne un accès plus rapide des ions  $\text{Cl}^-$  à la surface de l'électrode engendrant une augmentation de la vitesse de corrosion [46]. Nous assistons aussi à une augmentation du courant cathodique en fonction de la vitesse d'agitation, suite à l'élimination de la couche protectrice en certains points par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même, ou bien à celui des particules solides qu'il contient tels que les oxydes métalliques en suspension. Cet effet a pour but d'amplifier la corrosion galvanique (entre l'acier et le zinc) à cause de l'augmentation de l'hétérogénéité de la surface métallique et d'entraîner une accélération notable de la corrosion.

Donc, on peut conclure que notre matériau se comporte mieux dans un milieu stagnant et en absence des chlorures.



***Conclusion***

***Générale***

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement électrochimique, et l'évaluation du pouvoir protecteur de la couche de passivation vis-à-vis de la corrosion d'un acier galvanisé Z275 dans les eaux naturelles.

Tout d'abord, nous avons étudié le comportement de l'acier galvanisé et galvanisé passivé (traité au chrome) dans différentes eaux naturelles à savoir l'eau de source, l'eau minérale, l'eau de robinet et l'eau souterraine. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé les méthodes stationnaires et transitoires. Les principales conclusions sont les suivantes :

- ✓ L'échantillon de l'acier galvanisé passivé, présente les meilleurs résultats du renforcement du revêtement de galvanisation et par conséquent la meilleure protection contre la corrosion.
- ✓ Quel que soit le métal, les valeurs de densité de courant, les vitesses de corrosion, sont faibles dans tous les milieux, donc notre acier résiste bien dans les eaux naturelles (milieu neutre) et la protection par galvanisation reste très efficace.
- ✓ Le meilleur comportement à la corrosion est observé pour le cas de l'acier galvanisé dans l'eau souterraine, où densité et vitesse de corrosion sont bien définies et pour lesquels le potentiel de corrosion a des valeurs plus positives. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux trouvés par la méthode transitoire. En effet nous avons trouvé, des valeurs plus importantes de la résistance du film et de transfert de charge dans l'eau souterraine par rapport aux autres milieux. Nous avons expliqué ce ci par la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique, l'analyse DRX a montré que cette couche est formée majoritairement par les oxydes et hydroxydes de zinc.

Afin d'évaluer le comportement de l'acier en milieu chloruré, nous avons ajouté à l'eau souterraine des concentrations d'hypochlorite de sodium (agent oxydant utilisé pour la désinfection de l'eau potable), nous avons trouvé que le comportement électrochimique de notre acier varie avec la concentration des chlorures (hypochlorite de sodium). Cette différence de comportement s'explique par l'agressivité de la solution qui est due à la forte concentration en ions chlorures. Ces derniers accélèrent le processus de la corrosion et diminuent la durée de vie du revêtement.

Enfin nous avons étudié également, les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau, notamment, la température, et la vitesse de l'agitation. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de ces derniers.



***Références***

***bibliographiques***

## Références Bibliographiques

- [1] Jean PHIBERT, Alain VIGNES et al. , *Métallurgie du Minerai au Matériaux*, Masson, (1998), p 893, 931
- [2] Hamida ESSOM, *Corrosion protection*, Publication de l'université Badji Mokhtar, Annaba, (2010-2011), p 14
- [3] Bernard BAROUX, *La corrosion des métaux*, Dunod, Paris, (2014), p 7
- [4] Mezhoud BILEL, *Synthèse des Inhibiteurs Contre la Corrosion des Acier*, Université de Constantine, (2011), p 6.
- [5] J. J. Lamoureux, *Précis de Corrosion*, Edition Masson, Québec, (1994), p 55
- [6] Ludovic NÉEL, *Aciers galvanisés : un traitement de surface pour l'anticorrosion*, Technique d'ingénieur, (juin 2012) COR 380, p 1.
- [7] Dieter LONDOLT, *Traitement des Matériaux Corrosion et chimie de surface des métaux*, Polytechniques et universitaires romandes, (2003), p 2, 158.
- [8] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *Corrosion Metal / Environment Reactions*, PLANTA TREE Volume I, 1994(1:7-1:8).
- [9] W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, *Cathodique corrosion protection, Theory and practice of Electrochemical protection processes*, Corrosion and Electrochemical Corrosion Protection, Elsevier Science (USA), (1997) 22.
- [10] S. Krakowiak., K. Darowicki, P. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2699–2704.
- [11] J. C Scully, *corrosion protection*, Masson, (1995), p 51.
- [12] J-L.CROLET, G. BÉRANGER, *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, Technique de l'ingénieur, M150, p 3.
- [13] Dieter Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, first edition, EPFL Press. Italy, (2007), p 7.
- [14] J. Philibert, A. Vignes, Y.Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie du minerai aux matériaux*, Masson, (1998), p 905-907, 910.
- [15] Joseline NTIENOUE, *Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens*, Université des Antilles et de la Guyane, (2013), p 55.
- [16] François ROPITAL, *corrosion et dégradation des matériaux métalliques*, éditions technip (2009), p 218.

- [17] Denis. PETROCOKINO, Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi, Technique d'ingénieur, traité Matériaux métalliques M156, p 4.
- [18] Jean-Claude CATONNÉ, Traitements de surface par voie humide : principes électrochimiques, Technique d'ingénieur, traité Matériaux métalliques M1428, p 3.
- [19] S.BENSAADA, D.FELIACHI, Technologie 2ème partie, 2ème Edition, Office des publications universitaires, Alger, (2009), p 162.
- [20] Robert BADOIAN, Corrosion Tests and Standars : Application and Interpretation, second Edition, ASTM international, U.S.A, (2004) p 111, 112.
- [21] L'aurent ANDRIAMIRADO, Daniel ASENISI, Sylevie BAIG et al., Mémento technique de l'eau, Volume 1, 2<sup>ème</sup> Edition, France, Dégnémot, (2005), p 4, 8.
- [22] Jean-Claude BOEGLIN, Technique d'ingénieur, propriétés des eaux naturelles, G1110 (2001) p 2, 3, 4.
- [23] Alain REYNAUD, Corrosion end fonts, Editions Technique des Industries de Fonderie, (2006), p 47.
- [24] Gérard PINARD LEGRY et Francis NORDMANN, Chimie de l'eau et Corrosion dans les REP, Technique d'ingénieur, BN 3750, p 2
- [25] Pierre R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, (1999), p 85-115
- [26] Jean-François Dorion, La Corrosion du Soutènement Minier, Thèse de Doctorat, université de LAVEL, (2013), p 49.
- [27] Jacques LCONTE, Protection des Tuyauteries Contre la Corrosion, Technique d'Ingénieur, COR 660, p16.
- [28] Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., Chimie des Milieux Aquatiques : Chimie des Eaux Naturelles et des Interfaces dans l'environnement, 4<sup>ème</sup> éd., Paris, Dunod, (2006), p 564.
- [29] Volkan CICEK, Cathodic Protection Industrial Solutions for Protecting Against Corrosion, Scrivener Publishing, Canada, (2013), p 105, 281.
- [30] Jean-Jacques LAMOUREUX, Précis de Corrosion, MASSON, Paris, (1994) p 157-159.
- [31] [www.corrosionsource.com](http://www.corrosionsource.com)
- [32] Michel DUPEUX, Aide-Mémoire Science des Matériaux, DUNOD, (2004), p 157.
- [33] Robert PERRIN et Jean-Pierre SCHAREFF, Chimie Industrielle, DUNOD, (1999), p 251.

- [34] R. WINSTON REVIEU, Hlig's Corrosion handbook, Third Edition, Canada, John Wiley & Sons, (2011) p 1001.
- [35] John C.SCULLY, Corrosion Protection Principes Fondamentaux, MASSON, France, (1995), p 121-125.
- [36] D. Asefi, M. Arami, A. A. Sarabi, N.M. Mahmoodi, *Corr. Sci*, 51 (2009) 1817-1821
- [37] M. A. Amin, S. Abd EL-Rehim Sayed, E.F. Essam et al. ,*corr. Scien*, 51 (2009) 658-667.
- [38] Simon Nuytten, Durabilité de la Protection Anticorrosion par Galvanisation des Structures Métalliques, Projet interdisciplinaire à option ENAC Master Génie Civil, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Juin 2013, p 5, 14-18.
- [39] Danièle QUANTIN, Traitements de surface des métaux : Galvanisation à chaud, *Techniques de l'Ingénieur*, M1534, p 3,4, 11, 14, 27.
- [40] Étude Technique/Qualité La galvanisation à chaud, Guide pratique- Editions TECHNIP, Paris (2011), p 2
- [41] Bruno FOSSET, Chimie Tout en Un : PSI cours et exercices corrigés, DUNOD, Paris, (2008), p 255-259
- [42] Michel DARCY, Métallurgie du zinc, *Technique de l'Ingénieur*, M2270, p 5.
- [43] Khadoudj GUESSOUM, Nouveaux Alliages Zinc-Terre Rare pour des Applications Anti corrosion : Elaboration, Propriétés et Traitements de Surfaces, Thèse Doctorat, Université de Lorraine, (2012), p 11.
- [44] Michel COLOMBIE, Matériaux métalliques, 2<sup>ème</sup> édition, (2008), p 583.
- [45] Hana Ferkous, Brahim Talhi, et al., Investigation of the Ability of the Corrosion Protection of Zn-Mg Coatings, *The Open Corrosion Journal*, (2009), p 2, 26-3.
- [46] Huyuan Sun, Shuan Liu, et al., A Comparative Study on the Corrosion of Galvanized Steel under Simulated Rust Layer Solution with and without 3.5wt%NaCl, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 3494 – 3509
- [47] Andrej Degen, Marija Kosec, Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 667-673
- [48] Rita Ghosh, D.D.N. Singh, Kinetics, mechanism and characterisation of passive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7346–7359.

- [49] E. Diler, B. Lescop, et al., Initial formation of corrosion products on pure zinc and MgZn<sub>2</sub> examined by XPS, *Corrosion Science* 79 (2014) 83–88.
- [50] A. Amirudin, D. Thierry, Corrosion Mechanismes of Phosphated Zinc Layers on Steel as Substrates for Automative Coating. *Prog. Org. Coat.*, (1996), 28 : p 59-76.
- [51] E. Almeida, M. Morcillo, Lap-joint Corrosion of Automative Coated Materials in Chloride Media. Part1-galvanized steel. *Surf. Coat. Technol.*, (2000). 124 : p 169-179.
- [52] E. Almeida, M. Morcillo, Lap-joint Corrosion of Automative Coated Materials in Chloride Media. Part 2-electrogalvanized steel. *Surf. Coat. Technol.*, (2000). 124 : p 180-189.
- [53] E. Almeida, M. Morcillo, Lap-joint Corrosion of Automative Coated Materials in Chloride Media. Part3- electrogalvanized steel / galvanized interface. *Surf. Coat. Technol.*, (2000). 124 : p 44-52.
- [54] A. Gergely, et al., Galvanic function of zinc-rich coatings facilitated by percolating structure of the carbon nanotubes. Part II: Protection properties and mechanism of the hybrid coatings, *Prog. Org. Coat.* (2013).
- [55] Alicia Esther Ares, Liliana Mabel Gassa and Claudia Marcela Mendez (2012). Corrosion Resistance of Directionally Solidified Casting Zinc-Aluminum Matrix, Corrosion Resistance, Dr Shih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0467-4.
- [56] Philip A. Schweitzer, Fundamentals of metallic corrosion atmospheric and media corrosion of metals, Second Edition, CRC Press, (2006), p 623-625.
- [57] Jacques Fuchs, et al., La galvanisation à chaud en continu : ses évolutions pour une plus grande utilisation dans le secteur du génie civil, Rapport interne group Arcelor, (2003), p 4-6.
- [58] Richard FOURMENTIN, Modelisation Thermodynamique du Système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C et son Impact sur les Procédés de Galvanisation, Thèse de Doctorat, Université de Lille, (2004), p 12, 16.
- [59] F. DELAUNOIS, G. GUERLEMENT, Installations Sanitaires : L'acier Galvanisé à Chaud au Trempe Dévoile ses Atouts, Rapport Anti corrosion, Faculté Polytechnique de Mons Belgique, (2007), p 27, 28.
- [60] A.R. Morder, the metallurgy of zinc-coated steel, *Progress in materials science* 45(2000) 191-271.

- [61] Protection par galvanisation à chaud : des profilés laminés à chaud, Guide pratique Arcelor Mittal, Version 2008-1, p 12, 20.
- [62] Éric BUSCARLET, Galvanisation et aluminage en continu, Techniques de l'Ingénieur, M1536, p 13.
- [63] J.R. Davis, Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance, ASM International, (2001), p 100.
- [64] Marie-Pierre GIGANDET, et Lionel THIERY, Chromatisation, Technique d'ingénieur M 1 558, p 2.
- [65] Galvazinc Association, La galvanisation à chaud, une protection universellement employée, Brochure d'information, Association française pour le développement de la galvanisation à chaud. 2004, p 6.
- [66] Callot P., L'acier galvanisé en contact avec l'eau liquide. Action protectrice du zinc. Colloque Saint Ouen Le Zinc et l'anticorrosion Essai et performance, Paris (1993).
- [67] Jaime CASTILLO MONTES, Impacts des stratégies d'exploitation de réseaux intérieurs sur la durabilité de canalisations d'eau chaude, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, (2011), p 34-36.
- [68] Kun-hu Wu, et al., Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on corrosion and scaling of galvanized steel pipe in simulated geothermal water, Corrosion Science 52 (2010) 2244–2249.
- [69] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, L. Tifouti, Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion Science 50 (2008) 1558–1566.
- [70] Chen Li, et al., Influence of aging temperature on corrosion behavior of Al–Zn–Mg–Sc–Zr alloy, Materials and Design 55 (2014) 551–559.
- [71] A. Nazarova, M.-G. Olivier, et al., SKP and FT-IR microscopy study of the paint corrosion de-adhesion from the surface of galvanized steel, Progress in Organic Coatings 74 (2012) 356–364.
- [72] R.E. Melchers, Modelling immersion corrosion of structural steels in natural fresh and brackish waters, Corrosion Science 48 (2006) 4174–4201.
- [73] Jean-Claude BOEGLIN, contrôle des eaux douces et de consommation humaine, Techniques d'Ingénieur, P 4210, (2011), p 4.
- [74] Ulrich Holst, Purifier et dynamiser votre eau, Éditions Médicis, Paris, (2007), p 30-35.

- [75] X.G. Zhang, Galvanic corrosion of zinc and its alloys, *J. Electrochem. Soc.* 143 (4) (1996) 1472–1484.
- [76] D. Ghiglione C. Leroux, C. Tournier, *Traité des matériaux métalliques*, Techniques de l'Ingénieur, Paris, France M1227 (1996) 1-44.
- [77] H. Mazille, G. Beranger, *Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes*. Paris : Lavoisier, 2002, p 405.
- [78] Bernard TREMILLON, *Electrochimie Analytique et Réactions en Solution*, tome 2, MASSON paris, (1993), p 3, 183.
- [79] Elena Luminița DIN – ȘTIRBU, *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*, L'UNIVERSITE de PITESTI (Roumanie), p 32.
- [80] Mehanna M., *Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à Geobacter sulfurreducens et à l'hydrogénase de Clostridium acetobutylicum*. (2009).
- [81] N. MADDACHE, *Etude du Comportement Electrochimique de l'alliage AA6061 dans un Milieu Aqueux Chloruré en Présence d'Inhibiteurs de Corrosion*, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- BOUMERDES, (2012), p 48, 53, 76.
- [82] Wolfgang José PRIETO YESPICA, *Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2012), p 34, 36, 39.
- [83] Mounim. LEBRINI, *Synthèses Etudes Physico-Chimiques de nouveaux Thiadiazoles Inhibiteurs de Corrosion de l'Acier en Milieu Acide*, Thèse de Doctorat, Université de Lille, (2005), p 26.
- [84] Stéphanie FABRE, *Comportement de métaux et alliages en milieux fluorures fondus*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, (2009), p 64.
- [85] François ROPITAL, *Corrosion et dégradation des matériaux métallique*, Editions TECHNIP, (2009), p 226.
- [86] J.R. Davis, *Understanding the Basic*, ASM International, (2000), p 459.
- [87] V. Barranco, et al., *EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings*, *Corrosion Science* 46 (2004) 2203–2220.

- [88] Shuan Liu, et al. Effects of pH and Cl<sup>-</sup> Concentration on Corrosion Behavior of the Galvanized Steel in Simulated rust layer solution, *Corrosion Science* 65 (2012) 520–527.
- [89] Dieter LONDOLT, *Traitement des Matériaux, Corrosion et chimie de Surface des Matériaux*, (2003), p 158, 188, 191, 196.
- [90] Johanna MULLER, *Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate*, Thèse Doctorat, Université Paris, (2010), p 81-89, 169.
- [91] Hubert H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, presse polytechnique et universitaires romandes, 2007, p 443
- [92] A. Nechache, et al., Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources* 258 (2014) 164-181.
- [93] Imane ICHCHOU, *Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38*, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen , (2011), p 39.
- [94] LABJAR Najoua, *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo- phosphaté*, Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V-Agdal, (2010), P 46, 47.
- [95] Jean-Baptiste JORCIN, *Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Locale : Caractérisation de la Délamination des Peintures et de la Corrosion des Alliages Al-Cu*, Thèse de Doctorat, Université de TOULOUSE, (2007), p17.
- [96] SAADOUNE Souhila, *Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction*, Mémoire de Magister, Université FERHAT ABBAS-SETIF, (2010), p 34.
- [97] M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH, *Méthodes Spectroscopiques pour la Chimie Organique*, Masson, Paris (1997), p 37.
- [98] MAHMOUDI Sana, *Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide : un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V*, Université MENTOURI-Constantine, (2008), p 49.
- [99] R.E. Melchers, *Modelling immersion corrosion of structural steels in natural fresh and brackish waters*, *Corrosion Science* 48 (2006) 4174–4201.

- [100] Open Circuit Potential Time Transients of Alkaline Porous iron Electrodes at Various States of charge, *Electrochimica Acta*, Vol. 36, No. 2, pp. 369-380, 1991.
- [101] MEZHOUD Bilel, Synthèse des Inhibiteurs contre la corrosion des Aciers, Mémoire de magister, Université MENTOURI-Constantine, (2011), p 69.
- [102] Francesco R., et al., EIS study on the corrosion performance of a Cr(III)-based conversion coating on zinc galvanized steel for the automotive industry, *J Solid State Electrochem* (2011) 15:703–709.
- [103] Florica SIMESCU, Élaboration des revêtements de phosphates de zinc sur armature à béton. Étude de leur comportement à la corrosion en milieu neutre et alcalin, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2008), p 119.
- [104] F. Thébault, et al., Protective mechanisms occurring on zinc coated steel cut-edges in immersion conditions, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 8347– 8357.
- [105] S.C. Chunga, J.R. Cheng, EIS behavior of anodized zinc in chloride environments, *Corrosion Science* 42 (2000) 1249-1268.
- [106] F. Louis Floyd, Sundaresan Avudaiappan, et al., Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels, *Progress in Organic Coatings* 66 (2009) 8–34.
- [107] Le Comité fédéral-provincial territorial sur l'eau potable, Contrôle de la corrosion dans les réseaux de distribution d'eau potable, CANADA, juillet 2007, p 29.
- [108] Bensaada S., Bouziane M.T., et al., Effet des inhibiteurs de corrosion  $ZnCl_2$ ,  $Na_2MoO_4$  et  $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$  sur le comportement de l'acier pour armature à béton en milieu oxydant NaCl, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°14, Juin 2013, pp. 49-60.
- [109] Joseline NTIENOUE, Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Université des Antilles et de la Guyane, (2013), p 69.



# ***Annexes***

## Annexe 01

Modes opératoires des paramètres physico-chimiques des eaux

### Détermination de T °C, pH, TDS et conductivité électrique

Méthode élaborée d'après : ASTM D 1293

Mode opératoire :

- ♦ Laver soigneusement les électrodes avec l'eau distillée ;
- ♦ Immerger les électrodes dans l'échantillon agiter ;
- ♦ Lire la valeur de la température affichée sur le pH-mètre ;
- ♦ Effectuer la lecture du pH après la stabilisation ;
- ♦ Appuyer sur le bouton M pour lire la conductivité et TDS.

### Détermination de l'alcalinité TA et TAC

1. Réactifs :

- √ Acide sulfurique à N/10 ;
- √ Phénophtaléine indicateur solution à 1 % dans l'alcool éthylique à 95 % ;
- √ L'indicateur mixte : 0,02 g de méthyl rouge + 0,1 g de vert bromocresole dans 100 ml d'alcool éthylique à 95%.

2. Mode opératoire :

#### ❖ TA

Prélever 100 ml d'échantillon dans une fiole de 250 ml, ajouter 4 à 5 gouttes de phénophtaléine et titrer avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ou HCl à N/10 jusqu'à la disparition de la couleur rouge.

#### ❖ TAC

À la solution précédente, ajouter 4-5 gouttes d'indicateur mixte et titrer avec le même acide à N/10 jusqu'au virage de la couleur bleu au rose.

3. Calcul :

TA exprime en ppm de  $\text{Ca CO}_3 = A.50$  ;

TAC exprime en ppm  $\text{Ca CO}_3 = B.50$  ;

d'où

A = ml d'acide à N/10 utilisé pour le titrage phénophtaléine ;

B = somme des valeurs en ml d'acide à N/10 utilisé dans les deux titrages.

### **Dureté totale (TH)**

Méthode élaborée d'après : ASTM D 1126

#### 1. Réactifs :

✓ **Solution A** : à 0,1 M du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique bihydraté (complexon 37,226 g). On complète avec l'eau à 1000 ml.

1 ml de cette solution A  $\longrightarrow$  10 mg de  $\text{Ca CO}_3 = 1^\circ \text{F}$ .

✓ **Solution B** : à 0,01 M du sel disodique de l'EDTA :

100 ml de la solution A, on complète avec l'eau distillée 1000 ml.

1 ml de cette solution B  $\longrightarrow$  1 mg de  $\text{Ca CO}_3 = 0,1 \text{ g}$ .

✓ **Solution Tampon** :

Prendre 285 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d=0.88$ ), puis ajouter 200 g de double tartrate de Na et K + 0.5 de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  puis compléter par l'eau distillée jusqu'à 1l, puis agiter.

✓ **Mélange de l'indicateur eriochrome noir T** :

Mélange 0,5 g d'eriochrome noir T avec 100 g. de NaCl les rouler dans le mortier.

#### 2. Mode opératoire :

- ♦ Prélever 100 ml d'échantillon dans une fiole de 500 ml, ajouter 10 ml de la solution tampon, et une pincée à l'aide d'une spatule (environ 0,2 g) de l'indicateur eriochrome noir T ;
- ♦ Mélanger la solution, en présence de dureté la solution se colore en rouge-cerfe ;
- ♦ Titrer avec la solution à 0,01 M de l'EDTA jusqu'au virage bleu de l'indicateur ;

- ♦ En cas de basse teneur de dureté, prélever 250 ml d'échantillon et procéder de la même manière ;
- ♦ Avec un échantillon à haute teneur de dureté, titrer avec la solution à 0,1 M de l'EDTA.

3. Calcul :

$$\text{Dureté totale en ppm de CaCO}_3 = \frac{A \cdot 1000 \cdot F}{V}$$

D'où :

A = ml d' EDTA utilisés lors du titrage ;

F = mg de CaCO<sub>3</sub> correspondant à 1 ml d'EDTA ;

V = Volume en ml de l'échantillon ;

Pour V = 100 ml et EDTA à 0,01 M on a dureté totale en ppm de CaCO<sub>3</sub> = A x 10.

### **Détermination du calcium et du magnésium (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)**

Méthode élaborée d'après : ASTM D 511

❖ Détermination du calcium :

1. Réactifs :

- √ Solution d'hydrate sodique 1N : 40 g de NaOH dissoute à 1000 ml ;
- √ Mélange d'indicateur au murexide : 0,2 g avec 100 g de NaCl solide ;
- √ Solution à 0,01 M d'EDTA (voir dureté totale).

2. Mode opératoire :

- ♦ À cause de l'élévation de la valeur du pH utilisée dans cette méthode, il est nécessaire de titrer immédiatement après l'ajout de l'alcali ;
- ♦ Prélever 100 ml d'échantillon ou une partie aliquote mineure dilué à 100 ml de telle façon que le Ca<sup>2+</sup> sera d'environ 5-10 mg ;
- ♦ Ajouter 2 ml de solution 1 N de NaOH ;
- ♦ Agiter et ajouter une pincée du mélange de l'indicateur et titrer avec l'EDTA en agitant continuellement jusqu'au virage bleu.

3. Calcul :

$$\text{ppm de CaCO}_3 = \frac{A \cdot 1000 \cdot F}{V}$$

$$\text{ppm de Ca}^{2+} = \frac{A \cdot 400 \cdot 4 \cdot F}{V}$$

A = ml d'EDTA utilisés lors du titrage.

F = mg de Ca CO<sub>3</sub> correspondant à 1 ml d'EDTA.

V = volume en ml d'échantillon.

❖ Détermination du magnésium :

Par différence entre la dureté totale et la dureté du calcium de cette manière, on obtient la dureté du Mg<sup>2+</sup> exprimée en ppm de CaCO<sub>3</sub>.

Dureté de Mg<sup>2+</sup> en ppm de CaCO<sub>3</sub> = dureté totale - dureté de Ca<sup>2+</sup>.

### ***Détermination des chlorures (Cl<sup>-</sup>) fortes teneurs***

1. Réactifs :

- √ Solution de chromate de potassium ;
- √ Solution de nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>).

2. Mode opératoire :

- ♦ Prendre 100 ml d'échantillon ;
- ♦ Ajouter 2 gouttes de chromate de potassium ;
- ♦ Titrer avec la solution de nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) jusqu'au virage du jaune au rouge brique.

## **Annexe 02**

### Les spectres de référence DRX

#### **1. Spectre de référence de Zinc :**

##### **Name and formula**

Reference code:	00-004-0831
Mineral name:	Zinc, syn
PDF index name:	Zinc
Empirical formula:	Zn
Chemical formula:	Zn

##### **Crystallographic parameters**

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194

a (Å):	2,6650
b (Å):	2,6650
c (Å):	4,9470
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	7,13
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	7,05
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	30,43
Z:	2,00
RIR:	3,80

##### **Subfiles and Quality**

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Common Phase Educational pattern Explosive Forensic NBS pattern Pigment/Dye Star (S)
Quality:	Star (S)

**Comments**

Color: Bluish white  
 Sample source: Sample from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, NJ, USA.  
 Analysis: Spectroscopic analysis shows faint traces of Pb, Cu, Mg, Si.  
 Optical data: B=2.58  
 Melting point: 420°  
 Temperature: Pattern taken at 26 C.

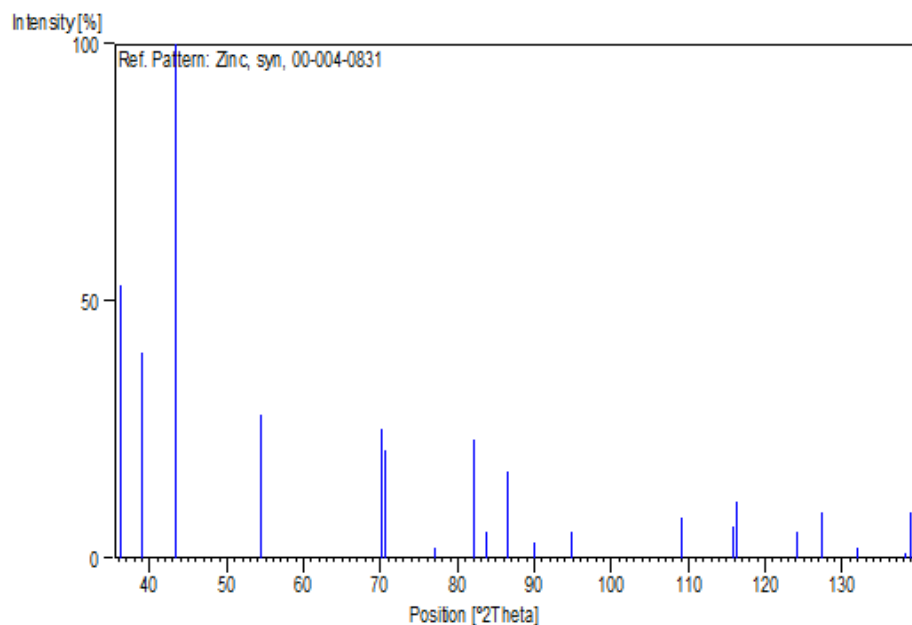
**References**

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 16*, (1953)  
 Optical data: Winchell., *Elements of Optical Mineralogy*, 1, (1927)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	2,47300	36,297	53,0
2	1	0	0	2,30800	38,993	40,0
3	1	0	1	2,09100	43,233	100,0
4	1	0	2	1,68700	54,337	28,0
5	1	0	3	1,34200	70,058	25,0
6	1	1	0	1,33200	70,663	21,0
7	0	0	4	1,23700	77,030	2,0
8	1	1	2	1,17290	82,105	23,0
9	2	0	0	1,15380	83,767	5,0
10	2	0	1	1,12360	86,560	17,0
11	1	0	4	1,09010	89,923	3,0
12	2	0	2	1,04560	94,903	5,0
13	2	0	3	0,94540	109,133	8,0
14	1	0	5	0,90930	115,803	6,0
15	1	1	4	0,90640	116,390	11,0
16	2	1	0	0,87220	124,054	5,0
17	2	1	1	0,85890	127,493	9,0
18	2	0	4	0,84370	131,847	2,0
19	0	0	6	0,82450	138,219	1,0
20	2	1	2	0,82250	138,955	9,0

**Stick Pattern**



## 2. Spectre de référence d'oxyde de zinc :

### Name and formula

Reference code:	00-036-1451
Mineral name:	Zincite, syn
Common name:	chinese white
PDF index name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2498
b (Å):	3,2498
c (Å):	5,2066
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	47,62
Z:	2,00
RIR:	-

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Educational pattern  
Forensic  
NBS pattern  
Pigment/Dye

Quality: Star (S)

**Comments**

Color: Colorless

General comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).

Sample source: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA.

Optical data: B=2.013, Q=2.029, Sign=+

Polymorphism: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4).

Additional pattern: To replace 5-664 (5).

Temperature: The approximate temperature of data collection was 26 C.

Powder data (additional reference): References to other early patterns may be found in reference (5).

**References**

Primary reference: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, **1**, 76, (1986)

Structure: 1. Bragg, W., *Philos. Mag.*, **39**, 647, (1920)

Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **I**, 504

Polymorphism: 3. Bates, C., White, W., Roy, R., *Science*, **137**, 993, (1962)

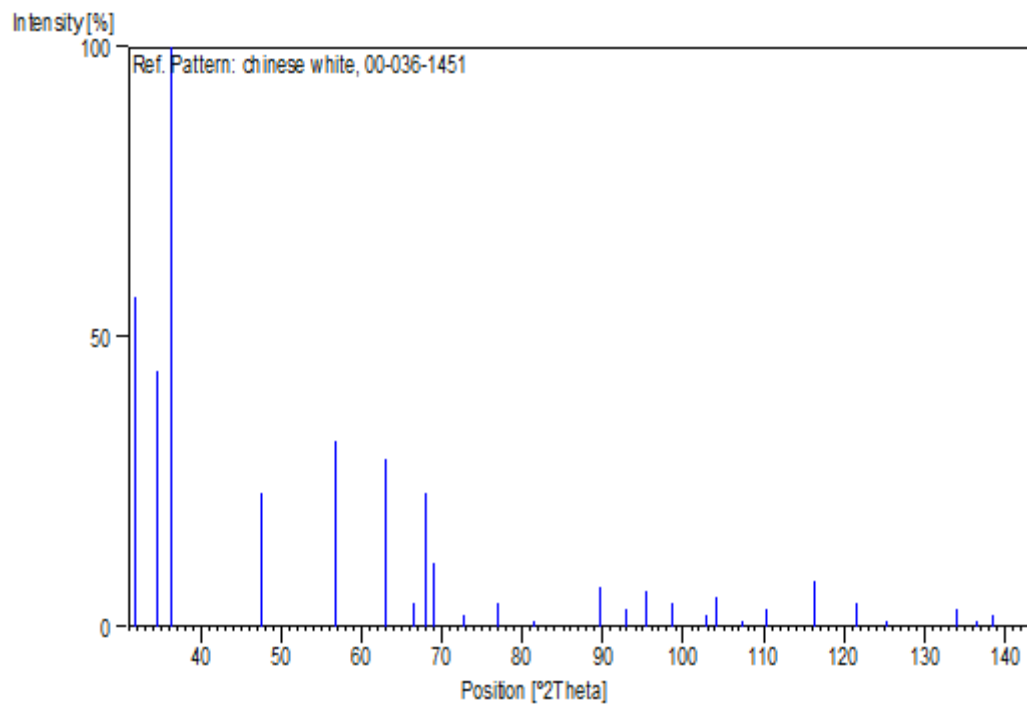
Additional pattern: 5. Swanson, H., Fuyat, R., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **2**, 25, (1953)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
3	1	0	1	2,47592	36,253	100,0
4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
8	1	1	2	1,37818	67,963	23,0
9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0

15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0
23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
25	1	0	6	0,82928	136,521	1,0
26	2	1	4	0,82370	138,513	2,0
27	2	2	0	0,81247	142,918	3,0

### **Stick Pattern**



### **3. Spectre de référence d'hydroxyde de zinc :**

#### **Name and formula**

Reference code: 00-038-0385  
 Mineral name: Wulfingite  
 PDF index name: Zinc Hydroxide

Empirical formula:  $\text{H}_2\text{O}_2\text{Zn}$   
 Chemical formula:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: P212121  
 Space group number: 19

a (Å): 8,4900  
 b (Å): 5,1620  
 c (Å): 4,9170  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,06  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3,05  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 215,49  
 Z: 4,00

RIR: -

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Forensic  
 Quality: Indexed (I)

### **Comments**

Color: Colorless  
 Sample source: Specimen from Richelsdorf, Hesse, Germany.  
 Analysis: Microprobe analysis (wt.%): ZnO 81.5, H<sub>2</sub>O 19.0 (TGA).  
 Optical data: A=1.5277(3), B=1.5781(3), Q=1.5801(3), Sign=-, 2V=60°  
 Additional pattern: To replace 12-479.

### **References**

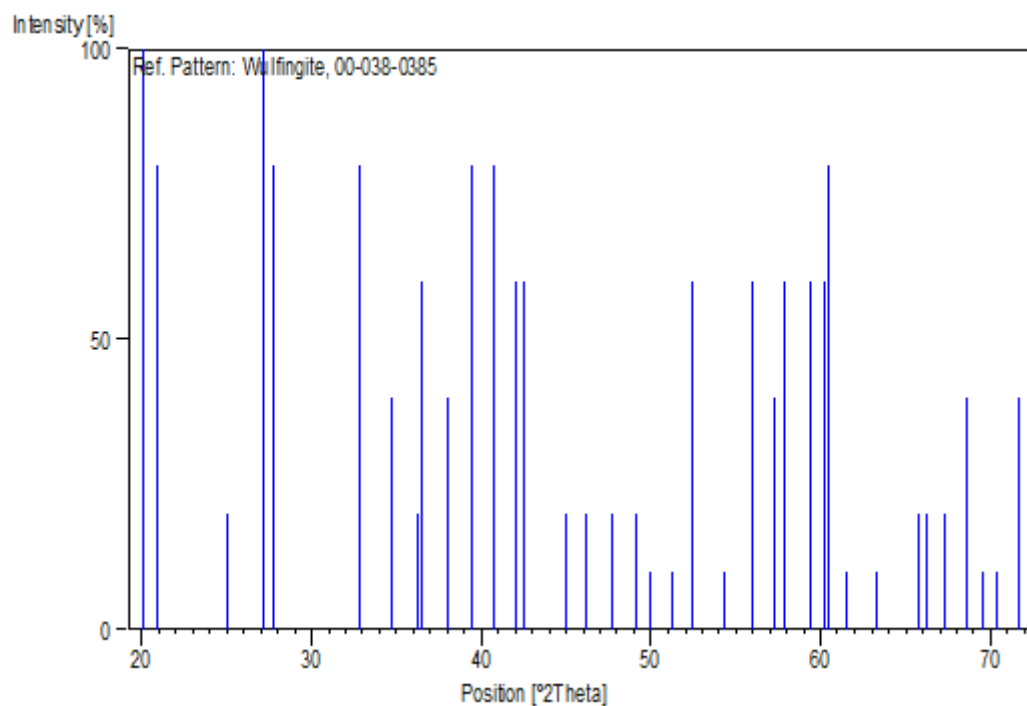
Primary reference: Schmetzer, K., Schnorrer-Kohler, G., Medenbach, O., *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, **1985**, 145, (1985)

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	4,40700	20,133	100,0
2	1	0	1	4,25000	20,885	80,0

3	0	1	1	3,55800	25,007	20,0
4	1	1	1	3,28000	27,165	100,0
5	2	0	1	3,21200	27,752	80,0
6	2	1	1	2,72700	32,816	80,0
7	0	2	0	2,57900	34,757	40,0
8	3	1	0	2,47700	36,237	20,0
9	0	0	2	2,45800	36,527	60,0
10	1	0	2	2,36100	38,084	40,0
11	0	2	1	2,28400	39,420	80,0
12	3	1	1	2,21500	40,701	80,0
13	1	1	2	2,14700	42,051	60,0
14	4	0	0	2,12300	42,549	60,0
15	2	2	1	2,01200	45,021	20,0
16	2	1	2	1,96690	46,112	20,0
17	3	2	0	1,90580	47,680	20,0
18	3	0	2	1,85570	49,051	20,0
19	4	1	1	1,82410	49,959	10,0
20	0	2	2	1,77910	51,313	10,0
21	3	1	2	1,74360	52,436	60,0
22	1	3	0	1,68590	54,375	10,0
23	2	2	2	1,64120	55,984	60,0
24	4	0	2	1,60680	57,292	40,0
25	1	3	1	1,59390	57,800	60,0
26	4	2	1	1,55500	59,388	60,0
27	1	1	3	1,53530	60,229	60,0
28	2	0	3	1,52950	60,481	80,0
29	3	2	2	1,50620	61,517	10,0
30	2	1	3	1,46680	63,358	10,0
31	5	2	0	1,41850	65,781	20,0
32	0	3	2	1,40990	66,234	20,0
33	1	3	2	1,39070	67,269	20,0
34	3	1	3	1,36610	68,647	40,0
35	5	1	2	1,35020	69,571	10,0
36	2	3	2	1,33780	70,311	10,0
37	2	2	3	1,31560	71,678	40,0

**Stick Pattern**



#### 4. Spectre de référence de chromate de zinc

##### Name and formula

Reference code:	00-022-1107
Mineral name:	Zincochromite, syn
PDF index name:	Zinc Chromium Oxide
Empirical formula:	$\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Zn}$
Chemical formula:	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

##### Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd3m
Space group number:	227
a (Å):	8,3275
b (Å):	8,3275
c (Å):	8,3275
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,37  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 577,49  
 Z: 8,00  
 RIR: 4,00

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Corrosion  
 Common Phase  
 Forensic  
 NBS pattern  
 Quality: Star (S)

### **Comments**

Color: Light greenish gray  
 Sample preparation: Sample made by heating ZnO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 900 C after being pressed into pellets. Pellets were ground and reheated.  
 Additional pattern: To replace 21-1476.  
 Temperature: Pattern taken at 25 C.

### **References**

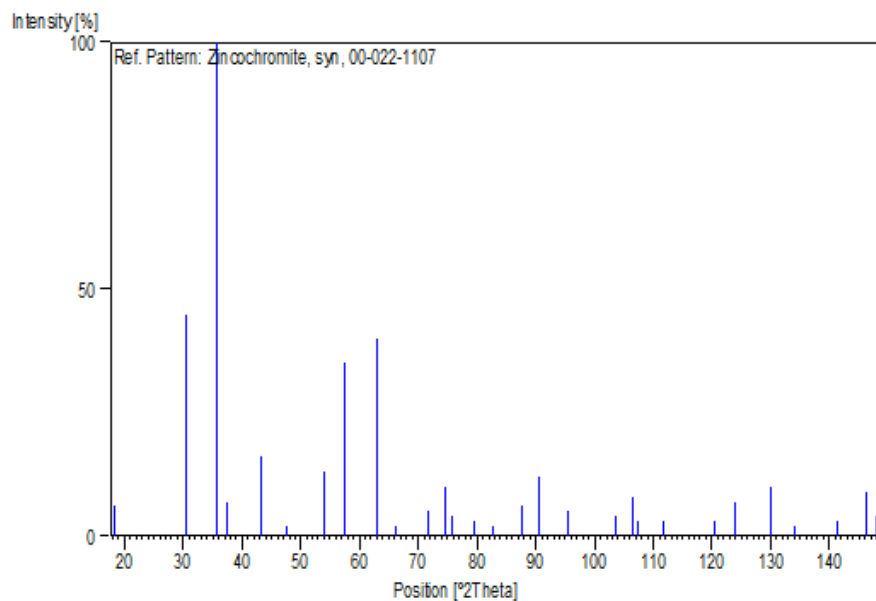
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9, 59, (1971)*

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,80700	18,442	6,0
2	2	2	0	2,94700	30,304	45,0
3	3	1	1	2,51100	35,729	100,0
4	2	2	2	2,40500	37,361	7,0
5	4	0	0	2,08300	43,407	16,0
6	3	3	1	1,91100	47,543	2,0
7	4	2	2	1,69960	53,901	13,0
8	5	1	1	1,60250	57,460	35,0
9	4	4	0	1,47190	63,113	40,0
10	5	3	1	1,40840	66,314	2,0
11	6	2	0	1,31680	71,603	5,0
12	5	3	3	1,27010	74,672	10,0
13	6	2	2	1,25580	75,671	4,0
14	4	4	4	1,20230	79,686	3,0
15	5	5	1	1,16640	82,662	2,0
16	6	4	2	1,11280	87,612	6,0
17	7	3	1	1,08400	90,569	12,0
18	8	0	0	1,04090	95,468	5,0
19	6	6	0	0,98140	103,423	4,0
20	7	5	1	0,96160	106,463	8,0
21	6	6	2	0,95520	107,497	3,0
22	8	4	0	0,93100	111,663	3,0
23	6	6	4	0,88770	120,396	3,0
24	9	3	1	0,87300	123,857	7,0
25	8	4	4	0,84990	130,009	10,0

26	9	3	3	0,83700	133,943	2,0
27	10	2	0	0,81650	141,267	3,0
28	9	5	1	0,80500	146,232	9,0
29	10	2	2	0,80130	148,021	4,0

### **Stick Pattern**



## **5. Spectre de référence de l'hydrozincite :**

### **Name and formula**

Reference code:	00-019-1458
Mineral name:	Hydrozincite
PDF index name:	Zinc Carbonate Hydroxide
Empirical formula:	$C_2H_6O_{12}Zn_5$
Chemical formula:	$Zn_5 (CO_3)_2 (OH)_6$

### **Crystallographic parameters**

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/m
Space group number:	12
a (Å):	13,5800
b (Å):	6,2800
c (Å):	5,4100
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	95,6000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,97  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4,00  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 459,18  
 Z: 2,00

RIR: -

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Forensic  
 Quality: Indexed (I)

### **Comments**

Color: White, gray  
 Sample source: Specimen from Goodsprings, NV, USA.  
 Optical data: A=1.640, B=1.736, Q=1.750, Sign=-

### **References**

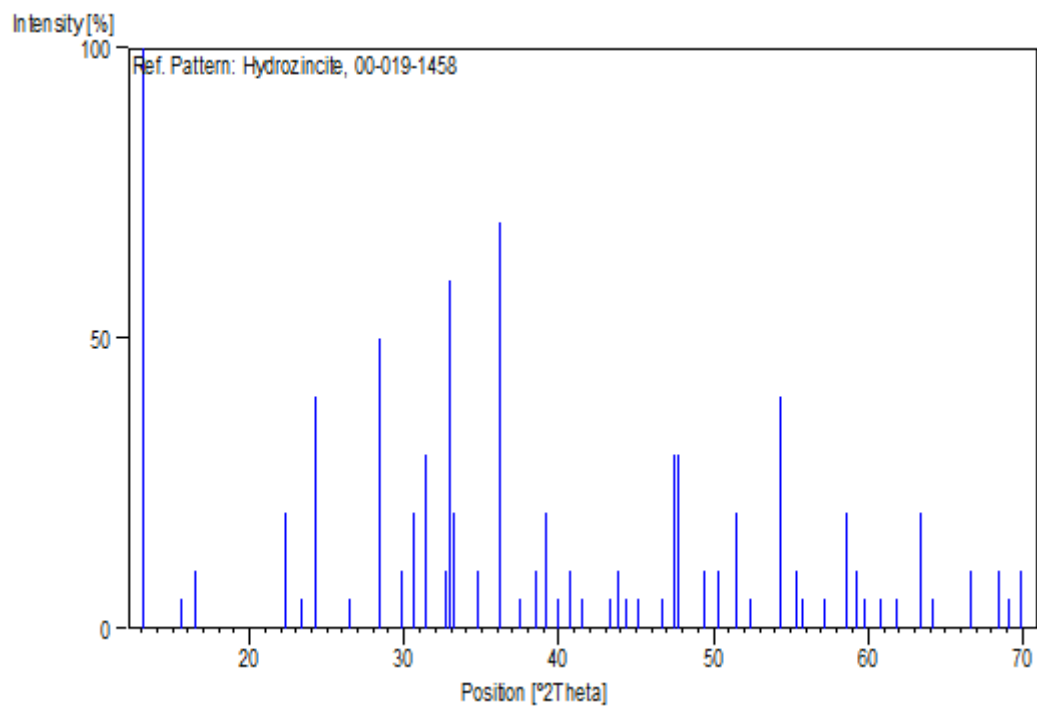
Primary reference: Jambor, Pouliot., *Can. Mineral.*, **8**, 385, (1965)  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	6,77000	13,067	100,0
2	1	1	0	5,71000	15,506	5,0
3	0	0	1	5,37000	16,494	10,0
4	-1	1	1	3,99000	22,263	20,0
5	1	1	1	3,81000	23,329	5,0
6	-3	1	0	3,66000	24,299	40,0
7	4	0	0	3,37000	26,426	5,0
8	0	2	0	3,14000	28,401	50,0
9	-4	0	1	3,00000	29,757	10,0
10	3	1	1	2,92000	30,591	20,0
11	2	2	0	2,85000	31,362	30,0
12	4	0	1	2,74000	32,655	10,0
13	0	2	1	2,72000	32,902	60,0
14	0	0	2	2,69000	33,280	20,0
15	-2	0	2	2,58000	34,743	10,0
16	5	1	0	2,48000	36,191	70,0
17	1	1	2	2,39400	37,539	5,0
18	-5	1	1	2,33600	38,507	10,0
19	-4	2	0	2,30100	39,117	20,0
20	6	0	0	2,25300	39,985	5,0
21	-4	0	2	2,21300	40,740	10,0
22	5	1	1	2,17700	41,444	5,0
23	3	1	2	2,08600	43,341	5,0

24	4	2	1	2,06400	43,827	10,0
25	0	2	2	2,04100	44,347	5,0
26	6	0	1	2,00600	45,163	5,0
27	-1	3	1	1,94400	46,687	5,0
28	2	2	2	1,91500	47,437	30,0
29	3	3	0	1,90200	47,782	30,0
30	7	1	0	1,84200	49,440	10,0
31	-3	3	1	1,81400	50,256	10,0
32	-6	2	1	1,77400	51,471	20,0
33	5	1	2	1,74500	52,391	5,0
34	8	0	0	1,68800	54,302	40,0
35	-8	0	1	1,65700	55,404	10,0
36	6	0	2	1,64600	55,807	5,0
37	-5	3	1	1,60900	57,207	5,0
38	-6	2	2	1,57300	58,642	20,0
39	0	2	3	1,55900	59,221	10,0
40	-2	2	3	1,54700	59,726	5,0
41	-5	1	3	1,52100	60,854	5,0
42	-8	0	2	1,49800	61,891	5,0
43	-8	2	1	1,46600	63,396	20,0
44	-5	3	2	1,45100	64,129	5,0
45	8	2	1	1,40100	66,710	10,0
46	-1	3	3	1,36800	68,539	10,0
47	0	4	2	1,35900	69,057	5,0
48	-2	0	4	1,34500	69,879	10,0

### Stick Pattern



## 6. Spectre de référence d'oxyde de chrome :

### Name and formula

Reference code:	00-006-0532
PDF index name:	Chromium Oxide
Empirical formula:	CrO
Chemical formula:	Cr _ O

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	F E
a (Å):	8,3600
b (Å):	8,3600
c (Å):	8,3600
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	584,28
RIR:	-

### Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetallic Corrosion
Quality:	Doubtful (O)

### Comments

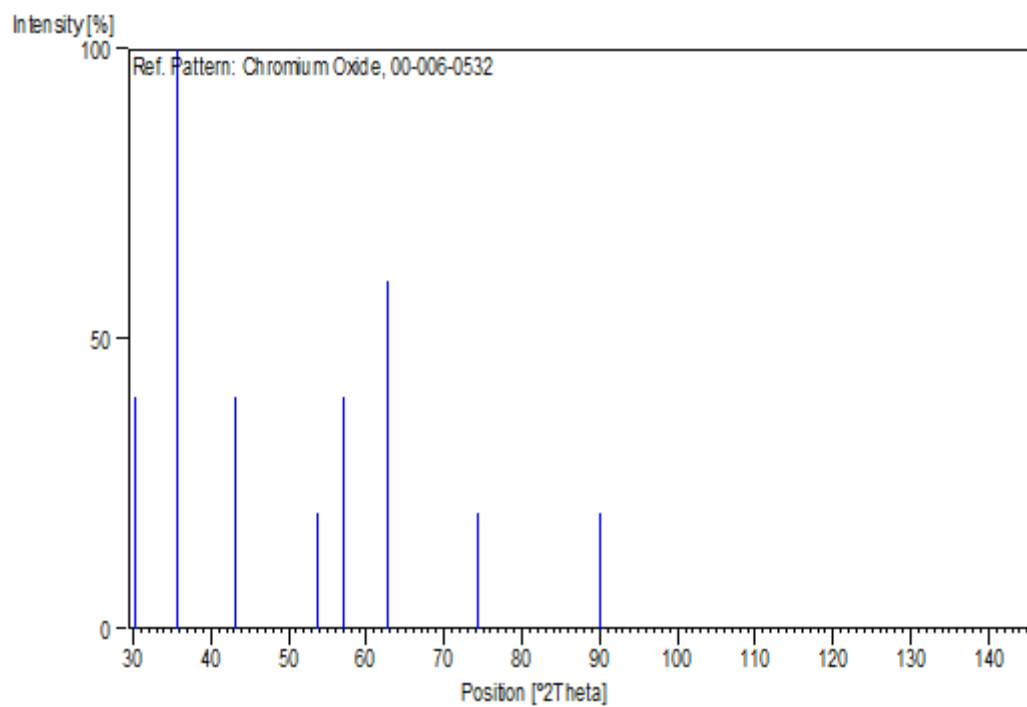
General comments:	Formula could not be determined by analysis because specimen contained CrOOH in addition to the cubic oxide.
Reason "O" quality:	O assigned because composition uncertain. (Ed.)

### References

Primary reference:	Laubengayer, McCune., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>74</b> , 2362, (1952)
--------------------	---

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	2	0	2,95000	30,273	40,0
2	3	1	1	2,52000	35,598	100,0
3	4	0	0	2,09000	43,254	40,0
4	4	2	2	1,70700	53,649	20,0
5	5	1	1	1,61000	57,168	40,0
6	4	4	0	1,47800	62,823	60,0
7	5	3	3	1,27700	74,200	20,0
8	7	3	1	1,08800	90,144	20,0
9	9	5	1	0,80750	145,082	20,0

**Stick Pattern**

## Résumé

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers galvanisés sont largement utilisés dans l'industrie (construction, automobile, électroménager, etc...). Notre étude entre dans ce cadre et porte sur l'acier galvanisé Z275, largement utilisé dans les canalisations de transport de fluides, pris en deux états traité et non par une conversion chimique superficielle. Dans cette étude nous cherchons à évaluer le comportement électrochimique vis-à-vis de la corrosion, de ce matériau en différentes eaux naturelles. Dans un premier temps, les résultats nous montrent que, notre acier résiste bien dans les eaux naturelles. L'acier galvanisé passivé, présente les meilleurs résultats du renforcement du revêtement de galvanisation et par conséquent la meilleure protection contre la corrosion. Nous avons étudié également, les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau, notamment, la concentration des chlorures, la température, et la vitesse de l'agitation. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente lorsque ces derniers augmentent.

**Mots-clés :** *Eau souterraine, Corrosion, Hypochlorite de sodium, Galvanisation, Passivation.*

# Abstract

Because of their good mechanical properties and low cost, galvanized steels are widely used in industry (construction, automotive, appliance, etc ...). Between our studies in this context concerns the Z275 galvanized steel, widely used in pipes transporting fluids, taken in two states : treated and not treated by a chemical conversion. In this study, we aim to evaluate the electrochemical behavior of this material in different natural waters. Initially, the results show us that, our steel is resistant to natural waters. The passivated galvanized steel has the best results of the strengthening of the galvanized coating and therefore the best protection against corrosion. We also studied the factors which affect the rate of corrosion of steel in water, in particular, the chloride concentration, temperature, and agitation speed. The results obtained show that the corrosion rate increases when the latter increases.

**Key words:** *underground water, corrosion, sodium hypochlorite, galvanization, passivation.*

## ملخص

بسبب الخصائص الميكانيكية الجيدة وضعف التكلفة للفولاذ الغلفاني فإنه يستعمل بكثرة في الصناعة (البناء، السيارات والأجهزة الكهرو منزلية.....إلخ). في إطار دراستنا حول الفولاذ الغلفاني Z275 المستعمل بكثرة في قنوات نقل السوائل، أخذنا بذلك حالتين للفولاذ المعالج وغير المعالج بالكيميائية السطحية. بواسطة هذه الدراسة نريد تقييم السلوك الكهروكيميائي للعينة ضد التآكل، وذلك في عدة أوساط مختلفة للمياه الطبيعية. النتائج المحصل عليها في المرحلة الأولى لهذه الدراسة، أثبتت أن الفولاذ يتمتع بمقاومة جيدة في المياه الطبيعية، وأن الفولاذ الغلفاني المسامح يقدم أحسن نتائج لتقوية الطلاء الغلفاني، وبالتالي أفضل حماية ضد التآكل. ودرسنا كذلك العوامل المؤثرة على سرعة التآكل للفولاذ في الماء، وخاصة تركيز الكلوريدات، الحرارة وسرعة الرج. النتائج المتحصل عليها تبين أن سرعة التآكل تتزايد مع زيادة هذه العوامل.

**الكلمات المفتاحية :** المياه الجوفية، التآكل، هيبوكلوريد الصوديوم، الغلفنة، المسامحة.