



**HAL**  
open science

# Étude par des méthodes d'impédance de la corrosion du zinc en milieu sulfate de sodium aéré et agité : application à la détermination de la vitesse de corrosion

Christine Tournillon

## ► To cite this version:

Christine Tournillon. Étude par des méthodes d'impédance de la corrosion du zinc en milieu sulfate de sodium aéré et agité : application à la détermination de la vitesse de corrosion. Chimie. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 1985. Français. NNT : . tel-04603494

**HAL Id: tel-04603494**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04603494>**

Submitted on 6 Jun 2024

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

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



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

N° d'ordre : 4

174

# THESE

présentée  
pour obtenir le

TITRE DE DOCTEUR  
DE  
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE  
Spécialité : Science des Matériaux

par  
Christine TOURNILLON

ETUDE PAR DES METHODES D'IMPEDANCE  
DE LA CORROSION DU ZINC EN MILIEU SULFATE DE  
SODIUM AERE ET AGITE : APPLICATION A LA  
DETERMINATION DE LA VITESSE DE CORROSION

Soutenue le 7 Juin 1985, devant le jury composé de :

- |                   |           |
|-------------------|-----------|
| MM F. DABOSI..... | Président |
| J. MAHENC.....    | Membre    |
| R. WIART.....     | "         |
| C. DESLOUIS.....  | "         |
| M. DUPRAT.....    | "         |
| R. RACEK.....     | "         |

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le professeur MONTEL

PRESIDENT

M. le professeur NOUGARO

VICE-PRESIDENT

M. ALBERTINI      Professeur  
 M. BUGAREL        Professeur  
 M. DABOSI         Professeur  
 M. MARTY          Professeur

Directeur de l'E.N.S.A.T.                      M. le professeur CANDAU  
 Directeur de l'E.N.S.C.T.                     M. le professeur LATTES  
 Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.            M. le professeur CRESTIN  
 Directeur de l'I.G.C.                         M. le professeur ANGELINO

SECRETAIRE GENERAL

M. CROS

PROFESSEURS HONORAIRES

Melle BERDUCOU  
 M. BIREBENT  
 M. DIEHL  
 M. HAMANT  
 M. VOIGT

PROFESSEURS

M. ALBERTINI	Zootecnies et agronomie
M. ALQUIER	Mécanique fondamentale et appliquée
M. AMALRIC	Composants électroniques et optiques
M. ANDRE	Zootecnies et agronomie
M. ANGELINO	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. BAJON	Automatique, informatique industrielle, signaux, robotique
M. BAUDRAND	Composants électroniques et optiques
M. BELLET	Mécanique fondamentale et appliquée
M. BEN AIM	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. BONEL	Métallurgie chimique, solides ionocovalents et moléculaires
M. BOUCHER	Composants électroniques et optiques
M. BOURGEAT	Zootecnies et agronomie
M. BRUEL	Informatique théorique, informatique des systèmes matériels et logiciels
M. BUGAREL	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. BUIS	Biologie et physiologie végétales
M. CABANEL	Informatique théorique, informatique des systèmes matériels et logiciels
M. CALMON	Biochimie et biologie appliquées
M. CANDAU	Zootecnies et agronomie
M. CASTANIE	Automatique, informatique industrielle, signaux, robotique
M. CONSTANT	Métallurgie chimique, solides ionocovalents et moléculaires
M. COSTES	Automatique, informatique industrielle, signaux, robotique
M. COUDERC	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. CRESTIN	Informatique théorique, informatique des systèmes matériels et logiciels
M. DABOSI	Métallurgie chimique, solides ionocovalents et moléculaires

M. DAT	Mécanique fondamentale et appliquée
M. DE FORNEL	Systèmes électroniques, électrotechnique
M. DELMAS	Chimie industrielle
M. DOMENECH	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. ECOCHARD	Biochimie et biologie appliquées
M. ENJALBERT	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. FABRE	Mécanique fondamentale et appliquée
M. FALLOT	Biochimie et biologie appliquées
M. FARRENY	Informatique théorique, informatique des systèmes matériels et logiciels
M. FOCH	Systèmes électroniques, électrotechnique
M. GARDY	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. GASET	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. GIBERT	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. GILOT	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. GOURDENNE	Polymères
M. GRUAT	Mécanique fondamentale et appliquée
M. HA MINH	Mécanique fondamentale et appliquée
M. HOFFMANN	Automatique, informatique industrielle, signaux, robotique
M. KALCK	Chimie minérale, chimie analytique
M. LABAT	Zootecnies et agronomie
M. LAGUERIE	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. LEFEUVRE	Systèmes électroniques, électrotechnique
M. LENZI	Chimie industrielle
M. MARTY	Systèmes électroniques, électrotechnique
M. MASBERNAT	Mécanique fondamentale et appliquée
M. MATHEAU	Systèmes électroniques, électrotechnique
M. MATHIEU	Chimie minérale, chimie analytique
M. MOLINIER	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. MONCOULON	Zootecnies et agronomie
M. MONTEL	Métallurgie chimique, solides ionocovalents et moléculaires
M. MORA	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. MORARD	Zootecnies et agronomie
M. MORELIERE	Composants électroniques et optiques
M. NAJIM	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. NOAILLES	Modélisation, calcul scientifique, statistiques
M. NOUGARO	Mécanique fondamentale et appliquée
M. PAREILLEUX	Biochimie et biologie appliquées
M. PECH	Biochimie et biologie appliquées
M. PLANCHON	Biochimie et biologie appliquées
M. RIBA	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. ROBERT	Génie des procédés et des réactions chimiques
M. RODRIGUEZ	Informatique théorique, informatique des systèmes matériels et logiciels
M. SALLE	Informatique théorique, informatique des systèmes matériels et logiciels
M. TERRON	Zootecnies et agronomie
M. THIRRIOT	Mécanique fondamentale et appliquée
M. TORRES	Chimie minérale, chimie analytique
M. TRANNOY	Systèmes électroniques, électrotechnique
M. TRUCHASSON	Mécanique fondamentale et appliquée

(mis à jour le 1er février 1985)

*A mes Parents*

*A Philippe*

*Ce travail a débuté au Laboratoire de Métallurgie Physique (U.A. CNRS 445) qui est sous la responsabilité de Monsieur Francis DABOSI, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de TOULOUSE. Je le remercie de m'avoir accueillie dans son Laboratoire et de m'avoir donné la possibilité d'entreprendre la préparation de cette thèse, je lui suis en outre reconnaissante d'avoir bien voulu assurer la présidence du Jury.*

*Cette étude a ensuite été menée au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (L.P. 15 C.N.R.S.), associé à l'Université de PARIS VI que dirige Monsieur Michel FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S. Je le remercie de m'avoir permis de poursuivre cette étude dans le cadre de son Laboratoire.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur Michel DUPRAT, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a été l'initiateur de ce travail et qui par sa collaboration avec les Membres du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie et plus spécialement avec Monsieur Claude DESLOUIS, m'a permis de prendre contact avec ce Laboratoire et d'y poursuivre cette thèse.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Claude DESLOUIS, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui avec gentillesse m'a constamment guidée et encouragée au cours de cette étude. Je souhaiterais qu'il trouve dans ce Mémoire l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je voudrais adresser mes vifs remerciements à Monsieur Robert WIART, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a accepté d'examiner ce travail et de participer au Jury de cette thèse.*

*Monsieur Jean MAHENC, Professeur de l'Université Paul SABATIER de TOULOUSE, a bien voulu examiner ce Mémoire et faire partie du Jury, je l'en remercie vivement.*

*Je tiens à remercier Monsieur Ronald RACEK, Ingénieur à la Société  
LA VIEILLE MONTAGNE, de sa présence parmi les Membres du Jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame Joëlle GUILBERT,  
Madame Jany ALCARAZ et Mademoiselle Guillemette CORVELER qui ont réalisé  
la frappe de ce Mémoire et à Monsieur MAURO qui en a réalisé les dessins.*

## TABLE DES MATIERES

### CHAPITRE I : INTRODUCTION ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION	1
II. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE	3

### CHAPITRE II : METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

I. METHODES ELECTROCHIMIQUES STATIONNAIRES	7
1. Courbe de polarisation	7
2. Caractéristiques ( $I, \Omega^{1/2}$ ) et ( $I^{-1}, \Omega^{-1/2}$ )	7
II. METHODES ELECTROCHIMIQUES TRANSITOIRES	8
1. Impédance électrochimique	9
a. Principe	9
b. Expression analytique de l'impédance électrochimique pour un système redox	10
b.1. Impédance de diffusion	11
b.2. Impédance résultant d'une relaxation de recouvrement	15
2. Impédance électrohydrodynamique	18
a. Principe	18
b. Expression analytique de l'impédance électrohydrodynamique	18
b.1. Cas d'une réaction redox ; interface uniformément accessible	19
b.2. Cas des surfaces hétérogènes	22
b.2.1. Surface partiellement bloquée	22
b.2.2. Electrode recouverte d'une couche poreuse	22
3. Instrumentation	26
a. Dispositif expérimental de la mesure d'impédance électrochimique	26

b. Dispositif experimental de mesure de l'impédance électrohydrodynamique	26
c. Expression des impédances en fonction des éléments des différents montages	
c.1. Impédance électrochimique	28
c.2. Impédance électrohydrodynamique	28
c.2.1. mode potentiostatique	29
c.2.2. mode galvanostatique	29
III. SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE	29
IV. CONDITIONS EXPERIMENTALES	31
1. Matériaux étudiés	31
2. Milieux étudiés	31

### CHAPITRE III : ETUDE DES PROCESSUS CATHODIQUES

INTRODUCTION	32
I. MESURES ELECTROCHIMIQUES STATIONNAIRES	33
1. Courbes de polarisation potentiostatiques	33
2. Influence de la vitesse de rotation	35
3. Comparaison des courants diffusionnels obtenus avec le zinc et le platine	37
4. Discussion	39
II. MESURES D'IMPEDANCE ELECTROHYDRODYNAMIQUE	40
1. Evolution de l'impédance EHD en fonction du point de polarisation	40
2. Discussion	43
III. DETERMINATION DE CAPACITES PAR DES MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	46
1. Choix d'un schéma électrique équivalent et méthode d'ajustement	46
2. Evolution des capacités en fonction du point de polarisation	50
3. Evolution des capacités en fonction du temps de maintien sur le palier A	50

IV. SUBSTITUTION DU COUPLE BENZOQUINONE/HYDROQUINONE AU COUPLE $O_2/OH^-$	54
1. Courbes de polarisation potentiostatiques	54
2. Evolution des capacités en fonction du point de polarisation	56
3. Mesures d'impédance EHD	56
4. Influence de la vitesse de rotation	58
V. INFLUENCE DU pH	60
1. Evolution du courant et des capacités en fonction du point de polarisation	60
2. Influence de la vitesse de rotation	60
3. Mesures d'impédance EHD	62
VI. INFLUENCE DE L'ECLAIREMENT	65
1. Comportement du platine sous éclairnement	65
2. Comportement du zinc sous éclairnement	65
3. Discussion	66
VII. MESURES DE L'IMPEDANCE FARADIQUE	69
1. Evolution des diagrammes en fonction du point de polarisation	69
2. Influence du temps de maintien sur le palier A	69
3. Influence de vitesse de rotation sur le palier A	73
4. Discussion	75
VIII. DISCUSSION	81

## CHAPITRE IV : ETUDE DES PROCESSUS ANODIQUES

ET

### DETERMINATION DE LA VITESSE DE CORROSION

INTRODUCTION	85
I. MESURES ELECTROCHIMIQUES STATIONNAIRES	85
1. Détermination et compensation de la résistance d'électrolyte	86
a. Détermination de $R_e$ par la méthode de coupure	86
b. Détermination de $R_e$ par des mesures d'impédance électrochimique	86
c. Dispositif de compensation de la résistance d'électrolyte	87
2. Courbe de polarisation galvanostatique	87
II. MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	89
1. Allure des diagrammes d'impédance électrochimique	89
2. Influence du recuit	93
3. Influence du pH	96
4. Influence de la concentration en sulfate	99
5. Influence de la concentration en zinc dissous	101
6. Discussion	103
III. DETERMINATION DE LA VITESSE DE CORROSION	111
1. Aspect de l'électrode en microscopie à balayage après maintien au potentiel de corrosion	112
2. Mesures d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion	115
3. Détermination de la vitesse de corrosion par impédance électrochimique et comparaison avec les résultats obtenus par une méthode directe	121
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	126
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	129

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

#### I - INTRODUCTION

La corrosion aqueuse du zinc en milieu désaéré a reçu une attention considérable, probablement due à l'importance de l'utilisation de ce matériau en tant qu'anode dans des piles.

Au contraire, la littérature offre un nombre beaucoup plus restreint d'études en milieu aéré et notamment à des pH tels que des produits de corrosion insolubles apparaissent à la surface du métal. Ceci est assez surprenant au vu de l'emploi fréquent du zinc en tant que revêtement anodique sacrificiel (acier galvanisé), mais aussi en tant que matériau composant des structures métalliques soumises à l'atmosphère extérieure.

C'est pourquoi dans ce présent travail, l'étude du comportement du zinc en milieu neutre aéré sera abordée dans le but :

- d'atteindre une meilleure connaissance des mécanismes impliqués dans le processus de corrosion,
- de pouvoir proposer, sur la base de cette connaissance, une méthode électrochimique rapide de détermination de la vitesse de corrosion.

Pour ce faire, nous avons mis conjointement en oeuvre des techniques électrochimiques stationnaires à l'aide d'une électrode à disque tournant et des techniques électrochimiques non stationnaires, à savoir les méthodes d'impédance électrochimique et d'impédance électrohydrodynamique, ces dernières étant respectivement bien adaptées à l'étude du transfert de charge et du transport de matière.

Nous présenterons au cours de ce premier chapitre une mise au point bibliographique relative à l'étude de la corrosion aqueuse du zinc - principalement en milieu aéré - à l'aide de méthodes électrochimiques.

Nous exposerons dans un deuxième chapitre, les différentes méthodes expérimentales utilisées et préciserons plus particulièrement leur originalité.

Le troisième chapitre a trait à l'étude des processus cathodiques et est dans une grande part consacré à l'étude du rôle du transport de matière au cours de la corrosion du métal.

Enfin, l'étude des processus anodiques et la détermination de la vitesse de corrosion du zinc par la mesure de l'impédance électrochimique font l'objet du quatrième chapitre.

## II - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

L'examen de la bibliographie consacrée à la corrosion aqueuse du zinc amène à constater que de nombreux travaux ont traité aux milieux désaérés, à des pH légèrement acides ou proches de la neutralité (1 - 9) et à des pH alcalins (10 - 13).

Parmi ces travaux, ceux de BAUGH (1 - 2) nous paraissent particulièrement intéressants car ils sont relatifs aux mécanismes de la corrosion du zinc dans des solutions voisines de la neutralité et notamment en milieu sulfate de sodium 1 M.

L'emploi de la méthode d'impédance électrochimique a permis à CACHET et WIART (7) d'élaborer un modèle réactionnel rendant compte des processus se déroulant à l'interface métal/solution au cours de la dissolution du zinc en milieu chloruré.

De plus, l'utilisation de cette même méthode non stationnaire a permis à JARDY, WIART et ROSSET (9) de proposer un critère de tenue à la corrosion dans une solution de sulfate de sodium 0,5 M tamponnée à un pH de 4,7, d'un revêtement de phosphatation utilisé pour la protection d'acier galvanisé.

Les travaux consacrés aux milieux aérés, où la réaction de réduction de l'oxygène dissous joue un rôle prépondérant, se distinguent principalement par la présence ou non de produits de corrosion insolubles à la surface du matériau.

Pour des solutions aérées de chlorure de sodium 0,1 M tamponnées à des pH constants de 5,3 ou 5,9 conduisant à des produits de corrosion solubles, WALTER s'est intéressé à la détermination de la vitesse de corrosion de zinc ou de revêtement en zinc. Pour ce faire, il a d'une part fait une analyse critique de l'emploi de différentes techniques électrochimiques (14) y compris l'extrapolation de la droite de Tafel, la méthode de résistance de polarisation, la méthode de polarisation linéaire transitoire et la méthode de transfert de charge; d'autre part, il a clairement montré les limitations de l'emploi de valeurs de polarisation de faible amplitude pour calculer la vitesse de corrosion (15).

De la même manière WILLIAMS (16) a proposé une méthode de calcul utilisant un ordinateur pour déterminer automatiquement la vitesse de corrosion du zinc dans une solution d'E.D.T.A. à un pH de 8,5, valeur pour laquelle la surface du métal reste libre de toute trace de produits de corrosion de par l'action complexante de l'E.D.T.A.

Dans des solutions aérées de chlorure de sodium à 3% ou de sulfate de sodium à 3%, à des pH où des produits de corrosion insolubles peuvent se déposer à la surface de l'électrode, LEIDHEISER et SUZUKI (17) ont déterminés des vitesses de corrosion d'acier galvanisé à partir de courbes de polarisation cathodiques.

Par la même technique YAMASHITA (18) a mesuré des vitesses de corrosion du zinc dans des solutions de sulfate de zinc 1 M alors que LEROY (19) a proposé une méthode basée sur l'emploi de valeurs de polarisation non linéaire pour déterminer des vitesses de corrosion de zinc en milieu sulfate de sodium 3%.

Des études à l'aide d'une électrode à disque tournant du mécanisme de corrosion du zinc pour différents milieux aérés, dans une large gamme de pH ont été conduites par ZEMBURA (20) et BOTO et WILLIAMS (21). Ces derniers auteurs, sur la base de leurs études antérieures, ont aussi proposé une méthode impulsionnelle différentielle afin de déterminer la vitesse de corrosion du zinc dans une solution de chlorure de sodium 1 M de pH = 6,3 revendiquant le fait que les méthodes d'impédance étaient inapplicables à cause du dépôt progressif de produits de corrosion à la surface du métal (22).

Cette dernière considération peut expliquer pourquoi - à notre connaissance - les mesures d'impédance électrochimique n'ont jamais été appliquées à des mesures de la vitesse de corrosion du zinc en milieu neutre aéré, milieu pour lequel au moins une partie des produits de corrosion sont insolubles.

Néanmoins au vu des résultats encourageant obtenus au laboratoire dans le cas de l'étude de la corrosion (23) et l'inhibition (24,25) d'un acier

au carbone en milieu NaCl 3 % par des mesures d'impédance, nous avons décidé d'étendre ce type d'approche au cas du zinc en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

## CHAPITRE II

### METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le processus de corrosion est constitué de réactions hétérogènes séparables en différentes étapes faisant intervenir notamment :

- le transport de matière vers l'interface (convection, migration et diffusion),
- le transfert de charge à l'interface métal/solution. Chacune de ces étapes possède sa propre vitesse, l'étape déterminante étant celle du processus le plus lent.

Les méthodes stationnaires, bien qu'indispensables dans un premier temps, ne renseignent que sur l'étape la plus lente, aussi doivent-elles être accompagnées de méthodes non stationnaires qui consistent à analyser les différentes réponses du système, lorsque ce dernier subit une perturbation dépendant du temps, généralement sinusoïdale. Cette perturbation a été suivie dans les cas :

- de potentiel ou de courant dans le cas de l'impédance électrochimique,
- ou de vitesse angulaire de l'électrode dans le cas de l'impédance électrohydrodynamique (EHD).

## I - METHODES ELECTROCHIMIQUES STATIONNAIRES

### 1. Courbe de polarisation

Le tracé des courbes courant-tension ne renseigne que sur l'étape la plus lente, aussi il s'avère nécessaire d'effectuer de telles mesures point par point en mode potentiostatique ou galvanostatique, suivant la pente locale de la caractéristique  $I(V)$ , afin d'obtenir respectivement une réponse en courant ou tension quasi-stationnaire.

### 2. Caractéristiques $(I, \Omega^{1/2})$ et $(I^{-1}, \Omega^{-1/2})$

Lorsque la diffusion des réactants à l'interface joue un rôle important au cours du processus de corrosion, il est souhaitable de contrôler les conditions hydrodynamiques.

En effet la caractéristique  $I(V)$  dépend de la vitesse du fluide, le type de variation du courant avec ce paramètre pouvant différer suivant le potentiel. Il convient alors d'utiliser une électrode à disque tournant afin d'appliquer une théorie quantitative du transport de matière à la surface de l'électrode.

Pour un potentiel correspondant au palier de diffusion (concentration nulle du réactant à l'interface) le courant limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de  $\Omega$  et sa valeur  $I_L$  est donnée par la formule de LEVICH (26) :

$$I_L = 0,62 nF c_{\infty} D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} A \quad (\text{II.1})$$

où :  $n$  : nombre d'électrons mis en jeu

$F$  : constante de Faraday

$c_{\infty}$  : concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive  
( $\text{mole.cm}^{-3}$ )

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )

$\nu$  : viscosité cinématique de la solution ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )

$\Omega$  : vitesse de rotation du disque tournant ( $\text{rd.s}^{-1}$ )

$A$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

Il est à noter que la représentation de  $I$  en fonction de  $\Omega^{1/2}$  permet de séparer l'éventuelle composante non diffusionnelle  $I_0$  qui correspond alors à l'ordonnée à l'origine ( $I = I_0 + I_d$ ).

Pour un potentiel correspondant à une région de cinétique mixte (activation + diffusion) et donc à une concentration non nulle du réactant à l'interface, le courant n'est plus proportionnel à  $\Omega^{1/2}$ .

Lorsqu'on reporte alors le courant diffusionnel  $I_d^{-1}$  en fonction de  $\Omega^{-1/2}$ , on obtient une droite que la cinétique soit sous contrôle diffusionnel pur ou mixte. En effet, dans le cas d'une cinétique mixte on a la relation suivante :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_L} \quad (\text{II.2})$$

dans laquelle  $I_K$  représente la densité de courant correspondant au seul transfert de charge,  $I$  la densité de courant mixte et  $I_L$  la densité de courant limite de diffusion. Cette relation montre bien que  $I^{-1}$  varie linéairement avec  $\Omega^{-1/2}$ .

Dans le cas d'une cinétique mixte, l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, il en est de même lorsque il existe :

- une couche poreuse adhérente au métal,
- un blocage partiel de l'interface c'est à dire une diminution de l'aire active vis à vis de la réaction limitée par le transport de matière.

## II - METHODES ELECTROCHIMIQUES TRANSITOIRES

L'emploi d'une électrode à disque tournant permet de séparer le courant en une composante diffusionnelle  $I_d$  et en une composante non diffusionnelle  $I_0$ . Cependant ce dernier terme peut encore résulter de différents processus qui ne peuvent être séparés par l'emploi des méthodes stationnaires. Cette séparation peut être effectuée, soit par la mesure de l'impédance électrochimique, soit par celle de l'impédance EHD, car dans ce dernier cas il apparaît entre transport de matière et transfert de charge des couplages différents de ceux existant en régime permanent.

Le principe de ces méthodes consiste en l'analyse de la réponse d'une grandeur électrique du système à la perturbation d'une autre grandeur,

Un système électrochimique peut être défini par une fonctionnelle de la forme :

$$F(I, V, \Omega) = 0 \quad (\text{III.3})$$

où  $I$  est le courant traversant l'interface,  $V$  le potentiel correspondant et  $\Omega$  la vitesse angulaire de rotation de l'électrode.

L'état du système est donc contrôlé pour une valeur imposée de  $\Omega$  et une polarisation fixée en utilisant une régulation potentiostatique ou galvanostatique. La relation qui lie les dérivées partielles de ces trois variables peut s'écrire :

$$\left. \frac{\partial V}{\partial \Omega} \right|_I = - \left. \frac{\partial V}{\partial I} \right|_{\Omega} \cdot \left. \frac{\partial I}{\partial \Omega} \right|_V \quad (\text{II.4})$$

Les dérivées partielles impliquées dans cette dernière équation expriment, dans le cas d'un régime de perturbation sinusoïdale de faible amplitude, des impédances ou admittances complexes qui peuvent être mesurées, de plus les équations peuvent être linéarisées. Ainsi une perturbation sinusoïdale de faible amplitude peut être superposée à la valeur stationnaire de  $\Omega$  donnant lieu à une réponse sinusoïdale en courant, le potentiel étant maintenu constant. La fonction de transfert  $\left. \frac{\partial I}{\partial \Omega} \right|_V$  que l'on peut ainsi définir est l'admittance électrohydrodynamique en mode potentiostatique. De la même façon  $\left. \frac{\partial V}{\partial \Omega} \right|_I$  est définie comme l'admittance électrohydrodynamique en mode galvanostatique et  $\left. \frac{\partial V}{\partial I} \right|_{\Omega}$  est l'impédance électrochimique mesurée à vitesse constante aussi bien en mode potentiostatique que galvanostatique.

Il est à noter que par abus de langage les fonctions de transfert  $\left. \frac{\partial I}{\partial \Omega} \right|_V$  et  $\left. \frac{\partial V}{\partial \Omega} \right|_I$  seront appelées par la suite impédances électrohydrodynamiques par une certaine analogie avec l'impédance électrochimique car on définit généralement une impédance comme le rapport de l'excitation à la réponse.

Au cours de la description qui fait suite, des méthodes d'impédance électrochimique et électrohydrodynamique, nous nous attacherons à mettre essentiellement en évidence les renseignements supplémentaires que ces dernières peuvent fournir par rapport aux méthodes stationnaires.

## 1. Impédance électrochimique

### a. Principe

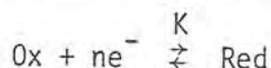
Cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'interface une modulation de potentiel  $\Delta V$  sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable et ceci pour une vitesse de rotation donnée.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique  $\frac{\Delta V}{\Delta I}$  peut rendre compte de l'ensemble des processus intervenant à l'électrode qui peuvent être séparés dans la mesure où leur constante de temps ont des valeurs nettement différentes.

Dans ce but, on peut représenter par exemple la variation de l'impédance électrochimique complexe ( $Z = R - jG$ ) en fonction de la fréquence dans le plan de Nyquist ( $G = f(R)$ ) paramétré en fréquence. L'analyse quantitative et qualitative des diagrammes conduit à la recherche de schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal/solution et compatibles avec les résultats stationnaires.

b. Expression analytique de l'impédance électrochimique pour un système redox

Soit une réaction redox d'ordre q :



mettant en jeu n électrons et de constante de vitesse k, le courant global I a pour expression :

$$I = nF k c_0^q e^{bV} \quad (\text{II.5})$$

où  $c_0$  représente la concentration interfaciale de l'espèce électroactive, b le coefficient de TAFEL et V la surtension cathodique ou anodique appliquée à l'électrode de travail.

En présence du transport des espèces réagissantes et en l'absence de tout autre processus, on peut exprimer le courant I selon une fonction du potentiel V de l'électrode et de la concentration c de l'espèce électroactive diffusante soit  $I = f(V, c)$ . Si l'on superpose en un point (I, V) de la courbe stationnaire, un signal sinusoïdal de tension de faible amplitude  $\Delta V$ , on peut alors linéariser la réponse en courant et l'exprimer à partir d'un développement en série de TAYLOR limitée au premier ordre :

$$\Delta I = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_c \Delta V + \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_V \Delta c \quad (\text{II.6})$$

d'où :

$$\frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{1}{nF k c_0^q b e^{bV}} - \frac{q}{b c_0} \frac{\Delta c}{\Delta I} \quad (\text{II.7})$$

Le premier terme est indépendant de la fréquence et se comporte comme une résistance nommée résistance de transfert de charge et notée  $R_t$ .

Le second terme dépend de la fréquence de modulation et traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion. Ce terme est appelé impédance de diffusion et est noté  $Z_d$ .

L'ensemble en série de ces deux impédances traduit l'existence d'un courant de conduction et est appelé impédance faradique ( $Z_F$ ).

A l'interface même, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace et l'on est conduit à introduire une capacité dite de double couche et notée  $C_d$ .

La plupart des modèles définissant l'interface électrode/électrolyte, se composent de la capacité de double couche en parallèle sur l'impédance faradique tandis que la résistance de l'électrolyte  $R_e$  due à la conductivité finie de la solution se place en série avec l'impédance globale de l'interface, comme le montre la figure (II.1.a).

### b.1. Impédance de diffusion

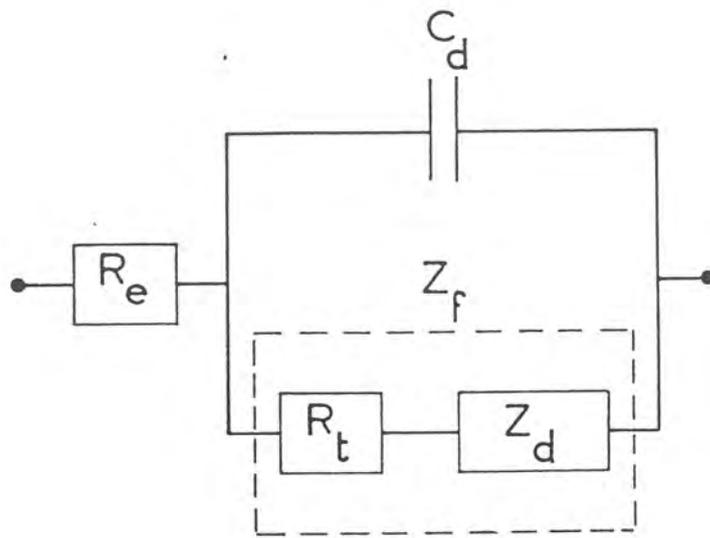
Lorsque le transport de matière intervient et que la concentration  $c_0$  à l'interface de l'espèce réagissante est différente de  $c_\infty$  (concentration au sein de la solution) avec  $0 < c_0 < c_\infty$ , il faut tenir compte de la relaxation de concentration. Dans un souci de simplification on supposera le terme de migration négligeable par exemple en présence d'un électrolyte support en excès.

Il est donc nécessaire de calculer le terme  $\frac{q}{bc_0} \frac{\Delta c}{\Delta I}$  de l'équation (II.7).

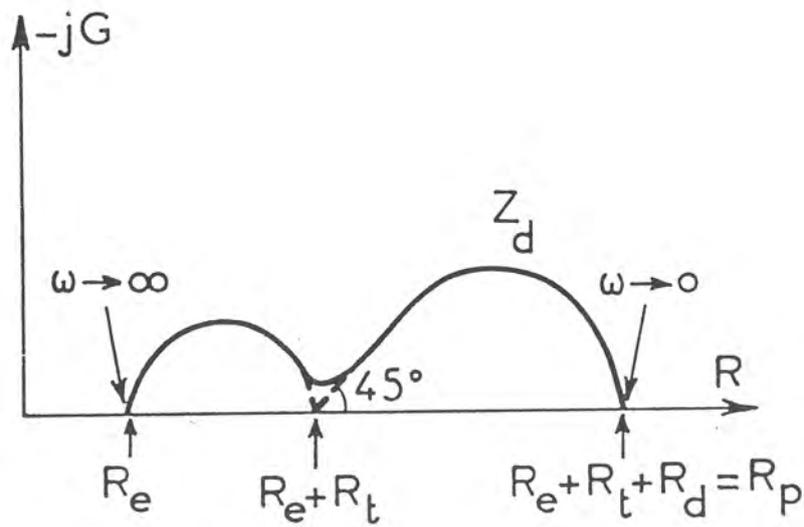
Dans le cas d'une régulation potentiostatique l'application d'une perturbation  $\Delta V^* = |\Delta V| \exp(j\omega t)$  se traduit par une variation instantanée  $\Delta c^*$  de la concentration. On peut alors écrire la condition limite à l'interface :

$$\frac{\Delta I^*}{nF} = D \cdot \left( \frac{\partial \Delta c^*}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (\text{II.8})$$

L'impédance de diffusion est donc proportionnelle à  $\left( \frac{\Delta c^*}{\Delta I^*} \right)_{y=0}$  et le problème se ramène donc au calcul de  $\Delta c^*$  à partir de l'équation générale de la diffusion convective non stationnaire :



(a)



(b)

FIGURE (II.1) : (a) Schéma électrique équivalent dans le cas d'une cinétique mixte.

(b) Impédance électrochimique correspondante représentée dans le plan complexe.

$$\frac{\partial \Delta c^*}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 \Delta c^* - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \Delta c^* \quad (\text{II.9})$$

où  $\vec{v}$  est le vecteur vitesse d'écoulement de coordonnées cylindriques ( $v_r, v_\theta, v_y$ ) et où  $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \Delta c^*$  est le terme de diffusion convective.

Les dérivés par rapport à  $\theta$  étant nulles et en ne tenant pas compte des distributions radiales de potentiel et de concentration on a alors :

$$\frac{\partial \Delta c^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c^*}{\partial y^2} - v_y \cdot \frac{\partial \Delta c^*}{\partial y} \quad (\text{II.10})$$

où  $v_y$  est donné (27) par un développement en série de la forme :

$$v_y = - 0,51023 \frac{\Omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} y^2 + \dots \quad (\text{II.11})$$

En l'absence de toute convection forcée, l'étude de la propagation d'une onde de concentration dans un liquide a déjà été abordée en utilisant l'équation de FICK :

$$\frac{\partial \Delta c^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c^*}{\partial y^2} \quad (\text{II.12})$$

En 1899, WARBURG (28) résoud cette équation avec une condition limite sur la concentration à l'infini, c'est à dire qu'il pose  $\Delta c \rightarrow 0$  quand  $y \rightarrow \infty$ . Il propose ainsi l'expression suivante :

$$Z_{dW} = \frac{p}{nF D bc_0 \sqrt{j \frac{\omega}{D}}} \quad (\text{II.13})$$

Une telle expression est représentable dans le plan de Nyquist ( $R, -jG$ ) par une droite à  $45^\circ$ , de plus elle tend vers l'infini lorsque la pulsation tend vers zéro. Or il s'avère que pour des courants inférieurs au courant de palier de diffusion, la pente  $\frac{\Delta V}{\Delta I}$  de la courbe courant-tension reste finie.

Cette contradiction résulte du choix des conditions limites et de la simplification due à l'omission de  $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \Delta c^*$ . Aussi une nouvelle expression de l'impédance de diffusion a donc été proposée par DROSSBACH(29), puis

SCHUHMANN(30). Cette expression impose à l'onde de concentration de s'amortir en  $\delta_N$ , épaisseur de la couche de Nernst, mais ne tient toujours pas compte du terme de diffusion convective.

En prenant donc pour conditions aux limites :

$$\begin{aligned} |\Delta c| &= 0 && \text{pour } y > \delta_N \\ |\Delta c| &= |\Delta c_0| && \text{pour } y = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

et en écrivant  $\Delta c^*$  sous la forme  $\Delta c^* = |\Delta c| \exp(j\omega t)$ , l'expression  $Z_d$  obtenue à partir de (II.12) est la suivante :

$$Z_d = \frac{p \delta_N}{nF bc_0 D} \frac{\text{th} \sqrt{j\omega \frac{\delta_N^2}{D}}}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_N^2}{D}}} \quad (\text{II.15})$$

L'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta_N$  a pour expression :

$$\delta_N = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad (\text{II.16})$$

on vérifie que :

$$Z_d \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} \frac{R_d}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_N^2}{D}}} = Z_{dW} \quad (\text{II.17})$$

$$Z_d \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \frac{p \delta_N}{nF D bc_0} = R_d \quad (\text{II.18})$$

Lorsque la pulsation tend vers zéro,  $Z_d$  tend bien vers une limite réelle, appelée résistance de diffusion  $R_d$  et telle que la somme  $R_d + R_t + R_e$  représente la résistance de polarisation  $R_p$ , valeur de la pente  $\frac{\Delta V}{\Delta I}$  de la courbe courant-tension stationnaire non corrigée de la chute ohmique (figure II.1.b).

Il est à noter que :

- l'impédance de diffusion  $Z_d$  est sensible à la vitesse de rotation
- la pulsation caractéristique  $\omega^*$  de l'impédance de diffusion correspondant au maximum de  $G_{Z_d}$  est proportionnelle à la vitesse de rotation  $\Omega$  en effet :

$$\frac{\omega^* \delta_N^2}{D} = 2,53$$

$$\text{d'où } \omega^* = 0,98 D^{1/3} \nu^{-1/3} \Omega \quad (\text{II.19})$$

Cette proportionnalité entre  $\omega^*$  et  $\Omega$  n'est strictement vérifiée que lorsque la diffusion est en phase liquide.

Bien que l'expression de l'impédance de diffusion (II.15) ait levée les contradictions observées dans le cas de l'impédance de Warburg, il n'en demeure pas moins vrai que l'hypothèse consistant à omettre le terme de diffusion convective  $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \Delta c^*$  de l'équation (II.9) conduit à une approximation qui peut être insuffisante comme l'ont montré DESLOUIS et col. (31).

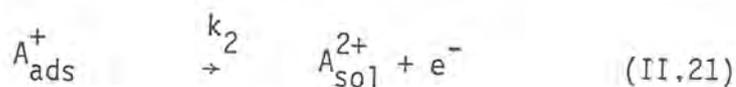
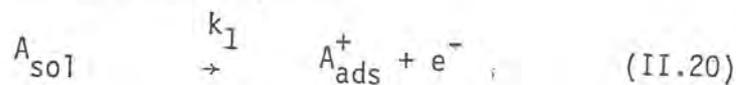
Aussi LEVART et SCHUHMANN(32) ont proposé une solution exacte mais qui nécessite l'emploi d'un ordinateur pour calculer l'impédance. SCHERSON et NEWMAN(33) quant à eux ont donné une solution qui n'est précise que dans le domaine haute fréquence tandis que DESLOUIS et TRIBOLLET ont donné une solution analytique algébrique de l'équation (II.9) complète(34). Alors que TRIBOLLET et NEWMAN (35) ont proposé récemment une solution basse fréquence.

Il est à noter que dans tout ce qui précède, on n'a tenu compte d'aucune relaxation de recouvrement dans le processus se déroulant à l'interface. C'est ce dernier cas que nous allons traiter dans ce qui va suivre.

#### b.2. Impédance résultant d'une relaxation de recouvrement

En présence d'un intermédiaire adsorbé, l'impédance faradique peut être calculée simplement lorsqu'il est possible de négliger le processus de transport de matière (36).

Soit la réaction en deux étapes :



où l'on ne tient pas compte, par souci de simplification, des réactions inverses. Si l'on désigne par  $\theta$  la fraction de surface occupée par l'intermédiaire adsorbé, le courant faradique a pour expression :

$$I = K_1(V)(1 - \theta) + K_2(V)\theta \quad (II.22)$$

où  $k_1(V)$  et  $k_2(V)$  sont les constantes de vitesse des deux réactions électrochimiques partielles, variant avec la surtension suivant la loi de TAFEL :

$$K_1(V) = k_1 \exp(b_1 V) \quad (II.23)$$

$$K_2(V) = k_2 \exp(b_2 V)$$

$b_1$  et  $b_2$  désignant les coefficients de TAFEL.  $K_1$  et  $K_2$  sont posées indépendantes du recouvrement. En admettant que le processus d'adsorption obéit à une isotherme de Langmuir, le recouvrement s'obtient par la résolution de l'équation différentielle suivante :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1(1 - \theta) - K_2\theta \quad (II.24)$$

où  $\beta$  est une constante.

Si le modèle réactionnel impliquait plusieurs substances adsorbées suivant les recouvrements  $\theta_i$ , il faudrait considérer autant d'équations différentielles en  $\frac{d\theta_i}{dt}$  que d'espèces adsorbées.

L'impédance faradique s'obtient en linéarisant ces équations. La tension appliquée  $V$  est la somme d'une composante stationnaire  $\bar{V}$  et d'une composante alternative de faible amplitude :

$$V = \bar{V} + \Delta V^* = \bar{V} + |\Delta V| \exp(j\omega t) \quad (II.25)$$

$$K_1(\bar{V} + \Delta V^*) = k_1 \exp b_1(\bar{V} + \Delta V^*) = \bar{K}_1(1 + b_1 \Delta V^*) \quad \text{car } b_1 \Delta V^* \ll 1 \quad (II.26)$$

$$K_2(\bar{V} + \Delta V^*) = k_2 \exp b_2(\bar{V} + \Delta V^*) = \bar{K}_2(1 + b_2 \Delta V^*) \quad \text{car } b_2 \Delta V^* \ll 1 \quad (II.27)$$

$$\theta = \bar{\theta} + \Delta\theta^* \quad \text{et} \quad \frac{d\theta}{dt} = j\omega \Delta\theta^* \quad (II.28)$$

en reportant dans (II.22) et (II.24) et en posant  $I = \bar{I} + \Delta I^*$  ; on obtient :

$$\Delta \bar{I}^* / F = (\bar{K}_2 - \bar{K}_1) \Delta\theta^* + [(1 - \bar{\theta}) b_1 \bar{K}_1 + \bar{\theta} b_2 \bar{K}_2] \Delta V^* \quad (II.29)$$

$$(\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + j\omega\beta) \Delta\theta^* = [(1 - \bar{\theta}) b_1 \bar{K}_1 - \bar{\theta} b_2 \bar{K}_2] \Delta V^* \quad (II.30)$$

l'état stationnaire du système étant réalisé pour  $\frac{d\theta}{dt} = 0$ , c'est à dire :

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2} \quad (\text{II.31})$$

et

$$\bar{I}/F = 2 \frac{\bar{K}_1 \bar{K}_2}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2} \quad (\text{II.32})$$

$$\frac{\Delta\theta^*}{\Delta V^*} = (b_1 - b_2) \frac{\bar{I}/2F}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + j\omega\beta} \quad (\text{II.33})$$

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta I^*/F}{\Delta V^*} = (b_1 + b_2) \frac{\bar{I}}{2F} + (b_1 - b_2) \frac{(\bar{K}_2 - \bar{K}_1)}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + j\omega\beta} \frac{\bar{I}/2F}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2 + j\omega\beta} \quad (\text{II.34})$$

Si le terme  $T = (b_1 - b_2) (\bar{K}_2 - \bar{K}_1)$  est positif, on voit que le second terme de l'admittance faradique est assimilable à une résistance et une inductance en série.

On peut aussi écrire l'équation précédente sous la forme :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{(b_2 \bar{K}_1 + b_1 \bar{K}_2)}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2} \frac{\bar{I}/F}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2} + \frac{(b_2 - b_1) (\bar{K}_2 - \bar{K}_1)}{\bar{K}_1 + \bar{K}_2} \frac{\bar{I}/2F}{j\omega\beta + \bar{K}_1 + \bar{K}_2} \quad (\text{II.35})$$

Si le terme  $T$  est négatif, on voit alors que le second terme de l'admittance faradique est alors représentable par une résistance et une capacité en série.

Sur les diagrammes d'impédance électrochimique, de telles relaxations de recouvrement se traduisent donc par des boucles capacitives ou inductives. Les intermédiaires adsorbés peuvent ainsi être dénombrés et leurs constantes de temps déterminées, lorsque celles-ci sont distinctes (37).

## 2. Impédance électrohydrodynamique

### a. Principe

La méthode d'impédance électrohydrodynamique, récemment introduite par S. BRUCKENSTEIN et Col. (38, 39) a, au cours des premiers travaux, été utilisée au niveau du palier de diffusion puis employée ultérieurement dans des cas de cinétique mixte (40 - 42).

Cette méthode consiste en l'analyse de la réponse du courant ou du potentiel de l'interface induite par une modulation sinusoïdale de faible amplitude de la vitesse de rotation de l'électrode.

Le principal intérêt qu'offre cette méthode réside dans l'obtention dans de nombreux cas d'un paramètre tel que le nombre de Schmidt  $Sc$  et donc celle du coefficient de diffusion  $D$  de l'espèce diffusante ( $Sc = \frac{v}{D}$ ) alors que la réponse du transport de matière dans les mêmes conditions en impédance électrochimique peut être atténuée voire masquée par d'autres processus dépendant plus fortement du potentiel.

### b. Expression analytique de l'impédance électrohydrodynamique

En 1982, DESLOUIS et Col. (43) ont proposé une expression analytique, valable dans tout le domaine de fréquence, de l'impédance électrohydrodynamique  $Z_{EHD} = \frac{\partial \Omega}{\partial S}$ ,  $\Omega$  étant la vitesse de rotation de l'électrode et  $S$  le signal électrique caractérisant l'interface, à savoir  $I$  ou  $V$ .

Lorsque la perturbation de vitesse de rotation  $d\Omega$  est suffisamment faible pour que les conditions de linéarité soient respectées, on peut alors écrire :

$$\Omega = \Omega_0 + d\Omega$$

$$v = v_0 + dv \quad (v = \text{vitesse d'écoulement})$$

$$c = c_0 + dc \quad (c = \text{concentration de l'espèce diffusante})$$

$$S = S_0 + dS$$

Il est alors plus simple de décomposer l'impédance électrohydrodynamique sous la forme du produit de trois fonctions de transfert :

$$(Z_{EHD})^{-1} = Z_H \cdot Z_T \cdot Z_e$$

avec :

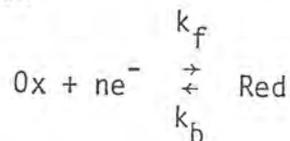
$$Z_H = \frac{dv}{d\Omega} \quad (\text{fonction de transfert relative à l'écoulement du fluide})$$

$$Z_T = \frac{dc}{dv} \quad (\text{fonction de transfert relative au transport de matière par diffusion et convection}).$$

$$Z_e = \frac{dS}{dc} \quad (\text{fonction de transfert relative au processus électrochimique})$$

b.1. Cas d'une réaction redox ; interface uniformément accessible.

Dans le cas des solutions diluées et de l'écoulement laminaire d'un fluide newtonien le calcul détaillé des quantités  $\frac{\partial I}{\partial \Omega}|_V$  et  $\frac{\partial V}{\partial \Omega}|_I$  a donc été effectué pour une réaction redox



où  $k_f$  et  $k_b$  sont les constantes de vitesse de la réaction redox.

L'impédance électrohydrodynamique calculée dans (43) a pour expression :

- en mode potentiostatique

$$\frac{\partial I}{\partial \Omega}|_V = \left( \frac{3}{2 \Omega_0} \exp(-0,26 pj) \right) \left( - \frac{c_\infty - c_0}{1,288} \cdot \frac{3^{1/3}}{\delta_N} \cdot \frac{K_1(s)}{A_i(s)} \right) D \frac{Z_d}{Z} \quad (\text{II.36})$$

- en mode galvanostatique

$$\frac{\partial V}{\partial \Omega}|_I = \frac{3}{2 \Omega_0} \exp(-0,26 pj) \left( \frac{c_\infty - c_0}{1,288} \frac{K_1(s)}{A_i'(s)} \right) (-R_t (K_f - K_b)) \quad (\text{II.37})$$

$\Omega_0$  : vitesse angulaire de rotation stationnaire

$\omega$  : pulsation de modulation de  $\Omega$

$$p = \frac{\omega}{\Omega_0}$$

$\delta_N$  : épaisseur de la couche de diffusion

$$S : 1,57 j p Sc^{1/3}$$

Sc : nombre de Schmidt

$$j^2 = -1$$

$A_i(s)$  et  $A_i'(s)$  sont respectivement la fonction d'Airy de première espèce et sa dérivée.

$$K_1(s) = - \sum_0^{\infty} \frac{S^n}{n!} \int_0^{\infty} \frac{\partial^n A_i}{\partial \xi^n} \left[ \xi^2 \exp\left(-\frac{\xi^3}{6}\right) + \xi^4 \rho_0(\xi) \exp\left(\frac{\xi^3}{6}\right) \right] d\xi$$

L'intégrale définie de l'expression de  $K_1(s)$  a été calculée dans la ref (44)

$Z_d$  est l'impédance électrochimique de diffusion,  $R_t$  la résistance de transfert de charge et  $Z$  l'impédance électrochimique totale comprenant donc l'impédance faradique  $Z_F$ , la résistance d'électrolyte  $R_e$  et la capacité de double couche  $C_d$ .

Dans les équations (II.36) et (II.37) la forme exponentielle de l'impédance hydrodynamique  $\frac{dv}{d\Omega}$  correspond à une solution BF. TRIBOLLET et NEWMAN ont récemment calculé numériquement cette réponse dans tout le domaine de fréquence (45).

L'examen des relations (II.36) et (II.37) permet de constater que seule la quantité  $\frac{\partial V}{\partial \Omega} \Big|_I$  a une phase constante pour une fréquence de modulation donnée et ceci quelque soit le point de polarisation.

Ainsi l'ajustement des données expérimentales normalisées  $\frac{Z_{EHD}(p)}{Z_{EHD}(o)}$  à la courbe théorique permet de déterminer la valeur du nombre de Schmidt lorsque  $p$  est connu. Les valeurs théoriques de l'amplitude et de la phase de  $\frac{\partial V}{\partial \Omega} \Big|_I$  en fonction de  $pSc^{1/3}$  sont représentées figure (II.2) pour  $Sc = 1000$ .

Par contre l'analyse de  $\frac{\partial I}{\partial \Omega} \Big|_V$  ne donne les mêmes informations que dans la région du palier de diffusion où  $\frac{Z_d}{Z} \rightarrow 1$  puisqu'en tout autre point de polarisation  $\frac{Z_d}{Z}$  est une expression complexe dépendant de la fréquence de modulation. Il faudra donc pour cela se placer à des fréquences modérément élevées de telle sorte que  $Z_d$  soit grand par rapport à  $R_e$ ,  $R_t$  et  $jC_d\omega$ . Les variations de l'amplitude et de la phase de  $\frac{\partial I}{\partial \Omega} \Big|_V$  théorique sont reportées figure (II.3) en fonction de  $pSc^{1/3}$  et ce pour une valeur de Schmidt de 1000.

En revanche, en cinétique mixte la connaissance des impédances  $Z$  et  $Z_d$  est indispensable à l'analyse des diagrammes d'impédance électrohydrodynamique.

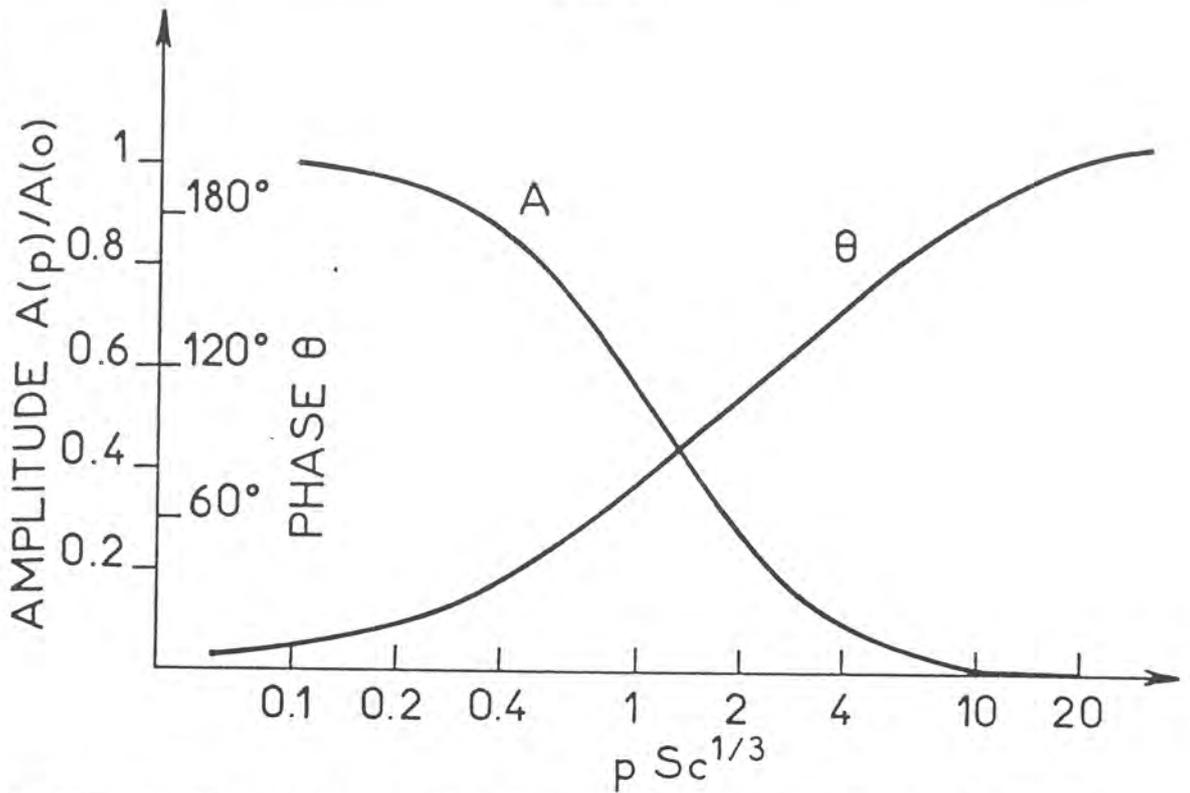


FIGURE (II.2) : Diagramme théorique de l'impédance électrohydrodynamique en mode galvanostatique pour une valeur  $Sc = 1000$ . Amplitude normalisée  $A(p)/A(o)$  et phase  $\theta$  en fonction de  $p Sc^{1/3}$ .

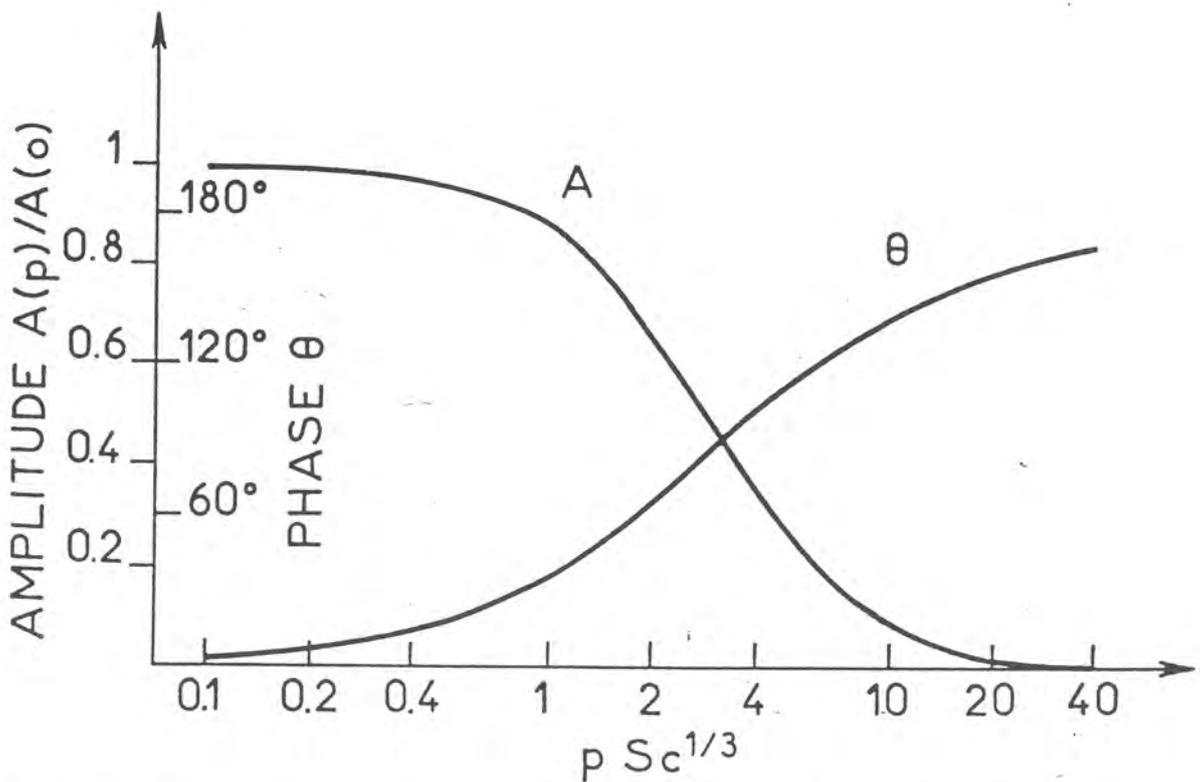


FIGURE (II.3) : Diagramme théorique de l'impédance électrohydrodynamique en mode potentiostatique pour une valeur  $Sc = 1000$ . Amplitude normalisée  $A(p)/A(o)$  et phase  $\theta$  en fonction de  $p Sc^{1/3}$ .

## b.2. Cas de surfaces hétérogènes

Lorsque l'interface n'est plus uniformément active (surface partiellement bloquée par exemple) ou bien lorsqu'une phase solide supplémentaire est présente et gêne l'arrivée des réactants ou le départ des produits de réactions (produits de corrosion jouant le rôle d'un milieu poreux par exemple) les relations (II.36) et (II.37) ne s'appliquent évidemment plus. Différents exemples de ces situations ont pu être trouvés et identifiés comme tels récemment par la mesure de l'impédance EHD (23, 46).

### b.2.1. Surface partiellement bloquée

L'interface peut alors être décrite comme la succession d'aires actives (puits de matière parfait) et inactives. Envisageant, dans un premier temps, le comportement d'un site actif isolé, de diamètre  $d$ , et situé à la distance  $r$  du centre du disque, DESLOUIS et col. (47) ont montré que les diagrammes d'impédance EHD sont réductibles par la fréquence sans dimension  $pSc^{1/3} \left(\frac{r}{d}\right)^{2/3}$  alors que sur un disque actif c'est le paramètre  $pSc^{1/3}$  qui intervient.

A l'aide d'un modèle d'interface bloqué constitué d'une grille périodique de surface active proche de 50 %, ces auteurs ont mis en évidence deux réponses distinctes suivant le domaine de fréquence.

- En BF, les diagrammes d'impédance EHD sont réductibles par la fréquence  $pSc^{1/3}$  comme la surface uniformément active équivalente. Ceci est cohérent avec le fait que le courant de palier sur la grille ne diffère, pour ce taux de blocage, que de quelques % du courant de LEVICH calculé pour une électrode uniformément active de même diamètre extérieur.
- En HF, les diagrammes sont réductibles en  $pSc^{1/3} \left(\frac{r}{d}\right)^{2/3}$ , c'est à dire que l'on observe la réponse d'une somme de microélectrodes individuelles associées à la maille élémentaire de la grille.

L'ensemble de ces comportements est représenté en diagramme de Bode ( $R, \theta$ ) sur la figure (II.4).

### b.2.2. Electrode recouverte d'une couche poreuse

L'interface comporte une couche d'épaisseur  $\delta_F$  dans laquelle la diffusivité  $D_F$  peut différer de la diffusivité  $D$  dans le fluide définie précédemment (avec  $D_F < D$ ).

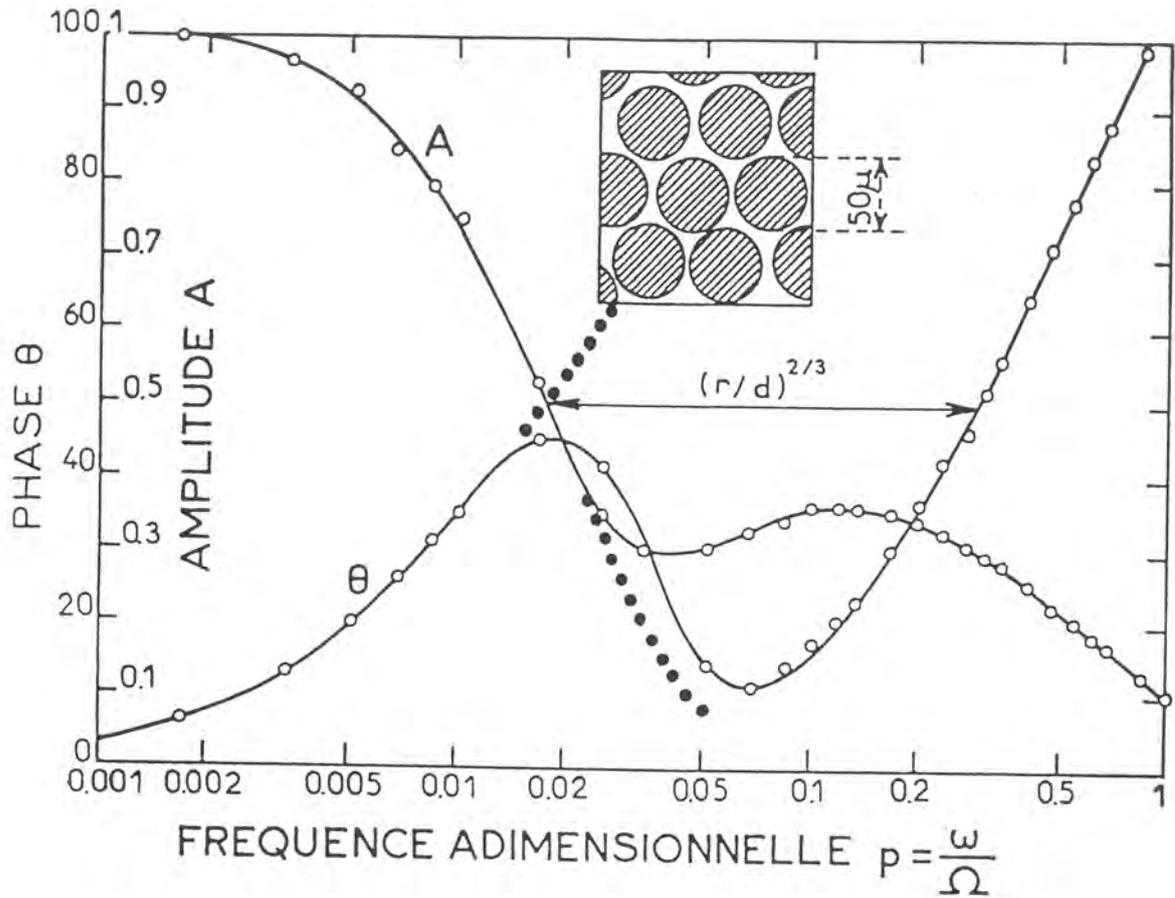


FIGURE (II.4) : Phase  $\theta$  et amplitude  $A$  expérimentales de l'impédance EHD mesurées en régulation potentiostatique au palier de diffusion de l'étape de réduction de la réaction  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (KCl (N) + Glycerol 60 %) sur une grille de Molybdène.

(Motif dans le cartouche : les zones hachurées sont isolantes).

Les courbes pointillées correspondent à la réponse mesurée sur une électrode à disque uniformément active et sont les extrapolations des courbes  $A$  et  $\theta$  du domaine basse fréquence expérimental de la grille.

Dans ce cas, il a été montré (48) que l'on a respectivement :

$$Z_{\text{pot}} \propto \frac{Z_p}{\text{ch } s_1^{1/2} \left( \frac{\delta_N D_F}{D \delta_F} + \frac{\text{th } s_1^{1/2}}{s_1^{1/2}} \frac{1}{Z_d} \right)} \quad (\text{II.38})$$

$$Z_{\text{Gal}} \propto \frac{Z_p}{\text{ch } s_1^{1/2} \left( \frac{\delta_N D_F}{D \delta_F} s_1^{1/2} \text{th } s_1^{1/2} + \frac{1}{Z_d} \right)} \quad (\text{II.39})$$

où  $Z_p$  est la fonction de transfert  $\frac{d \frac{\partial c}{\partial y}}{dy}$  précédemment définie en l'absence de couche,  $\delta_N$  est l'épaisseur de la couche de Nernst et

$$s_1 = j\omega \frac{\delta_F^2}{D_F}$$

Ces deux fonctions ont été simulées sur ordinateur et la phase  $\theta$  de  $Z_{\text{Gal}}$  a été représentée à titre d'exemple sur la figure (II.5) pour les conditions suivantes :

$$D = D_F$$

$$\frac{\delta_F^2}{D_F} = 0,15$$

$$\Omega_0 = 2,5 ; 5 ; 10 ; 25 \text{ rd.s}^{-1}$$

Contrairement à l'absence de couche, on constate ici que les diagrammes ne sont plus seulement réductibles par le paramètre  $p$  car ils dépendent aussi de la vitesse de rotation moyenne. En particulier, ils sont déplacés vers les basses valeurs de  $p$  au fur et à mesure que  $\Omega_0$  augmente. Ce comportement a déjà été obtenu expérimentalement dans des cas où la présence d'une couche pouvait être avancée sans ambiguïté (49).

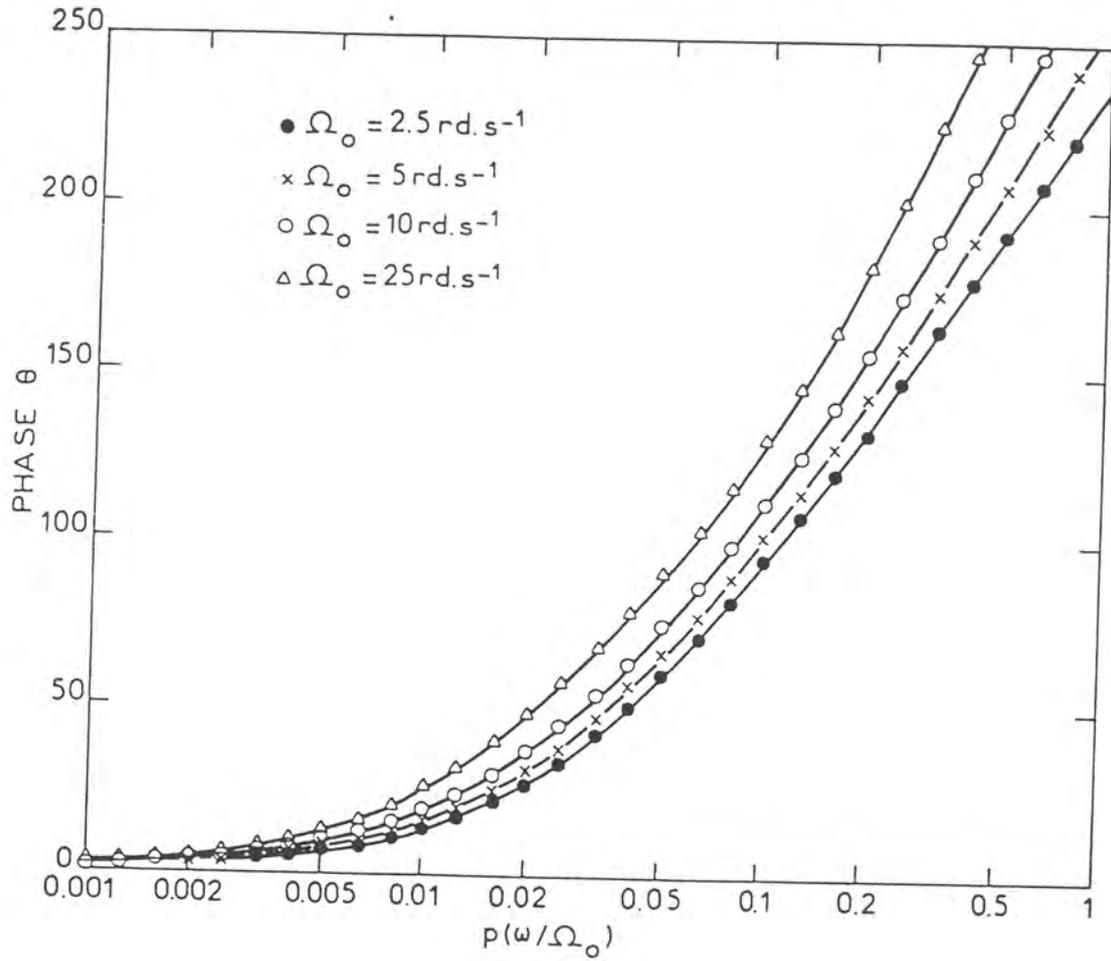


FIGURE (II.5) : Phase  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation galvanostatique simulée dans le cas d'une couche pour différentes vitesses de rotation.

### 3. Instrumentation

Un montage à trois électrodes couramment utilisé en électrochimie a permis l'obtention des courbes de polarisation effectuées en régulation potentiostatique ou galvanostatique. Le potentiostat-galvanostat utilisé à cet effet a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie et Physique des Liquides.

Le potentiel de l'électrode de travail E.T., en l'occurrence composée du matériau étudié, est relié à la masse flottante du montage et est réglé par rapport à celui d'une électrode de référence E.R. (électrode saturée en sulfate). La contre électrode C.E. devant assurer le passage du courant, est choisie de grande surface vis à vis de l'électrode de travail et est constituée d'une grille de platine.

#### a. Dispositif expérimental de la mesure d'impédance électrochimique (50)

Comme le montre la figure (II.6) en régulation potentiostatique, le sommateur  $\Sigma_1$  permet de superposer à la tension de polarisation  $V_0$ , le signal sinusoïdal  $\Delta\tilde{V}(t) = \Delta V \sin \omega t$  de faible amplitude délivré par le générateur de l'analyseur de fonction de transfert SCHLUMBERGER de type SOLARTRON 1170. La tension de référence est alors amplifiée par l'amplificateur  $G_V$  puis filtrée en  $F_2$  et entrée dans la voie Y du corrélateur. Par ailleurs, la réponse en courant, également sinusoïdale avec une différence de phase  $\theta$  par rapport à  $\Delta\tilde{V}(t)$  soit  $\Delta\tilde{I}(t) = \Delta I \sin(\omega t + \theta)$  est prélevée sous forme de tension aux bornes d'une résistance étalon  $R_{et}$ , cette dernière est amplifiée par l'amplificateur différentiel D pour améliorer la précision des mesures et en particulier le rapport signal/bruit, puis entrée dans la voie X.

La corrélation des deux signaux conduit à l'obtention de l'impédance électrochimique  $\frac{\Delta\tilde{V}(j\omega)}{\Delta\tilde{I}(j\omega)}$  où  $\omega$  est la pulsation du signal de mesure.

#### b. Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrohydrodynamique

La modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation de l'électrode autour d'une valeur moyenne  $\Omega_0$  est obtenue en superposant à l'aide d'un sommateur  $\Sigma_2$ , à la tension de consigne  $V_0$  d'asservissement du moteur dont la valeur comprise entre 0 et 15 volts correspond à une vitesse moyenne variant entre 0 et 7000  $\text{tr.mn}^{-1}$  - une tension sinusoïdale  $V$  délivrée par le générateur de signaux de l'analyseur. Un codeur incrémental délivre un signal modulé en fréquence propor-

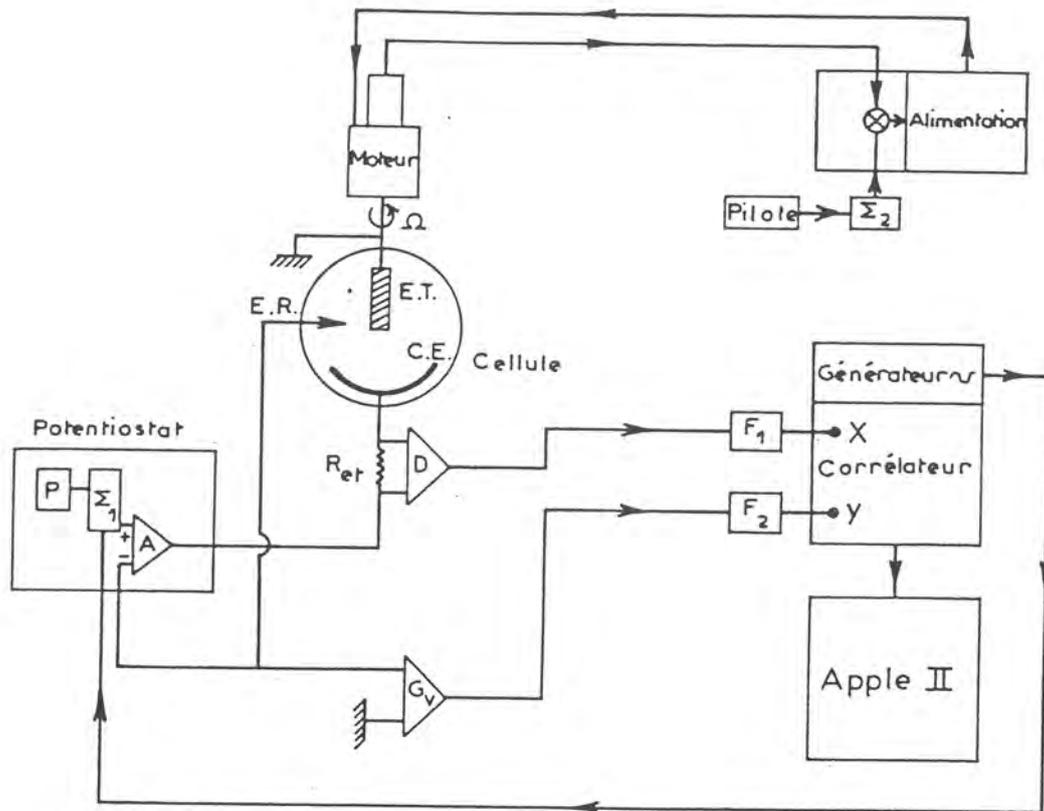


FIGURE (II.6) : Dispositif expérimental de mesure d'impédance électrochimique en mode potentiostatique.

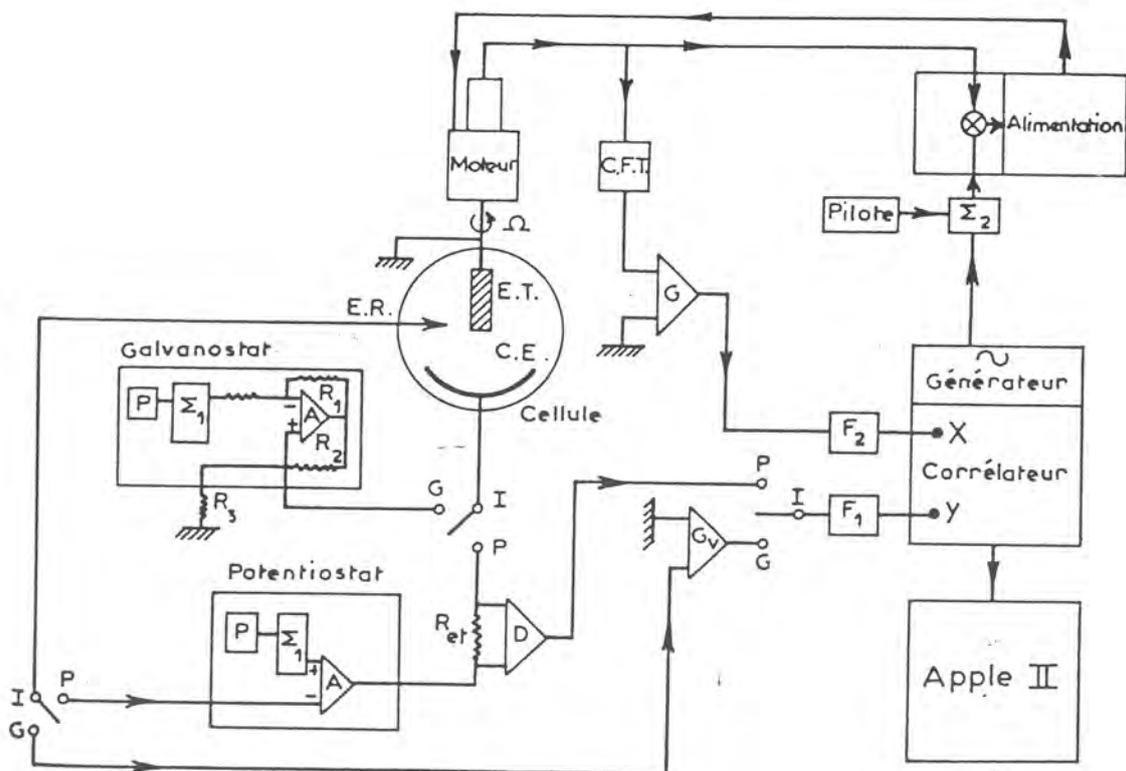


FIGURE (II.7) : Dispositif expérimental de mesure d'impédance électrohydrodynamique en mode galvanostatique ou potentiostatique.

tionnellement à la vitesse de rotation réelle ; un convertisseur fréquence-tension PHILBRICK 4702, ayant une gamme 1 Hz - 100 KHz est donc utilisé pour obtenir un signal modulé en tension. Cette tension est alors amplifiée par l'amplificateur G puis filtrée en  $F_2$  afin d'éliminer le bruit parasite 50 Hz puisque les mesures sont effectuées pour une gamme de fréquences inférieures à la dizaine d'Hertz et enfin entrée dans la voie X du corrélateur. D'autre part la réponse en tension amplifiée en  $G_V$  dans le cas de la régulation galvanostatique - ou la tension proportionnelle à la réponse en courant amplifiée en D dans le cas de la régulation potentiostatique - est filtrée en  $F_1$  puis entrée dans la voie Y du corrélateur (figure II.7).

L'analyseur de fonction de transfert utilisé pour la mesure de l'impédance électrochimique ou de l'impédance électrohydrodynamique est commandé par un microordinateur APPLE II qui permet de plus une acquisition rapide des données.

c. Expression des impédances en fonction des éléments des différents montages

L'analyseur de fonction de transfert mesure la quantité  $\frac{Y}{X}$ .

c.1. Impédance électrochimique

$$Y = G_V \cdot \Delta V$$

$$X = R_{et} D \cdot \Delta I$$

$$Z_{E.C.} = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{R_{et} \cdot D}{G_V} \cdot \frac{Y}{X}$$

c.2. Impédance électrohydrodynamique

- le codeur incrémental comporte un disque circulaire percé de 500 trous équidistants.
- le convertisseur fréquence-tension délivre une tension variant entre 1 mV et 10 V, proportionnelle à la fréquence du signal comprise entre 1 Hz et 100 KHz.

c.2.1. Mode potentiostatique

$$(Z_{\text{EHD}})_{\text{pot}}^{-1} = \frac{\Delta I}{\Delta \Omega}$$

$$Y = R_{\text{et}} D \cdot I$$

$$X = \frac{500}{2\pi} \cdot 10^{-4} G \cdot \Delta \Omega$$

$$(Z_{\text{EHD}})_{\text{pot}}^{-1} = \frac{1}{40\pi} \cdot \frac{1}{R_{\text{et}}} \cdot \frac{G}{D} \cdot \frac{Y}{X}$$

c.2.2. Mode galvanostatique

$$(Z_{\text{EHD}})_{\text{gal}}^{-1} = \frac{\Delta V}{\Delta \Omega}$$

$$Y = G_V \Delta V$$

$$(Z_{\text{EHD}})_{\text{gal}}^{-1} = \frac{1}{40\pi} \cdot \frac{G}{G_V} \cdot \frac{Y}{X}$$

$$X = \frac{500}{2\pi} \cdot 10^{-4} G \Delta \Omega$$

### III - SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Afin de vérifier les résultats de détermination de vitesse de corrosion obtenus par des mesures d'impédance électrochimique qui sont des mesures indirectes, il s'avère nécessaire d'effectuer des mesures directes de la tendance à la corrosion.

Les méthodes gravimétriques sont les plus anciennes mais bien que de mise en oeuvre simple, nous leur avons préféré une méthode plus sensible telle que le dosage du zinc passé en solution puisque le matériau étudié présente une surface faible de l'ordre du  $\text{cm}^2$ .

Ce dosage de la quantité de métal passé en solution, en relation directe avec la perte de poids, est effectué par absorption atomique au moyen d'un appareil PERKIN - ELMER 290 ou 403.

Cette méthode permet de déterminer des vitesses de corrosion pour des temps d'immersion relativement courts puisque sa sensibilité permet de détecter des concentrations aussi faibles que 0,5 ppm.

Le principe de l'absorption atomique est basé sur la capacité que possèdent les atomes neutres d'un élément d'absorber ses radiations lumineuses caractéristiques, c'est à dire celles qu'il émettrait s'il était excité. Les atomes neutres sont obtenus par atomisation dans un brûleur air-acétylène où la solution contenant l'élément à doser est vaporisée. Ces derniers vont absorber une partie des photons provenant d'un rayonnement polychromatique d'intensité constante contenant les raies de l'élément à doser ; il en résulte un pic d'absorption sur le spectre dont la hauteur peut-être reliée à la quantité d'élément à doser suivant la loi de LAMBERT-BEER :

$$\log \frac{I_0}{I} = K \cdot L \cdot C$$

où :

$I_0$  : intensité du flux incident

$I$  : intensité du flux après absorption

$K$  : constante dépendant de la fréquence caractéristique de l'élément à doser.

$L$  : longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser

$C$  : concentration de l'élément à doser

Une des principales difficultés rencontrées au cours d'un tel dosage réside dans la nécessité de décaper l'électrode à l'aide d'une solution d'acide chromique à 80°C afin de recueillir les produits de corrosion adhérents à la surface de l'électrode et de les dissoudre dans la solution agressive au moyen d'acide chlorhydrique RP.

En effet, il est nécessaire de bien définir les conditions de décapage afin :

- d'une part de ne pas attaquer le substrat, ce qui conduirait à une mesure par excès,
- d'autre part de recueillir tous les produits de corrosion adhérents pour ne pas aboutir à une mesure par défaut.

#### IV - CONDITIONS EXPERIMENTALES

##### 1. Matériaux étudiés

Le matériau étudié est un zinc électrolytique provenant de la Société "LA VIEILLE MONTAGNE". Deux nuances distinctes se présentant sous des formes différentes ont fait l'objet de cette étude.

Une grande partie de ce travail a trait à l'étude d'un barreau de zinc électrolytique dont la composition en impuretés, donnée en ppm, est la suivante :

Pb : 9 ; Fe : 7 ; Cu : 2 ; Cd : 3 et Sn : 2.

Le barreau sous forme cylindrique est inséré dans un tube de plexiglas, l'étanchéité étant obtenue à l'aide d'araldite de moulage. L'électrode de travail est donc constituée de la section droite du cylindre ( $A = 1 \text{ cm}^2$ ), la surface étant polie au papier abrasif de grade 1200, rincée, dégraissée dans l'alcool sous ultra-sons et finalement séchée à l'air chaud pulsé.

Tandis qu'une étude analogue a été conduite pour un zinc électrolytique laminé dont la composition en impuretés diffère légèrement puisque celle-ci donnée en ppm est de :

Pb : 15 ; Fe : 7 ; Cu : 2 ; Cd : 57 et Sn : 2

Le matériau se présente alors sous la forme d'une pastille de  $1,37 \text{ cm}^2$  de section et de 2 mm d'épaisseur. Cette pastille est collée à un porte-échantillon de forme cylindrique, le contact électrique est assuré par un fil de cuivre soudé aux deux extrémités.

L'ensemble est revêtu d'une gaine thermorétractable étanche. La surface de la pastille est polie au papier de grade 180 puis dégraissée et séchée suivant le mode opératoire décrit ci-dessus dans le cas du barreau.

##### 2. Milieux étudiés

Le milieu corrosif est constitué d'une solution de sulfate de sodium pur cristallisé de marque "MERCK" de concentration 0,5 M dans de l'eau distillée. La solution est à un pH de 5,7 et sa température est réglée à  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$  au moyen d'une circulation d'eau thermostatée dans la double enceinte de la cellule électrolytique utilisée, cette dernière ayant une contenance de 600 ml.

Dans certains cas un ajout de p-benzoquinone ou de sulfate de zinc a pu être effectué, ces produits de marque "MERCK", sont tous deux de qualité "pour analyses".

## CHAPITRE III

### ETUDE DES PROCESSUS CATHODIQUES

#### INTRODUCTION

Le processus global de corrosion étant généralement constitué d'étapes élémentaires, il nous a paru nécessaire d'étudier consécutivement ces dernières en ce qui concerne la corrosion du zinc en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M aéré.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude des processus cathodiques et plus particulièrement à l'étude du transport de matière, étant donné la part très importante jouée par la diffusion de l'oxygène dissous dans la cinétique.

Pour ce faire, nous avons mis principalement en oeuvre des méthodes analytiques spécifiques telles que : le relevé du courant diffusional en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant et la mesure de l'impédance électrohydrodynamique.

Il est à noter que parmi les travaux portés à notre connaissance, relatifs à la corrosion du zinc en milieu neutre aéré dans lequel des produits de corrosion insolubles se déposent à la surface, le rôle du transport de matière n'a pas été clairement pris en considération, autrement qu'au moyen de mesures stationnaires. Néanmoins, une technique transitoire telle

que la mesure de l'impédance EHD, comme il sera montré dans ce chapitre, apporte une meilleure connaissance, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, de l'influence du transport de matière dans le processus de corrosion.

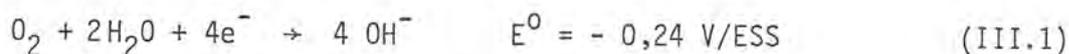
## I - MESURES ELECTROCHIMIQUES STATIONNAIRES

### 1. Courbes de polarisation potentiostatiques

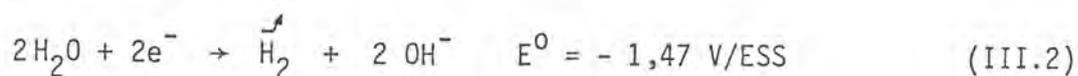
L'état stationnaire étant très long à s'établir, le tracé de la courbe de polarisation cathodique du zinc dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M a été effectué en mode potentiostatique, assurant ainsi un relevé de la courbe courant-tension dans des conditions quasi stationnaires.

De par la valeur fortement négative du potentiel réversible du couple  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$  ( $E^0 \approx - 1,4 \text{ V/E.S.S.}$ ), les réactions de réduction suivantes sont susceptibles de se produire concurremment au potentiel de corrosion :

- Réduction de l'oxygène dissous :



- Dégagement d'hydrogène :



Les courbes de polarisation cathodique représentées sur la figure (III.1), révèlent l'existence de deux paliers de diffusion (A et B) précédant la vague de réduction de l'eau qui n'apparaît que vers  $- 1,8 \text{ V/ESS}$ , cette forte surtension d'hydrogène ayant été attribuée précédemment (51) à la faible interaction entre le zinc et l'hydrogène. Cependant, selon les conditions initiales de polarisation et le sens de balayage de la courbe, des différences notables peuvent être observées :

- (i) Lorsque l'électrode est maintenue 15 mn au potentiel de corrosion libre et que la surtension cathodique est augmentée peu à peu

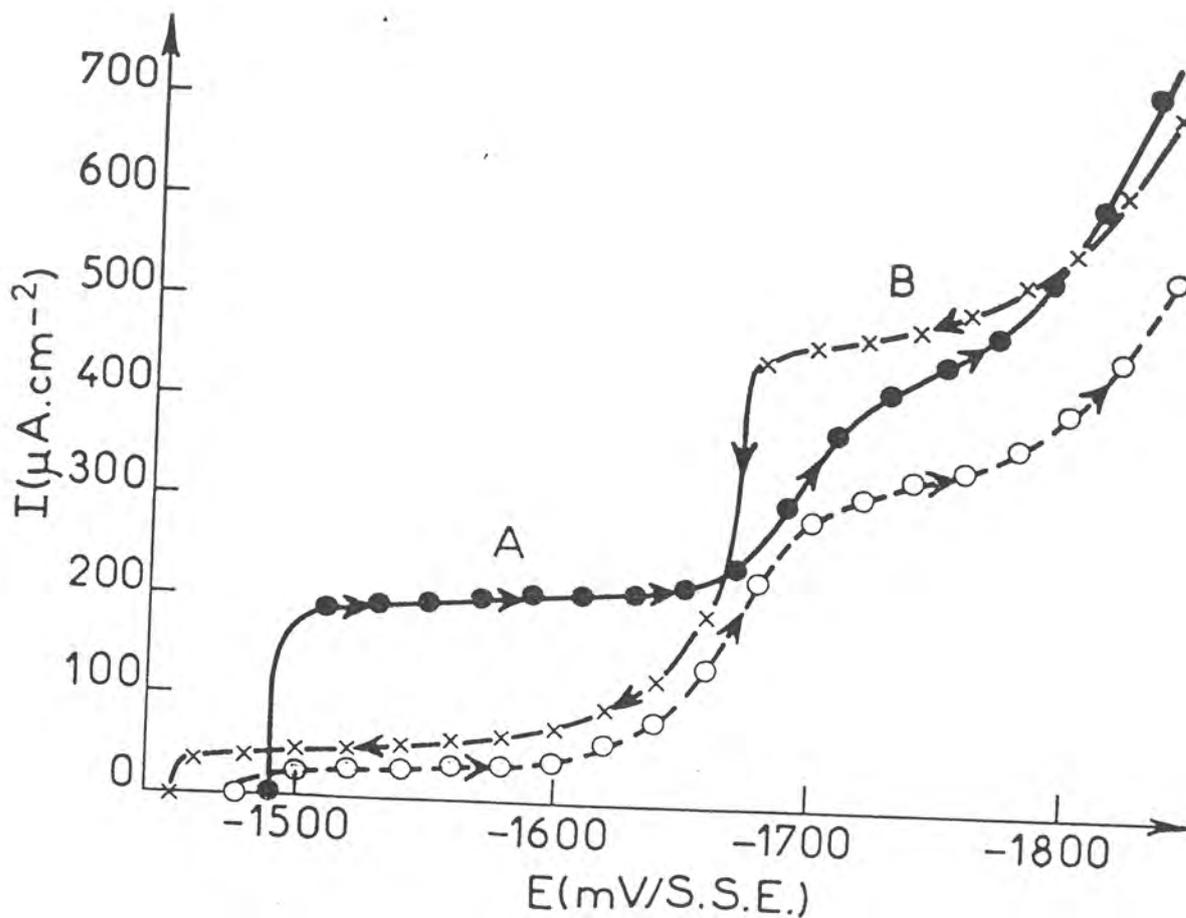


FIGURE (III.1) : Courbes courant-tension cathodiques en mode potentiostatique à  $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$  ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.  
 Temps de maintien à  $E_{\text{corr}}$  : (●) 15 mn ; (○) 16,5 h.  
 Court temps de maintien à  $E = -2 \text{ V/ESS}$  : (x).

(courbe ● ), la valeur du courant au palier A est environ la moitié de celle du courant au palier B.

- (ii) En revanche, quand le potentiel de l'électrode, préalablement porté à  $-2$  V/ESS, c'est-à-dire dans la région de dégagement d'hydrogène (courbe X), est progressivement déplacé vers des valeurs moins cathodiques, on observe une plus faible valeur du courant au palier A.
- (iii) Cependant, avec un mode opératoire semblable à celui de la première expérience mais pour un temps de maintien préalable de 16,5 h (courbe o), le courant du palier A tend vers une faible valeur similaire à celle reportée dans le deuxième type d'expérience.

## 2. Influence de la vitesse de rotation

Les courbes de polarisation cathodiques décrites précédemment, montrant que les valeurs du courant  $I$  sur les paliers A et B sont contrôlées par le transport de matière, l'influence de la vitesse de rotation  $\Omega$  sur ces mêmes valeurs de courant a donc été étudiée.

Les données expérimentales, représentées en coordonnées  $(I, \Omega^{1/2})$  sur la figure (III.2), se placent sur des droites pour un potentiel  $E = -1580$  mV/ESS correspondant au palier A (courbes ● et o), et pour un potentiel  $E = -1740$  mV/ESS correspondant au palier B (courbe +). Dans ce dernier cas, la valeur du courant dépend moins des conditions de polarisation précédant le tracé. Dans tous les cas, l'intersection de ces droites avec l'axe des ordonnées conduit à une valeur positive qui met en évidence l'existence d'une composante non diffusionnelle.

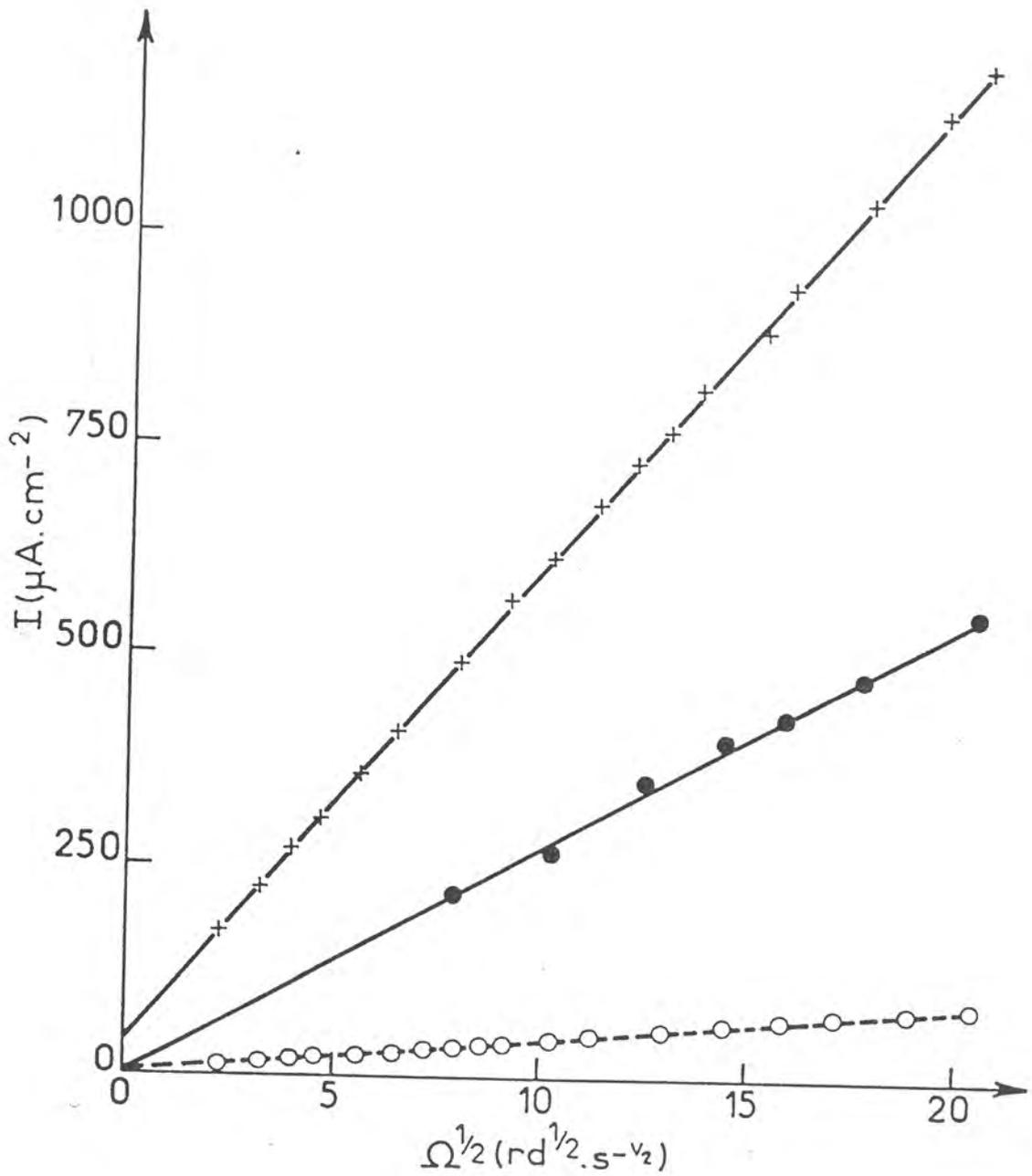


FIGURE (III.2) : Valeurs des densités de courant en fonction de  $\Omega^{1/2}$ .

(x) :  $E = -1740$  mV/ESS.

(●) :  $E = -1580$  mV/ESS après un temps de maintien de 15 mn à  $E_{\text{corr}}$  ( $\Omega = 600$  tr.mn $^{-1}$ ).

(o) :  $E = -1580$  mV/ESS après un temps de maintien de 40 h à  $E = -1580$  mV/ESS ( $\Omega = 120$  tr.mn $^{-1}$ ).

3. Comparaison des courants diffusionnels obtenus avec le zinc et le platine

La courbe de polarisation cathodique du zinc dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M après un maintien préalable de 15 mn au potentiel de corrosion libre est rappelée sur la figure (III.3), où est également reportée la courbe courant-tension déterminée sur le platine (●) dans des conditions identiques. Cette dernière a une allure tout à fait similaire à celle observée dans une solution aérée de NaCl 3 % (52). La représentation du courant limite pour un potentiel de - 1250 mV/ESS en fonction de  $\omega^{1/2}$  (figure III.4) a permis la détermination de la valeur du courant non diffusionnel, le courant diffusionnel correspondant, quant à lui, à la réaction de réduction de l'oxygène dissous suivant la réaction (III.1).

Nous avons rapporté dans le tableau (III.1), à titre comparatif, les valeurs du courant global, de la composante non diffusionnelle  $I_0$  et de la composante diffusionnelle résultante  $I_d$  dans le cas du zinc à un potentiel de - 1740 mV/ESS correspondant au palier B, et dans le cas du platine à un potentiel de - 1250 mV/ESS.

	Zn	Pt
	E = - 1740 mV/ESS	E = - 1250 mV/ESS
I ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	430	410
$I_0$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	40	30
$I_d$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	390	380

Tableau (III.1)

Le bon accord entre les valeurs de courant diffusionnel obtenues sur le platine et sur le zinc à un potentiel de - 1740 mV/ESS permet d'attribuer le palier B à la réaction de réduction de l'oxygène dissous, mettant en jeu le transfert de  $4 e^-$  et se produisant sur une surface quasi uniformément accessible.

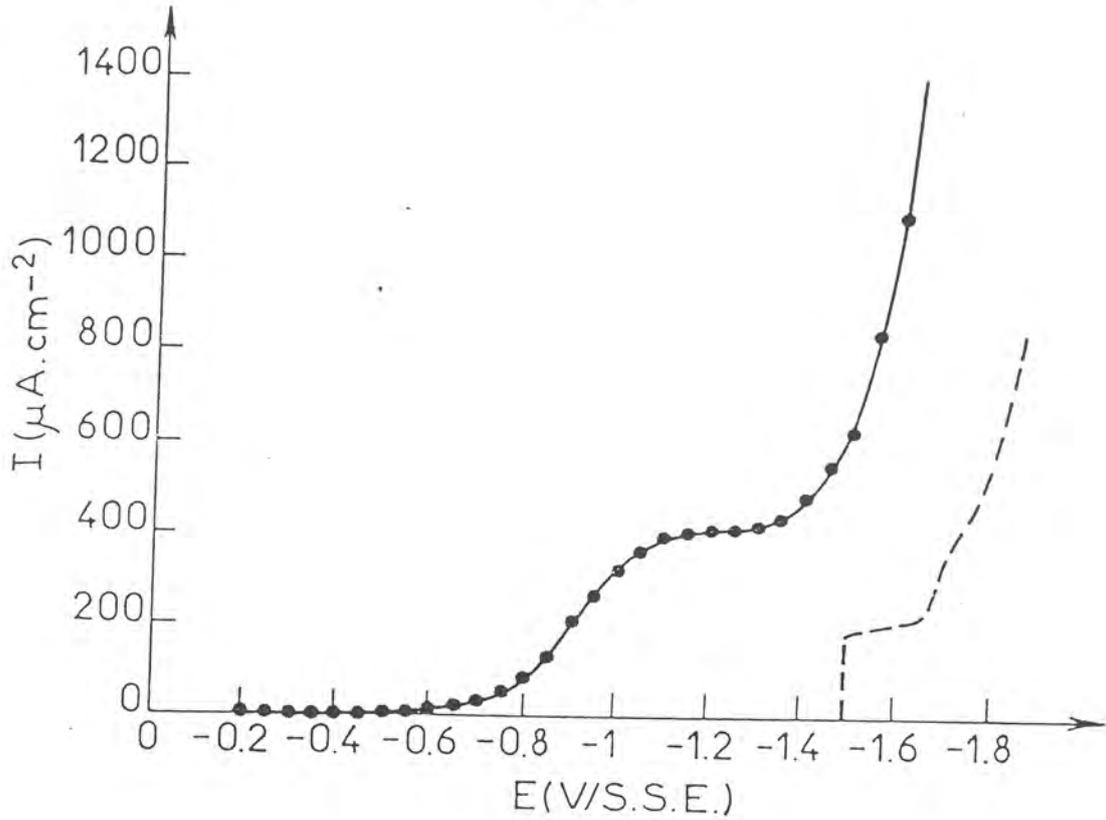


FIGURE (III.3) : Courbes courant-tension cathodiques en mode potentiostatique à  $\Omega = 600 \text{ tr. mn}^{-1}$ ;  $Na_2SO_4$  0,5 M. sur Platine (●) et sur Zinc (traits pointillés).

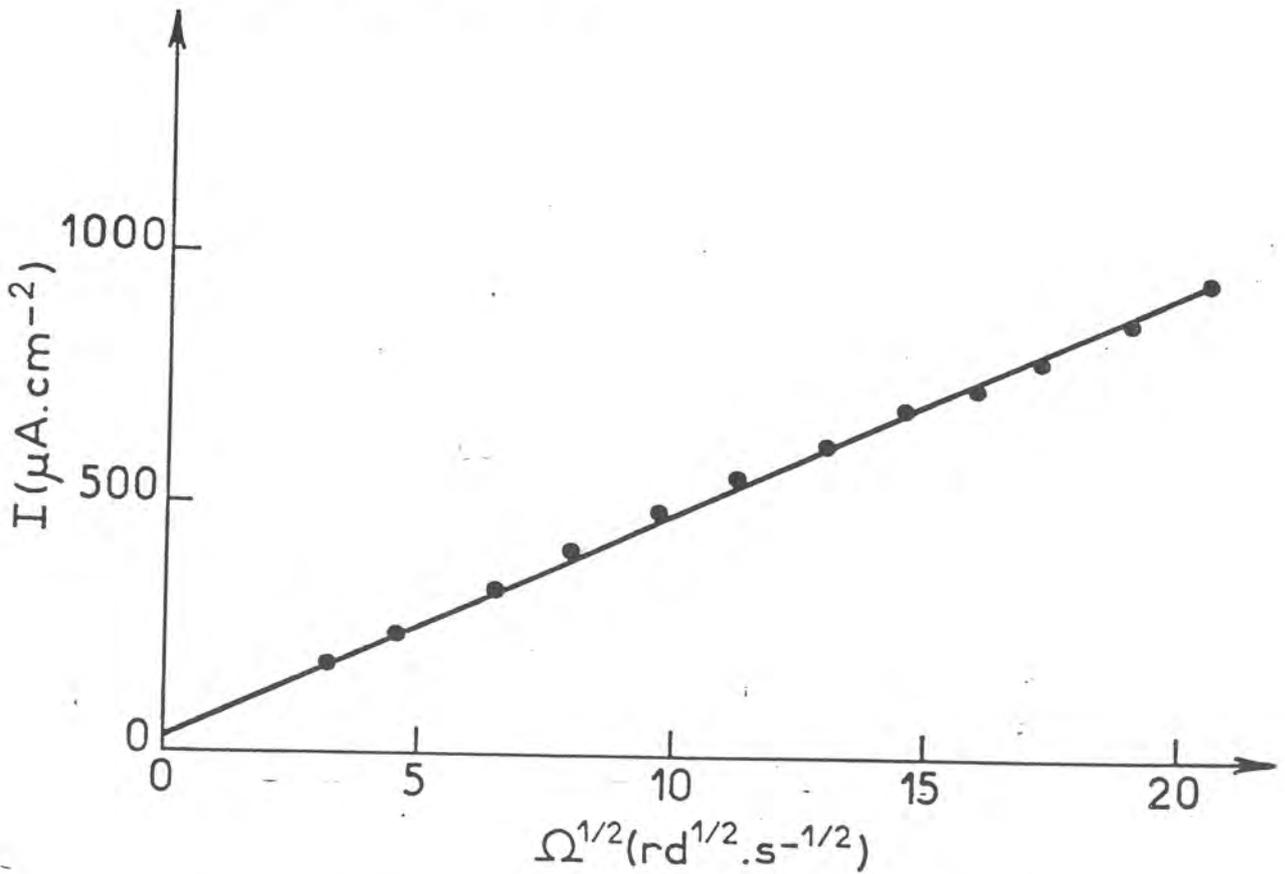


FIGURE (III.4) : Valeurs des densités de courant en fonction de  $\Omega^{1/2}$  pour le Platine à  $E = -1250 \text{ mV/ESS}$ ;  $Na_2SO_4$  0,5 M.

#### 4. Discussion

Dans un travail relativement ancien, DELAHAY (53) utilisant une méthode polarographique dans une solution de phosphate tamponnée à pH = 6,9, a attribué l'allure des vagues cathodiques à la réaction de réduction de l'oxygène avec le transfert de quatre électrons en deux étapes, deux électrons étant échangés au cours de la première étape.

En fait, nos résultats expérimentaux montrent que les valeurs du courant aux paliers A et B (courbe • , figure III.1) sont approximativement dans le rapport un demi et que, de plus, le courant au palier B semble suivre la relation de LEVICH correspondant à une réaction globale impliquant quatre électrons. Toutes ces considérations concorderaient donc avec l'interprétation de DELAHAY.

Cependant, au cours d'une étude plus récente de la corrosion du zinc dans divers milieux aqueux comportant notamment une solution de sulfate de sodium, à l'aide d'électrodes à disque tournant et à disque anneau, BOTO et WILLIAMS (21) réfutent cette conclusion. Ces auteurs attribuent de la même manière la réaction cathodique à la réduction de l'oxygène et trouvent généralement un nombre d'électrons  $n$  égal à quatre. Cependant, dans quelques cas, ils obtiennent une valeur apparente  $n_{app}$  avec  $2 < n_{app} < 4$  et postulent que la première étape de réduction de l'oxygène reste rapide mais que la formation subséquente d'hydroxyde ou de phosphate ralentit la réduction ultérieure du peroxyde d'hydrogène engendré au cours de l'étape précédente.

Les mesures stationnaires nous permettent déjà de réfuter ces deux explications concernant l'existence du palier A, puisque la valeur du courant à ce palier peut être beaucoup plus faible que la moitié de celle du plateau B comme le montre la figure (III.1). Nous allons donc, dans ce qui va suivre, utiliser des méthodes transitoires telles que les mesures d'impédance EHD pour expliquer l'existence de ces deux paliers.

## II - MESURES D'IMPEDANCE ELECTROHYDRODYNAMIQUE

### 1. Evolution de l'impédance EHD en fonction du point de polarisation

Les mesures d'impédance EHD ont été conduites en divers points de la courbe de polarisation cathodique en régulation potentiostatique.

A un potentiel  $E = -1740$  mV/ESS correspondant au palier B, les variations de l'amplitude réduite  $A(p)/A(o)$  et de la phase  $\theta$  de l'impédance EHD sont représentées sur la figure (III.5) en fonction de la fréquence réduite  $p$ . Pour deux vitesses angulaires de rotation  $\Omega_0 = 120$  tr.mn<sup>-1</sup> (●) et  $\Omega_0 = 600$  tr.mn<sup>-1</sup> (+), les valeurs expérimentales sont réductibles en fonction du paramètre  $p$ . Les données théoriques de l'impédance EHD, en mode potentiostatique, ont été comparées aux valeurs expérimentales, le meilleur ajustement étant obtenu pour un nombre de Schmidt  $Sc$  de 945 (ligne pointillée sur la figure (III.5)).

Pour des potentiels de  $-1690$  et  $-1630$  mV/ESS, les diagrammes d'impédance EHD (figure (III.6) et (III.7) respectivement) ne sont plus réductibles en  $p$  : en fait, quand  $\Omega_0$  augmente, les courbes sont alors translatées vers de plus faibles valeurs de  $p$ .

Des mesures additionnelles sur le palier de diffusion A ont été en outre effectuées à l'aide de la procédure suivante :

(i) Après un temps de maintien préalable sur le palier B ( $E = -1740$  mV/ESS), un potentiel correspondant au palier A ( $E = -1580$  mV/ESS) est soudainement imposé à l'électrode. Une mesure d'impédance EHD est alors immédiatement effectuée en régulation potentiostatique. La figure (III.8) montre des variations de la phase  $\theta$  en fonction du paramètre  $p$  pour une vitesse angulaire de rotation  $\Omega_0 = 120$  tr.mn<sup>-1</sup> (●). La comparaison avec la courbe théorique conduit à la détermination d'une valeur du nombre de Schmidt de 1000.

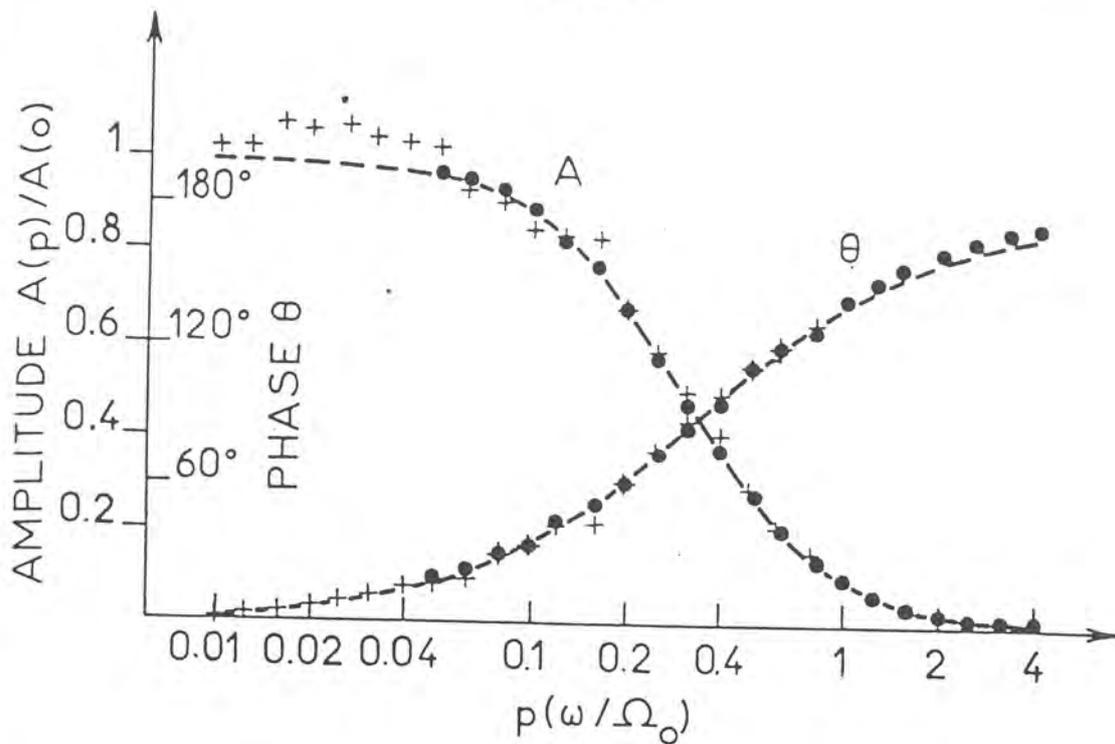


FIGURE (III.5) : Amplitudes réduites  $A(p)/A(o)$  et phases  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation potentiostatique à  $E = -1740 \text{ mV/ESS}$ .  
 $\Omega_o = 120 \text{ tr.mn}^{-1}$  (●),  $\Omega_o = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$  (+).

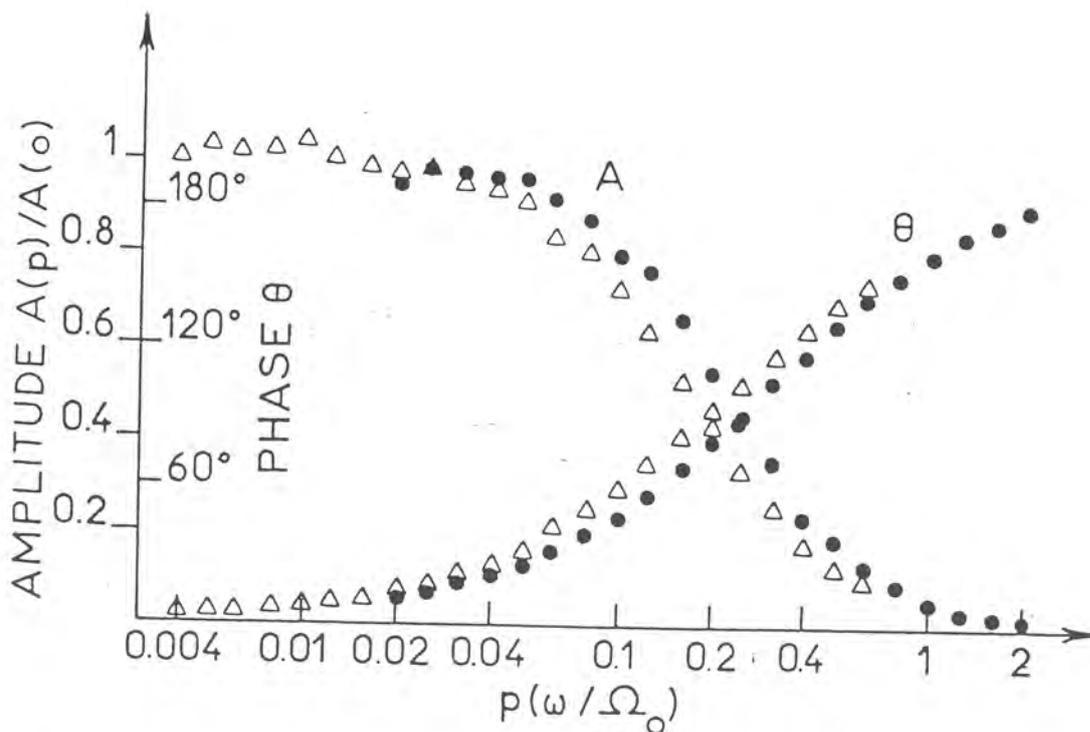


FIGURE (III.6) : Amplitudes réduites  $A(p)/A(o)$  et phases  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation potentiostatique à  $E = -1690 \text{ mV/ESS}$ .  
 $\Omega_o = 120 \text{ tr.mn}^{-1}$  (●),  $\Omega_o = 1500 \text{ tr.mn}^{-1}$  (Δ).

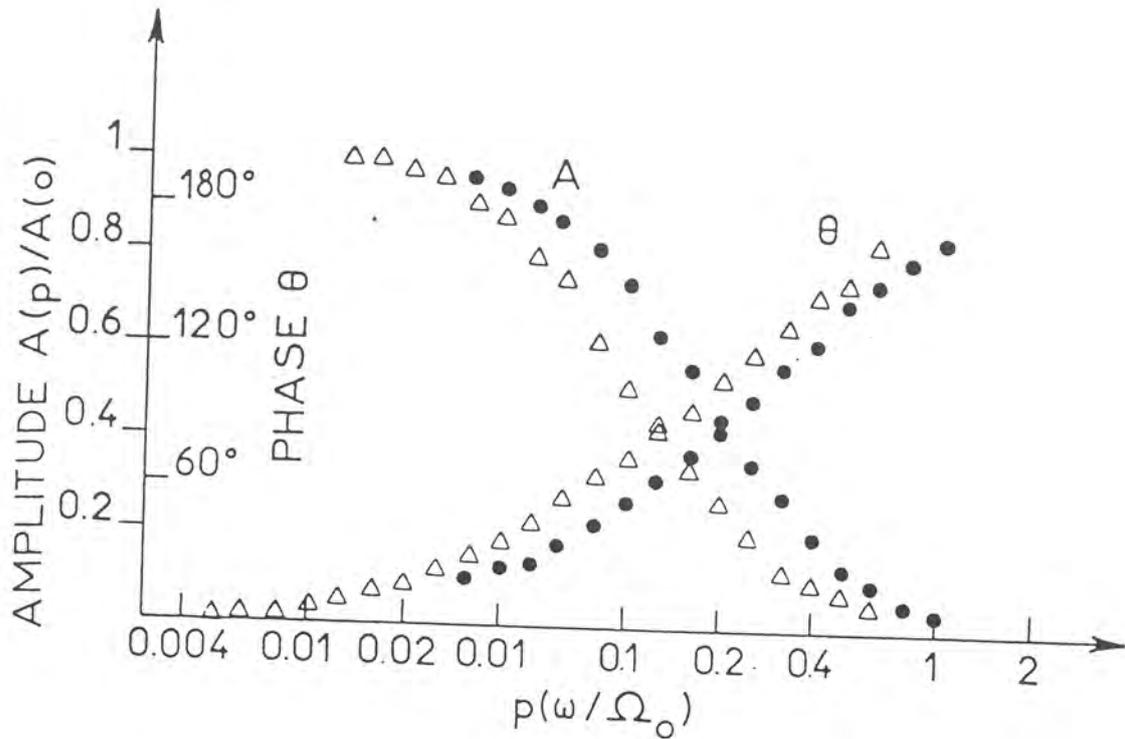


FIGURE (III.7) : Amplitudes réduites  $A(p)/A(o)$  et phases  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation potentiostatique  
 à  $E = -1630 \text{ mV/ESS}$ .  $\Omega_0 = 120 \text{ tr.mn}^{-1}$  ( $\bullet$ ),  $\Omega_0 = 1500 \text{ tr.mn}^{-1}$  ( $\Delta$ ).

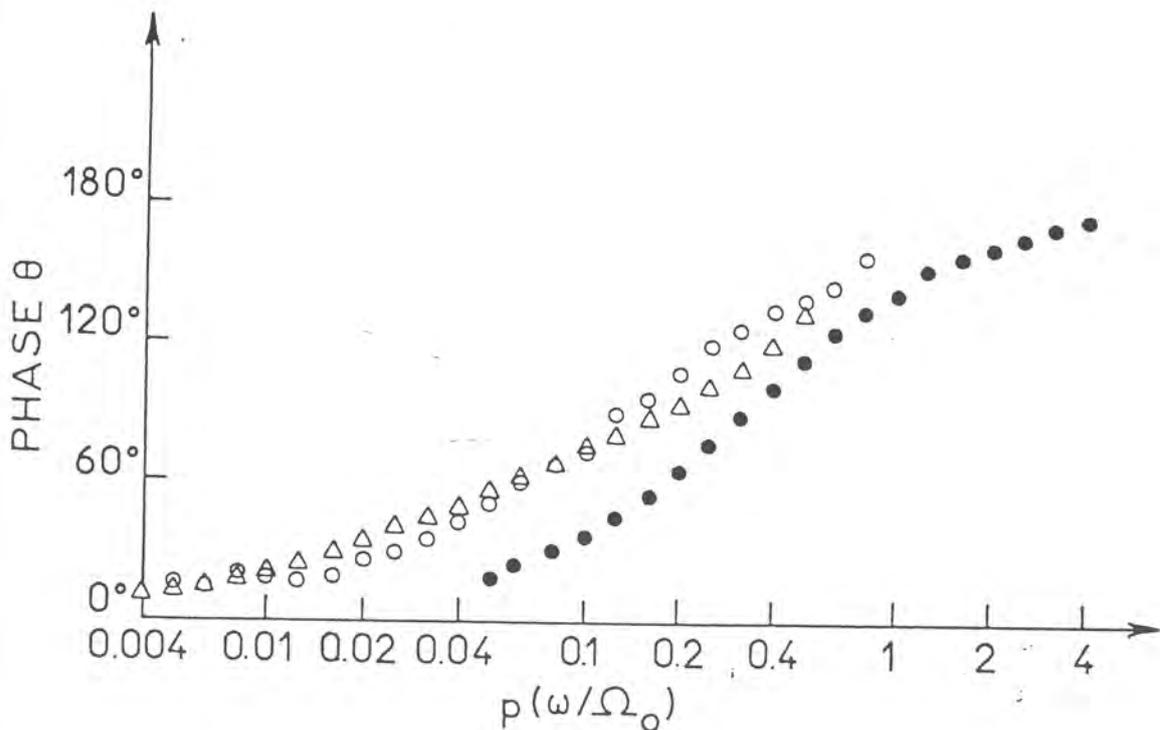


FIGURE (III.8) : Phases  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation potentiostatique ( $E = -1580 \text{ mV/ESS}$ ) :

- après un passage brusque de  $-1740$  à  $-1580 \text{ mV/ESS}$  à  $\Omega_0 = 120 \text{ tr.mn}^{-1}$  ( $\bullet$ ).
- après un temps de maintien de 19 h. à  $E = -1580 \text{ mV/ESS}$  à  $\Omega_0 = 120 \text{ tr.mn}^{-1}$  ( $\circ$ ) et  $\Omega_0 = 1500 \text{ tr.mn}^{-1}$  ( $\Delta$ ).

(ii) Après un temps de maintien de 19 h au même potentiel et à la même vitesse de rotation, une autre mesure est effectuée (o) ; les valeurs de la phase  $\theta$  sont alors translatées vers de plus faibles valeurs de  $p$ , comme le montre la figure (III.8). Les diagrammes correspondant à deux vitesses de rotation différentes  $\Omega_0 = 120 \text{ tr.mn}^{-1}$  (o) et  $\Omega_0 = 1500 \text{ tr.mn}^{-1}$  ( $\Delta$ ) ne sont plus réductibles en  $p$  et de plus ne peuvent plus être ajustés à la courbe théorique.

## 2. Discussion

Les résultats d'impédance EHD, en accord avec les résultats obtenus par des méthodes stationnaires, réfutent eux aussi l'explication donnée par BOTO et WILLIAMS quant à l'existence de deux paliers.

En effet, le diagramme d'impédance EHD tracé sur le palier B met en évidence une bonne réductibilité en  $p$  ainsi qu'un excellent accord avec la courbe théorique (figure (III.5)). L'analyse des données aboutit à la détermination d'une valeur du nombre de Schmidt de 945 ; la viscosité cinématique  $\nu$ , mesurée à l'aide d'un système à écoulement couette, est trouvée égale à  $1,16 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui conduit à une valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène de  $1,23 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Or, durant le tracé du diagramme d'impédance à  $\Omega_0 = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ , la valeur du courant est de  $440 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , ce qui mène à une valeur du courant diffusionnel de  $400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  après avoir retranché une composante non diffusionnelle d'environ  $40 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

La relation de LEVICH (II.1) peut alors être appliquée à la composante diffusionnelle ainsi obtenue, afin de calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans laquelle  $n$ , nombre d'électrons transférés, est pris égal à 4, et  $c_\infty$  la concentration d'oxygène au sein de la solution a une valeur de  $1,93 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  (cette valeur est déduite de celle donnée à  $25^\circ\text{C}$ ,  $1,76 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  dans un milieu similaire (54)).

Le coefficient de diffusion ainsi calculé est trouvé égal à  $1,24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Une bonne concordance dans la détermination de D est ainsi obtenue entre les mesures d'impédance EHD et les résultats stationnaires. Il semble donc qu'au palier B toute la surface de l'électrode se comporte comme une surface totalement accessible.

Lorsqu'au contraire on se place sur le palier A, la valeur apparente de Sc est très élevée, bien qu'on soit en droit d'attendre la même valeur du coefficient de diffusion puisque c'est la même espèce diffusante, en l'occurrence  $O_2$ , qui intervient. Dans un travail antérieur, BONNEL et coll. (23) ont montré que l'existence d'une couche poreuse, dans laquelle le transport de matière est contrôlé par la diffusion moléculaire, conduit à une translation vers des plus faibles valeurs de p comme ceci est observable dans le cas du zinc sur les figures (III.7) et (III.8) quand soit  $\Omega_0$  (figure III.7) ou le temps de maintien (figure III.8) sont augmentés, la dernière situation provoquant l'édification et la consolidation de la couche.

Ces résultats semblent donc établir l'existence d'une couche, dont les propriétés dépendent des conditions d'agitation ( $\propto \Omega^{1/2}$ ) : en fait, dans le cas d'une couche de propriétés physicochimiques indépendantes des conditions hydrodynamiques et en supposant que le gradient de concentration s'étend à la fois dans la couche et dans la phase liquide, on trouverait pour le courant de diffusion une relation du type :

$$I_d^{-1} = a \Omega^{-1/2} + b$$

où a est l'inverse du coefficient de LEVICH et b dépend des paramètres structuraux de la couche.

L'existence des modifications structurales de la couche en fonction de la vitesse moyenne de rotation peut être déduite en comparant l'amplitude limite de l'impédance EHD lorsque la fréquence tend vers zéro à celle déduite de la pente  $\frac{dI}{d\Omega^{1/2}} \Big|_{\Omega \rightarrow \Omega_0}$  de la courbe stationnaire.

En fait, lorsque la surface de l'électrode est uniformément active, le coefficient de LEVICH dans des conditions stationnaires  $k_s = \frac{dI}{d\Omega}^{1/2}$  doit être identique à la valeur issue des mesures d'impédance EHD qui est égale à

$$k_{EHD} = 2 \Omega_0^{1/2} \frac{dI}{d\Omega} \Big|_{\omega \rightarrow 0}$$

En fait, sur le palier B on trouve  $k_s = 50,5 \mu A \cdot cm^{-2} rd^{-1/2} s^{1/2}$  et :

$$k_{EHD} (120 \text{ tr} \cdot mn^{-1}) = 47,2 \mu A \cdot cm^{-2} rd^{-1/2} s^{1/2}$$

$$k_{EHD} (600 \text{ tr} \cdot mn^{-1}) = 43,7 \mu A \cdot cm^{-2} rd^{-1/2} s^{1/2}$$

Ces trois valeurs sont du même ordre de grandeur. Toutefois, on observe déjà une diminution de  $k_{EHD}$  quand  $\Omega_0$  augmente, et ceci peut traduire un effet de couche résiduelle comme le confirmera par la suite la mesure de l'impédance électrochimique.

Par contre, sur le palier A,  $k_s = 4,5 \mu A \cdot cm^{-2} rd^{-1/2} s^{1/2}$ , tandis que  $k_{EHD}$  est nettement plus faible et que, de plus, sa valeur décroît quand la vitesse de rotation augmente :

$$k_{EHD} (120 \text{ tr} \cdot mn^{-1}) = 1,28 \mu A \cdot cm^{-2} rd^{-1/2} s^{1/2}$$

$$k_{EHD} (1500 \text{ tr} \cdot mn^{-1}) = 0,82 \mu A \cdot cm^{-2} rd^{-1/2} s^{1/2}$$

Le désaccord provient du fait que pour les plus faibles fréquences imposées au cours des mesures de l'impédance EHD on n'observe que la réponse de la concentration dans la solution, tandis que la couche n'est pas modifiée à cette échelle de temps, d'autant que l'amplitude de modulation est très faible afin d'assurer des conditions linéaires.

Au contraire, il faut des temps longs pour tracer les caractéristiques I- $\Omega$  dans des conditions d'état quasi stationnaire, et ceci pour chaque vitesse de rotation, ce qui aboutit à des modifications structurales de la couche.

Comme on peut l'observer, une augmentation de  $\Omega_0$  conduit à une diminution de  $k_{EHD}$ . Ceci résulte du fait que lorsque la vitesse s'accroît, une plus faible partie du gradient de concentration se localise alors au sein de la solution, comme on peut s'y attendre pour une couche poreuse stable. Pour une vitesse de rotation infinie, le gradient de concentration s'établirait donc dans sa totalité au sein de la couche et ainsi aucune réponse ne pourrait être observée lors d'une modulation de la vitesse angulaire de rotation, c'est-à-dire qu'on aurait alors  $k_{EHD} \xrightarrow{\Omega_0 \rightarrow \infty} 0$ .

### III - DETERMINATION DE CAPACITES PAR DES MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

Afin de corroborer les résultats obtenus par des mesures d'impédance EHD, c'est-à-dire notamment la mise en évidence de l'existence d'une couche à des surtensions correspondant au palier A, nous avons entrepris la détermination de la capacité de double couche et d'une capacité de film éventuelle tout au long de la courbe courant-tension au moyen de mesures d'impédance électrochimique effectuées entre 10 kHz et 100 Hz.

#### 1. Choix d'un schéma électrique équivalent et méthode d'ajustement

Dans un domaine haute fréquence, seuls les processus les plus rapides doivent être pris en considération lorsqu'on tente de représenter le comportement de l'interface par un schéma électrique équivalent.

L'impédance faradique doit donc contenir une résistance de transfert de charge  $R_t$  (transfert d'électrons) en série avec une impédance de Warburg due à la réduction de l'oxygène dissous. La capacité de double couche  $C_d$  et une éventuelle capacité  $C_F$  attribuée à un film sont considérées dans des arrangements différents, la résistance d'électrolyte  $R_e$  étant placée d'une façon habituelle en série avec les autres éléments du circuit.

Une méthode d'ajustement de paramètres basée sur une procédure SIMPLEXE (55), méthode dérivée de celle des moindres carrés et faisant

intervenir des fonctions de coût, a été appliquée à l'aide des différents schémas électriques équivalents portés sur la figure (III.9). Au cours de tels ajustements, on donne à chaque paramètre des bornes inférieures et supérieures.

Il est à noter que les modèles pour lesquels l'impédance de Warburg se trouve en série avec la capacité de double couche (IV, V, VI) permettent, à nombre de paramètres égaux, un meilleur ajustement que les schémas électriques où l'impédance de Warburg est en parallèle avec  $C_d$  (I, II, III) et qui sont cependant couramment utilisés ; en effet, dans ce dernier cas, la résistance de transfert se bloque sur la borne inférieure choisie.

Le meilleur ajustement est obtenu avec le circuit V qui offre une certaine analogie avec le schéma électrique équivalent proposé par C.G. GOOGAN (56) dans le cas de films continus, puisque la capacité de film  $C_f$  en parallèle avec la résistance  $R_f$  du film imprégné d'électrolyte est alors en série avec les éléments du circuit de type Randles ( $C_d$  en parallèle avec  $R_t$  et  $W$ ).

Figure (III.10), deux diagrammes expérimentaux, obtenus à  $E = -1740$  mV/ESS ( $\square$ ) et  $E = -1580$  mV/ESS ( $\circ$ ), sont comparés aux valeurs ajustées (points noirs). Dans tout le domaine de potentiel exploré - c'est-à-dire entre  $E_{\text{corr}}$  et la région de dégagement d'hydrogène - l'accord a une précision similaire à celle constatée sur la figure (III.10).

Les valeurs ajustées de  $R_e$  correspondent à celles déterminées par une méthode de coupure au cours d'une autre expérience. Par ailleurs, le coefficient multiplicatif de  $(j\omega)^{-1/2}$  dans l'impédance de Warburg a une valeur d'ajustement élevée, provenant du fait que sur un palier de diffusion la concentration à l'interface tend vers zéro.

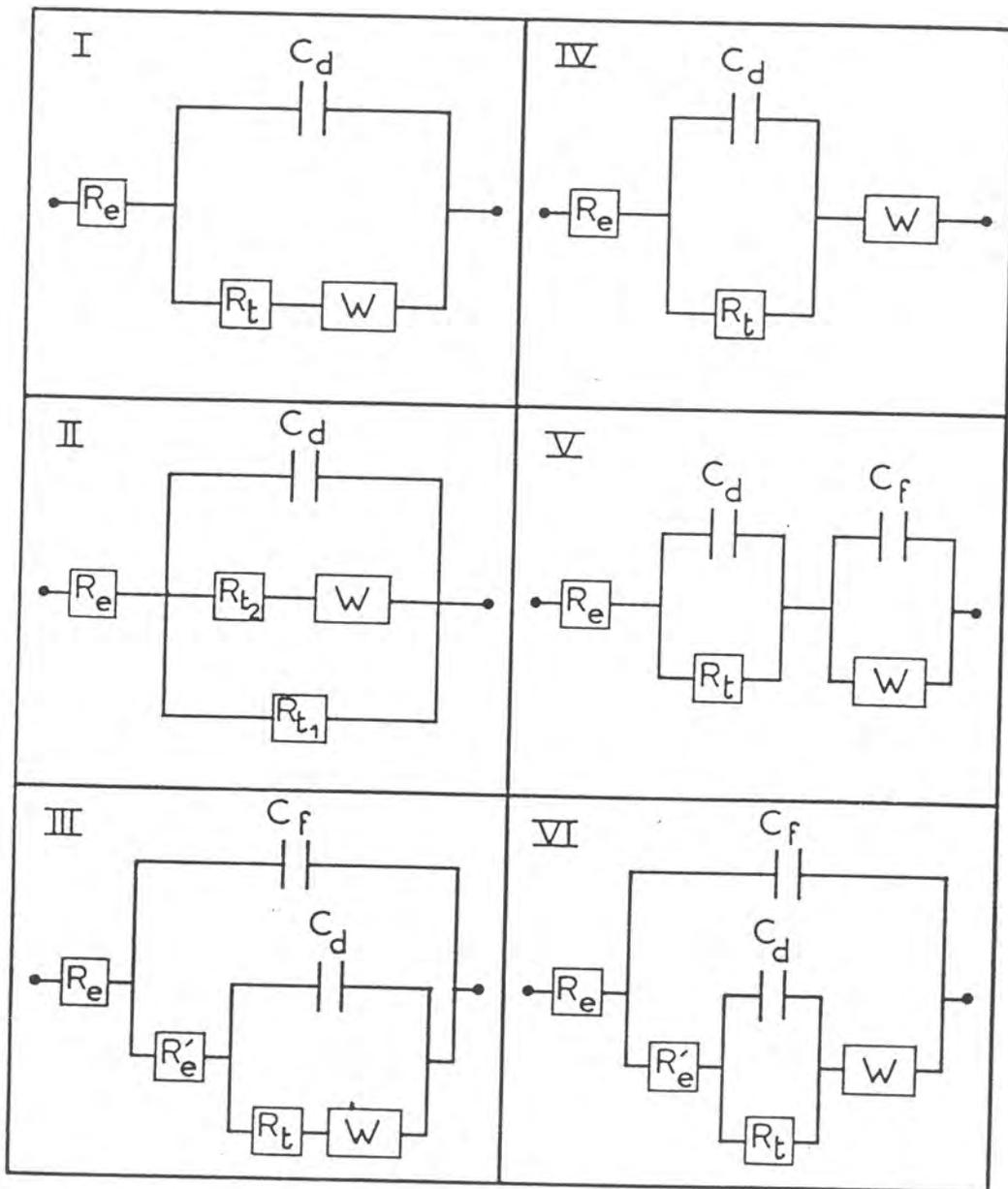


FIGURE (III.9) : Schémas des différents circuits équivalents testés pour ajuster les valeurs expérimentales d'impédance électrochimique HF de l'interface Zinc /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

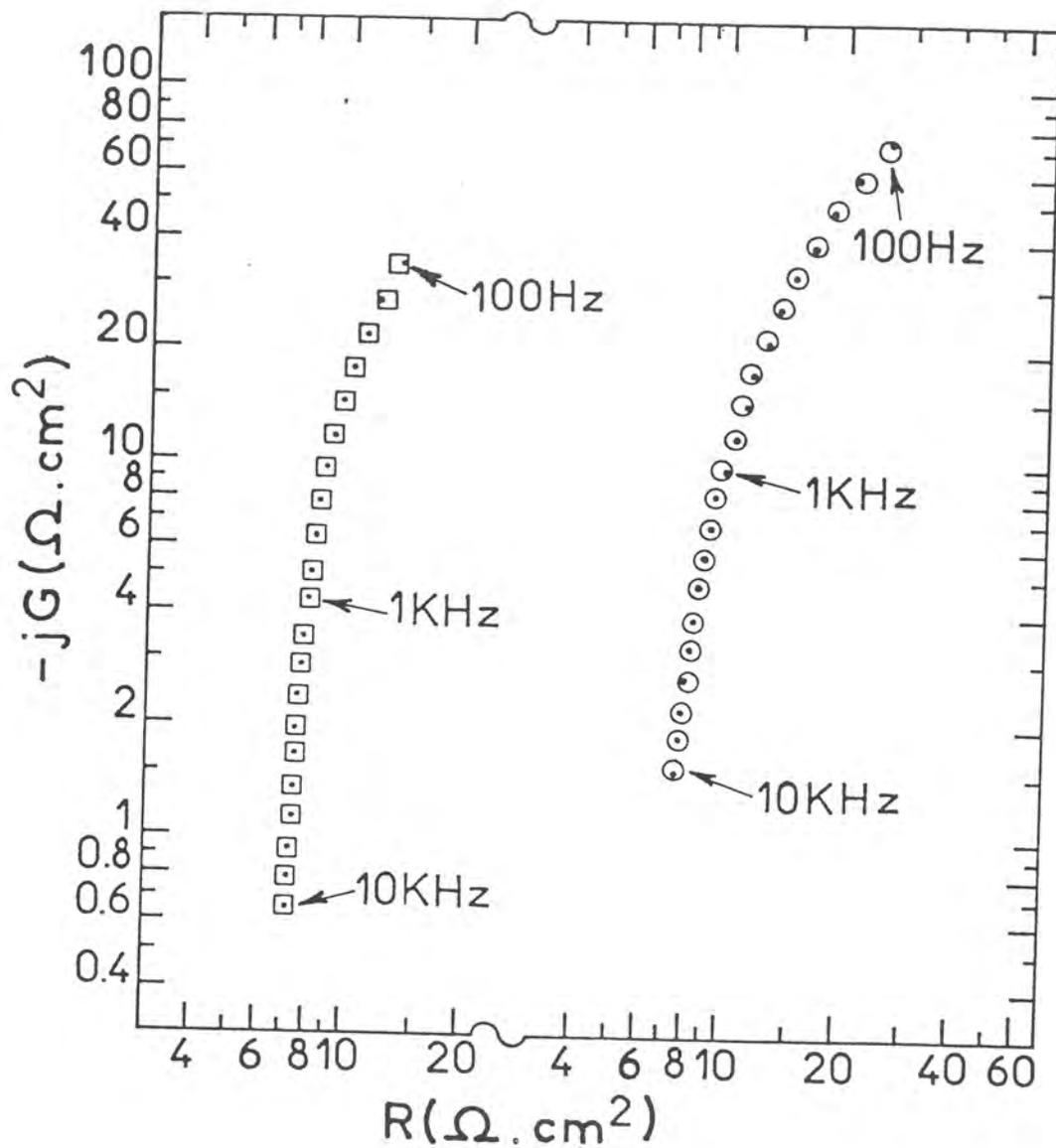


FIGURE (III.10) : - Valeurs expérimentales de l'impédance électrochimique obtenue en régulation potentiostatique à  $\omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

( $\square$ ) :  $E = -1740 \text{ mV/ESS}$

( $\circ$ ) :  $E = -1580 \text{ mV/ESS}$

- Valeurs ajustées (.) à l'aide du schéma équivalent V de la figure (III.9).

## 2. Evolution des capacités en fonction du point de polarisation

Les valeurs de  $C_d$  et  $C_F$  ainsi déterminées, reportées figure (III.11) en fonction de la surtension, montrent une évolution comparable à celle de la courbe courant-tension rappelée en traits pointillés. De plus, il est à souligner que la valeur de  $C_F$  devient négligeable à un potentiel pour lequel la réaction de réduction de l'eau commence. Ce fait corrobore la cohérence physique du schéma électrique équivalent choisi.

En outre, il est à noter que l'augmentation du courant moyen et de la capacité  $C_d$  apparaissant concurremment à un potentiel d'environ - 1690 mV/ESS, est corrélée au développement d'une importante boucle inductive de faible fréquence caractéristique, observée sur le diagramme d'impédance électrochimique représenté figure (III.12).

Il aurait été tentant d'attribuer cette boucle inductive BF à une relaxation de recouvrement d'une espèce adsorbée, telle que par exemple des ions hydroxyles, ou une espèce hydrogénée fortement adsorbée à de faibles surtensions susceptible de devenir à cette surtension cathodique une espèce faiblement liée (57). En fait, cette boucle ne traduit qu'une disparition formelle rapide de l'effet de couche avec le potentiel suivant un processus que l'on essaiera de préciser plus loin.

## 3. Evolution des capacités en fonction du temps de maintien sur le palier A

Suivant la même procédure menée entre 10 kHz et 100 Hz, les valeurs de  $C_d$  et  $C_F$  ont été déterminées dans les premiers temps de maintien sur le palier A alors que le potentiel de l'électrode passe soudainement de - 1740 à - 1580 mV/ESS.

L'évolution de  $C_F$  ( $\blacksquare, \square$ ),  $C_d$  ( $\bullet, \circ$ ) et  $I$  ( $\blacktriangle, \triangle$ ) au cours du temps est reportée figure (III.13) pour deux vitesses de rotation 120 tr.mn<sup>-1</sup> (—) et 3000 tr.mn<sup>-1</sup> (---).

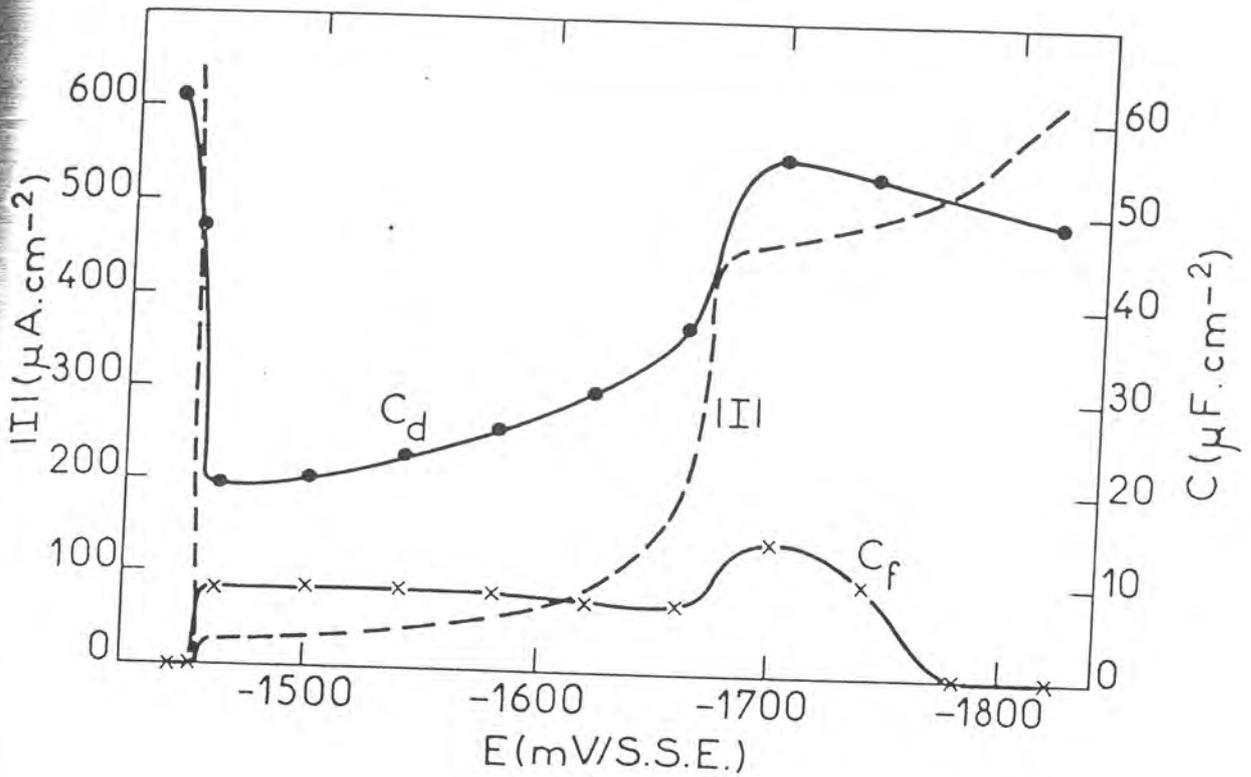


FIGURE (III.11) : Evolution des valeurs de la densité de courant  $I$ , de la capacité de double couche  $C_d$  et de la capacité de film  $C_f$  en fonction de la surtension dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

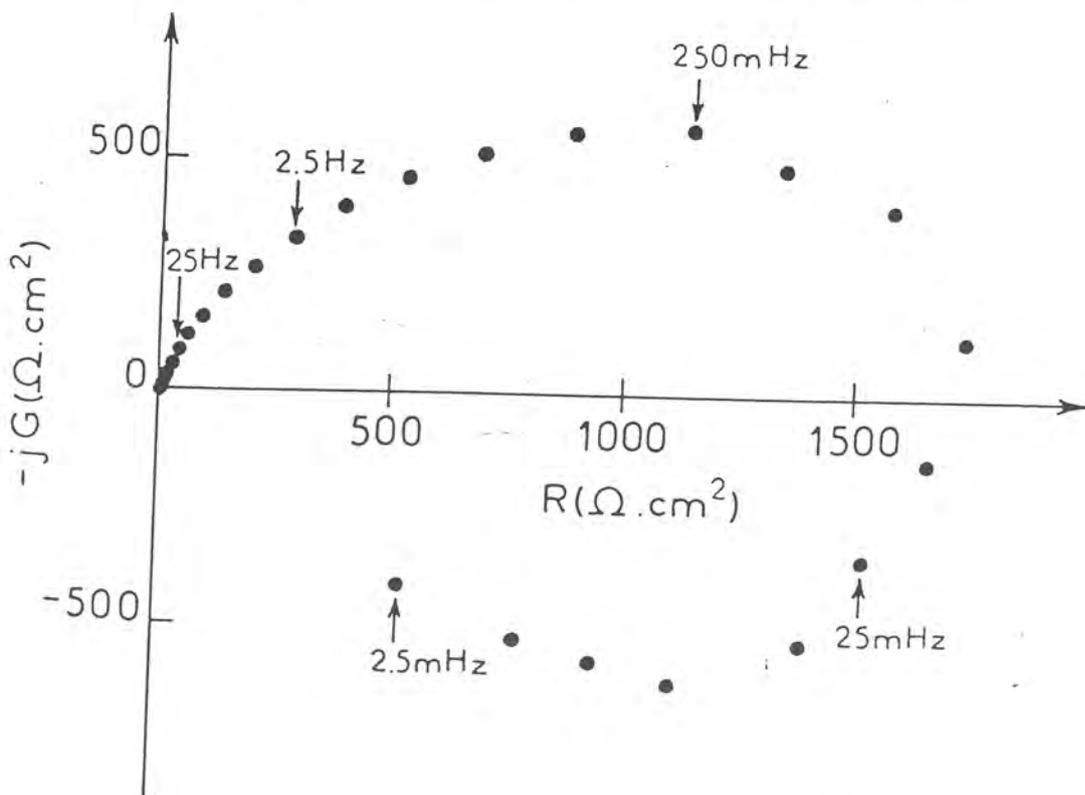


FIGURE (III.12) : Impédance électrochimique effectuée à  $E = -1690$  mV/ESS en régulation potentiostatique à  $\omega = 600$   $\text{tr.mn}^{-1}$ .

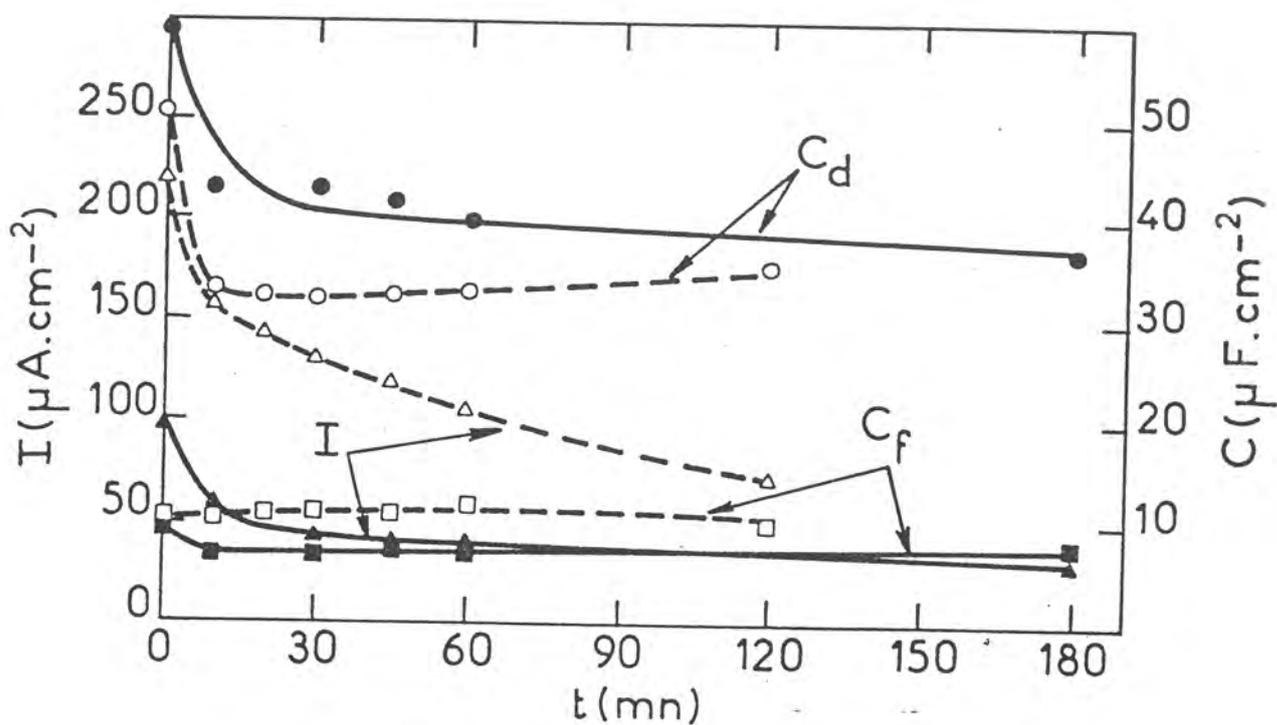


FIGURE (III.13) : Evolution des valeurs de la densité de courant  $I$  ( $\blacktriangle, \triangle$ ), de la capacité de double couche  $C_d$  ( $\bullet, \circ$ ) et de la capacité de film  $C_f$  ( $\blacksquare, \square$ ) à  $\Omega_0 = 120$  tr.mn $^{-1}$  (—) et  $\Omega_0 = 3000$  tr.mn $^{-1}$  (---) en fonction du temps après un passage brusque de  $-1740$  mV/ESS à  $-1580$  mV/ESS.

La valeur de la capacité de film  $C_F$  décroît lentement au cours du temps comme le révèle la figure (III.13), ce qui traduit un accroissement de la couche c'est-à-dire une augmentation de l'épaisseur  $\delta_F$  de la couche puisque  $C_F$  est proportionnelle à  $\delta_F^{-1}$ .

Les valeurs de la capacité de film  $C_F$  pour différentes vitesses de rotation sont reportées dans le tableau (III.2) pour un temps de maintien de 2 heures sur le palier A.

$\Omega$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	$C_F$ ( $\mu\text{F.cm}^{-2}$ )
120	7
600	9
3000	11

Tableau (III.2)

Une augmentation de la vitesse de rotation  $\Omega$  conduit, comme le révèle le tableau ci-dessus, à une augmentation de la capacité de film  $C_F$ , c'est-à-dire à une diminution de l'épaisseur de la couche provoquée par une destruction mécanique. Ceci est en accord avec la dépendance mise en évidence par ailleurs, des propriétés physicochimiques de la couche avec les conditions hydrodynamiques.

La décroissance de la capacité de double couche  $C_d$  au cours du temps traduit, quant à elle, la lente transformation de la nature de la couche à l'interface, modification qui entraîne une diminution du courant  $I$ .

#### IV - SUBSTITUTION DU COUPLE BENZOQUINONE/HYDROQUINONE AU COUPLE $O_2/OH^-$

Au vu des résultats précédents, nous avons été amenés à introduire la notion de couche barrière passive vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène. Pour tester cette hypothèse et afin de mieux comprendre la nature et les propriétés de la couche élaborée dans un domaine de potentiel correspondant au palier A, nous avons cherché à substituer à la réaction de réduction de l'oxygène dissous une autre réaction d'oxydo-réduction, en l'occurrence la réduction de la benzoquinone en hydroquinone, et à étudier le comportement cathodique du zinc en présence d'une telle espèce, à l'aide des méthodes précédemment employées.

Pour ce faire, nous avons désaéré au mieux la solution par un barbotage d'argon et introduit de la benzoquinone en gardant approximativement constant le produit  $n c_{\infty} D^{2/3}$ , c'est-à-dire le courant de LEVICH sur une surface nue, ce qui correspond à  $c_{\infty}^{\text{benzoquinone}} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

##### 1. Courbes de polarisation potentiostatiques

La figure (III.14) montre les courbes courant-tension obtenues avec un barbotage d'argon en l'absence et en présence de benzoquinone (courbes o et ● respectivement) pour  $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ . Sur la courbe (o), il est à noter la translation attendue du potentiel de corrosion du zinc vers des valeurs plus cathodiques. La solution n'étant que partiellement désaérée, l'oxygène restant est à l'origine d'un palier résiduel. Quant à la courbe (●), elle comporte un palier unique dû à la réduction de la benzoquinone, alors que persiste un léger courant de réduction d'oxygène.

L'existence de ce seul palier n'est pas imputable à un déplacement de la réaction de précipitation de  $Zn(OH)_2$  puisqu'il a été vérifié que la présence de la benzoquinone avait un effet négligeable sur le pH.

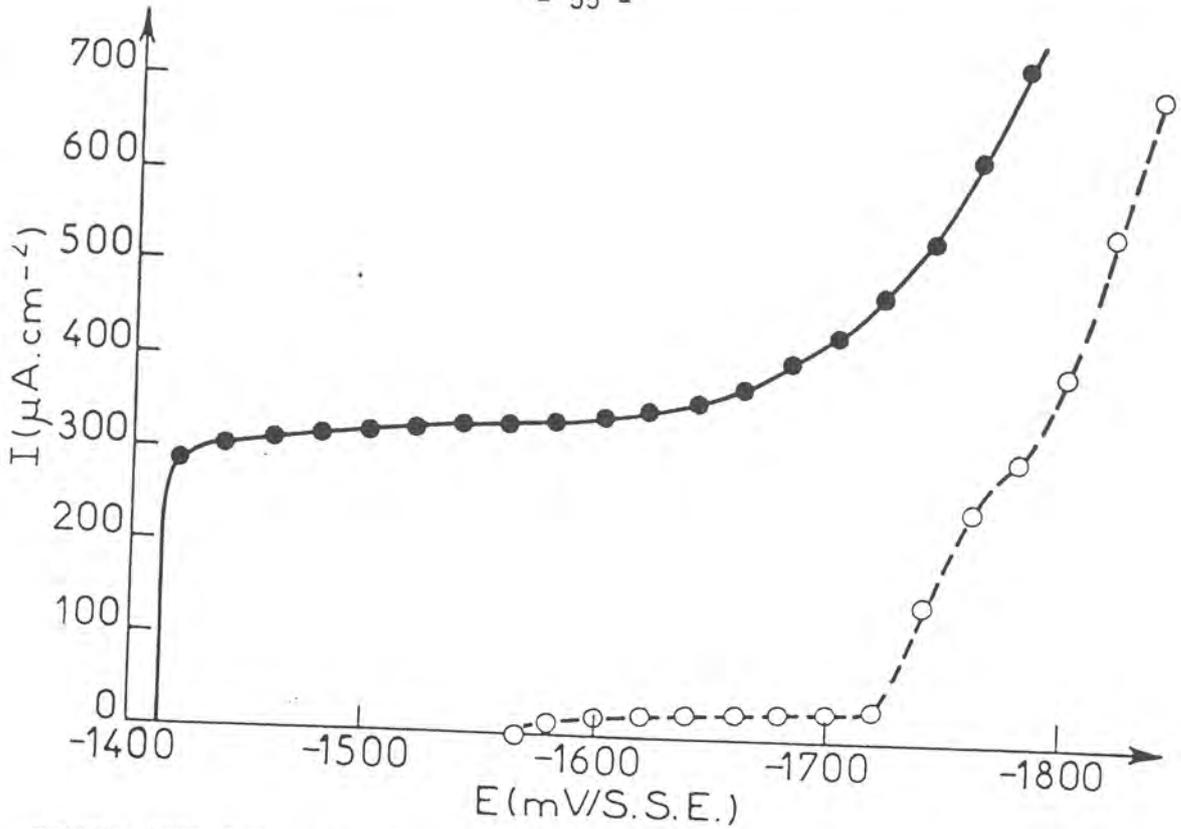


FIGURE (III.14) : Courbes courant-tension cathodiques en régulation potentiostatique à  $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

(○) :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en milieu désaéré

(●) :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M + benzoquinone  $0,6 \cdot 10^{-3}$  M en milieu désaéré.

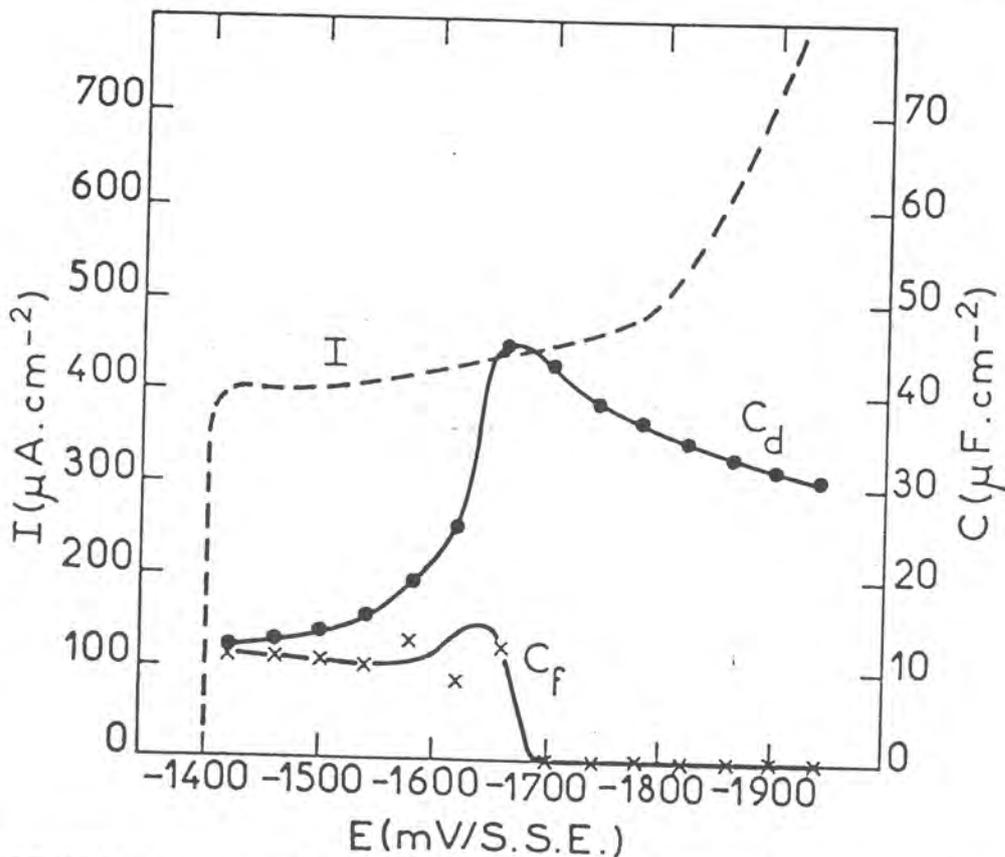


FIGURE (III.15) : Evolution des valeurs de la densité de courant  $I$ , de la capacité de double couche  $C_d$  et de la capacité de film  $C_f$  en fonction de la surtension dans une solution désaérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M + benzoquinone  $0,6 \cdot 10^{-3}$  M.

## 2. Evolution des capacités en fonction du point de polarisation

Des mesures d'impédance électrochimiques HF effectuées à une surtension cathodique de - 2 V/ESS jusqu'au potentiel de corrosion, pour une vitesse de rotation de  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$ , ont permis après ajustement l'obtention de  $C_d$  et  $C_F$  ; leur évolution en fonction de la surtension est portée figure (III.15) (courbes (●) et (x) respectivement) tandis que celle du courant est rappelée en traits pointillés.

L'examen de cette figure révèle l'existence d'une couche n'ayant qu'un faible effet barrière vis-à-vis de la diffusion de la benzoquinone vers la surface de l'électrode de zinc.

## 3. Mesures d'impédance EHD

Des diagrammes d'impédance EHD, tracés en mode potentiostatique, ont été effectués successivement à - 1740 mV/ESS et à - 1580 mV/ESS.

Les diagrammes obtenus au potentiel de - 1740 mV/ESS à  $\Omega_0 = 240 \text{ tr.mn}^{-1}$  (+) et à  $\Omega_0 = 1200 \text{ tr.mn}^{-1}$  (●), sont représentés figure (III.16), où l'on observe une bonne réductibilité en p des diagrammes. On obtient après ajustement avec la courbe théorique (ligne pointillée) un nombre de Schmidt de valeur  $Sc = 1370$ , le coefficient de diffusion de la benzoquinone qui en résulte a une valeur  $D = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  légèrement inférieure à celle rencontrée dans la littérature pour une solution de KCl 2M à 21°C, valeur qui est de  $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (58).

Par ailleurs, le coefficient de LEVICH obtenu dans des conditions stationnaires a une valeur de :

$$k_s = 50,1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ rd}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$$

alors que les mesures d'impédance EHD conduisent à l'obtention des valeurs suivantes :

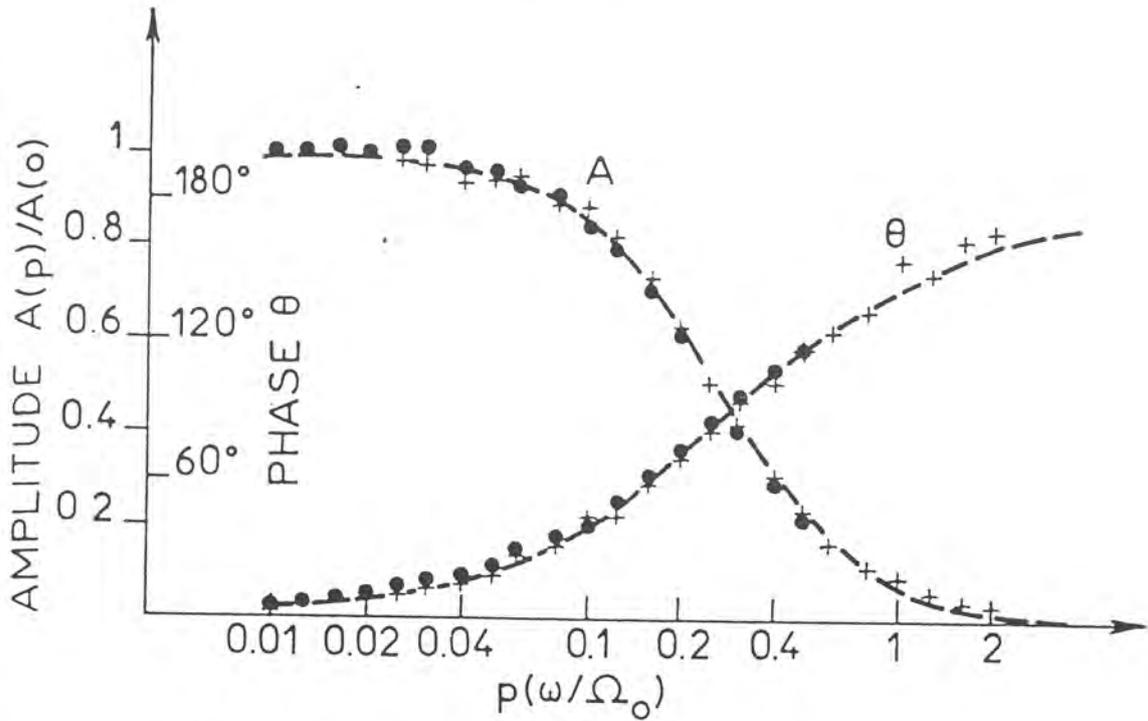


FIGURE (III.16) : Amplitudes réduites  $A(p)/A(o)$  et phases  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation potentiostatique pour une solution désaérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M + benzoquinone  $0,6 \cdot 10^{-3}$  M, à  $E = -1740$  mV/ESS.  $\Omega_o = 240$  tr.mn $^{-1}$  (+),  $\Omega_o = 1200$  tr.mn $^{-1}$  (●).

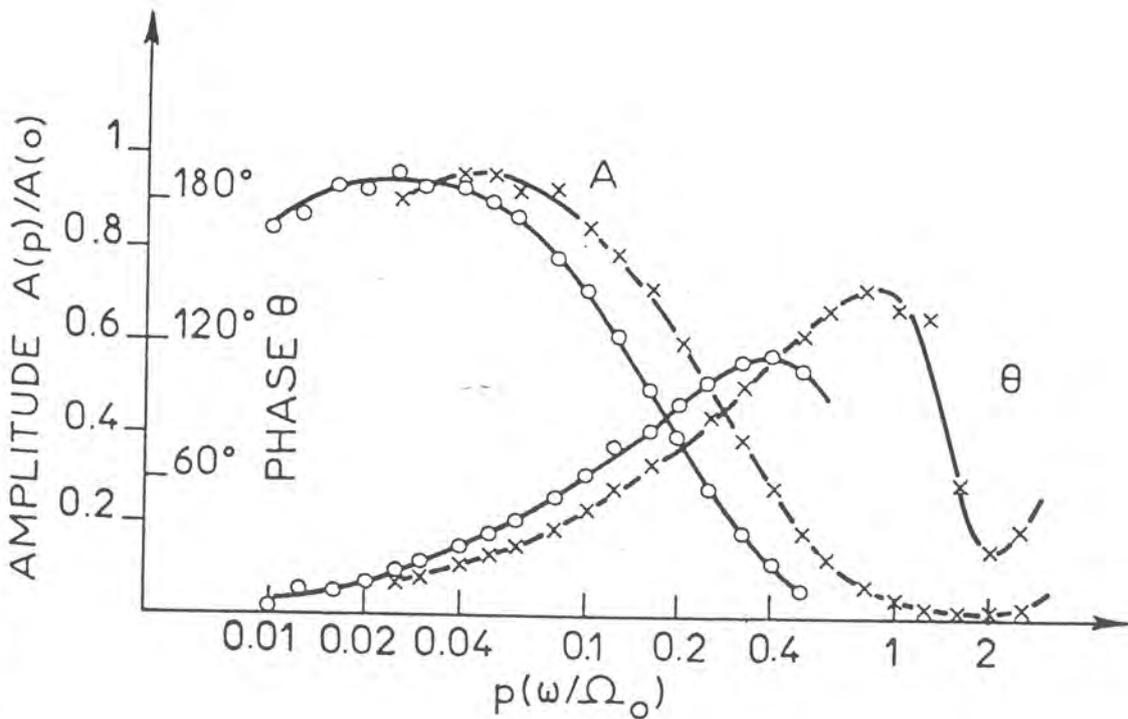


FIGURE (III.17) : Amplitudes réduites  $A(p)/A(o)$  et phases  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation potentiostatique, pour une solution désaérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M + benzoquinone  $0,6 \cdot 10^{-3}$  M, à  $E = -1580$  mV/ESS.  $\Omega_o = 240$  tr.mn $^{-1}$  (x),  $\Omega_o = 1200$  tr.mn $^{-1}$  (o).

$$k_{\text{EHD}} (\omega_0 = 240 \text{ tr.mn}^{-1}) = 40,9 \mu\text{A.cm}^{-2} \text{ rd}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$$

$$k_{\text{EHD}} (\omega_0 = 1200 \text{ tr.mn}^{-1}) = 41,4 \mu\text{A.cm}^{-2} \text{ rd}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$$

Les valeurs plus faibles de  $k_{\text{EHD}}$  par rapport à celle de  $k_s$  laissent supposer l'existence d'une couche, tandis que la légère augmentation des valeurs des  $k_{\text{EHD}}$  lorsque la vitesse moyenne de rotation augmente peut s'expliquer par le fait que pour une vitesse  $\omega_0 = 1200 \text{ tr.mn}^{-1}$  la concentration en oxygène est plus forte que pour  $\omega_0 = 240 \text{ tr.mn}^{-1}$ . Cette augmentation globale de la concentration en espèce électroactive accroît quelque peu la réponse et compense l'influence de la diminution du gradient de concentration au sein de la solution.

La figure (III.17) où sont portés les diagrammes effectués au potentiel  $E = -1580 \text{ mV/ESS}$  pour deux vitesses de rotation  $\omega_0 = 240 \text{ tr.mn}^{-1}$  (x) et  $\omega_0 = 1200 \text{ tr.mn}^{-1}$  (o) met en évidence :

- une translation vers des plus faibles valeurs de  $p$  des diagrammes en BF lorsque la vitesse moyenne de rotation augmente et confirme donc la présence d'une couche,

- tandis que le comportement HF des diagrammes traduit l'existence d'un blocage. En effet, la réduction de la benzoquinone produit de l'hydroquinone qui a des propriétés bloquantes déjà observées par ailleurs dans le cas d'électrodes inattaquables (59). Son adsorption au cours du temps à un tel potentiel est donc à l'origine de la lente décroissance du courant observée ; cette dérive du courant se traduit en outre par une légère décroissance de l'amplitude en BF.

#### 4. Influence de la vitesse de rotation

Sur la figure (III.18), en ces deux mêmes points du palier de diffusion cathodique ( $E = -1740 \text{ mV/ESS}$  (●) et  $E = -1580 \text{ mV/ESS}$  (o) ) sont portées les valeurs du courant en fonction de  $\omega^{1/2}$ , ces dernières se placent sur une droite dans tout le domaine de vitesse exploré et mettent en évidence l'existence d'une composante non diffusionnelle.

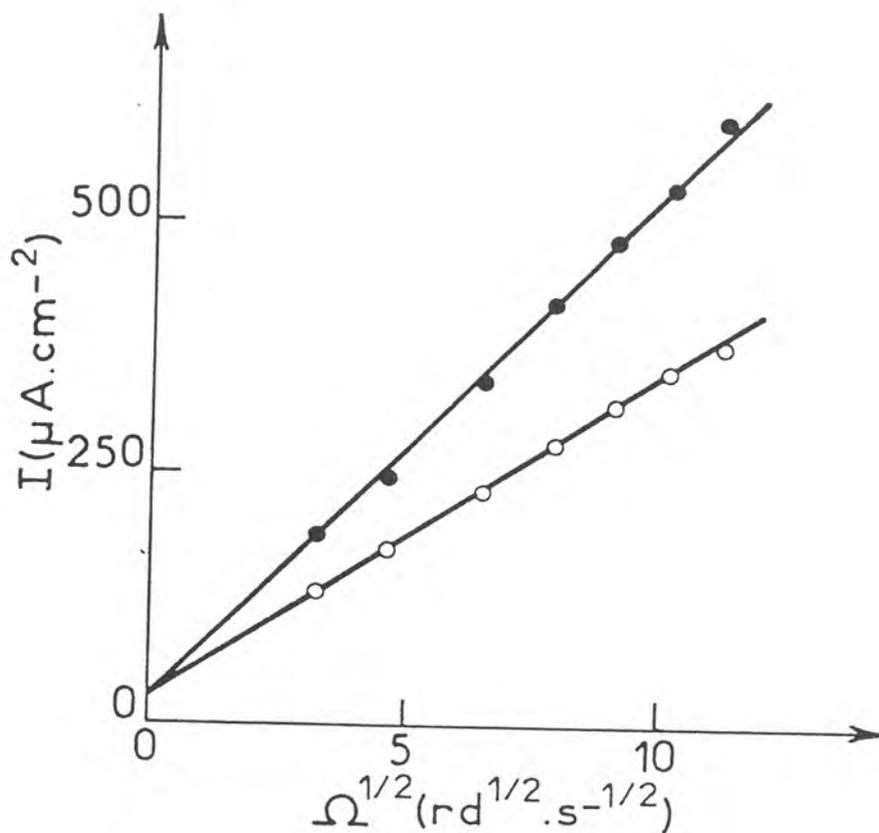


FIGURE (III.18) : Valeurs de la densité de courant en fonction de  $\Omega^{1/2}$  pour une solution désaérée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M + benzoquinone  $0,6 \cdot 10^{-3}$  M  
(●) :  $E = -1740$  mV/ESS  
(○) :  $E = -1580$  mV/ESS.

La diminution de la pente de ces droites lorsque la surtension cathodique décroît confirme l'apparition d'un blocage de l'électrode au cours du temps pour un potentiel de  $-1580$  mV/ESS, mais dont l'importance est bien moindre que pour la réduction de l'oxygène seul.

## V - INFLUENCE DU pH

Le pH de la solution ayant un rôle important en ce qui concerne la formation d'une couche de produits de corrosion à l'interface et sur le déplacement de la réaction de précipitation de l'hydroxyle, nous avons donc été amenés à étudier l'influence d'une acidification du milieu sur le courant, la capacité de film et le coefficient de diffusion notamment.

### 1. Evolution du courant et des capacités en fonction du point de polarisation

La solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5$  M a été ajustée à un  $\text{pH} = 4$  par ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1\text{M}$ , la concentration en  $\text{SO}_4^{=}$  restant sensiblement constante. Pour une vitesse de rotation de  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$ , la courbe courant-tension a été décrite de  $-2$  V/ESS jusqu'au potentiel de corrosion ; un seul palier est mis en évidence comme le montre la figure (III.19), où sont de plus reportées les valeurs des capacités  $C_d$  et  $C_f$  obtenues de la même manière par des mesures d'impédance électrochimique HF. Les valeurs non nulles de  $C_f$  tout au long du palier révèlent la présence d'une couche dont l'existence ne pouvait être appréhendée au seul vu de la courbe de polarisation stationnaire.

### 2. Influence de la vitesse de rotation

Le relevé du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation a été effectué à une surtension cathodique de  $-1580$  mV/ESS et est reporté figure (III.20). Les données expérimentales se placent sur une droite et permettent à l'aide d'une méthode d'ajustement de paramètres de type Simplexe, l'obtention -avec une excellente précision- de la valeur du courant non diffusionnel  $I_0 = 16 \mu\text{A.cm}^{-2}$ .

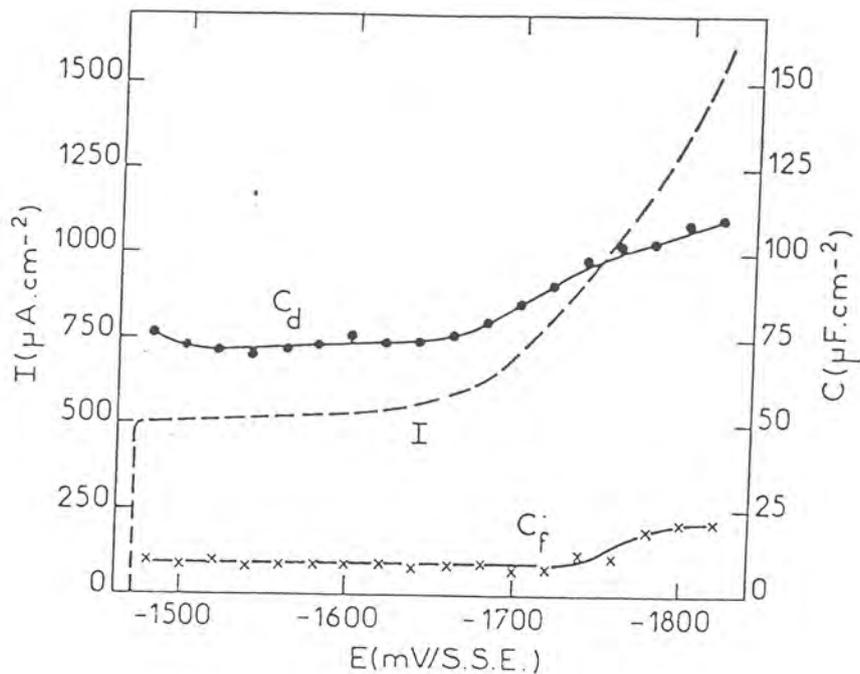


FIGURE (III.19) : Evolution des valeurs de la densité de courant  $I$ , de la capacité de double couche  $C_d$  et de la capacité de film  $C_f$  en fonction de la surtension dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à  $\text{pH} = 4$ .

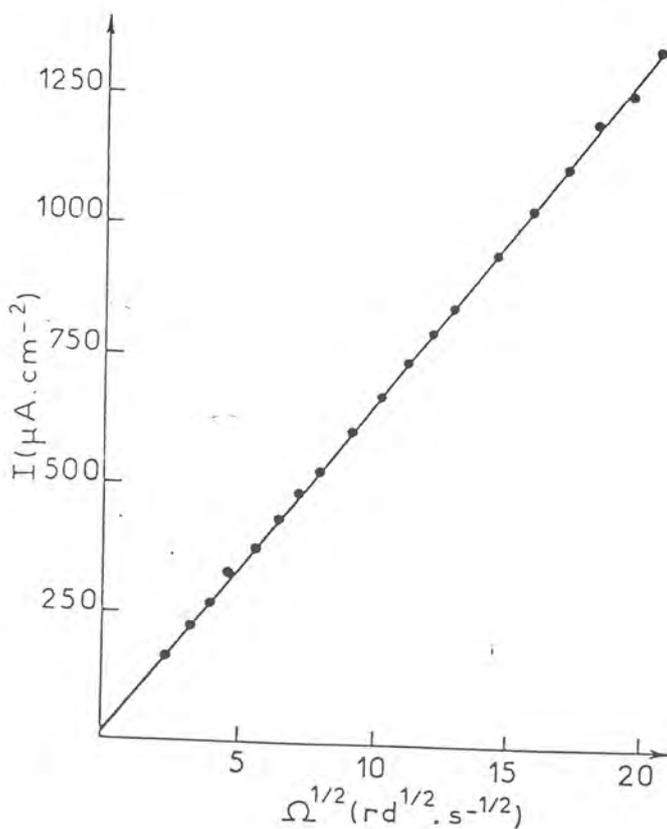


FIGURE (III.20) : Valeurs de la densité de courant  $I$  en fonction de  $\Omega^{1/2}$  pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à  $\text{pH} = 4$ .

### 3. Mesures d'impédance EHD

Les diagrammes d'impédance électrohydrodynamique ont été tracés en mode potentiostatique à une surtension de - 1580 mV/ESS.

Lorsque l'électrode est portée directement à ce potentiel et que la mesure d'impédance est ensuite effectuée, on observe, comme le montre la figure (III.21), une bonne réductibilité en  $p$  de la phase  $\theta$  et de l'amplitude réduite  $A(p)/A(0)$  pour des vitesses de rotation de  $\omega_0 = 120 \text{ tr.mn}^{-1}$  (●) et de  $\omega_0 = 1200 \text{ tr.mn}^{-1}$  (+). Les données expérimentales peuvent être ajustées à la courbe théorique rappelée en pointillé, ce qui conduit à une valeur du nombre de Schmidt de  $Sc = 710$  et à une valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène à ce pH de  $1,63 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La valeur du coefficient de diffusion ainsi obtenue permet de calculer en employant la relation de LEVICH, pour différentes vitesses de rotation, les valeurs de la composante diffusionnelle du courant; ces dernières sont reportées dans le tableau (III.3) ci-dessous, ainsi que les valeurs stationnaires obtenues après avoir retranché de la valeur du courant global correspondant à chaque vitesse la composante non diffusionnelle dont la valeur est de  $13,4 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  au cours de cette expérience.

$\omega_0$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	120	1200
$I_d$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) calculé	215,2	680,5
$I_d$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) expérimental:	214,6	678,6

Tableau (III.3)

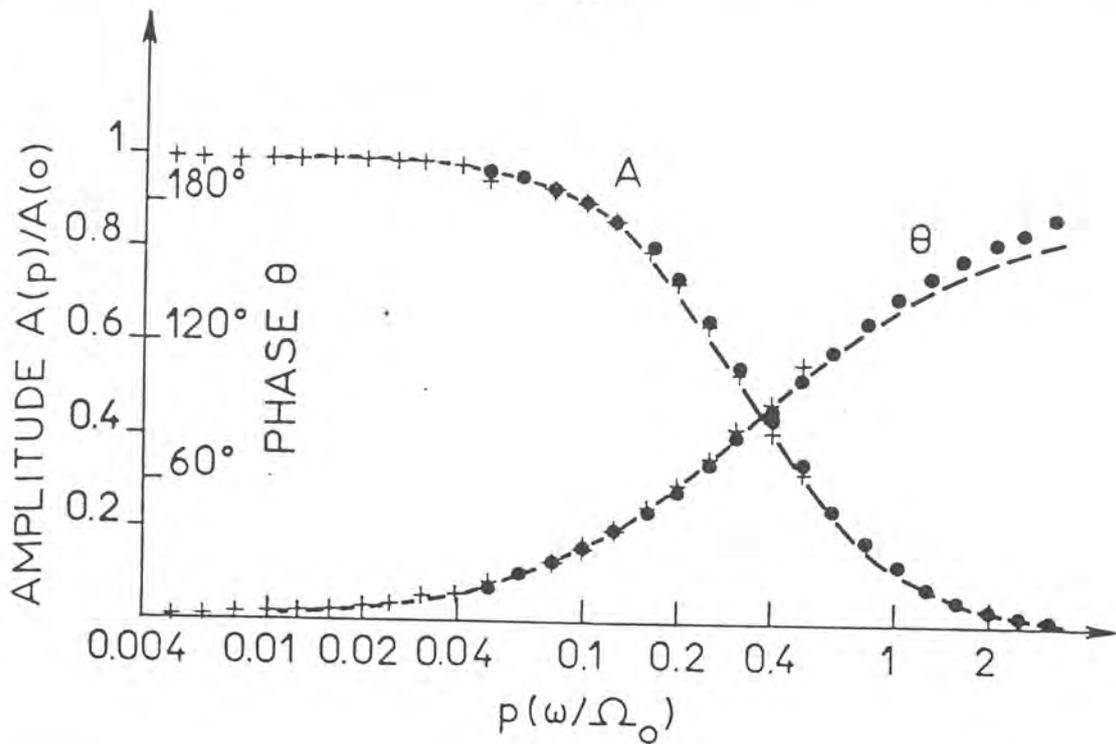


FIGURE (III.21) : Amplitudes réduites  $A(p)/A(o)$  et phases  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation potentiostatique, pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à pH = 4, à  $E = -1580$  mV/ESS.  $\Omega_o = 120$  tr.mn<sup>-1</sup> (●).  $\Omega_o = 1200$  tr.mn<sup>-1</sup> (+).

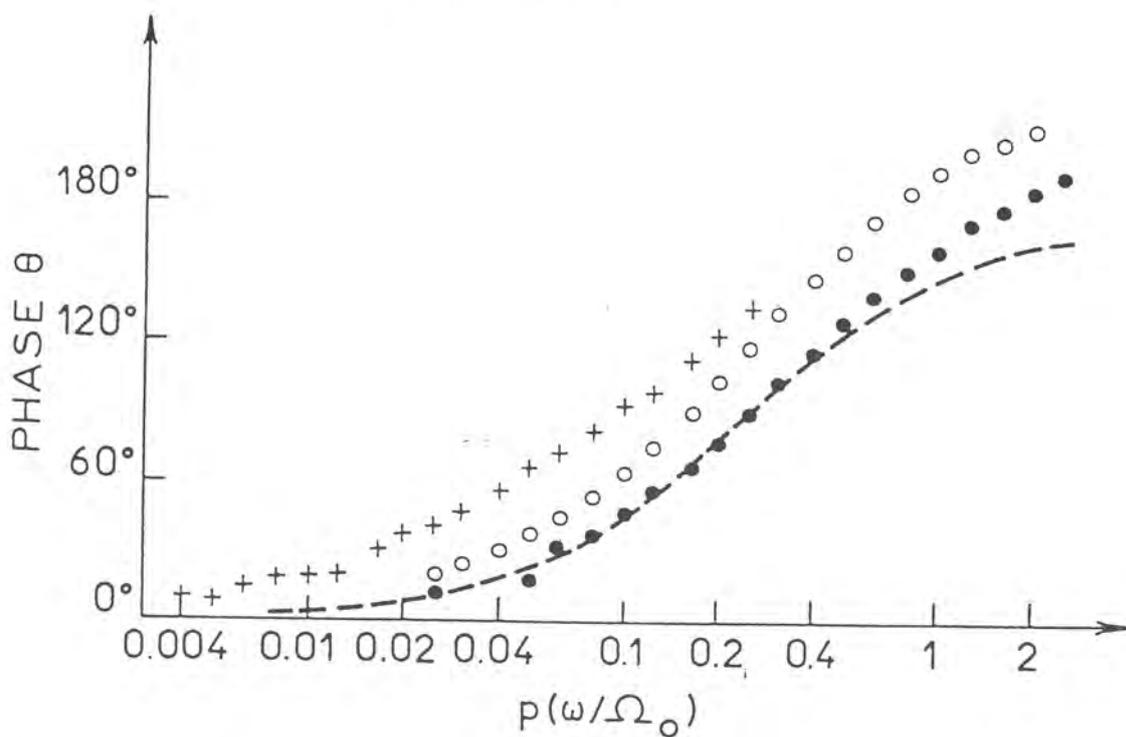


FIGURE (III.22) : Phase  $\theta$  de l'impédance EHD en régulation potentiostatique pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à pH = 4, à  $E = -1580$  mV/ESS, - après un temps de maintien de quelques heures,  $\Omega_o = 120$  tr.mn<sup>-1</sup> (●). - après un temps de maintien de 20 heures,  $\Omega_o = 120$  tr.mn<sup>-1</sup> (○)  $\Omega_o = 1200$  tr.mn<sup>-1</sup> (+).

Bien que l'accord soit excellent, le coefficient de LEVICH obtenu dans des conditions stationnaires a une valeur :

$$k_s = 60,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} \text{rd}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$$

supérieure à celle obtenue par des méthodes d'impédance EHD puisqu'on a :

$$k_{\text{EHD}} (\omega_0 = 120 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}) = 50,8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} \text{rd}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$$

$$k_{\text{EHD}} (\omega_0 = 1200 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}) = 49,8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} \text{rd}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$$

Enfin, lorsqu'un diagramme d'impédance EHD est effectué après plusieurs heures de maintien à - 1580 mV/ESS, les valeurs de la phase  $\theta$  reportées figure (III.22) pour une vitesse de rotation de 120 tr.mn<sup>-1</sup> (●) sont encore ajustables à la courbe théorique mais conduisent à une valeur de Schmidt plus élevée : 2700. Lorsque le temps de maintien à ce potentiel croît (environ 20 heures), les valeurs de la phase  $\theta$  sont encore translatées vers de plus faibles valeurs de  $p$  pour une même vitesse de rotation  $\omega_0 = 120 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}$  (○), tandis que ce phénomène s'accroît pour une vitesse de rotation supérieure  $\omega_0 = 1200 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}$  (+). On observe par ailleurs un écart en HF entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique ajustée dans la partie BF.

Il est à noter qu'au cours du maintien au potentiel de - 1580 mV/ESS la décroissance de la valeur du courant est inférieure à 5 %.

## VI - INFLUENCE DE L'ECLAIREMENT

Au vu des résultats expérimentaux précédents ayant mis à jour l'existence d'une couche sans effet sur la valeur du courant stationnaire dans le cas de la réduction de la benzoquinone ou dans le cas de celle de l'oxygène à pH = 4, il semble évident que la présence d'une couche "poreuse passive" constituée uniquement de  $Zn(OH)_2$  ne puisse fournir une explication satisfaisante.

Nous avons donc été amenés à considérer l'influence de  $ZnO$ , dont la présence peut être raisonnablement envisagée en association avec  $Zn(OH)_2$ .

L'oxyde de zinc présente les propriétés d'un semiconducteur de type n avec un large gap (3,2 eV), de sorte que l'on doit s'attendre à des effets photoélectriques importants (51).

### 1. Comportement du platine sous éclairnement

Avant d'étudier le comportement d'une électrode de zinc sous éclairnement afin d'évaluer les effets photoélectriques possibles de  $ZnO$ , nous avons soumis une électrode de platine polarisée au potentiel de - 1250 mV/ESS, c'est-à-dire sur le palier de diffusion de l'oxygène, à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure (domaine du proche ultra-violet). Il est à noter que les conditions géométriques de l'électrode de platine sont identiques à celles utilisées pour l'électrode de zinc.

En effet, bien que la température moyenne de la solution soit réglée à 0,5°C près, nous nous sommes assurés qu'il n'apparaissait aucune augmentation de température au voisinage de l'interface, le courant restant constant dans le cas du platine.

### 2. Comportement du zinc sous éclairnement

Par contre, lorsqu'une électrode de zinc préalablement portée au potentiel de - 1580 mV/ESS en milieu aéré est exposée à la lumière de la

lampe à vapeur de mercure, le courant évolue comme le révèle la figure (III.23), le temps zéro correspondant au début de l'exposition à la lumière. En aucun cas, les variations du courant ne peuvent donc être attribuées à des effets thermiques à l'interface.

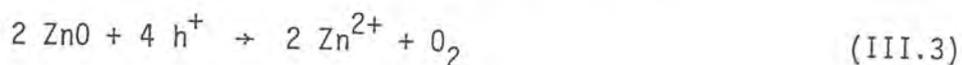
### 3. Discussion

L'intervention de processus photoélectrochimiques semble donc bien à l'origine des effets observés.

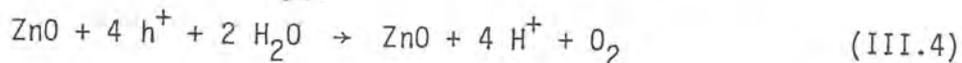
Cependant, les variations du courant décrites figure (III.23), du moins pendant les 20 premières minutes, diffèrent notablement du comportement attendu d'un semiconducteur de type n : en ce sens qu'il devrait se produire une accumulation de trous positifs  $h^+$  à proximité de l'interface et un déplacement simultané d'électrons migrant au sein de la couche semi-conductrice.

Dans ce cas, seules les réactions d'oxydation doivent être exaltées. Nous sommes donc conduits à suggérer que les effets photoélectriques ne modifient pas directement la réaction de réduction de l'oxygène mais soit :

- la dissolution de ZnO suivant la réaction :



- soit la dissociation de l'eau selon la réaction :



Ces réactions ont été proposées dans des études antérieures (60,61) et leur existence est compatible avec nos conditions expérimentales.

Il ressort aisément que ces réactions conduisent toutes deux à une augmentation du courant cathodique ; en effet :

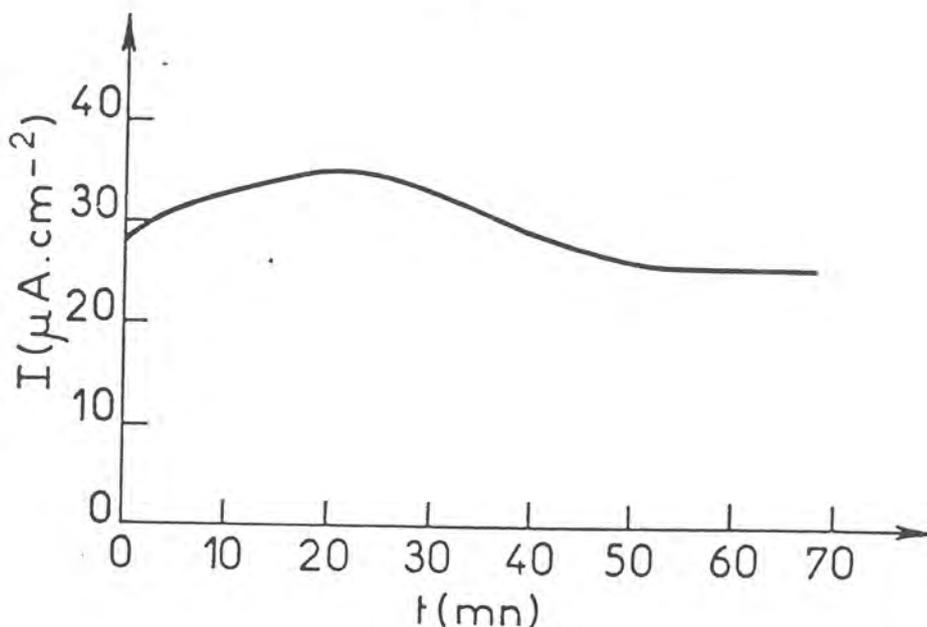


FIGURE (III.23) : Evolution de la densité de courant en fonction du temps à  $E = -1580$  mV/ESS, sous la lumière d'une lampe à vapeur de mercure après un temps de maintien de 18 h. à  $E = -1580$  mV/ESS et à  $\omega = 600$  tr.mn<sup>-1</sup>.

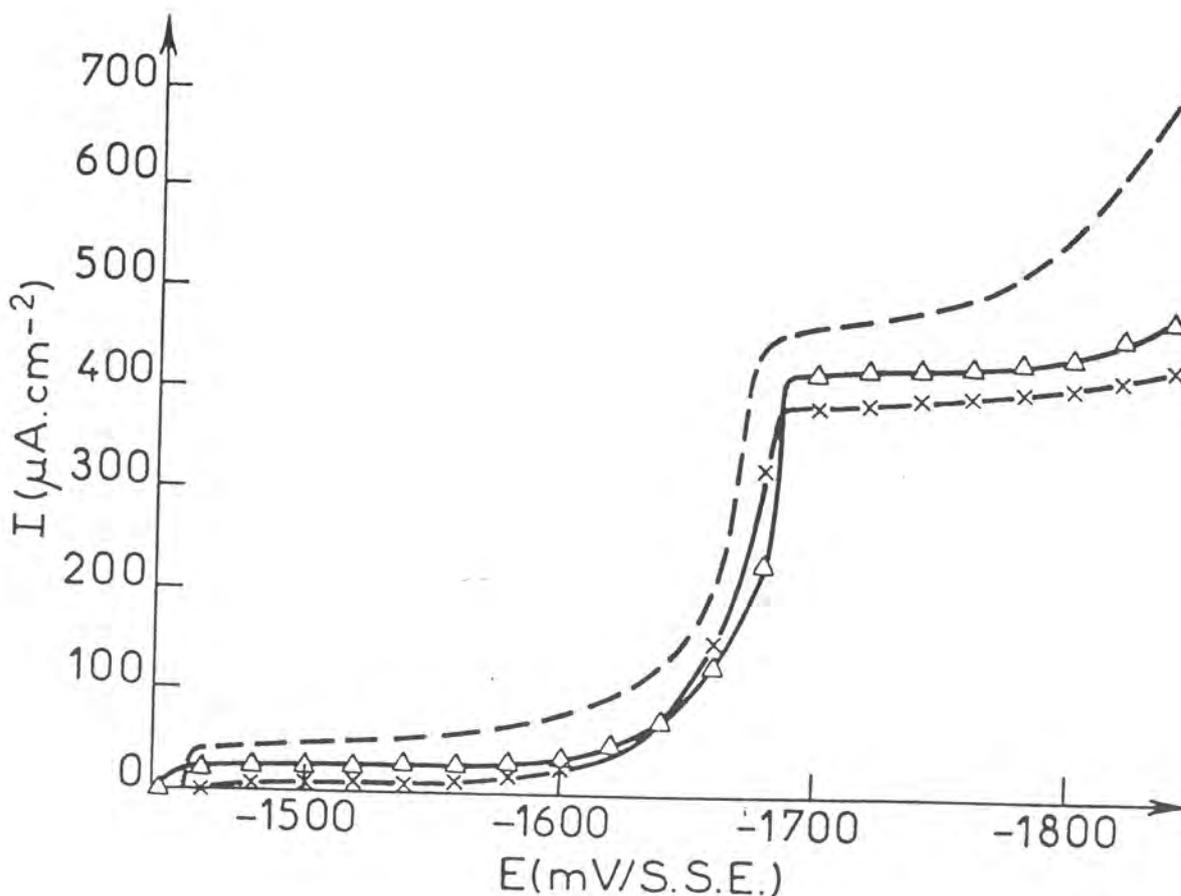


FIGURE (III.24) : Courbes courant-potential cathodiques obtenues en régulation potentiostatique à  $\omega = 600$  tr.mn<sup>-1</sup> de  $-2$  V/ESS à  $E_{corr}$  dans une solution de  $Na_2SO_4$  0,5 M sans  $ZnSO_4$  (traits pointillés) et avec  $ZnSO_4$   $10^{-5}$  M ( $\Delta$ ) et  $10^{-4}$  M (x).

- les deux réactions produisent de l'oxygène, tandis que seule la réaction (III.4) fait décroître la valeur locale du pH,

- dans le même temps; la réaction (III.3) détruit partiellement la couche et améliore ainsi la diffusivité de l'oxygène au travers de cette même couche.

Cependant, la réaction (III.3) produit aussi  $Zn^{2+}$  et par conséquent pourrait donner lieu à une précipitation ultérieure de  $Zn(OH)_2$ . C'est en fait une explication plausible de la décroissance finale du courant.

Une justification de cette explication a été apportée en ajoutant du sulfate de zinc à la solution. Des courbes cathodiques de polarisation, tracées entre un potentiel cathodique et  $E_{corr}$ , sont portées figure (III.24) pour différentes concentrations. Les valeurs du courant des deux paliers sont d'autant plus faibles que la concentration en sulfate de zinc est élevée. La limite inférieure de l'effet sur le courant a été trouvée pour une concentration aussi faible que  $10^{-5}$  M. Il faut remarquer qu'une telle valeur de la concentration est d'un ordre de grandeur similaire à celle de la concentration en zinc dissous qui peut être évaluée après une immersion de plusieurs heures au potentiel libre de corrosion. Ceci peut expliquer les différences observées sur la hauteur du palier A, suivant les modalités de polarisation préalable.

De plus, la décroissance du courant au palier B, avec l'augmentation de la concentration en sulfate de zinc, semble indiquer que la couche existerait encore même à un potentiel plus cathodique que - 1700 mV/ESS. Ceci justifierait le fait que la capacité de film  $C_F$  n'ait pas encore atteint une valeur nulle entre - 1700 et - 1780 mV/ESS, comme le montre la figure (III.11).

## VII - MESURES DE L'IMPEDANCE FARADIQUE

Afin de compléter l'étude du comportement cathodique du zinc, nous avons été amenés à mesurer l'impédance électrochimique en régime linéaire (signaux de faible amplitude) en différents points de la courbe de polarisation stationnaire, et ceci en régulation potentiostatique dans un large domaine de fréquence. De plus, nous avons examiné l'influence du temps de maintien et de la vitesse angulaire de rotation, pour un potentiel donné, sur les diagrammes représentés dans le plan complexe ( $R, -jG$ ).

### 1. Evolution des diagrammes en fonction du point de polarisation

Lorsqu'on décrit la courbe courant-tension cathodique, l'allure des diagrammes d'impédance électrochimique se modifie comme le montre la figure (III.25), où sont portés les diagrammes les plus représentatifs et ceci pour une vitesse de rotation de  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

Les diagrammes se composent de plusieurs boucles capacitatives et inductives. Les différentes boucles capacitatives que l'on attribue habituellement au transfert de charge et à la diffusion sont mal découplées.

La boucle inductive de fréquence caractéristique  $10 \text{ MHz}$  correspondant à la disparition formelle de l'effet de couche comme il sera expliqué ultérieurement, est très marquée au voisinage de  $-1690 \text{ mV/ESS}$ , tandis qu'elle s'atténue vers  $-1740 \text{ mV/ESS}$  et que sa fréquence caractéristique diminue.

### 2. Influence du temps de maintien sur le palier A

L'électrode est polarisée directement à un potentiel de  $-1740 \text{ mV/ESS}$ , puis soumise à un potentiel de  $-1580 \text{ mV/ESS}$  correspondant au palier A, sa vitesse de rotation étant de  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$ . Des mesures d'impédance électrochimique sont alors effectuées :

(i) après  $30 \text{ mn}$  de maintien à ce même potentiel, le courant ayant alors atteint une valeur stationnaire à l'échelle de la mesure d'impédance électrochimique.

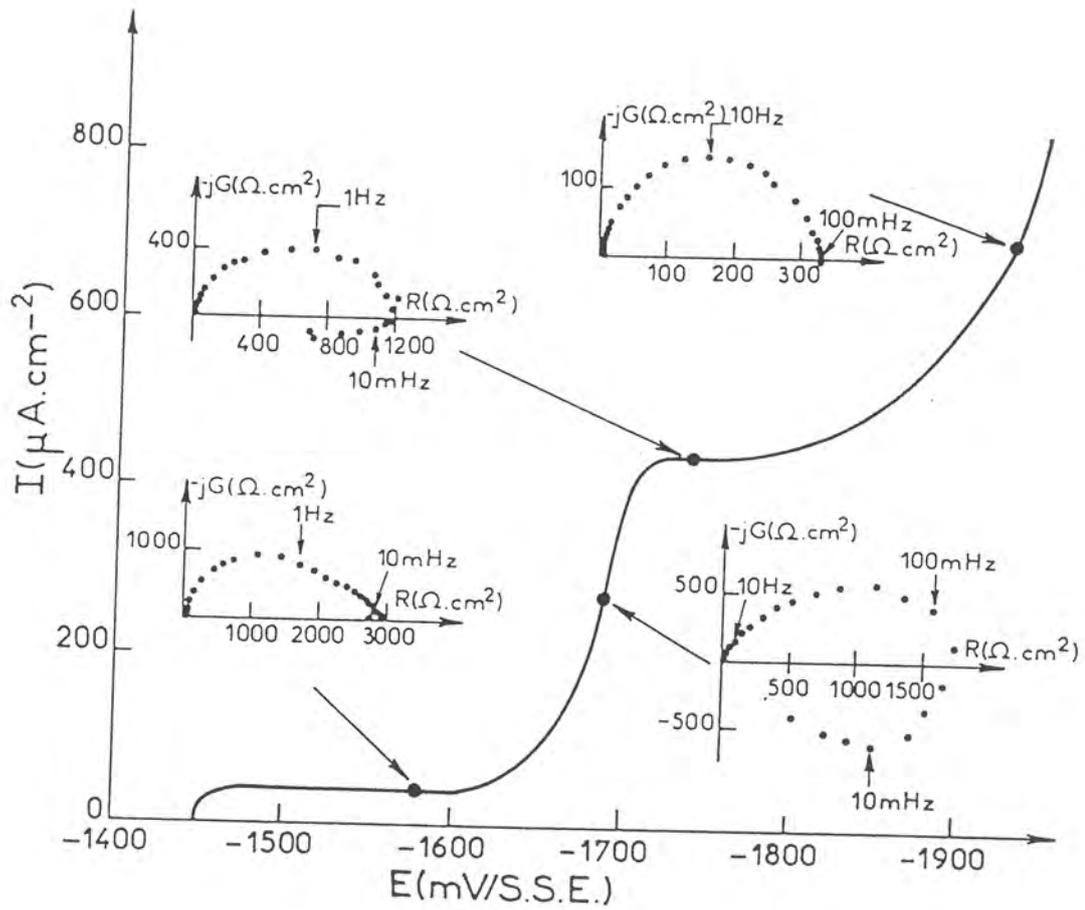


FIGURE (III.25) : Evolution des diagrammes d'impédance électrochimique en différents points de la courbe de polarisation cathodique à  $\Omega = 600 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}$ .

(ii) après 18 h de maintien.

Les diagrammes correspondants sont reportés figure (III.26), tandis que les valeurs des paramètres  $R_t$ ,  $C_d$  et  $C_F$  ajustés à l'aide de la méthode Simplexe -appliquée aux valeurs d'impédance HF- sont portées dans le tableau (III.4), ainsi que la valeur du courant  $I$  correspondant.

Temps de maintien à : - 1580 mV/ESS	$I$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_t$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_d$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_F$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
30 mn	38	824	24	9,1
18 h	27,5	445	29,2	6,4

Tableau (III.4)

L'évolution du courant moyen et des capacités  $C_d$  et  $C_F$  confirme les résultats établis dans le paragraphe III.3 et représentés en figure (III.13). En revanche, la décroissance de  $R_t$  avec le temps semble contradictoire avec la diminution de  $I$ . Une explication d'une telle évolution de  $R_t$  réside sans doute dans le fait que la couche, en s'édifiant et se consolidant, déplace, pour un potentiel imposé fixe, le potentiel effectif à l'interface vers des valeurs plus anodiques et entraîne ainsi une diminution de  $R_t$ .

La diminution de la valeur d'ajustement de la capacité de film  $C_F$  avec le temps traduit le développement de la couche, comme ceci a déjà été observé.

La figure (III.26) met de plus en évidence l'augmentation de la boucle BF et de la résistance de polarisation  $R_p$  au cours du temps.

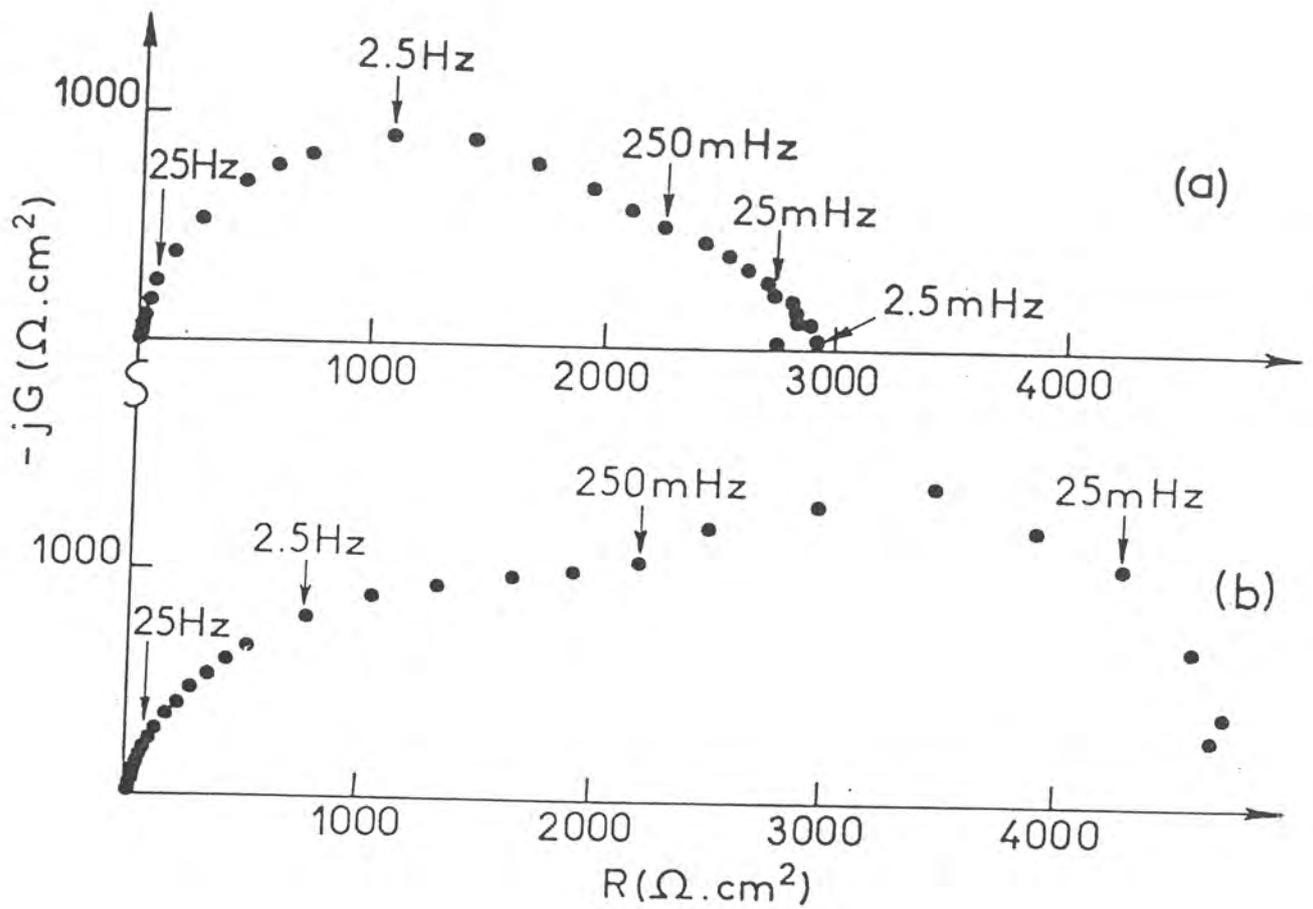


FIGURE (III.26) : Diagrammes d'impédance électrochimique en régulation potentiostatique à  $\Omega = 600 \text{ tr. mn}^{-1}$   $E = -1580 \text{ mV/ESS}$

(a) : après 30 mn de maintien à  $-1580 \text{ mV/ESS}$ .

(b) : après 18 h.

### 3. Influence de la vitesse de rotation sur le palier A

Après 18 h de maintien sur le palier A à une vitesse de rotation de  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$ , nous avons effectué deux diagrammes d'impédance électrochimique, représentés figure (III.27), à des valeurs de la vitesse de rotation de l'électrode de 600 et  $2400 \text{ tr.mn}^{-1}$ . La résistance de polarisation  $R_p$  diminue lorsque  $\Omega$  augmente, mais ceci est au détriment du domaine moyenne et haute fréquences, alors que la boucle BF reste globalement inchangée.

Les valeurs d'ajustement des paramètres  $R_t$ ,  $C_d$  et  $C_F$  sont reportées dans le tableau (III.5) ainsi que la valeur du courant I.

$\Omega$ ( $\text{tr.mn}^{-1}$ )	I ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$R_t$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$C_d$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$C_F$ ( $\mu\text{F.cm}^{-2}$ )
600	27,5	445	29,2	6,4
2400	39,5	306	34,3	6,2

Tableau (III.5)

L'augmentation de la vitesse de rotation se traduit par une diminution de la résistance de transfert alors qu'elle a peu d'effet sur la capacité de film, ceci est vraisemblablement dû au fait que la couche se consolide au cours du temps ; à l'opposé, dans les premiers instants, une augmentation de la vitesse de rotation provoque une destruction mécanique de la couche et se traduit alors par une augmentation de  $C_F$  : on peut penser que c'est principalement l'hydroxyde colloïdal qui s'élimine partiellement dans cette opération, la participation de l'oxyde à la couche mixte étant encore trop faible pour donner une cohésion mécanique suffisante.

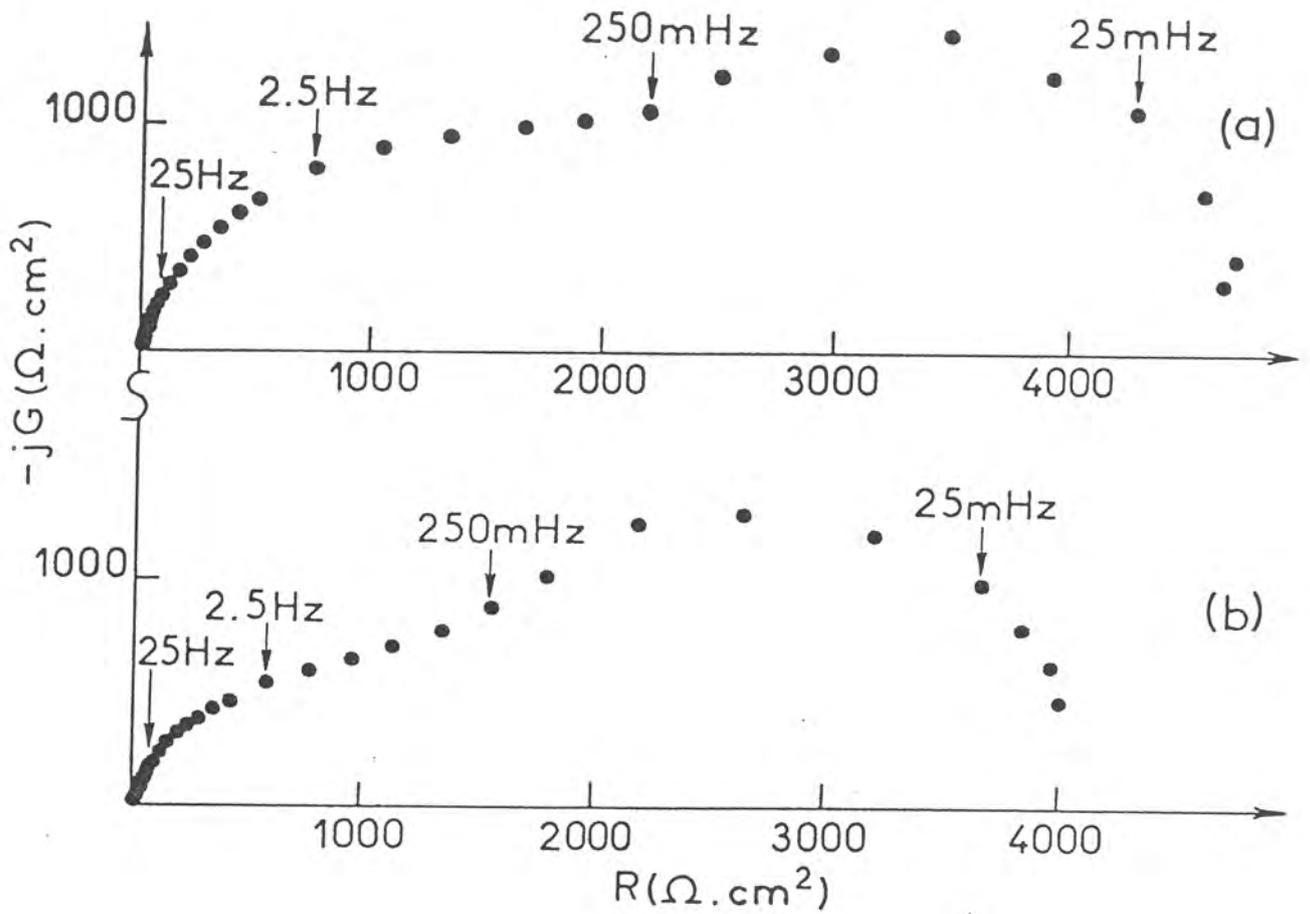


FIGURE (III.27) : Diagrammes d'impédance électrochimique en régulation potentiostatique à  $E = -1580$  mV/ESS après 18 h de maintien à ce même potentiel

(a) :  $\Omega = 600$  tr.mn<sup>-1</sup>

(b) :  $\Omega = 2400$  tr.mn<sup>-1</sup>

#### 4. Discussion

L'examen des différents diagrammes d'impédance électrochimique effectués sur le palier A met en évidence l'existence d'une boucle capacitive BF, dont l'importance croît avec le temps de maintien sur le palier A. Cette dernière possède une fréquence caractéristique beaucoup plus faible que celle d'une boucle capacitive qui ne serait relative qu'à la diffusion en phase liquide, de plus sa valeur n'est pas sensible à la vitesse de rotation de l'électrode dans le cas d'un long temps de maintien sur le palier A.

Cette boucle capacitive serait donc attribuable à la relaxation du transport de matière en phase solide, c'est-à-dire à la diffusion moléculaire à travers une couche qui croît avec le temps de maintien et se consolide. Ceci expliquerait que la boucle BF et la valeur de la capacité de film restent inchangées lorsque la vitesse de rotation augmente pour  $t = 18$  h.

Dans le but de confirmer une telle hypothèse, nous avons tenté d'ajuster les diagrammes obtenus sur le palier A, à l'aide de la même méthode d'ajustement, mais :

- en utilisant d'une part les valeurs d'impédance dans toute la gamme de fréquence, y compris les valeurs BF ;

- en employant d'autre part le même schéma électrique équivalent de l'interface, que celui utilisé au cours des ajustements de capacités, à savoir le schéma V, figure (III.9). Toutefois, l'expression de l'impédance de Warburg, uniquement valable en HF, est alors remplacée par l'expression établie de façon rigoureuse pour une couche poreuse (29) :

$$Z_d = R_d \frac{\operatorname{th} \sqrt{j\omega \frac{\delta_F^2}{D_F}}}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_F^2}{D_F}}} \quad (\text{III.5})$$

Le tableau (III.6), ci-après, résume les valeurs obtenues pour les différents paramètres ainsi ajustés dans le cas des diagrammes d'impédance

représentés figures (III.26) et (III.27). Ces valeurs sont à comparer à celles reportées dans les tableaux (III.4) et (III.5).

Temps de maintien à - 1580 mV/ESS	$\Omega$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	$R_t$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_d$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$R_d$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_F$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$\frac{\delta_F^2}{D_F}$ (s)
30 mn	600	1768	27,2	1116	7,5	4,2
18 h	600	1153	52,2	3598	12,6	5,6
	2400	643	68	3563	12,6	6,9

Tableau (III.6)

L'ajustement des valeurs d'impédance couvrant toute la gamme de fréquence est très satisfaisant, bien que les paramètres aient des valeurs sensiblement supérieures à celles obtenues par ajustement des seules valeurs HF ; ceci implique une certaine dispersion des éléments localisés du schéma équivalent avec la fréquence, signalée même pour des électrodes planes non recouvertes (62).

Toutefois, le sens d'évolution des paramètres en fonction de t et de  $\Omega$  est identique, hormis en ce qui concerne l'augmentation de la capacité de film avec le temps de maintien sur le palier A.

La résistance de diffusion  $R_d$  croît notablement avec le temps de maintien à - 1580 mV/ESS, alors que sa diminution est très faible lorsque la vitesse de rotation augmente d'un facteur 4. Ceci est en accord avec une consolidation de la couche au cours du temps, comme le confirme d'ailleurs le sens d'évolution des valeurs du paramètre  $\frac{\delta_F^2}{D_F}$ .

L'expression précédente (III.5) reflète l'existence d'une couche poreuse dans laquelle s'établit tout le gradient de concentration. Il est donc apparu nécessaire de prendre en compte, au cours de l'ajustement, l'expression exacte de l'impédance de diffusion  $Z_{diff}$ , pour laquelle on a :

$$Z_{diff} \propto \frac{dc}{d \frac{\partial c}{\partial y}|_0} \quad (III.6)$$

Les expressions des impédances électrohydrodynamiques potentiostatique  $Z_{pot}$  et galvanostatique  $Z_{gal}$  données dans le chapitre II ( (II.38) et (II.39) respectivement) dans le cas d'une électrode recouverte d'une couche poreuse peuvent être reliées à  $Z_{diff}$ . En effet,  $Z_{pot}$  et  $Z_{gal}$  ayant la définition suivante :

$$Z_{pot} = \frac{d \frac{\partial c}{\partial y}|_0}{dv} \quad (III.7)$$

$$Z_{gal} = \frac{dc}{dv} \quad (III.8)$$

on a :

$$Z_{diff} \propto \frac{Z_{gal}}{Z_{pot}} \quad (III.9)$$

ce qui conduit, après normalisation, à l'expression suivante :

$$Z_{diff} = R_d \frac{\frac{\delta_N D_F}{D \delta_F} \cdot S_1^{1/2} \cdot Z_d + \text{th } S_1^{1/2}}{\left[ \frac{\delta_N D_F}{D \delta_F} \cdot S_1 \cdot \text{th } S_1^{1/2} \cdot Z_d + S_1^{1/2} \right] \left[ 1 + \frac{\delta_N D_F}{D \delta_F} \right]} \quad (III.10)$$

où  $Z_d$  est l'impédance de diffusion relative à la diffusion dans le fluide, telle que  $Z_d(0) = 1$  et dont le calcul a été donné dans (35,45).

L'ajustement des paramètres  $R_t$ ,  $C_d$ ,  $R_d$ ,  $C_F$ ,  $\frac{\delta_F^2}{D_F}$  et  $\frac{\delta_F}{D_F}$ , est alors possible en ayant fixé au préalable les valeurs de  $R_e$ ,  $v$  et  $D$ . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (III.7) ci-dessous.

Temps de maintien à -1580 mV/ESS	$\Omega$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	$R_t$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_d$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$R_d$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_F$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$\frac{\delta_F^2}{D_F}$ (s)	$\frac{\delta_F}{D_F}$ (cm <sup>-1</sup> .s)
30 mn	600	1794	26,9	1101	6,8	3,1	860
18 h	600	1159	52,6	3563	12,2	3,9	943
	2400	648	68,3	3541	12,1	5,9	1138

Tableau (III.7)

Au vu des résultats ci-dessus, il s'avère que les valeurs des paramètres ainsi déterminées diffèrent peu de celles déterminées à l'aide de l'expression (III.5).

Les valeurs de l'épaisseur du film  $\delta_F$  et du coefficient de diffusion à travers la couche  $D_F$  peuvent être déterminées, le tableau (III.8) les résume.

Temps de maintien à - 1580 mV/ESS	$\Omega$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	$\delta_F$ ( $\mu$ )	$D_F$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
30 mn	600	36,1	4,2 10 <sup>-6</sup>
18 h	600	41,3	4,4 10 <sup>-6</sup>
	2400	51,8	4,5 10 <sup>-6</sup>

Tableau (III.8)

Le manque de précision sur la détermination de  $\frac{\delta_F}{D_F}$  pourrait rendre compte des valeurs relativement élevées de l'épaisseur de film. En effet, le poids de la valeur de  $\frac{\delta_F}{D_F}$  dans l'expression de  $Z_{diff}$  est faible et ne permet donc pas un très bon ajustement de ce paramètre.

A partir des valeurs stationnaires, il est toutefois possible d'obtenir une majorante de la valeur de  $\delta_F$  ; en effet, si l'on admet que tout le gradient de concentration se trouve dans la couche, on a alors la relation suivante :

$$I_d = n F c_\infty \frac{D_F}{\delta_F} \quad (III.11)$$

et on obtient ainsi une majorante de  $\delta_F$  telle que :

$$\delta_F < \frac{\delta_F^2}{D_F} \cdot \frac{I_d}{n F c_\infty} \quad (III.12)$$

Le courant non diffusionnel  $I_0$  ayant une valeur de 15,5  $\mu A.cm^{-2}$ , les valeurs du courant diffusionnel  $I_d$  et de la majorante de  $\delta_F$  :  $(\delta_F)_{max}$  sont présentées dans le tableau(III.9) ci-après.

Temps de maintien à - 1580 mV/ESS	$\Omega$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	$I_d$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$(\delta_F)_{\text{max}}$ ( $\mu$ )	$D_F$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
30 mn	600	22,5	9,3	$2,8 \cdot 10^{-7}$
18 h	600	12	6,3	$1 \cdot 10^{-7}$
	2400	24	19	$6,1 \cdot 10^{-7}$

Tableau (III.9)

Les hypothèses formulées pour déterminer les paramètres de couche ne nous permettent pas de fixer les marges d'erreur, nous ne les prendrons que comme ordre de grandeur. Il semble en effet, à l'examen des photographies de microscopie à balayage données dans le chapitre IV et plus particulièrement figure (IV.13.a), que les valeurs à prendre en compte pour  $\delta_F$  soient plus faibles.

Une estimation par excès de ce paramètre peut être d'ailleurs fournie par une application simple de la loi de Faraday à partir du courant de corrosion (voir chapitre IV) et conduit à des valeurs environ 10 fois plus faibles. Cette estimation est toutefois effectuée en supposant que la couche n'est composée que d'oxyde et d'hydroxyde de zinc, alors que la présence de sulfate a été mise en évidence par analyse X comme le révèle la figure (IV.14.b), ce qui tendrait donc à majorer la valeur estimée de ce paramètre et à diminuer ainsi l'écart avec la valeur de  $(\delta_F)_{\text{max}}$  obtenue.

## VIII - DISCUSSION

(i) Il ressort de l'étude expérimentale développée dans ce travail que :

- la réduction de l'oxygène dissous au voisinage du potentiel de corrosion (palier A) se produit à travers une couche de produits de corrosion même pour des temps de maintien préalable au potentiel de corrosion courts, la valeur du courant de réduction diminuant au cours du temps.
- la surface de l'électrode, pour des surtensions cathodiques plus élevées (palier B), se comporte comme quasi uniformément accessible, du moins pour les temps de maintien préalables à  $E_{corr}$  courts.

(ii) Des mesures d'impédance électrochimique limitées aux hautes fréquences entre 10 kHz et 100 Hz, effectuées tout au long de la courbe courant-tension, corroborent l'existence de cette couche pour des potentiels cathodiques correspondant à la région du palier A. En effet, l'ajustement des impédances électrochimiques HF à l'aide d'un schéma électrique équivalent tenant compte de cette couche est excellent.

En outre, les diagrammes d'impédance électrochimique couvrant toute la gamme de fréquence (10 kHz - 10 mHz) et étant caractéristiques du comportement de l'interface sur le palier A, présentent une boucle capacitive BF attribuable au transport de matière qui se fait essentiellement par diffusion moléculaire au travers de la couche.

(iii) Des mesures additionnelles avec un autre système redox, à savoir le couple benzoquinone/hydroquinone, révèlent la présence d'un palier unique pour la réduction de la benzoquinone, alors que pour celle de l'oxygène il existe deux paliers.

Cette différence de comportement peut être expliquée par l'état amorphe de l'oxyde de zinc dont l'existence au sein de la couche, en association avec l'hydroxyde de zinc, a été confirmée en étudiant l'influence de l'éclairement sur la valeur du courant.

En effet, dans un tel état structural de ZnO, il existe un recouvrement partiel entre les bandes de valence et de conduction, de sorte qu'une faible conductivité électrique peut apparaître.

Par ailleurs, puisque le potentiel redox normal du couple benzoquinone/hydroquinone est d'au moins 300 mV plus anodique que celui du couple  $O_2/OH^-$ , une surtension  $V_1 - V_{ref}$ , assez élevée pour assurer une réaction de réduction rapide de la benzoquinone à la frontière extérieure de la couche ZnO - Zn(OH)<sub>2</sub>, existe dans tout le domaine de potentiel cathodique couvert dans ce travail (comme cela est schématisé figure (III.28) ) .

L'effet est comparable dans le cas d'une acidification du milieu, puisqu'à pH = 4 le potentiel normal du couple  $O_2/OH^-$  est alors de 100 mV plus anodique qu'à pH = 5,7 .

A cette dernière valeur de pH, une telle condition est remplie dans le cas de la réaction de réduction de l'oxygène pour un certain potentiel V se trouvant dans la couche (figure III.28), de sorte que l'oxygène peut diffuser à travers une certaine épaisseur de couche se comportant alors de façon neutre.

Lorsque la surtension  $V_2 - V_{ref}$  est augmentée, le potentiel V nécessaire à une réaction de réduction rapide de l'oxygène, correspond à la limite extérieure de la couche, c'est-à-dire que V se trouve à la place de  $V_1$  sur la figure (III.28) et que, par conséquent, on se trouve alors dans les conditions du palier B.

Lorsque le lieu où se déroule la réaction de réduction de l'oxygène dissous se déplace du sein de la couche vers la limite extérieure de cette même couche, il apparaît alors sur les diagrammes d'impédance électrochimique une boucle inductive BF assez importante, qui correspond donc à la disparition formelle de l'effet de couche.

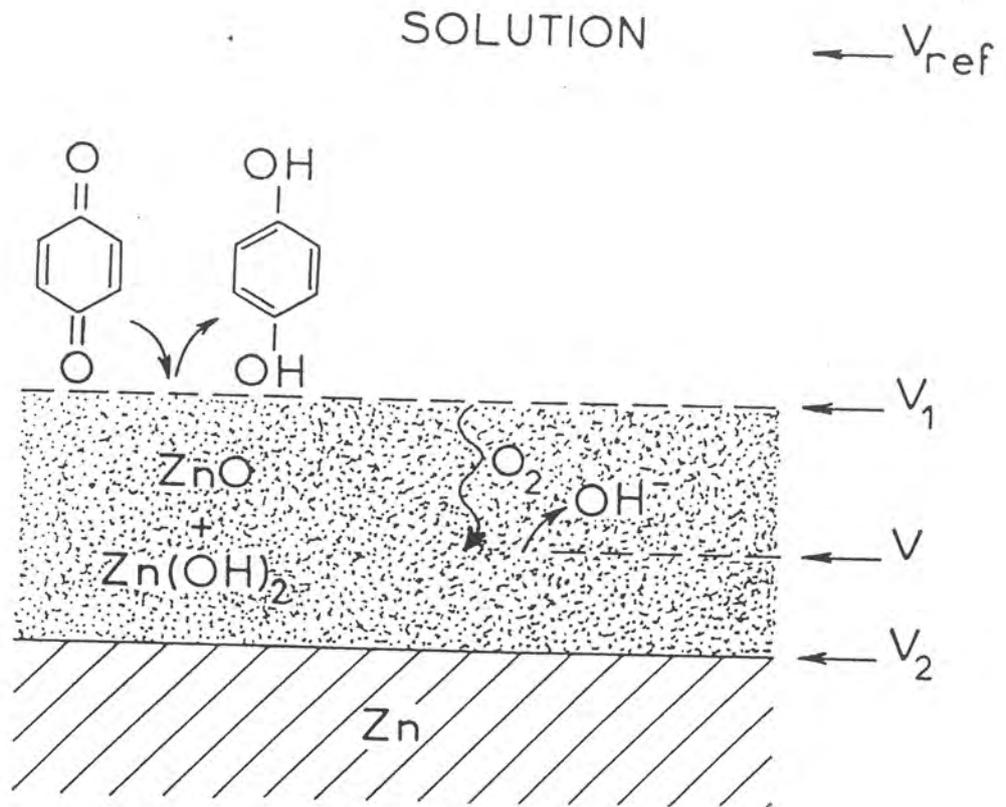


FIGURE (III.28) : Schéma de la structure de l'interface Zn/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de son comportement au regard des réactions cathodiques.

Il faut souligner que dans le cas d'une couche passive uniquement constituée de  $\text{Zn(OH)}_2$ , la courbe de polarisation cathodique ne présenterait qu'un plateau, même au cours de la réduction de l'oxygène. Ce plateau, suivi du dégagement d'hydrogène, aurait une hauteur de palier inférieure à la valeur du courant de Levich.

## CHAPITRE IV

### ETUDE DES PROCESSUS ANODIQUES et DETERMINATION DE LA VITESSE DE CORROSION

---

#### INTRODUCTION

Au cours de ce chapitre, nous nous attacherons à étudier les processus anodiques en analysant l'impédance électrochimique de l'interface métal/solution en divers points de la caractéristique courant-tension, afin de pouvoir proposer un modèle de dissolution du zinc rendant compte des résultats expérimentaux.

Enfin, au terme de l'étude des étapes élémentaires impliquées dans le processus de corrosion du zinc en milieu neutre aéré, nous donnerons une méthode de détermination de la vitesse de corrosion reposant sur la mesure de l'impédance électrochimique.

#### I - MESURES ELECTROCHIMIQUES STATIONNAIRES

Au cours de la dissolution anodique du zinc, le courant augmente très rapidement avec la tension ( $\frac{dV}{dI} = R_p$ , faible), aussi il s'avère indispensable d'effectuer le tracé des courbes de polarisation anodique en mode galvanostatique. De plus, de par la faible valeur de  $R_p$ , la chute ohmique  $R_e I$  qui résulte de la conductivité finie de l'électrolyte support devient très critique dans le cas de fortes densités de courant, en effet la variation relative de la tension lue  $V_{lue}$  est alors importante par rapport à celle de

la tension effective  $V_{\text{eff}}$ , puisque pour un courant  $I$  imposé on a la relation suivante :

$$V_{\text{lue}} = V_{\text{eff}} + R_e I \quad (\text{IV.1})$$

Ceci nous a donc conduits à déterminer dans un premier temps la résistance de l'électrolyte  $R_e$  puis à la compenser au cours des mesures électrochimiques stationnaires. La compensation de  $R_e$  effectuée au cours des mesures d'impédance électrochimique permet, quant à elle, une meilleure détermination de l'impédance du fait de la translation des diagrammes vers l'origine.

### 1. Détermination et compensation de la résistance d'électrolyte

#### a. Détermination de $R_e$ par la méthode de coupure

L'utilisation d'un générateur de coupures permet la détermination de la chute ohmique. En effet, lorsqu'on coupe soudainement un courant imposé  $I$ , la tension visualisée sur l'écran d'un oscilloscope subit une chute brutale suivie par une relaxation de forme exponentielle due à la double couche et aux processus faradiques. La chute brutale de potentiel que l'on peut ainsi mesurer correspond à l'annulation immédiate de la chute ohmique  $R_e I$  entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Par cette méthode nous avons donc pu déterminer la résistance d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M ; la valeur obtenue est  $R_e = 6,5 \pm 0,5 \Omega \cdot \text{cm}$ .

#### b. Détermination de $R_e$ par des mesures d'impédance électrochimique

La résistance d'électrolyte  $R_e$ , due à la conductivité finie de la solution, se place en série avec l'impédance de l'interface. Or, le courant traversant l'interface se compose d'un courant capacitif et d'un courant faradique, la limite haute fréquence de l'impédance donnera donc la résistance d'électrolyte puisque l'impédance faradique est alors court-circuitée par la capacité de double couche.

Les mesures d'impédance HF ont conduit à la détermination d'une même valeur de la résistance d'électrolyte :  $R_e = 6,5 \pm 0,5 \Omega.cm$ .

### c. Dispositif de compensation de la résistance d'électrolyte

Au cours des mesures effectuées dans le domaine anodique, nous avons donc utilisé le dispositif de compensation de la résistance d'électrolyte, représenté sur la figure (IV.1). Ce dispositif permet de prélever séparément d'une part la tension  $V = V_{eff} + R_e I$  mesurée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, et d'autre part une tension  $R_e I$  proportionnelle au courant imposé  $I$ . L'amplificateur différentiel  $D_2$  permet de compenser la chute ohmique et d'obtenir ainsi la tension effective  $V_{eff}$ .

Compte tenu de l'allure verticale des courbes I-V (grande activation avec le potentiel), une tentative de compensation automatique du système a conduit à des oscillations de la régulation. Nous nous sommes donc limités à corriger les courbes a posteriori par le dispositif décrit précédemment, et ceci, de façon partielle puisque nous avons pris une valeur du facteur d'amplification du courant de  $6 \Omega.cm$ .

## 2. Courbe de polarisation galvanostatique

Le comportement anodique d'une électrode de zinc immergée dans une solution de  $Na_2SO_4$  0,5M à une vitesse de rotation  $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ , est caractérisé par une courbe de polarisation galvanostatique représentée figure (IV.2), courbe (o) en absence de compensation de la chute ohmique, tandis que la courbe (●) correspond à une compensation de résistance d'électrolyte de valeur  $R_e = 6 \Omega.cm$ .

Cette figure met en évidence la déformation importante de la courbe courant-tension, qui résulte de la non compensation de la chute ohmique.

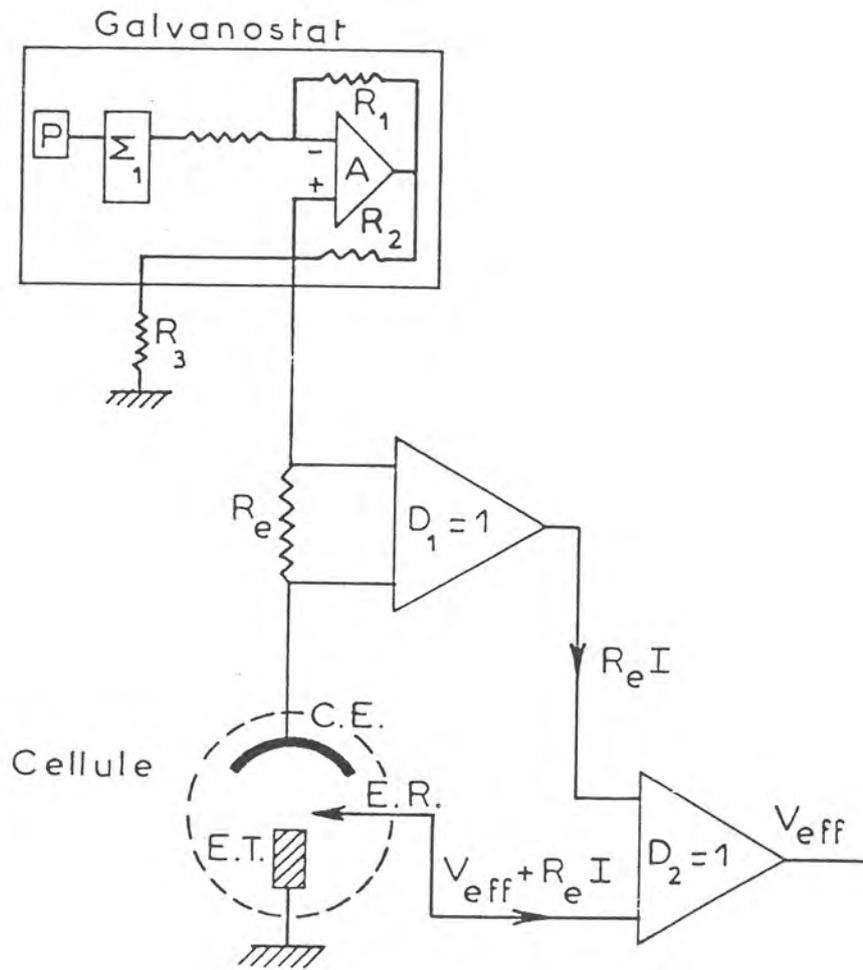


FIGURE (IV.1) : Dispositif expérimental de compensation de la chute ohmique.

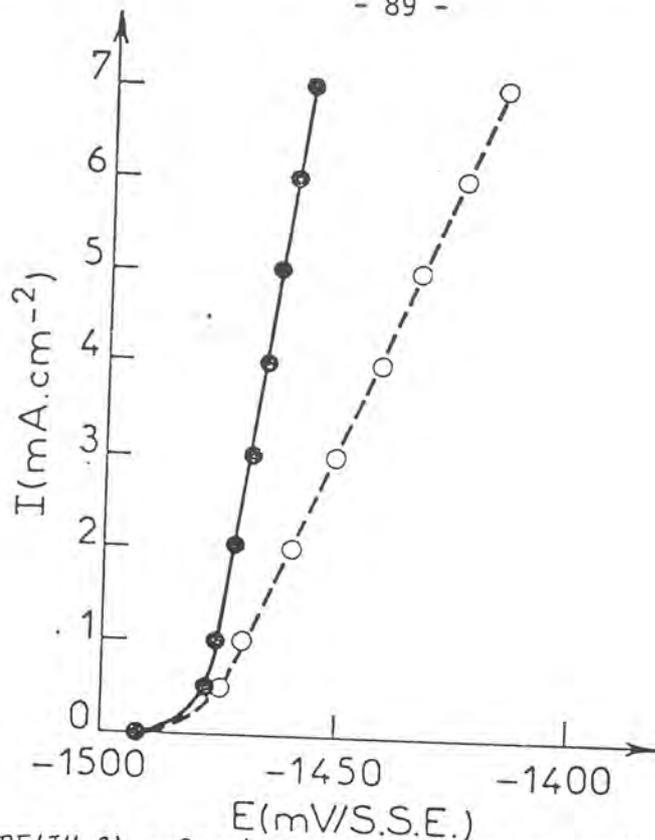


FIGURE (IV.2) : Courbes courant-tension anodiques en mode galvanostatique à  $\Omega = 600 \text{ tr. mn}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M.

(○) : sans compensation de chute ohmique

(●) : avec une compensation de chute ohmique de  $6 \Omega \text{ cm}$ .

## II - MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La mesure de l'impédance électrochimique de l'interface métal-solution a été entreprise tout au long de la courbe de dissolution anodique du zinc en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M. De plus, l'influence de paramètres tels que le pH de la solution, la concentration en sulfate ou en zinc dissous sur l'allure des diagrammes, a été étudiée.

### 1. Allure des diagrammes d'impédance électrochimique

La figure (IV.3) montre l'évolution des diagrammes d'impédance électrochimique effectués en régulation galvanostatique pour des densités de courant anodique  $I_a$  de  $125 \mu\text{A.cm}^{-2}$  à  $6 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Ces diagrammes se composent de quatre boucles à constantes de temps plus, ou moins bien séparées :

- de la boucle capacitive HF attribuable au processus de transfert de charge, de diamètre  $R_{t_a}$  et de fréquence caractéristique  $f_c$ . La

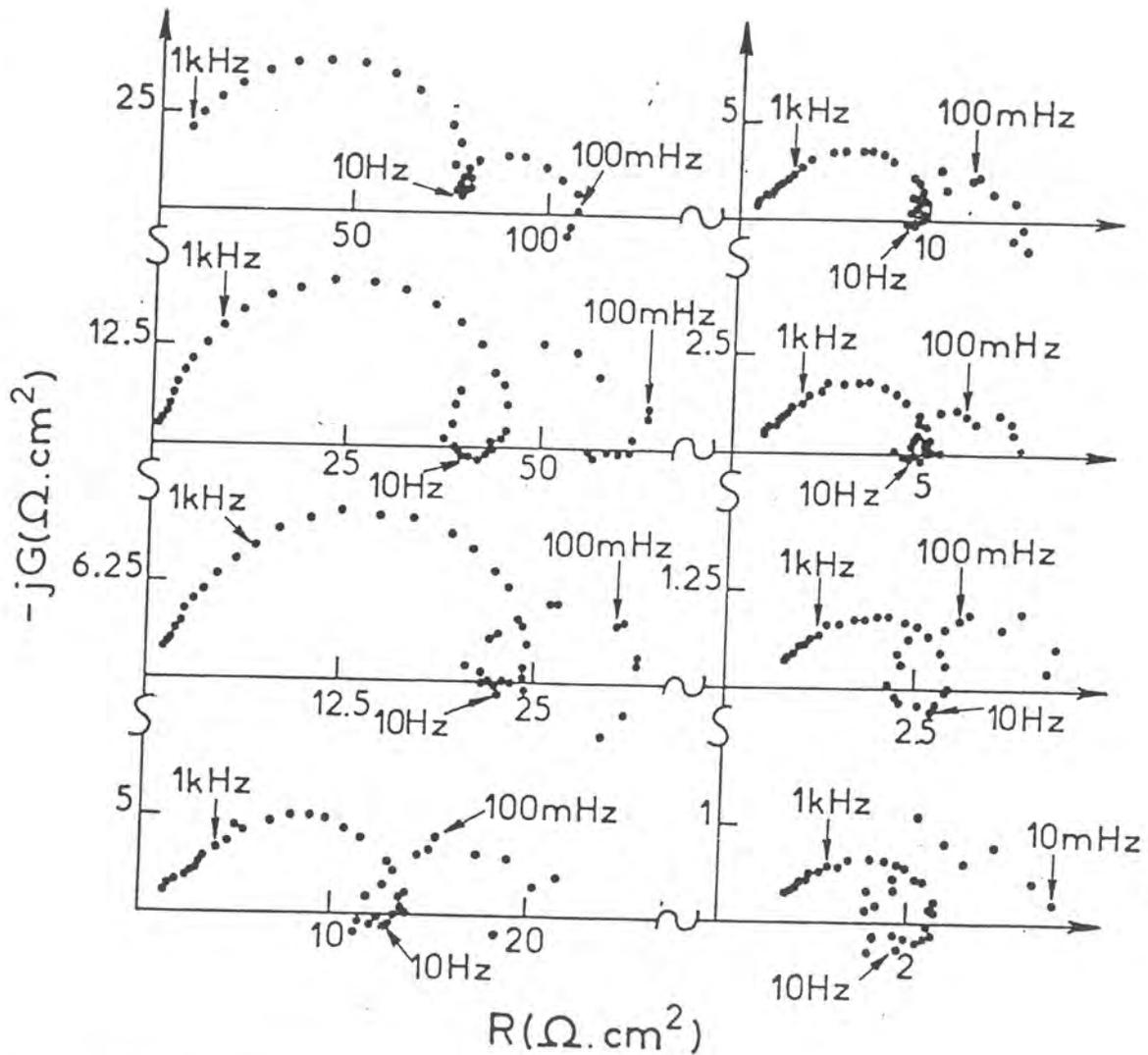


FIGURE (IV.3) : Diagrammes d'impédance électrochimique en mode galvanostatique à diverses surtensions anodiques ( $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ )

- Colonne de gauche de haut en bas :  $I_a = 125, 250, 500$  et  $750 \mu\text{A.cm}^{-2}$
- Colonne de droite de haut en bas :  $I_a = 1000, 2000, 4000$  et  $6000 \mu\text{A.cm}^{-2}$

valeur de la capacité de double couche  $C_d$  est alors estimée en l'absence de dispersion avec la fréquence, par la relation :

$$C_d = \frac{1}{2\pi f_c R_{t_a}}$$

- d'une boucle inductive de fréquence caractéristique  $f'_c$ .
- d'une boucle capacitive, de diamètre  $R''$  et de fréquence caractéristique  $f''_c$  et dont la capacité associée a pour valeur :

$$C'' = \frac{1}{2\pi f''_c R''}$$

- et d'une boucle inductive plus ou moins marquée.

L'ensemble des valeurs de ces paramètres, déterminées graphiquement avec une erreur pouvant être estimée à 10 %, ainsi que le produit  $R_{t_a} I_a$ , sont reportés dans le tableau (IV.1).

Il est à noter que le produit  $R_{t_a} I_a$  gardant une valeur constante de 10,5 mV, conduit à l'obtention du coefficient de TAFEL anodique  $b_a$ .

En effet, la loi de TAFEL s'écrit dans le domaine anodique :

$$V = a + b_a \log I_a \quad (IV.2)$$

dans laquelle le coefficient de TAFEL usuel  $b_a$  peut être relié au coefficient  $b$  de la relation (II.5) par  $b_a = \frac{2,3}{b}$ .

Pour une surtension anodique suffisante et en différenciant la relation (IV.2), on obtient :

$$R_{t_a} = \frac{dV}{dI_a} = b_a \frac{d \log I_a}{d I_a} = \frac{b_a}{2,3 I_a} \quad (IV.3)$$

et donc :

$$b_a = 2,3 R_{t_a} I_a \quad (IV.4)$$

$I_a$	$R_{t_a}$	$R_{t_a} I_a$	$f_c$	$C_d$	$f'_c$	$R''$	$f''_c$	$C''$
$(\mu A \cdot cm^{-2})$	$(\Omega \cdot cm^2)$	(mV)	(Hz)	$(\mu F \cdot cm^{-2})$	(Hz)	$(\Omega \cdot cm^2)$	(Hz)	$(mF \cdot cm^{-2})$
125	80	10	250	8	10	35	1	4,5
250	45	11,25	400	8,8	10	25	0,400	15,9
500	24,5	12,25	500	13	10	10	0,250	63,7
750	14	10,5	315	36,1	10	8	0,100	198,9
1000	10	10	300	53	10	6	0,100	265,3
2000	5	10	400	79,6	10	3	0,100	530,5
4000	2,5	10	315	202,1	10	2	0,060	1326,3
6000	1,8	10,8	400	221	10	2	0,040	1989,4

Tableau (IV.1) : Variation des différents paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance électrochimique relevés dans le domaine anodique à  $\Omega = 600 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M .

ce qui conduit à une valeur de  $b_a$  :

$$b_a \# 24 \text{ mV/dec.}$$

Les faibles valeurs de la capacité de double couche au voisinage du potentiel de corrosion ont pour origine la présence d'un film ; pour des courants plus élevés, ce film est plus épais et de nature différente, ce qui conduit à une augmentation de la valeur de  $C_d$ . Quelle que soit la valeur du courant anodique, la fréquence caractéristique  $f_c$  de la boucle inductive garde une même valeur de 10 Hz. La capacité  $C''$  déterminée à partir de la boucle capacitive BF augmente quant à elle dans une proportion beaucoup plus importante que  $C_d$ , puisque ayant une valeur de quelques  $\text{mF.cm}^{-2}$  pour une faible surtension anodique, elle atteint  $2 \text{ F.cm}^{-2}$  pour  $I_a = 6 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

## 2. Influence du recuit

L'étude de l'influence de l'état structural a été envisagée dans le domaine anodique car l'effet de l'écrouissage superficiel résultant du polissage de l'électrode est dans ce cas très rapidement éliminé du fait de la dissolution du métal.

Le barreau de zinc, dont la température de fusion a une valeur  $T_F = 419,58^\circ\text{C}$ , a été recuit sous vide à une température  $T = 350^\circ\text{C}$  ( $T > 0,5 T_F$  (Kelvin)) pendant 24 h, puis sa température a été ramenée progressivement à la température ambiante.

La courbe courant-tension effectuée à  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$  est représentée figure (IV.4), les diagrammes d'impédance électrochimique correspondants font l'objet de la figure (IV.5), tandis que les valeurs des différents paramètres déductibles de ces diagrammes sont reportées dans le tableau (IV.2).

La différence la plus notable se trouve sur la valeur du produit  $R_{t_a} I_a$  qui a une valeur d'environ 8 mV.

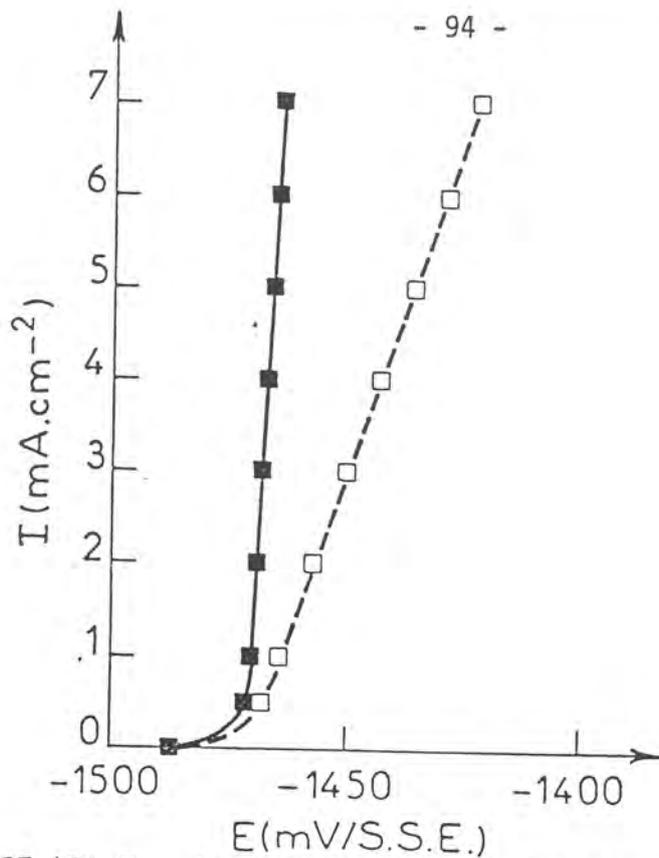


FIGURE (IV.4) : Courbes courant-tension anodiques en mode galvanostatique dans le cas d'un zinc recuit,  $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5M.  
 (□) : sans compensation de chute ohmique  
 (■) : avec une compensation de chute ohmique de  $6 \Omega \text{ cm}$ .

$I_a$	$R_{t_a}$	$R_{t_a} I_a$	$f_c$	$C_d$	$f'_c$	$R''$	$f''_c$	$C''$
( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	( $\Omega.\text{cm}^2$ )	(mV)	(Hz)	( $\mu\text{F.cm}^{-2}$ )	(Hz)	( $\Omega.\text{cm}^2$ )	(Hz)	( $\text{mF.cm}^{-2}$ )
125	70	8,75	100	22,7	10	57	0,160	17,4
500	16	8	315	31,6	10	13	0,250	49
2000	4	8	400	99,5	10	3,5	0,160	284,2

Tableau (IV.2) : Variation des différents paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance électrochimique relevés dans le domaine anodique dans le cas d'un zinc recuit ( $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ ).

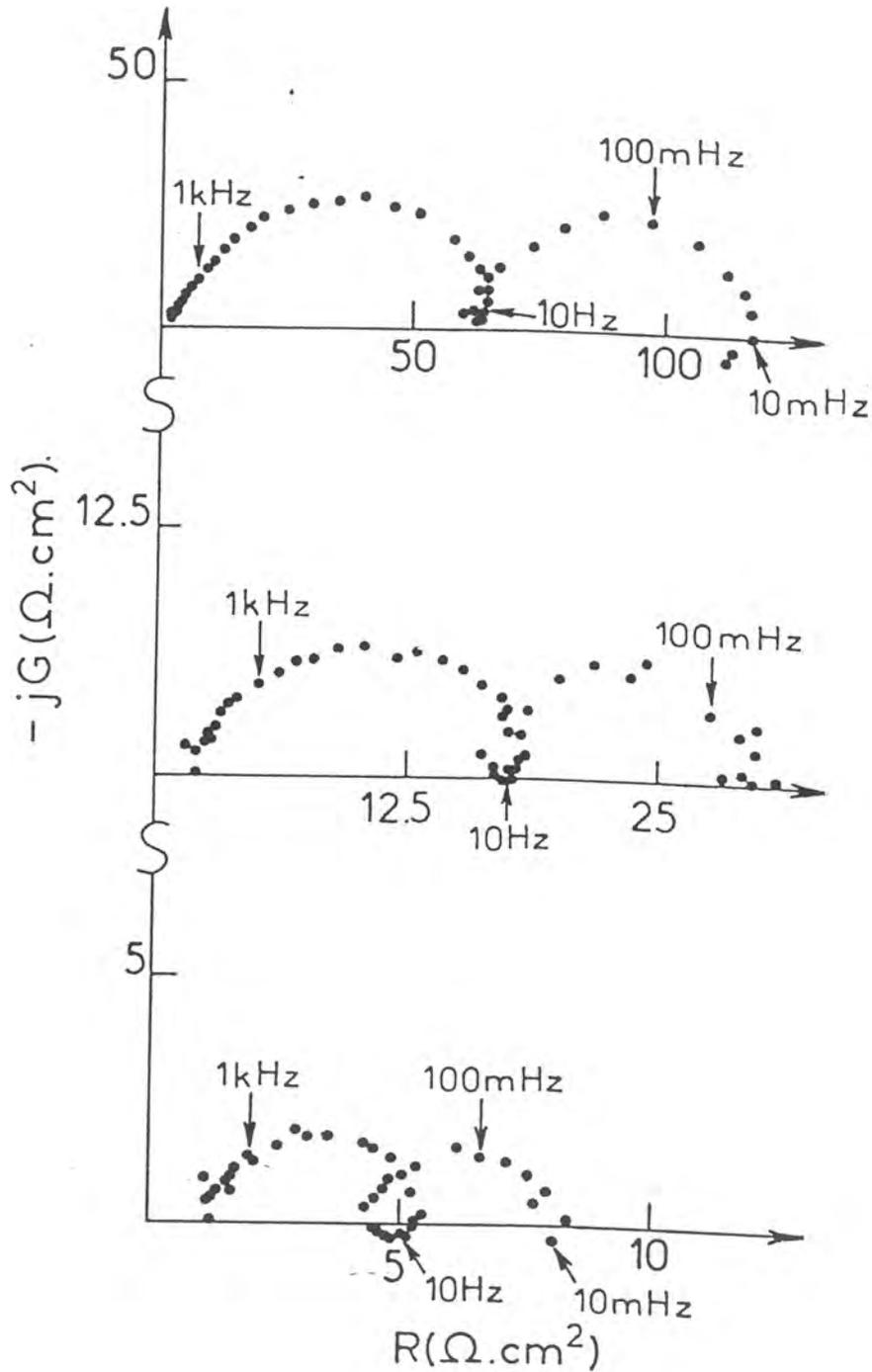


FIGURE (IV.5) : Diagrammes d'impédance électrochimique en mode galvanostatique à diverses surtensions anodiques dans le cas d'un zinc recuit ( $\Omega = 600 \text{ tr. mn}^{-1}$ )  
De haut en bas :  $I_a = 125,500$  et  $2000 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### 3. Influence du pH

Des diagrammes d'impédance électrochimique effectués en mode galvanostatique sur le zinc non recuit à  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$  en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M, à des pH de 4 et 8 (pH ajustés à l'aide d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  N ou de NaOH N) sont représentés respectivement sur les figures (IV.6) et (IV.7), alors que les valeurs des paramètres déterminées à partir de ces diagrammes sont reportées dans les tableaux (IV.3) et (IV.4).

$I_a$	$R_{t_a}$	$R_{t_a} I_a$	$f_c$	$C_d$	$f'_c$	$R''$	$f''_c$	$C''$
$(\mu\text{A.cm}^{-2})$	$(\Omega.\text{cm}^2)$	(mV)	(Hz)	$(\mu\text{F.cm}^{-2})$	(Hz)	$(\Omega.\text{cm}^2)$	(Hz)	$(\text{mF.cm}^{-2})$
125	40	5	80	49,7	10	10	-	-
500	27	13,5	315	18,7	10	8,5	0,500	37,4
2000	6	12	790	33,6	10	2,5	1	63,7
6000	2	12	1250	63,5	10	1,6	0,250	397,9

Tableau (IV.3) : Variation des différents paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance électrochimique relevés dans le domaine anodique pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M, à pH = 4 ( $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ ).

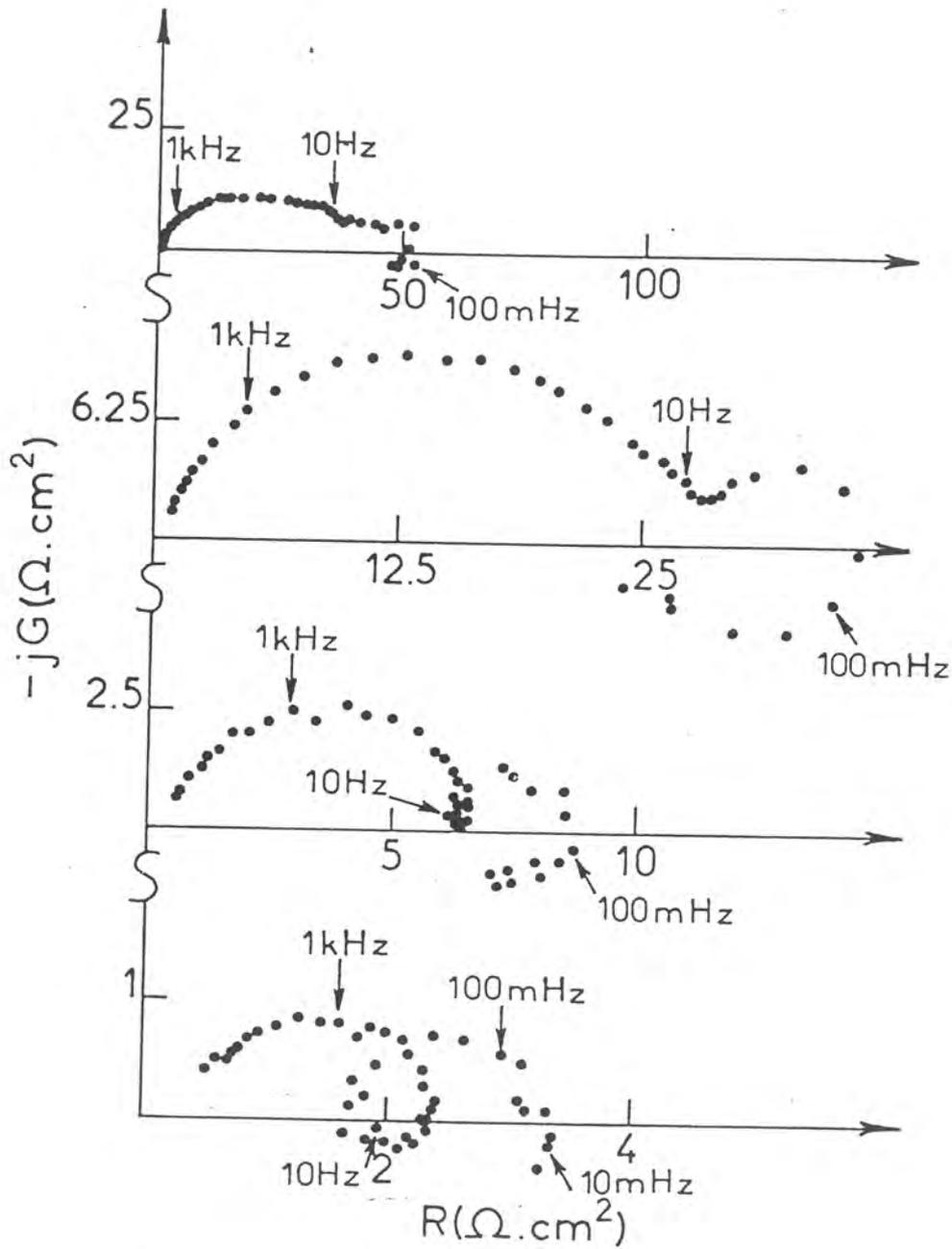


FIGURE (IV.6) : Diagrammes d'impédance électrochimique en mode galvanostatique à diverses surtensions anodiques pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,5M à pH = 4 ( $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ )  
 De haut en bas :  $I_a = 125, 500, 2000$  et  $6000 \mu\text{A.cm}^{-2}$ .

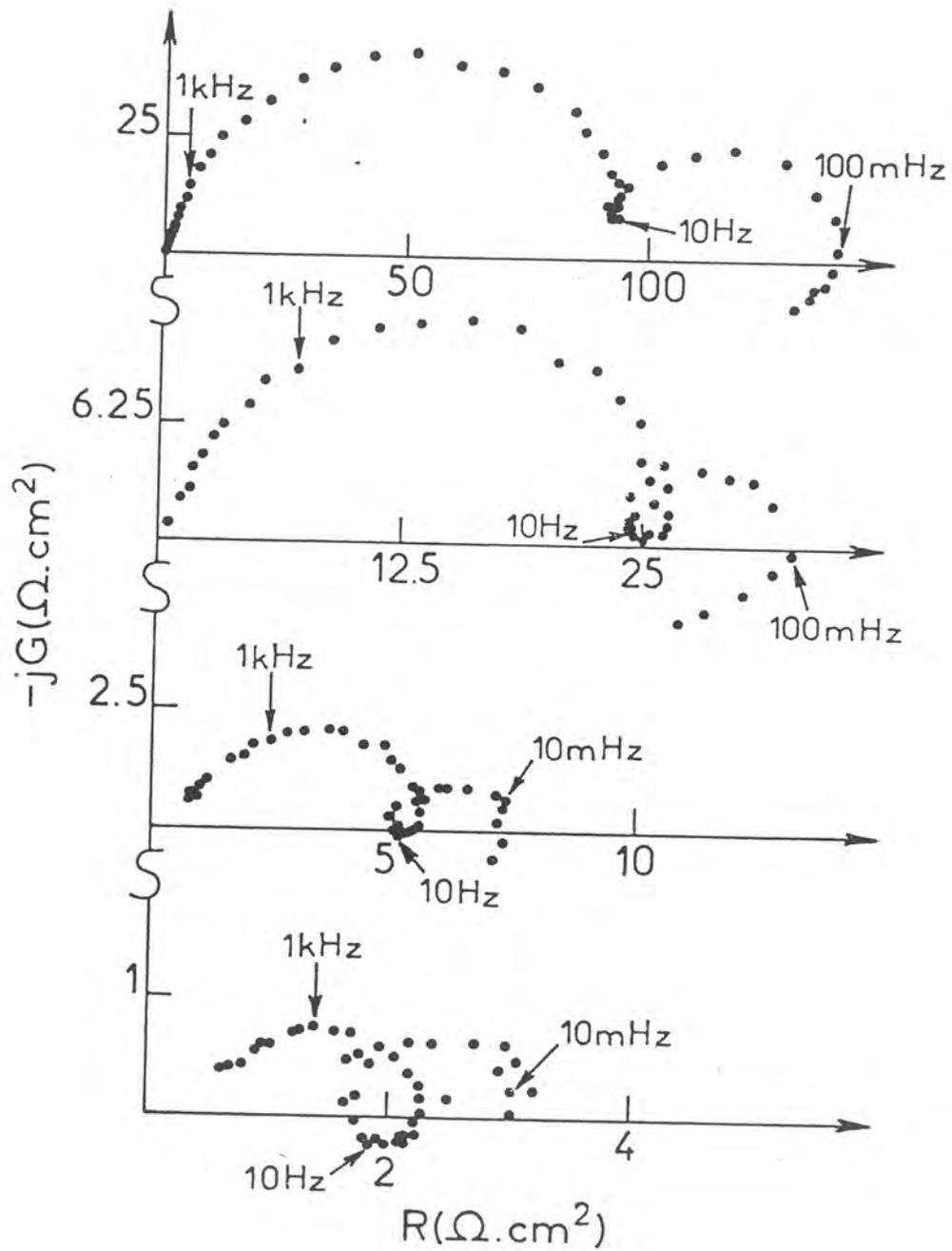


FIGURE (IV.7) : Diagrammes d'impédance électrochimique en mode galvanostatique à diverses surtensions anodiques pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M à  $\text{pH} = 8$  ( $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ ). De haut en bas :  $I_a' = 125, 500, 2000$  et  $6000 \mu\text{A.cm}^{-2}$ .

$I_a$	$R_{t_a}$	$R_{t_a} I_a$	$f_c$	$C_d$	$f'_c$	$R''$	$f''_c$	$C''$
$(\mu A \cdot cm^{-2})$	$(\Omega \cdot cm^2)$	$(mV)$	$(Hz)$	$(\mu F \cdot cm^{-2})$	$(Hz)$	$(\Omega \cdot cm^2)$	$(Hz)$	$(mF \cdot cm^{-2})$
125	95	12	125	13,4	10	50	0,800	4
500	26	13	450	13,6	10	8	0,630	31,16
2000	5	10	600	53	10	2	0,315	252,6
6000	1,8	10,8	1000	88,4	10	1,4	0,100	1136,8

Tableau (IV.4) : Variation des différents paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance électrochimique relevés dans le domaine anodique pour une solution de  $Na_2SO_4$  0,5M, à pH = 8 ( $\Omega = 600 \text{ tr} \cdot mn^{-1}$ ).

Au vu des tableaux (IV.3) et (IV.4) ci-dessus, la valeur de  $C_d$  est sensible au pH pour un courant anodique de  $125 \mu A \cdot cm^{-2}$  ; en effet, à pH = 4,  $C_d$  a une valeur caractéristique de la double couche car les produits de corrosion sont alors solubles ; par contre, à pH = 8, la faible valeur de  $C_d$  traduit la présence d'un film.

#### 4. Influence de la concentration en sulfate

La figure (IV.8) montre les différents diagrammes d'impédance obtenus dans le domaine anodique lorsque la concentration en  $Na_2SO_4$  est 0,05 M. La valeur de la résistance d'électrolyte compensée est alors de  $40 \Omega \cdot cm$ . Les valeurs des paramètres déterminées sont portées dans le tableau (IV.5) ci-après.

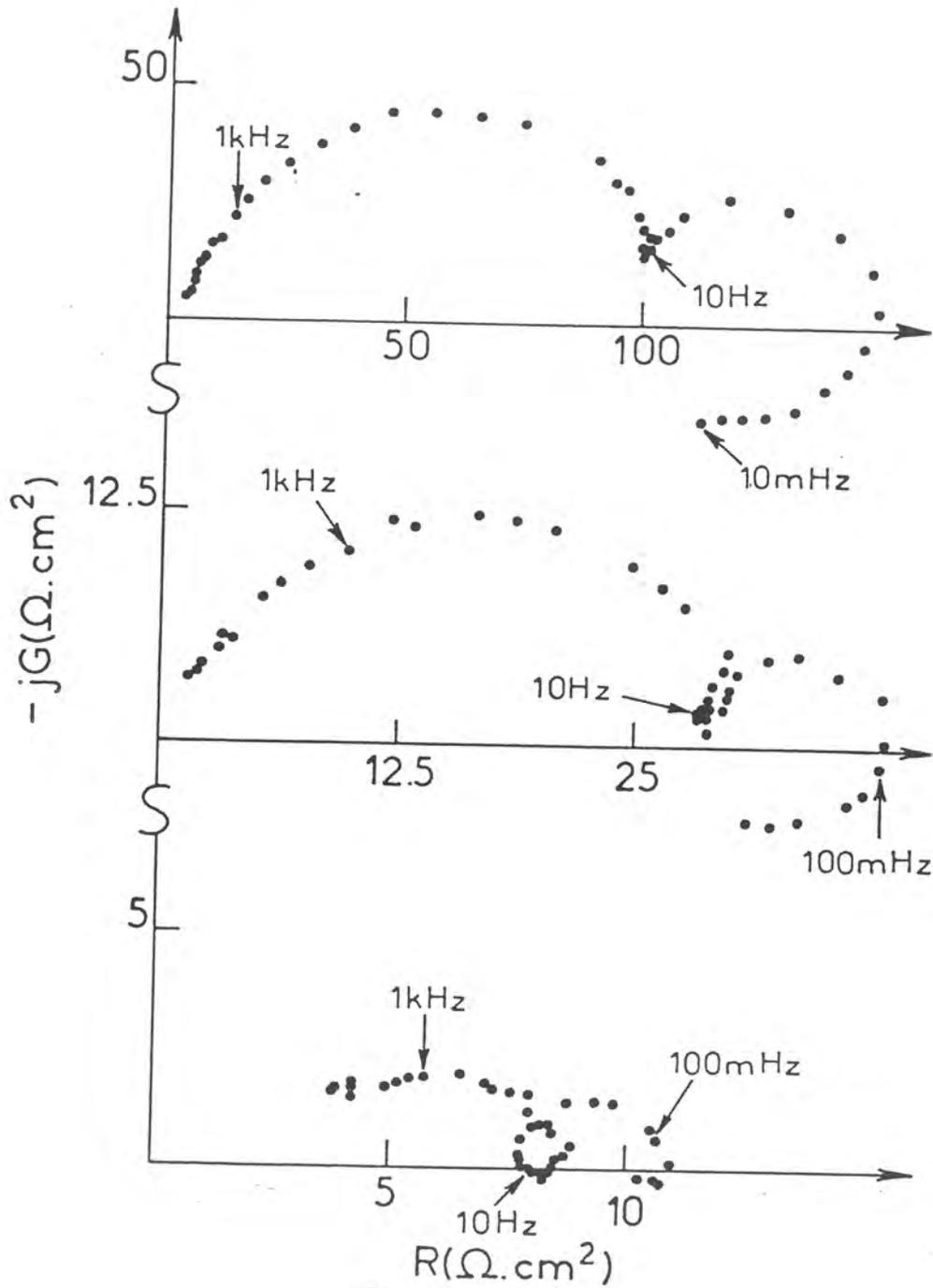


FIGURE (IV.8) : Diagrammes d'impédance électrochimique en mode galvanostatique à diverses surtensions anodiques pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M ( $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ )  
De haut en bas :  $I_a = 125,500$  et  $2000 \mu\text{A.cm}^{-2}$ .

$I_a$	$R_{t_a}$	$R_{t_a} I_a$	$f_c$	$C_d$	$f'_c$	$R''$	$f''_c$	$C''$
$(\mu A \cdot cm^{-2})$	$(\Omega \cdot cm^2)$	$(mV)$	$(Hz)$	$(\mu F \cdot cm^{-2})$	$(Hz)$	$(\Omega \cdot cm^2)$	$(Hz)$	$(mF \cdot cm^{-2})$
125	105	13	200	7,6	10	55	2	1,4
500	30	15	550	9,6	10	10	0,800	19,9
2000	5,5	11	900	32,1	10	3,5	0,300	151,6

Tableau (IV.5) : Variation des différents paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance électrochimique relevés dans le domaine anodique pour une solution de  $Na_2SO_4$  0,05M ( $\Omega = 600 \text{ tr} \cdot mn^{-1}$ ).

La diminution de concentration de l'électrolyte support de 0,5 M à 0,05 M conduit à une augmentation de la résistance de transfert anodique pour une valeur de courant donné. La légère augmentation du produit  $R_{t_a} I_a$  traduit le fait que la dissolution du zinc devient un processus moins rapide.

### 5. Influence de la concentration en zinc dissous

Lorsqu'on ajoute à la solution de  $Na_2SO_4$  0,5M du sulfate de zinc à une concentration  $10^{-3}M$ , on n'observe d'effets sensibles ni sur les diagrammes d'impédance électrochimique (figure IV.9), ni sur les valeurs des paramètres (tableau IV.6), alors que les courbes de polarisation cathodiques sont affectées dès que la concentration en  $Zn^{2+}$  atteint une valeur de  $10^{-5} M$ .

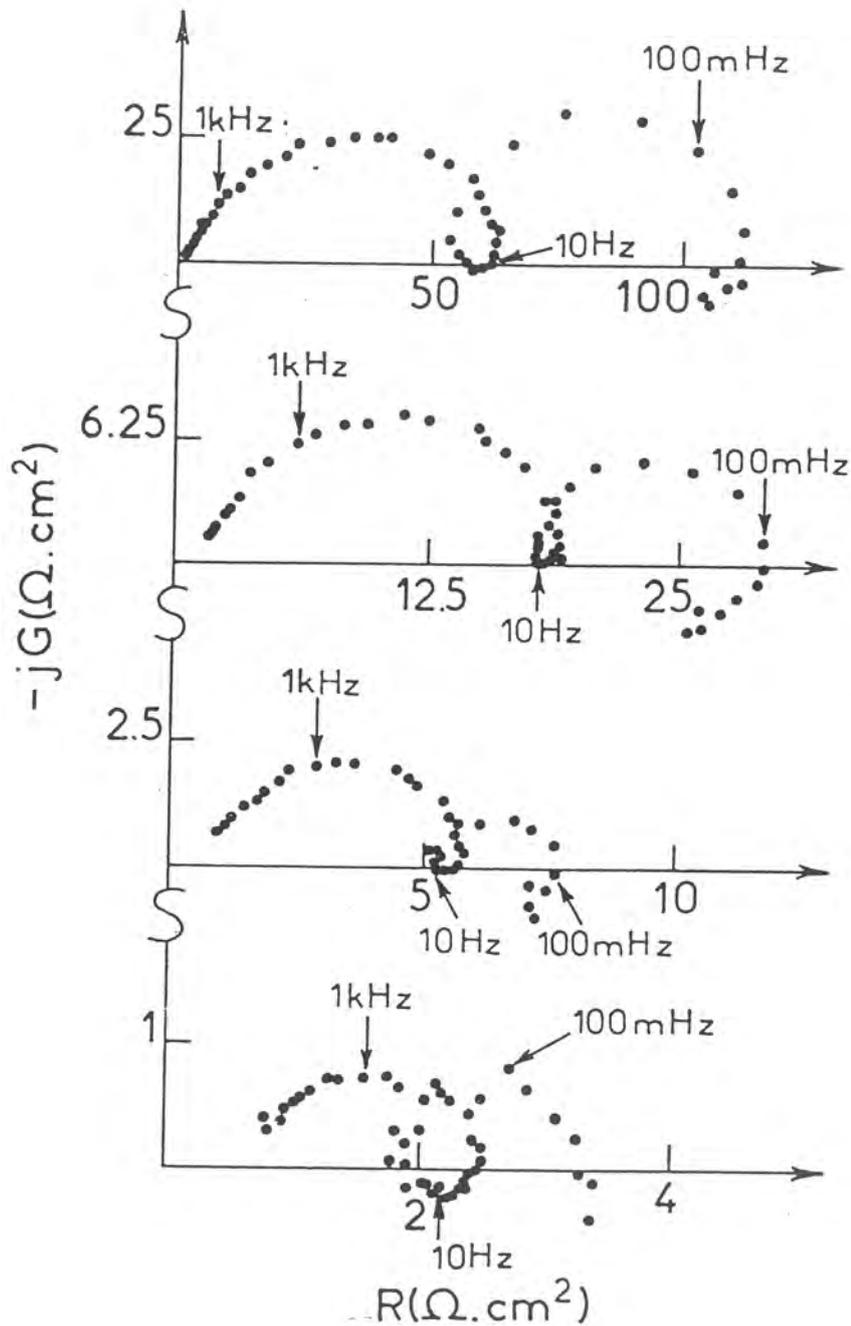


FIGURE (IV.9) : Diagrammes d'impédance électrochimique en mode galvanostatique à diverses surtensions anodiques pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M +  $\text{ZnSO}_4$   $10^{-3}$ M ( $\Omega = 600 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1}$ )  
De haut en bas :  $I_a = 125, 500, 2000$  et  $6000 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

$I_a$	$R_{t_a}$	$R_{t_a} I_a$	$f_c$	$C_d$	$f'_c$	$R''$	$f''_c$	$C''$
( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	( $\Omega \cdot cm^2$ )	(mV)	(Hz)	( $\mu F \cdot cm^{-2}$ )	(Hz)	( $\Omega \cdot cm^2$ )	(Hz)	( $mF \cdot cm^{-2}$ )
125	60	7,5	160	16,6	10	60	0,200	13,3
500	17,5	8,75	400	22,7	10	11	0,400	36,2
2000	5	10	790	40,3	10	2,5	0,500	127,3
6000	1,8	10,8	1000	88,4	10	1,4	0,100	1136,8

Tableau (IV.6) : Variation des différents paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance électrochimique relevés dans le domaine anodique pour une solution de  $Na_2SO_4$  0,5M +  $ZnSO_4$   $10^{-3}$ M. ( $\Omega = 600 \text{ tr} \cdot mn^{-1}$ ).

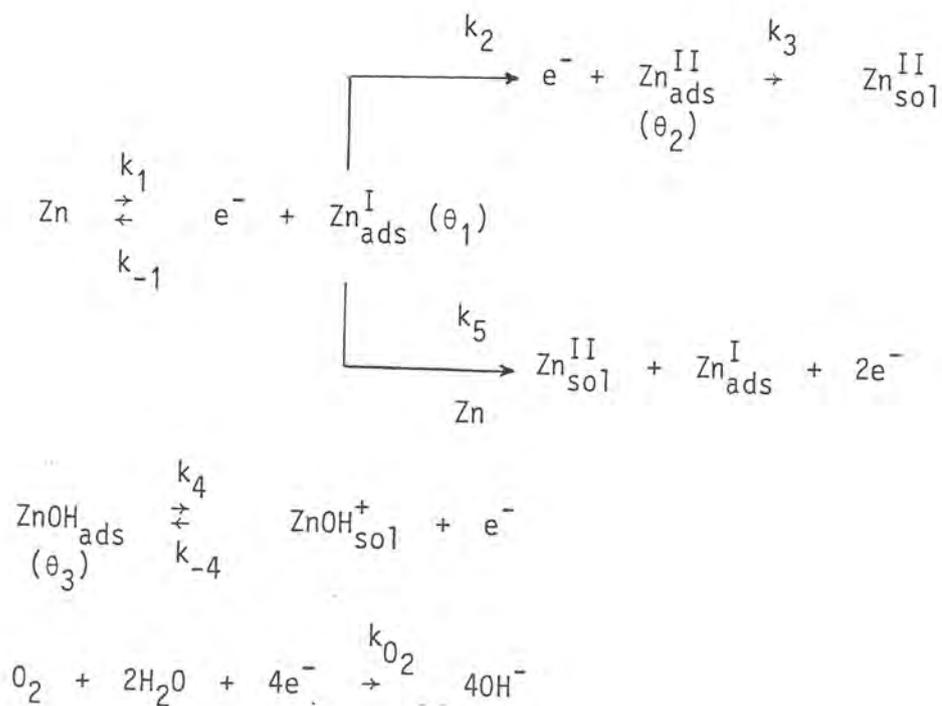
Il est à noter que, globalement, quelles que soient les conditions expérimentales, le produit  $R_{t_a} I_a$  atteint une valeur constante dès  $2000 \mu A \cdot cm^{-2}$ .

## 6. Discussion

CACHET et WIART (7) ont récemment proposé un modèle de dissolution du zinc en milieu chlorure désaéré, permettant d'expliquer la présence de trois processus de relaxation BF mis en évidence par méthode d'impédance électrochimique. Ce modèle de dissolution met en jeu deux processus en parallèle, d'importance inégale, et deux intermédiaires adsorbés,  $Zn_{ads}^I$  et  $Zn_{ads}^{II}$ . De plus, ce modèle tient compte d'une lente activation de la surface de

l'électrode avec l'augmentation de la surtension anodique, qui provient du départ d'hydroxyde de zinc jouant le rôle d'une couche protectrice.

Les diagrammes d'impédance électrochimique caractérisant la dissolution du zinc en milieu sulfate de sodium 0,5M aéré présentent, eux aussi, trois constantes de temps BF : une boucle capacitive entourée de deux boucles inductives ; cependant les fréquences caractéristiques et surtout l'importance de ces boucles sont différentes. Afin de simuler ce comportement, nous avons utilisé un schéma réactionnel similaire à celui proposé par ces auteurs et présenté ci-après la réaction cathodique de réduction du proton étant toutefois remplacée par la réaction de réduction de l'oxygène dissous.



La première étape de dissolution du zinc est réversible et conduit à la formation de  $\text{Zn}_{\text{ads}}^{\text{I}}$  qui recouvre une fraction  $\theta_1$  de la surface. Son oxydation ultérieure se produit suivant deux voies parallèles : l'une majoritaire, de constante  $k_5$ , implique la participation de  $\text{Zn}_{\text{ads}}^{\text{I}}$  en tant que catalyseur et n'a donc pas d'influence sur la constante de temps de relaxation  $\tau_1$ , du recouvrement  $\theta_1$  ; l'autre voie, minoritaire, implique la présence d'un

deuxième intermédiaire adsorbé  $Zn_{ads}^{II}$  de recouvrement  $\theta_2$ .  $Zn_{ads}^{II}$  disparaissant au cours d'une réaction chimique, sa constante de temps de relaxation  $\tau_2$  est donc indépendante du potentiel.

La formation d'un hydroxyle adsorbé  $ZnOH_{ads}$  de recouvrement  $\theta_3$  est supposée très lente et donc sans effet sur la valeur du courant. Par souci de simplification, on considérera de plus la constante de vitesse  $k_{-4}$  indépendante du potentiel. Il est à noter que la relaxation de l'hydroxyle adsorbé est vraisemblablement la seule réaction anodique qui subsiste dans le domaine cathodique où elle est de plus très lente.

On supposera que la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous se déroule sur toute la surface, ce qui est justifié d'après les conclusions du chapitre III.

Le produit de chaque constante de vitesse  $k_n$  par la concentration de l'espèce réagissante conduit à l'obtention des différentes constantes de vitesse normalisées  $A_n$  exprimées en  $mol.cm^{-2}.s^{-1}$ . Ces dernières varient avec le potentiel suivant la loi de Tafel :

$$\begin{aligned}
 A_1 &= A_1(o) \exp(b_1 E) \\
 A_{-1} &= A_{-1}(o) \exp(-b_1 E) \\
 A_2 &= A_2(o) \exp(b_2 E) \\
 A_4 &= A_4(o) \exp(b_4 E) \\
 A_5 &= A_5(o) \exp(b_5 E) \\
 A_{O_2} &= A_{O_2}(o) \exp(-b_{O_2} E)
 \end{aligned}
 \tag{IV.5}$$

En admettant que chaque processus d'adsorption obéit à une isotherme de Langmuir, on peut écrire les équations de conservation de matière suivantes :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = A_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - A_{-1}\theta_1 - A_2\theta_1
 \tag{IV.6}$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = A_2\theta_1 - A_3\theta_2
 \tag{IV.7}$$

$$\beta \frac{d\theta_3}{dt} = A_{-4}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - A_4\theta_3
 \tag{IV.8}$$

où  $\beta$ , la concentration maximale d'adsorbats à la surface est une constante pour un matériau donné et une orientation cristallographique donnée.

La densité de courant a pour expression :

$$\frac{I}{F} = A_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - A_{-1}\theta_1 + A_2\theta_1 + 2A_5\theta_1 - 4A_{02} \quad (\text{IV.9})$$

L'état stationnaire du système pour lequel  $d\theta_i/dt = 0$  conduit aux expressions des différents recouvrements ainsi qu'à la valeur de la densité de courant :

$$\theta_1 = \frac{A_1}{A_1(1 + \frac{A_2}{A_3}) + (A_{-1} + A_2)(1 + \frac{A_{-4}}{A_4})} \quad (\text{IV.10})$$

$$\theta_2 = \frac{A_2}{A_3} \theta_1 \quad (\text{IV.11})$$

$$\theta_3 = \frac{A_{-4}(A_{-1} + A_2)}{A_1 A_4} \theta_1 \quad (\text{IV.12})$$

$$I = 2F [(A_2 + A_5)\theta_1 - 2A_{02}] \quad (\text{IV.13})$$

L'impédance faradique  $Z_F$  s'obtient en linéarisant les équations (IV.6 - IV.9) pour des perturbations sinusoïdales de faible amplitude du potentiel :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{\theta_n} + \sum_{n=1}^3 \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_n}\right) E \frac{\Delta \theta_n}{\Delta E} \quad (\text{IV.14})$$

Le premier terme est égal à l'inverse de la résistance de transfert de charge  $R_t$  :

$$\frac{1}{FR_t} = \theta_1 [A_{-1}(b_1 + b_{-1}) + A_2(b_1 + b_2) + 2A_5b_5] + 4b_{0_2}A_{0_2} \quad (\text{IV.15})$$

Les autres termes relatifs aux relaxations de recouvrement sont donnés par les expressions suivantes :

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_1} = F(A_2 + 2A_5 - A_1 - A_{-1}) \quad (\text{IV.16})$$

$$\frac{\partial I}{\partial \theta_2} = \frac{\partial I}{\partial \theta_3} = -FA_1 \quad (\text{IV.17})$$

et par la résolution du système suivant :

$$\begin{aligned} & (A_1 + A_{-1} + A_2)(1 + j\omega\tau_1) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + A_1 \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + A_1 \frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} \\ & = A_1b_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) + (A_{-1}b_{-1} - A_2b_2)\theta_1 \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

$$-A_2 \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + A_3(1 + j\omega\tau_2) \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = A_2b_2\theta_1 \quad (\text{IV.19})$$

$$A_{-4} \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + A_{-4} \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + (A_4 + A_{-4})(1 + j\omega\tau_3) \frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} = 0 \quad (\text{IV.20})$$

où les constantes de temps  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  ont pour expression :

$$\tau_1 = \frac{\beta}{A_1 + A_{-1} + A_2} \quad (\text{IV.21})$$

$$\tau_2 = \frac{\beta}{A_3} \quad (\text{IV.22})$$

$$\tau_3 = \frac{\beta}{A_4 + A_{-4}} \quad (\text{IV.23})$$

Le modèle caractérisant l'interface métal/électrolyte se compose de l'impédance faradique  $Z_F$  en parallèle avec la capacité de double couche  $C_d$ ,

L'impédance globale a donc pour expression :

$$Z = \frac{Z_F}{1 + jC_d \omega Z_F} \quad (\text{IV.24})$$

Enfin, au cours de la description de la courbe de polarisation anodique, il est intéressant de connaître la valeur du produit  $R_t I$  donnée par l'expression suivante :

$$R_t I = \frac{2[(A_2 + A_5)\theta_1 - 2A_{O_2}]}{\theta_1[A_{-1}(b_1 + b_{-1}) + A_2(b_1 + b_2) + 2A_5 b_5] + 4b_{O_2} A_{O_2}} \quad (\text{IV.25})$$

Le modèle décrit précédemment permet donc de calculer la courbe de polarisation anodique du zinc ainsi que les diagrammes d'impédance électrochimique correspondants pour un jeu de paramètres donnés. Un exemple de courbe et diagrammes simulés sur ordinateur est présenté sur la figure (IV.10) pour les valeurs de paramètres données ci-dessous :

$$b_n (V^{-1}) : b_1 = 30 ; b_{-1} = 10 ; b_2 = 34 ; b_4 = 39 ; b_5 = 78 \text{ et } b_{O_2} = 0$$

$$A_n (\text{mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \text{ pour l'origine arbitraire } E = 0 : A_1 = A_{-1} = A_2 = 5 \cdot 10^{-9} ; A_3 = 2,7 \cdot 10^{-10} ; A_4 = 2 \cdot 10^{-12} ; A_{-4} = 2,5 \cdot 10^{-11} ; A_5 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ et } A_{O_2} = 10^{-9}.$$

$$C_d = 50 \mu\text{F.cm}^{-2}$$

$$\beta = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{mol.cm}^{-2}$$

Le produit  $R_t I$  a respectivement pour valeur en A et B : 9 et 11,7 mV.

Les diagrammes d'impédance simulés offrent un excellent accord avec les diagrammes expérimentaux : même importance des boucles BF et fréquences caractéristiques semblables. Cependant, le produit  $R_t I_a$  expérimental tend rapidement vers une valeur de 10,5 mV alors que le produit  $R_t I_a$  relatif à la simulation, qui tend vers  $\frac{1}{b_5} = \frac{RT}{\alpha n F}$ , a une valeur minimale pour

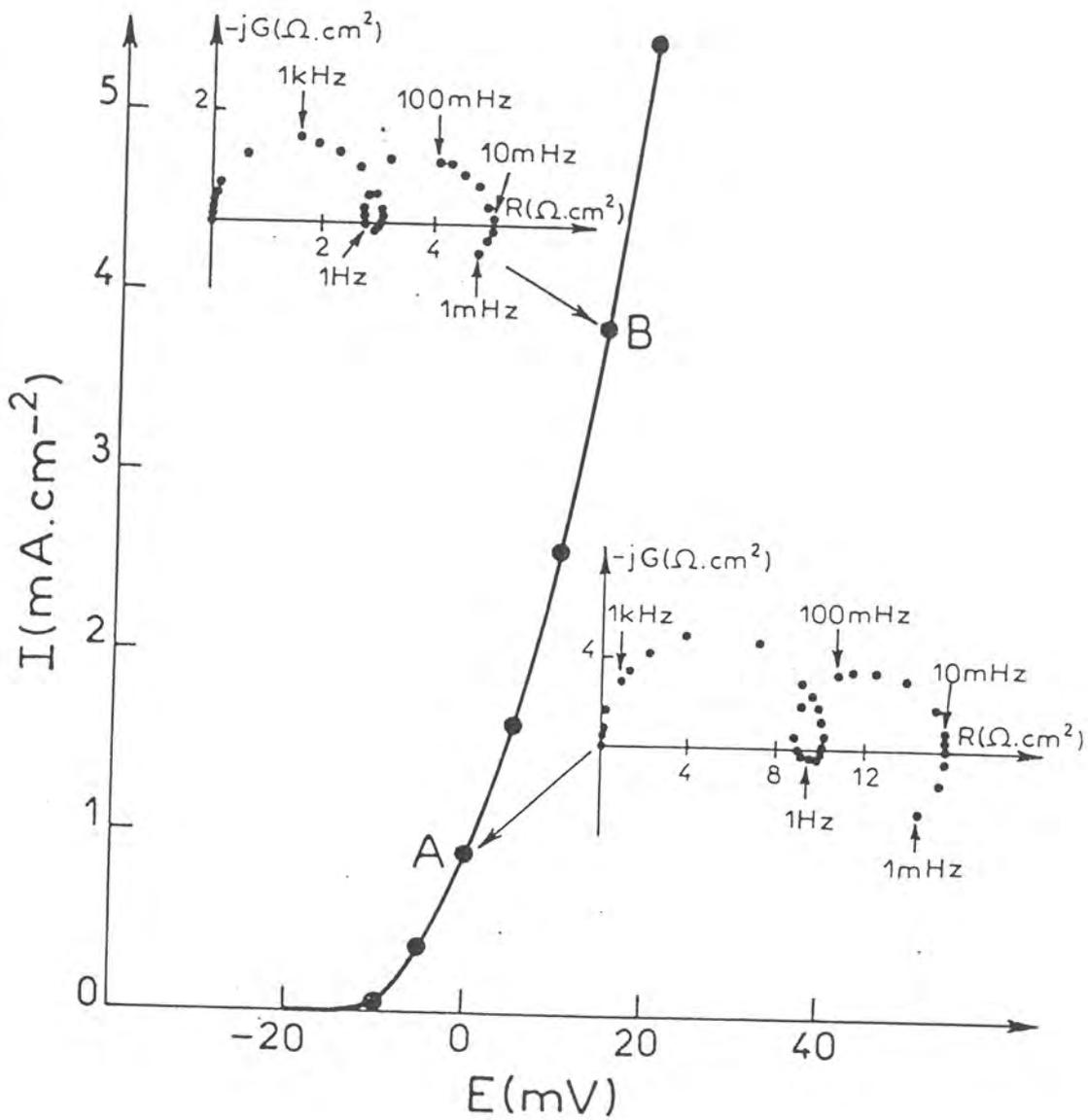


FIGURE (IV.10) : Courbe courant-tension anodique et diagrammes d'impédance électrochimique simulés.

$\alpha = 1$  de 12,7 mV, atteinte pour des courants supérieurs à  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Ce léger désaccord entre expérience et simulation a déjà été signalé dans le cas de la dissolution du zinc en milieu chlorure (7).

Nous avons négligé le terme  $F[A_4\theta_3 - A_{-4}(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)]$  dans l'expression du courant, l'approximation de ce terme est pleinement justifiée par la faible valeur que l'on peut calculer et qui est inférieure au  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  tout au long de la courbe anodique décrite figure (IV.10).

Dans le cadre du modèle choisi, le chemin autocatalytique reste majoritaire comme en témoigne le rapport  $A_5(o)/A_2(o)$  qui a une valeur de 60 ; toutefois, il met en évidence le rôle spécifique des anions  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{Cl}^-$  puisqu'en milieu chlorure (7) ce rapport est environ double.

Un autre point de désaccord entre les diagrammes expérimentaux et les diagrammes simulés concerne l'aspect des boucles haute fréquence. En effet, les diagrammes simulés présentent une forme de 1/2 cercle conforme à la réponse d'un montage R-C parallèle, alors que les diagrammes expérimentaux sont fortement aplatis pour prendre même, suivant les conditions expérimentales, l'allure d'un lemniscate de Bernouilli avec une pente proche de  $45^\circ$  en haute fréquence (figures IV.3 et IV.5-9). L'existence d'une couche d'oxyde visible dans le domaine anodique, qui possède des propriétés électroniques particulières évoquées au chapitre III, nous a conduits à formuler diverses hypothèses sans toutefois que les conséquences puissent en être quantitativement déduites, ne serait-ce parce que les paramètres décrivant le comportement d'une couche d'oxyde compacte stœchiométrique ne peuvent s'appliquer à une couche formée électrochimiquement dont la structure est vraisemblablement très hétérogène.

En premier lieu, la relaxation de porteurs de charge (électrons et/ou trous positifs, éventuellement espèces ioniques) dans la couche induit une dispersion de capacité sous la forme d'une capacité complexe (63) de la forme :

$$C^* = A + \frac{B}{(j\omega)^{1/2}}$$

Cependant, la simulation de l'effet d'une telle capacité en parallèle sur une résistance ne fait apparaître un aplatissement de la boucle que pour  $B \gg A$ , la forme de la boucle restant symétrique.

La seconde hypothèse repose sur la conductivité électronique de la couche qui se comporte alors comme une électrode poreuse volumique dont la réponse transitoire haute fréquence est celle d'une impédance de Warburg. Ce processus ne peut affecter l'étape (1) du modèle proposé car celle-ci ne concerne que l'interface entre le métal et la couche environnante que l'on peut assimiler à un plan. Par ailleurs, la valeur effective de  $R_t$  serait donnée par l'extrapolation du 1/4 de cercle BF de la première boucle, c'est-à-dire environ 20 % inférieure aux valeurs déterminées plus haut.

Enfin il est à noter que le modèle proposé pour rendre compte de la dissolution du zinc, bien qu'étant un modèle théorique faisant intervenir des isothermes de Langmuir avec adsorption de couche monoatomique, n'est pas en contradiction avec l'existence d'une couche de produits de corrosion puisque ce modèle de dissolution ne concerne que le comportement interface métal/couche.

### III - DETERMINATION DE LA VITESSE DE CORROSION

L'étude successive des étapes élémentaires impliquées dans le processus de corrosion du zinc en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M aéré a permis :

- (i) de mettre en évidence le rôle du transport de matière qui intervient au voisinage du potentiel de corrosion, principalement par diffusion moléculaire à travers une couche de produits de corrosion.
- (ii) de montrer que la dissolution du zinc au voisinage du potentiel de corrosion est un processus contrôlé par le transfert de charge.

Dans le but de proposer une méthode électrochimique rapide de détermination de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion afin de déterminer la résistance de transfert  $R_t$  dont la connaissance est nécessaire à l'application de la relation de STERN et GEARY (64) :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_t} \cdot \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (\text{IV.26})$$

Cette méthode étant de type indirect, il s'avère nécessaire de confirmer la validité de son utilisation. Pour ce faire, nous avons été amenés à effectuer des mesures de vitesse de corrosion, à l'aide d'une méthode de type direct telle que le dosage du zinc dissous par absorption atomique.

Au préalable, nous décrivons l'aspect de l'électrode en microscopie électronique à balayage après maintien au potentiel de corrosion.

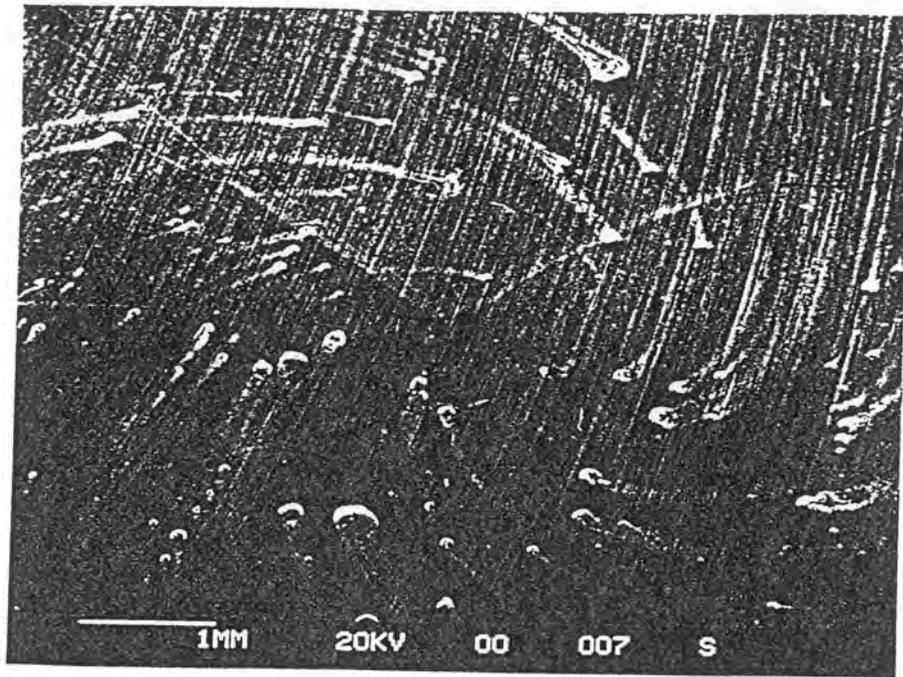
### 1. Aspect de l'électrode en microscopie à balayage après maintien au potentiel de corrosion

L'état de surface d'une électrode abandonnée au potentiel de corrosion libre pendant 24 h, pour une vitesse de rotation de  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$ , a été observé au moyen d'un microscope électronique à balayage, tandis qu'une analyse qualitative aux rayons X a été effectuée à l'aide d'un analyseur TRACOR 1710.

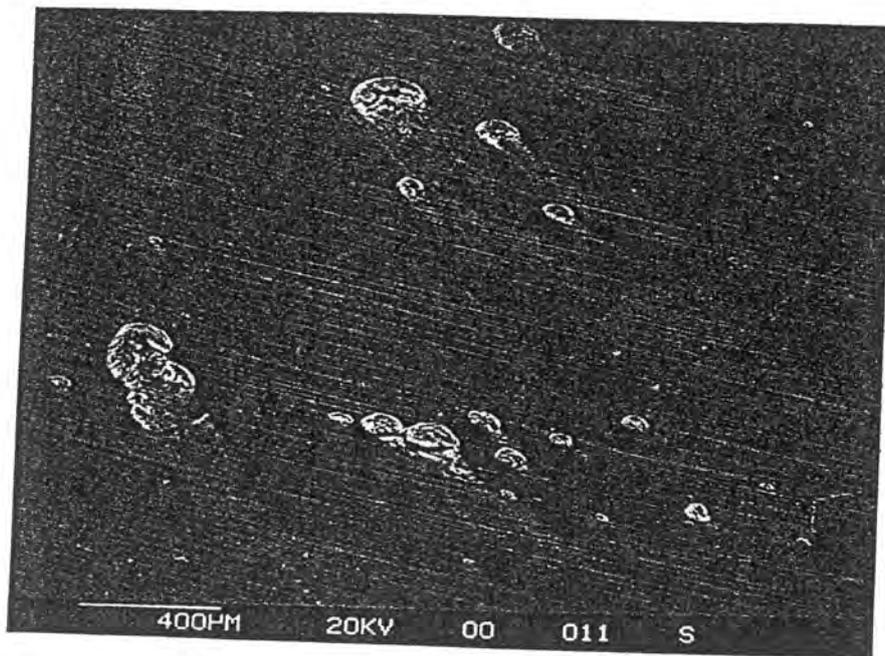
Les diverses photographies de la surface (figure IV.11) révèlent la présence de produits de corrosion adhérents. On observe notamment sur la photographie (a) un dépôt hétérogène de produits de corrosion, ces derniers sont disposés en forme de spirales de Levich. Une traînée de produits de corrosion, en forme de queue de comète (figure IV.11b), se trouve dans le sillage d'amas du type de ceux montrés figure (IV.12a).

La présence de cavités partiellement comblées par des produits de corrosion (figure IV.12b) semble avoir pour origine l'existence d'une dissolution préférentielle en certains points de la surface, qui peut être directement reliée à la forte pente de la courbe élémentaire anodique.

Au cours du maintien au potentiel de corrosion, la densité de courant de dissolution peut être localement très élevée. Elle conduit à une forte concentration en zinc dissous au voisinage de la cavité et donc à une

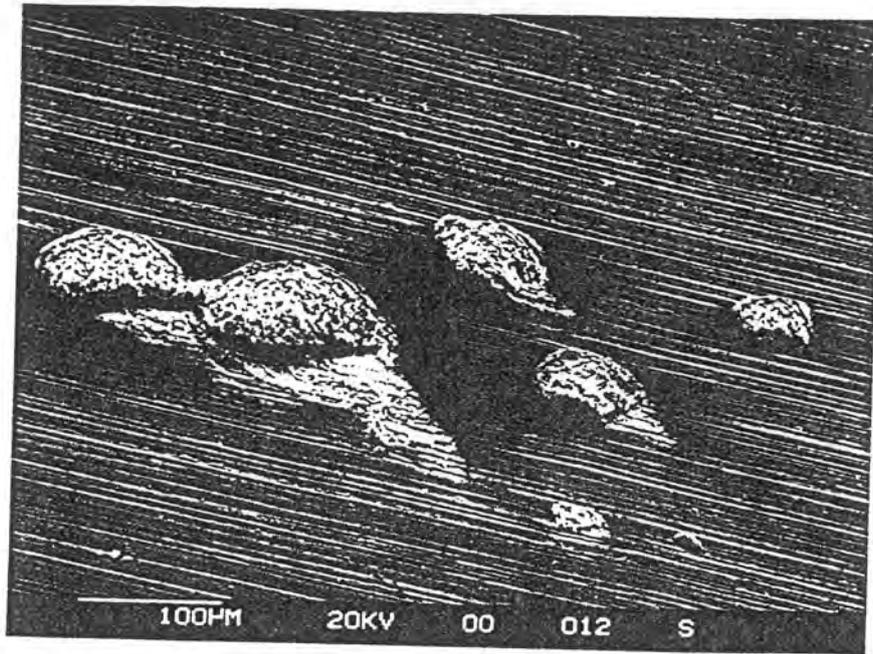


(a)

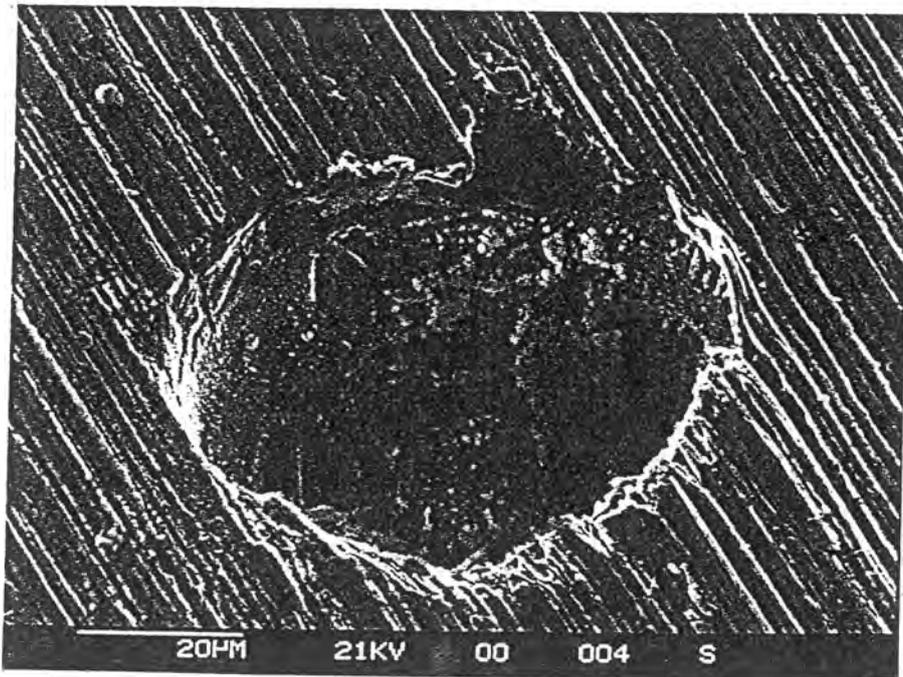


(b)

FIGURE (IV.11) : Différents aspects de l'électrode de zinc en microscopie électronique à balayage après un maintien de 24 h au potentiel de corrosion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M ( $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ ).



(a)



(b)

*FIGURE (IV.12) : Aspects de l'électrode pour des grossissements plus importants en des points caractéristiques de la surface.*

précipitation ultérieure d'hydroxyde de zinc préférentiellement dans son sillage.

La photographie (a) de la figure (IV.13) est caractéristique d'une zone de la surface où les produits de corrosion se présentent sous la forme d'une couche relativement uniforme, sans accumulation locale. Le spectre X (figure IV.13b) correspondant n'indique la présence que de zinc.

Sur le cliché (a) de la figure (IV.14) on peut suivre les rayures de polissage, ce qui met en évidence le fait que les produits de corrosion sont en relief. L'analyse X correspondante (figure IV.14b) révèle la présence de soufre en plus du zinc. L'explication de la présence de cet élément réside certainement dans le fait qu'au cours de l'édification des amas de produits de corrosion, du sulfate provenant de la solution agressive est piégé et ne peut donc être éliminé au cours du rinçage de la surface de l'électrode.

## 2. Mesures d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion

Des diagrammes d'impédance électrochimique ont été effectués à  $E_{\text{corr}}$  en mode galvanostatique, c'est-à-dire pour un courant global nul  $I = 0$ , et ceci pour différents temps de maintien à  $E_{\text{corr}}$ . La figure (IV.15) montre l'influence du temps de maintien pour une vitesse de rotation de l'électrode de  $600 \text{ tr.mn}^{-1}$ , tandis que les diagrammes reportés figure (IV.16) correspondent à une vitesse de rotation de  $2400 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

Ces diagrammes diffèrent peu par leur aspect des diagrammes relatifs au domaine anodique ; ce qui est peu surprenant lorsque la vitesse de corrosion est sous contrôle diffusionnel. En effet, au potentiel de corrosion, la résistance diffusionnelle cathodique ayant une valeur très élevée, le processus anodique est prépondérant et les diagrammes d'impédance traduisent alors un comportement globalement anodique.

Les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  ainsi que les différents paramètres obtenus en exploitant les diagrammes à  $E_{\text{corr}}$  de façon similaire aux diagrammes

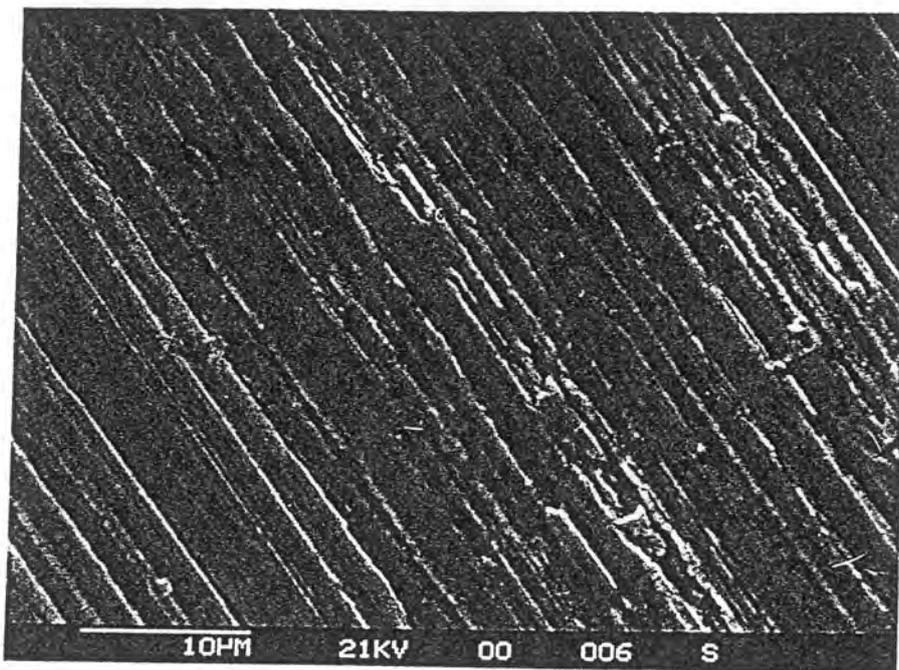


FIGURE (IV.13) :

(a) Aspect d'une région de l'électrode ne présentant pas d'amas de produits de corrosion.

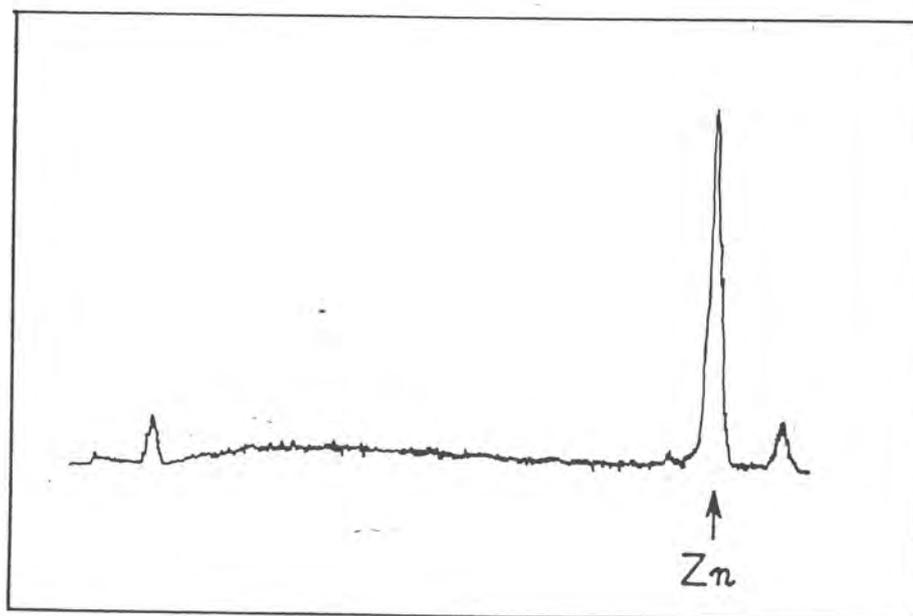


FIGURE (IV.13) :

(b) Spectre d'analyse X correspondant.

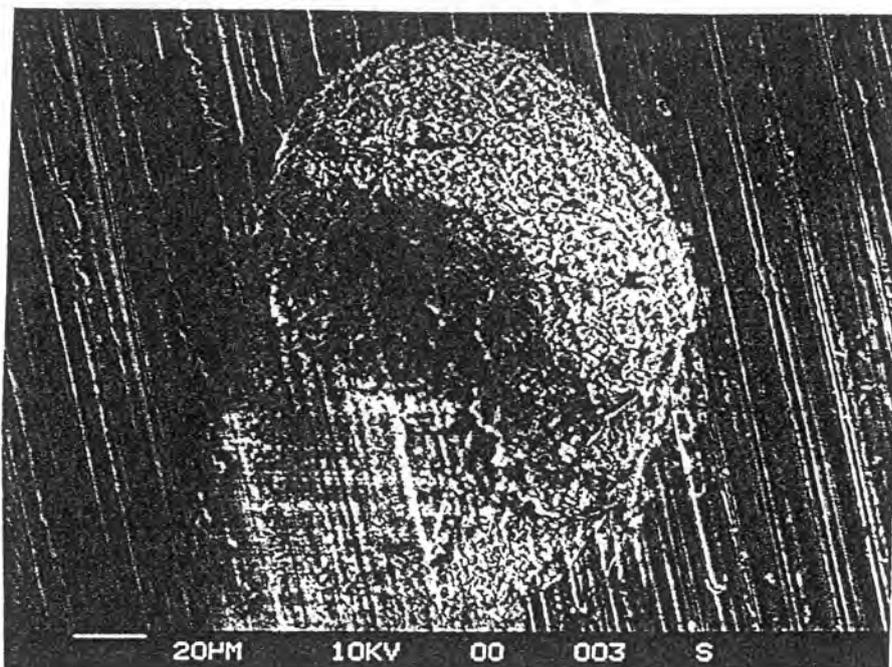


FIGURE (IV.14) :

(a) Aspect d'une région de l'électrode présentant un amas de produits de corrosion.

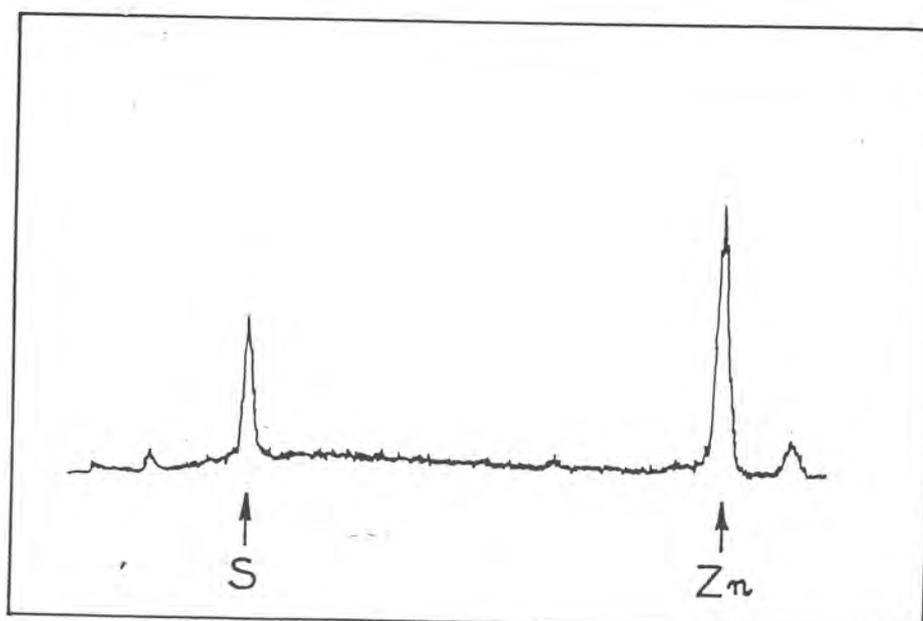


FIGURE (IV.14) :

(b) Spectre d'analyse X correspondant.

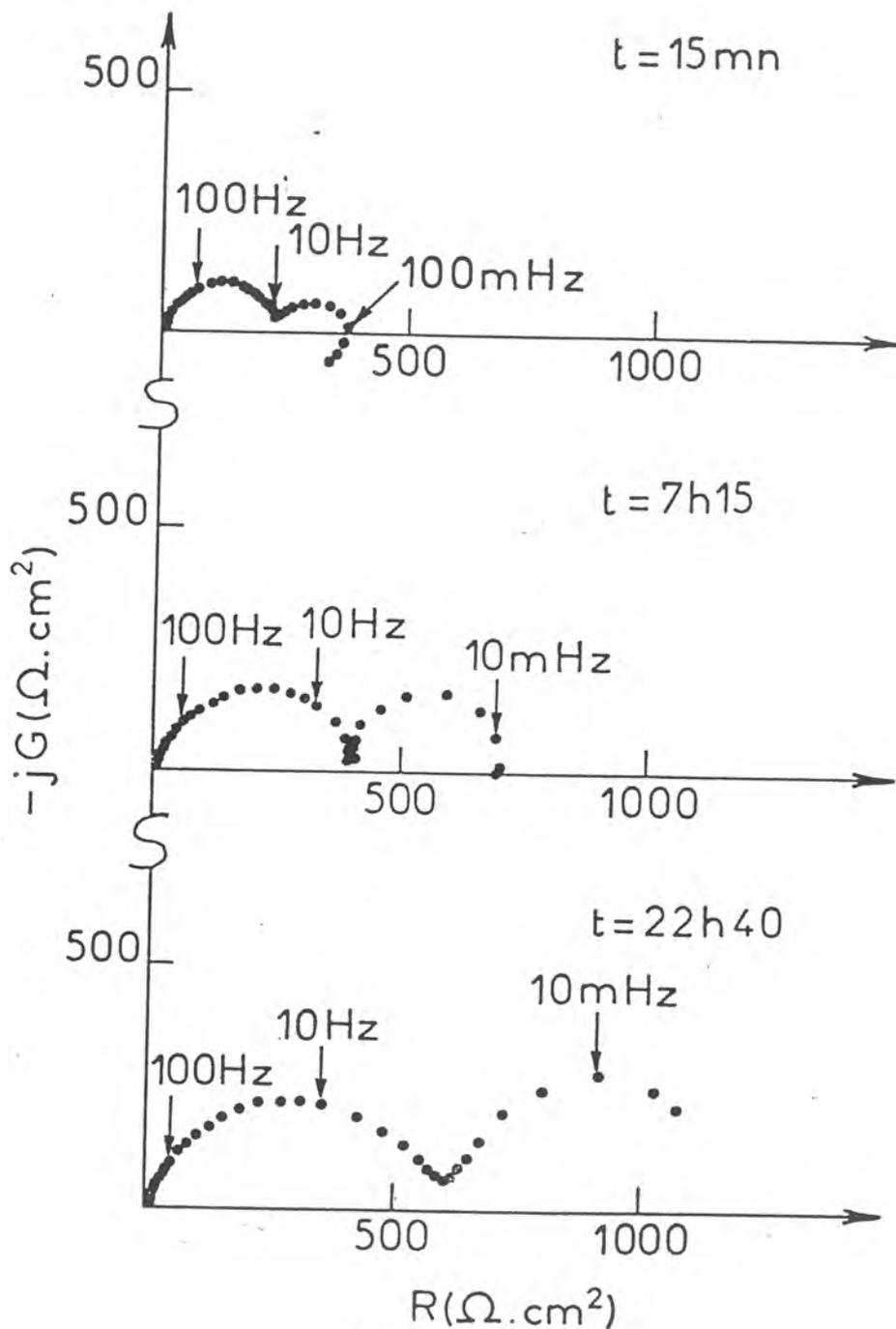


FIGURE (IV.15) : Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode galvanostatique au potentiel de corrosion ( $I = 0$ ) pour différents temps de maintien à  $E_{\text{corr}}$  ( $\Omega = 600 \text{ tr. mn}^{-1}$ ).

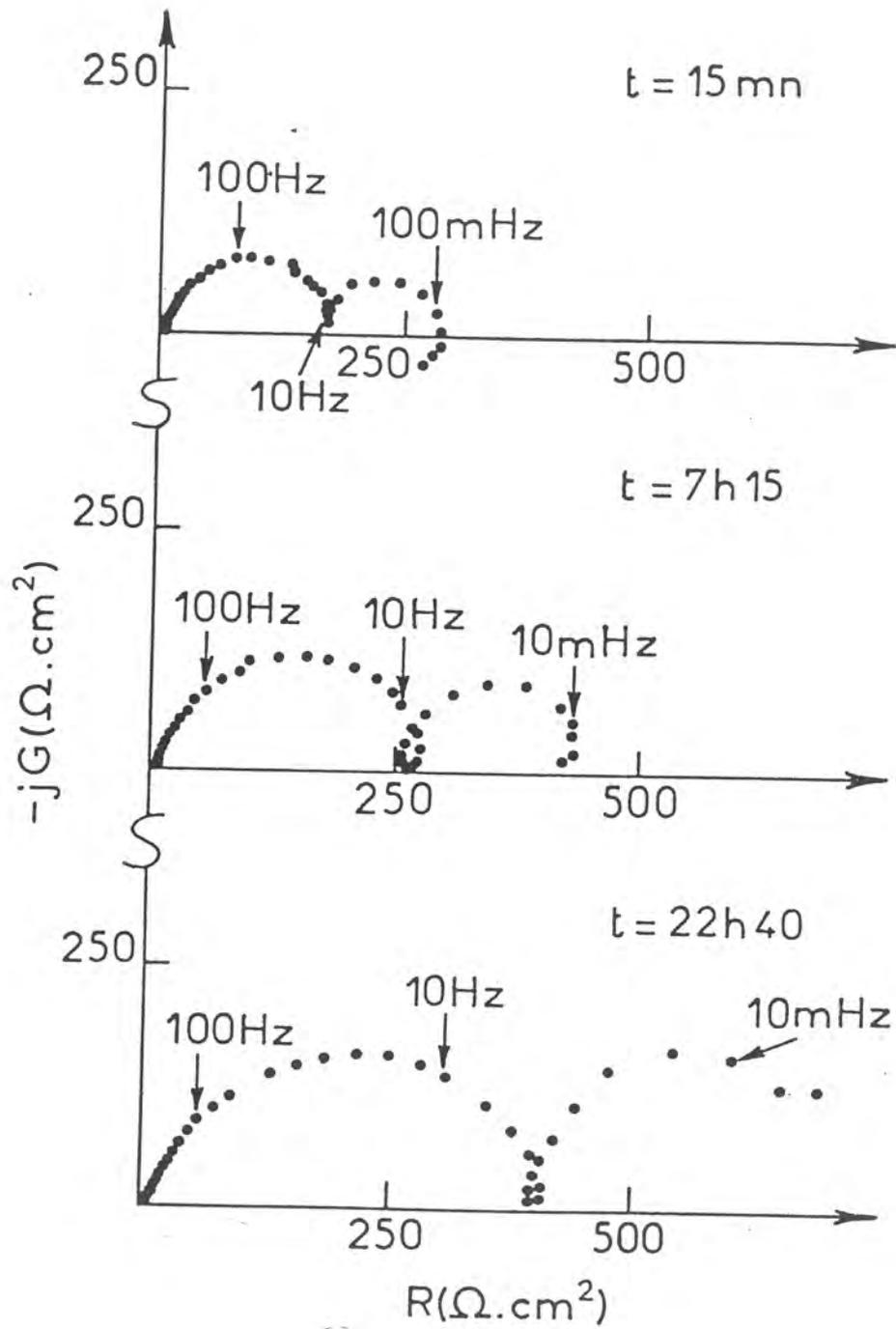


FIGURE (IV.16) : Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode galvanostatique au potentiel de corrosion ( $I = 0$ ) pour différents temps de maintien à  $E_{\text{corr}}$  ( $\Omega = 2400 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1}$ ).

anodiques sont reportées en fonction du temps de maintien à  $E_{corr}$  (tableau IV.7) pour  $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ , et tableau (IV.8) pour  $\Omega = 2400 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

t	$E_{corr}$ (mV/ESS)	$R_t$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$f_c$ (Hz)	$C_d$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$f'_c$ (Hz)	$R''$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$f''_c$ (Hz)	$C''$ ( $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
15 mn	- 1465	230	60	11,5	6	150	0,400	2,6
7h 15	- 1469	400	25	15,9	1	300	0,035	15,2
22h 40	- 1472	610	14	18,6	0,4	550	0,010	28,9

Tableau (IV.7) : Valeur des différents paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance électrochimique relevés à différents temps de maintien à  $I = 0$  ( $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ ).

t	$E_{corr}$ (mV/ESS)	$R_t$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$f_c$ (Hz)	$C_d$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$f'_c$ (Hz)	$R''$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$f''_c$ (Hz)	$C''$ ( $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
15 mn	- 1463	160	80	12,4	6	115	0,350	3,9
7h 15	- 1466	260	35	17,5	1	180	0,040	22,1
22h 40	- 1471	400	20	19,9	0,5	300	0,016	33,2

Tableau (IV.8) : Valeurs des différents paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance électrochimique relevés à différents temps de maintien à  $I = 0$  ( $\Omega = 2400 \text{ tr.mn}^{-1}$ ).

Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques lorsque le temps de maintien à  $E_{\text{corr}}$  augmente à  $\Omega$  donné, ou lorsque la vitesse de rotation augmente pour un même  $t$ , serait en accord avec un contrôle diffusionnel de la vitesse de corrosion comme le montre le schéma de principe représenté figure (IV.17).

De plus, la résistance de transfert  $R_t$  augmente avec le temps de maintien à  $E_{\text{corr}}$  et diminue lorsque la vitesse de rotation augmente.

Si les processus anodique et cathodique étaient tous deux contrôlés à  $E_{\text{corr}}$  par le transfert de charge, la résistance de transfert  $R_t$  à  $E_{\text{corr}}$  serait indépendante de la vitesse de rotation.

L'augmentation du temps de maintien à  $E_{\text{corr}}$  se traduit par un accroissement des valeurs des diamètres des boucles capacitatives ainsi que celles de leur capacité associée. Ceci est en accord avec l'apparition progressive de produits de corrosion adhérents à la surface, qui créent un effet "barrière de diffusion", suggérant donc que la vitesse de corrosion décroît avec le temps d'immersion. De plus, l'augmentation de la surface spécifique due à leur présence explique la dispersion en fréquence et l'augmentation de la capacité observées.

### 3. Détermination de la vitesse de corrosion par impédance électrochimique et comparaison avec les résultats obtenus par une méthode directe

La vitesse de corrosion peut être obtenue à l'aide des mesures d'impédance électrochimique en employant la relation de STERN et GEARY qui, lorsque la réaction cathodique est sous contrôle diffusionnel pur, peut s'écrire de deux manières en fonction du critère de détermination choisi (65) :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2,3 R_{t_a}} \quad (\text{IV.27})$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{\frac{R_{t_a} R_{t_c}}{R_{t_a} + R_{t_c}}} \quad (\text{IV.28})$$

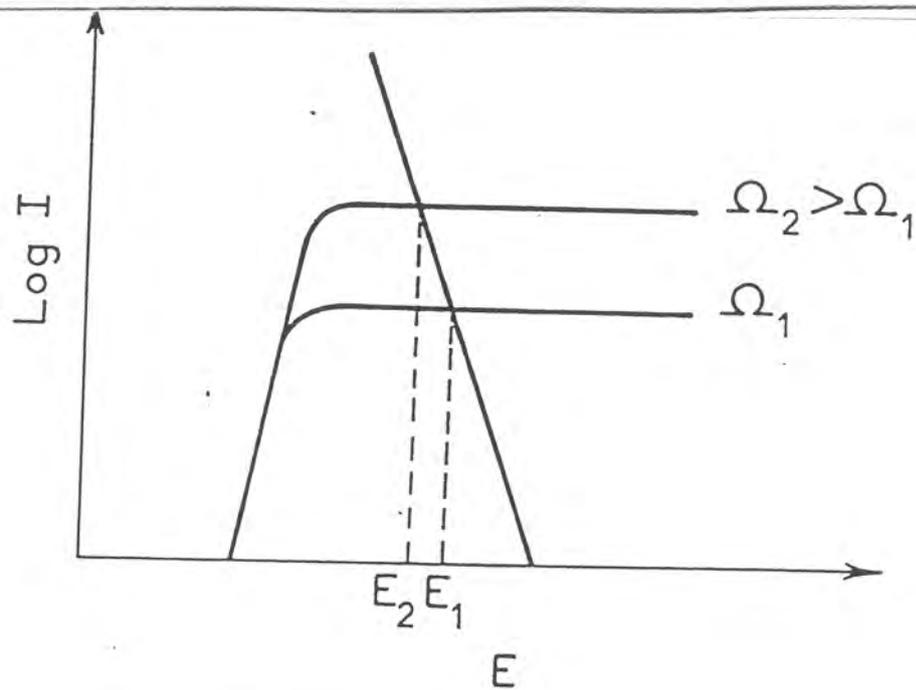


FIGURE (IV.17) : Schéma de principe.

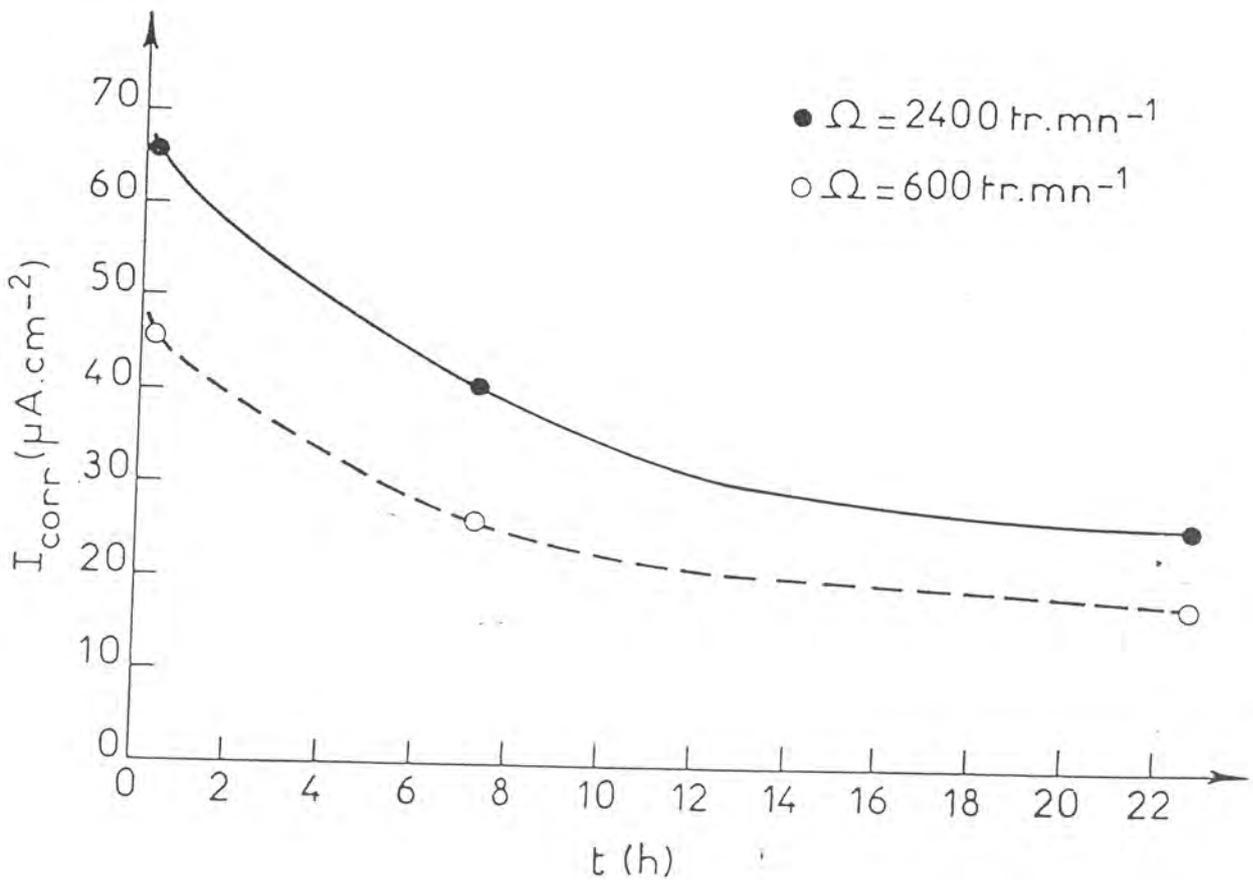


FIGURE (IV.18) : Evolution au cours du temps de la vitesse de corrosion  $I_{\text{corr}}$  déterminée par des mesures d'impédance électrochimique pour diverses vitesses de rotation.

où  $R_{t_a}$  et  $R_{t_c}$  sont respectivement les résistances de transfert de charge des processus anodique et cathodique. Dans ce cas  $R_{t_a}$  s'identifie avec la résistance de polarisation  $R_p$ .

L'obtention de  $I_{corr}$  au moyen de la relation (IV.28) nécessite la détermination de la résistance de transfert de charge globale  $\frac{R_{t_a} R_{t_c}}{R_{t_a} + R_{t_c}}$  par extrapolation du domaine haute fréquence du diagramme, ce qui est plus ou moins aisé selon la nature des processus se déroulant au voisinage du potentiel de corrosion (23).

L'emploi de la relation (IV.27) quant à elle nécessite la connaissance de  $R_{t_a}$ ; or, dans le cas de la dissolution du zinc, le transfert de charge n'est pas un processus simple et lorsqu'on se reporte aux diagrammes effectués sur le palier A (figures III 26-27), on constate que dans le domaine de fréquence correspondant à la partie BF de la boucle HF des diagrammes des figures (IV.15-16) l'impédance de diffusion  $Z_d$  a une valeur finie. Le diamètre de cette première boucle, appelé abusivement  $R_t$ , ne s'identifie pas à  $R_{t_a}$  mais en est une minorante.

L'assimilation de  $R_t$  à  $R_{t_a}$ , qui sera faite par la suite dans le calcul de  $I_{corr}$  par la relation (IV.27), n'est toutefois pas abusive car  $R_d \gg R_{t_a}$  et sera justifié ultérieurement par l'emploi d'une méthode directe de détermination de  $I_{corr}$ .

Les valeurs des vitesses de corrosion  $I_{corr}^{imp}$  ainsi déterminées par des mesures d'impédance électrochimique sont portées dans le tableau (IV.9). Le coefficient de la droite de TAFEL anodique a été obtenu au préalable et a une valeur  $b_a = 2,3 R_{t_a} I_a \approx 24$  mV/dec.

t	$\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$ $I_{corr}^{imp}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$\Omega = 2400 \text{ tr.mn}^{-1}$ $I_{corr}^{imp}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )
15 mn	$45,6 \pm 9,1$	$65,6 \pm 13,1$
7h 15	$26,2 \pm 5,2$	$40,4 \pm 8,1$
22h 40	$17,5 \pm 3,5$	$26,2 \pm 5,2$

Tableau (IV.9)

Les valeurs obtenues sont en accord avec une décroissance de la vitesse de corrosion avec l'augmentation du temps d'immersion ou avec la diminution de la vitesse de rotation.

Des mesures additionnelles de la vitesse de corrosion par une méthode directe telle que le dosage du zinc dissous par absorption atomique ont été effectuées afin de vérifier la validité du mode de détermination de  $I_{corr}$  par des mesures d'impédance. Cependant, pour des temps d'immersion courts il est difficile d'obtenir des valeurs précises de la vitesse de corrosion de par la limitation de sensibilité de l'appareillage, et ce, d'autant plus que la vitesse de corrosion est faible.

Les résultats obtenus pour différentes vitesses de rotation et différents temps d'immersion sont présentés dans le tableau (IV.10) ci-dessous.

$\Omega$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	t	$I_{corr}^{abs}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )
600	8 h	32,8 ± 3,3
	15 h	24,9 ± 2,5
	22 h 40	16,2 ± 1,6
1200	7 h 15	38 ± 3,8
	21 h 30	27,1 ± 2,7
2400	7 h 15	57,9 ± 5,8
	21 h 30	31,7 ± 3,2

Tableau (IV.10)

Il est à noter que les vitesses de corrosion, portées tableau (IV.11), déterminées à l'aide de la même méthode dans le cas d'un zinc laminé, sont comparables à celles obtenues pour le zinc en barreau, bien que légèrement plus faibles.

$\Omega$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	t	$I_{corr}^{abs}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )
600	5 h	31,6 ± 3,2
	16 h 30	23,4 ± 2,3
2400	5 h	56 ± 5,6
	16 h 30	40,2 ± 4

Tableau (IV.11)

Cette légère différence pourrait avoir pour explication l'influence de la concentration en zinc dissous sur le courant limite de diffusion, comme cela a été mis en évidence dans le paragraphe VI du troisième chapitre : En effet, les mesures effectuées sur le barreau ont été conduites pour un volume de solution de 600 ml et une surface de l'électrode de 1 cm<sup>2</sup>, tandis que dans le cas du laminé le volume de solution était de 300 ml et la surface de 1,37 cm<sup>2</sup>. La concentration minimale en Zn<sup>2+</sup> qui influe sur le courant limite de diffusion et donc sur la vitesse de corrosion -dans le cas où l'on admet que la cinétique de corrosion est sous contrôle diffusif pur- est alors atteinte plus vite sur le laminé que sur le barreau.

Au vu des résultats obtenus pour les mesures de  $I_{corr}$  sur le barreau par les deux différentes méthodes, il semble que la vitesse de corrosion déterminée par dosage par absorption atomique soit, à vitesse de rotation et à temps d'immersion égaux, plus élevée que celle obtenue par mesure d'impédance électrochimique. Ceci résulte du fait que les  $I_{corr}^{imp}$  sont des valeurs de la vitesse de corrosion quasi instantanée alors que les  $I_{corr}^{abs}$  sont des valeurs moyennes qui sont donc supérieures à une mesure instantanée.

Lorsqu'on trace la courbe  $I_{corr}^{imp} = f(t)$  présentée figure (IV.18) pour  $\Omega = 600 \text{ tr.mn}^{-1}$  (○) et  $\Omega = 2400 \text{ tr.mn}^{-1}$  (●), et que l'on intègre l'aire de la courbe, on obtient alors des valeurs de la vitesse de corrosion moyenne, notées  $\bar{I}_{corr}^{imp}$ , qui peuvent ainsi être comparées à  $I_{corr}^{abs}$  ; ces résultats sont présentés tableau (IV.12) ci-après.

$\Omega$ (tr.mn <sup>-1</sup> )	t	$\bar{I}_{corr}^{imp}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$\bar{I}_{corr}^{abs}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )
600	8 h	34,4 ± 6,9	32,8 ± 3,3
	22 h 40	25,5 ± 5,1	16,2 ± 1,6
2400	7 h 15	51,4 ± 10,3	57,9 ± 5,8
	21 h 30	37,6 ± 7,5	31,7 ± 3,2

Tableau (IV.12)

En comparant les résultats portés ci-dessus, on constate alors que la vitesse de corrosion moyenne ainsi déterminée  $\bar{I}_{corr}^{imp}$  est dans l'ensemble légèrement supérieure à  $\bar{I}_{corr}^{abs}$ , deux raisons pouvant simultanément ou séparément expliquer cette légère différence.

- (i) la mesure de la vitesse de corrosion par dosage peut être une mesure par défaut si le décapage est insuffisant, en aucun cas ce ne peut être une mesure par excès car le décapage d'une électrode après polissage donne une concentration nulle en zinc dissous.
- (ii) l'approximation de  $R_t$  à  $R_{ta}$  conduit à une légère majoration de  $\bar{I}_{corr}^{imp}$  lorsqu'on emploie la relation (IV.27). Ceci était prévisible au vu des valeurs de  $R_{tc}$  ajustées sur le palier cathodique A et portées dans le tableau (III.7) qui sont relativement faibles. Il est néanmoins à souligner que la valeur de  $R_{tc}$  ajustée sur le palier A est une minorante de  $R_{tc}$  au potentiel de corrosion et ceci pour deux raisons :
  - la valeur du courant non diffusionnel  $I_0$  est plus faible à  $E_{corr}$  que sur le palier A.
  - il existe encore un courant anodique sur le palier A puisqu'à - 1580 mV/ESS le courant chute au cours du temps.

Bien que les résultats de vitesse de corrosion par mesure directe et par mesure d'impédance électrochimique offrent quelques dissemblances, l'accord est dans l'ensemble satisfaisant et permet de justifier le critère de détermination de la vitesse de corrosion choisi. Il faut de plus souligner d'une part que l'assimilation du courant limite de diffusion au courant de corrosion conduit à une valeur par excès car sur le palier A la réaction de dégagement d'hydrogène n'est plus négligeable, et d'autre part que la prise en compte de la résistance de polarisation et non de la résistance de transfert de charge dans la relation de STERN et GEARY conduirait à une valeur erronée de la vitesse de corrosion.

## CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail consacré à l'étude de la corrosion aqueuse du zinc en milieu sulfate de sodium 0,5 M a comporté deux aspects complémentaires.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à caractériser les processus élémentaires impliqués, à savoir la réaction de réduction de l'oxygène dissous, réaction prépondérante en tant que processus cathodique, et la dissolution anodique du zinc, afin de pouvoir proposer dans un deuxième temps une méthode électrochimique rapide de détermination de la vitesse de corrosion.

Dans le domaine cathodique, les courbes de polarisation stationnaires présentent deux paliers successifs limités par le transport de matière que nous avons donc étudié en mettant en oeuvre des méthodes adaptées, à savoir l'emploi d'une électrode à disque tournant permettant le tracé du courant diffusionnel en fonction de la vitesse de rotation, ainsi que la mesure de l'impédance électrohydrodynamique (EHD).

Ces deux paliers ont pour origine la réduction de l'oxygène dissous avec un transfert de quatre électrons ; sur le palier correspondant aux surtensions les plus cathodiques, la surface de l'électrode se comporte comme quasi uniformément accessible au regard de cette réaction. Quant au premier palier, nous avons pu montrer, grâce à l'analyse de l'impédance EHD, qu'il ne correspond pas au transfert de deux électrons, comme cela a été dit de façon erronée lors de travaux antérieurs, mais qu'il s'explique par un effet barrière de diffusion dû à la présence d'une couche de produits de corrosion.

Nous avons pu apporter une confirmation de l'existence de cette couche, grâce à la mesure de l'impédance électrochimique effectuée dans

Le domaine haute fréquence. Ces mesures font en effet apparaître une diminution sensible de la capacité haute fréquence dans le domaine du palier cathodique le plus proche du potentiel de corrosion. Pour rendre compte de cette décroissance, nous avons proposé un schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution, qui fait intervenir une capacité de film en série avec la capacité de double couche. Nous avons alors déterminé quantitativement les valeurs des différents éléments du schéma à l'aide d'une méthode d'ajustement de paramètres de type simplexe.

L'analyse en fréquence de la partie basse fréquence des diagrammes, attribuée à la diffusion moléculaire de l'oxygène à travers cette couche, nous a permis de donner des estimations de la diffusivité dans cette couche ainsi que de son épaisseur.

Cependant, l'effet barrière de diffusion de cette couche ne peut rendre compte à lui seul de l'existence des deux paliers successifs. La mise en évidence d'effets photoélectrochimiques indirects nous a permis de montrer que cette couche est composée à la fois d'hydroxyde et d'oxyde de zinc, ce dernier possédant des propriétés semiconductrices de type n. Nous avons pu conclure de la présence de cet oxyde vraisemblablement amorphe, qu'il peut apparaître une conductivité électronique faible. Suivant la surtension imposée, la réaction de réduction s'effectue à l'intérieur de la couche ou à l'interface couche/solution électrolytique. Près du potentiel de corrosion, la couche se comporte comme une barrière de diffusion neutre puisque non conductrice, tandis qu'à de plus fortes surtensions cathodiques la conductivité électronique de cette couche permet à la réaction de réduction de l'oxygène dissous de se dérouler à l'interface couche de produits de corrosion/solution.

Dans le domaine anodique, nous avons montré que le modèle de dissolution du zinc en milieu chlorure désaéré, proposé par WIART et coll., s'applique de façon satisfaisante en milieu sulfate. Toutefois, dans ce dernier milieu, l'importance relative de l'étape autocatalytique qui reste le chemin majoritaire est plus faible qu'en milieu chlorure.

Les diagrammes d'impédance électrochimique, simulés et expérimentaux, offrent un très bon accord quant au nombre, à la nature des boucles mises en jeu et à la valeur des constantes de temps. Les trois boucles basse fréquence observées sur les diagrammes ont pour origine les relaxations de recouvrements des espèces adsorbées  $Zn_{ads}^I$ ,  $Zn_{ads}^{II}$  et  $ZnOH_{ads}$ .

Dans une deuxième étape, nous avons proposé une méthode de détermination rapide de la vitesse de corrosion du zinc par la mesure de l'impédance électrochimique. Celle-ci repose sur l'application de la relation de STERN et GEARY, dans laquelle on introduit les valeurs de la résistance de transfert de charge mesurée au potentiel de corrosion et du coefficient de Tafel anodique, déduits des diagrammes expérimentaux.

Cette mesure, qui fournit une valeur quasi instantanée de la vitesse de corrosion, a été comparée à une mesure de type gravimétrique - à savoir la spectrophotométrie d'absorption atomique - qui ne donne qu'une valeur intégrée dans le temps. Compte tenu de l'évolution temporelle du courant de corrosion qui peut être suivie par mesure de l'impédance, les résultats de ces deux méthodes offrent une concordance tout à fait satisfaisante.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) L.M. BAUGH, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 657.
- (2) L.M. BAUGH, F.L. TYE and N.G. WHITE, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 623.
- (3) L.F.G. WILLIAMS and R.J. TAYLOR, *Corrosion* 38 (1982) 425.
- (4) Z. ZEMBURA, *Corros. Sci.* 8 (1968) 703.
- (5) Z. ZEMBURA and L. BURZINSKA, *Corros. Sci.* 17 (1977) 871.
- (6) P. HOUGAARD and D.H. BRITZ, *Corros. Sci.* 23 (1983) 271.
- (7) C. CACHET and R. WIART, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 235 ; 129 (1981) 103
- (8) C. FIAUD, C. BATAILLON, S. BENSARSA and I. DEMESY, Journées d'Etude du CEFRACOR "Informatique, statistique et corrosion" PARIS (1983) 85.
- (9) A. JARDY, R. WIART and R. ROSSET, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 537.
- (10) R.D. AMSTRONG and M.F. BELL, *J. Electroanal. Chem.* 55 (1974) 201.
- (11) J.O'M. BOCKRIS, Z. NAGY and A. DAMJANOVIC, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 285
- (12) M.C.H. Mc KUBRE and D.D. MAC DONALD, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 524.
- (13) C. CACHET, U. STRÖDER and R. WIART, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 903.
- (14) G.W. WALTER, *Corros. Sci.* 15 (1975) 47.
- (15) G.W. WALTER, *Corros. Sci.* 16 (1976) 573; 17 (1977) 983; 18 (1978) 927.
- (16) L.F.G. WILLIAMS, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1706.
- (17) H. LEIDHEISER and I. SUZUKI, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 242.

- (18) T. YAMASHITA, J. Electroanal. Chem. 106 (1980) 95.
- (19) R.L. LEROY, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1006.
- (20) Z. ZEMBURA, J. Electroanal. Chem. 46 (1973) 243.
- (21) K.G. BOTO and L.F.G. WILLIAMS, J. Electroanal. Chem. 77 (1977) 1.
- (22) K.G. BOTO and L.F.G. WILLIAMS, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 656.
- (23) A. BONNEL, F. DABOSI, C. DESLOUIS, M. DUPRAT, M. KEDDAM and B. TRIBOLLET, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 753.
- (24) F. DABOSI, C. DESLOUIS, M. DUPRAT and M. KEDDAM, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 761.
- (25) M. DUPRAT, F. MORAN and F. DABOSI, Corr. Sci. 23 (1983) 1047.
- (26) V.G. LEVICH, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
- (27) V.G. COCHRAN, Proc. Camb. Phil. Soc. 30 (1934) 365.
- (28) W. WARBURG, Ann. Physik, 67 (1899) 483, 6 (1901) 125.
- (29) P. DROSSBACH, J. SCHULTZ, Electrochim. Acta. 9 (1964) 1391.
- (30) D. SCHUHMANN, Compt. Rend. Acad. Sci. 262 (c) (1966) 624.
- (31) C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, M. KEDDAM and J.C. LESTRADE, J. Electroanal. Chem. 28 (1970) 57.
- (32) E. LEVART and D. SCHUHMANN, J. Electroanal. Chem. 53 (1974) 77.
- (33) D.A. SCHERSON and J. NEWMAN, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 110.
- (34) C. DESLOUIS et B. TRIBOLLET, Electrochim. Acta., 23 (1978) 935.
- (35) B. TRIBOLLET and J. NEWMAN, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 822.
- (36) D. SCHUHMANN, Ecole d'Electrochimie du CNRS Les Houches Vol.2 (1978) 356.
- (37) I. EPELBOIN, M. KEDDAM and H. TAKENOUTI, "Proceedings" du 5ème Congrès International sur la Corrosion Métallique TOKYO (1972) 90.

- (38) B. MILLER, M.I. BELLAVANCE and S. BRUCKENSTEIN, *Anal. Chem.* 44 (1972) 198.
- (39) S. BRUCKENSTEIN, M.I. BELLAVANCE and B. MILLER, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1351.
- (40) K. TOKUDA and S. BRUCKENSTEIN, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1316.
- (41) C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI and B. TRIBOLLET, *J. Electroanal. Chem.* 82 (1977) 251.
- (42) K. TOKUDA and S. BRUCKENSTEIN, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 431.
- (43) C. DESLOUIS, C. GABRIELLI, P. SAINTE-ROSE-FANCHINE and B. TRIBOLLET, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 107.
- (44) F. SCHELLER, S. MULLER and R. LANDSBERG, *J. Electroanal. Chem.* 19 (1968) 18.
- (45) B. TRIBOLLET and J. NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2016.
- (46) F. DABOSI, C. DESLOUIS, M. DUPRAT and F. MORAN, *The Electrochemical Society: "Fundamental aspects of corrosion protection by surface modification" Proceedings* (1984) 3.
- (47) A. CAPRANI, C. DESLOUIS, M. KEDDAM, P. MOREL and B. TRIBOLLET, *34<sup>e</sup> Meeting S.I.E. ERLANGEN* (1983).
- (48) C. DESLOUIS et M. DUPRAT, *2<sup>e</sup> Meeting E.T.M. GENES, Avril* (1984).
- (49) C. DESLOUIS, M. DUPRAT, M. KEDDAM, F. MORAN and B. TRIBOLLET, *164<sup>e</sup> Meeting, The Electrochemical Society WASHINGTON Oct.* (1983).
- (50) C. GABRIELLI and M. KEDDAM, *Electrochim. Acta.* 19 (1974) 355.
- (51) A.J. BARD, *"Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol V"*, Marcel Dekker (1976).
- (52) M. DUPRAT, *Thèse d'Etat, TOULOUSE* (1981).
- (53) P. DELAHAY, *J. Electrochem. Soc.* 97 (1950) 198.
- (54) A. ZWETANOVA and K. JÜTTNER, *J. Electroanal. Chem.* 119 (1981) 149.
- (55) M. TOURNARIE, *M. J. Phys.* 30 (1969) 737.

- (56) C.G. GOOGAN, UK National Corrosion Conference (1982) 13.
- (57) A. CAPRANI and P. MOREL, J. Appl. Electrochem. 7 (1977) 65.
- (58) F. OPEKAR and B. BERAN, J. Electroanal Chem. 69 (1976) 1.
- (59) H. ABEL, Thèse en préparation.
- (60) H. GERISCHER, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 1174.
- (61) F. LOHMANN, Z. Electrochem. 70 (1966) 87.
- (62) S.H. GLARUM and J.H. MARSHALL, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 424.
- (63) S.H. GLARUM and J.H. MARSHALL, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1467.
- (64) M. STERN and A.L. GEARY, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.
- (65) I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM and H. TAKENOUTI, American Society for Testing and Materials (1981) p. 150.

Services administratifs

DECISION

=====

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Toulouse

VU les dispositions de l'article 15 de l'arrêté du 5 juillet 1984  
relatif aux études doctorales

VU les rapports de M.MAHENC, Professeur - U.P.S. - TOULOUSE -

M.WIART, Directeur de Recherche C.N.R.S.  
Université Pierre et Marie Curie à PARIS

M.

AUTORISE Mme TULET épouse TOURNILLON Christine

à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du titre de  
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

A Toulouse, le 2 mai 1985

  
  
Professeur J. NOUGARO