



HAL
open science

Etude de l'influence de la polarisation cathodique sur la nature des produits de corrosion d'un acier bas carbone dans le sol.

Lise Lanarde

► **To cite this version:**

Lise Lanarde. Etude de l'influence de la polarisation cathodique sur la nature des produits de corrosion d'un acier bas carbone dans le sol.. Chimie. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 2005. Français. NNT: . tel-01377066

HAL Id: tel-01377066

<https://theses.hal.science/tel-01377066>

Submitted on 6 Oct 2016

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE PARIS VI

Spécialité

ÉLECTROCHIMIE

Présentée par

MADemoiselle LISE LANARDE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS VI

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA POLARISATION CATHODIQUE SUR LA NATURE DES PRODUITS DE CORROSION D'UN ACIER BAS CARBONE DANS LE SOL

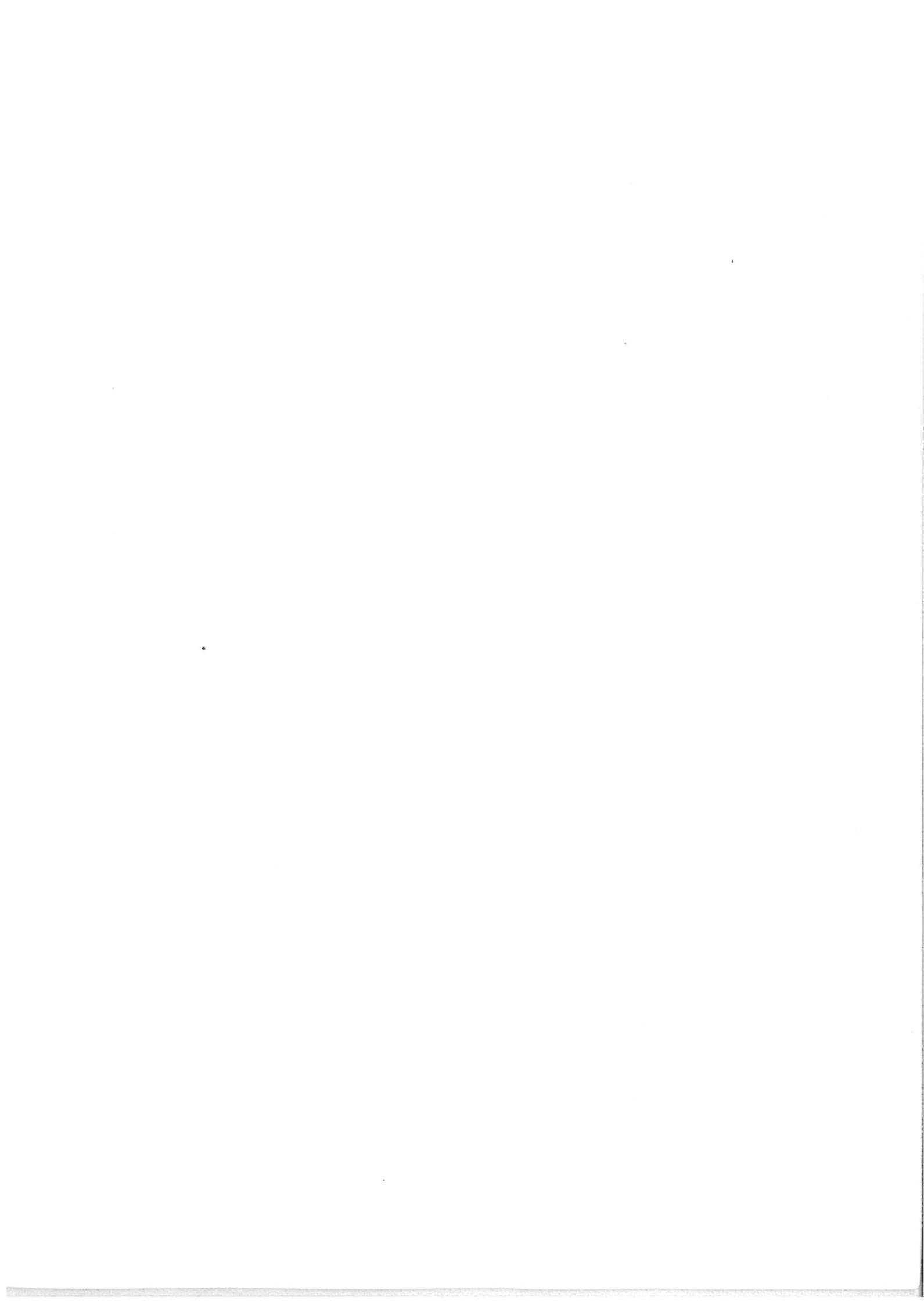
Soutenu le 15 décembre 2005

Devant le jury composé de :

Président	Dr Christian Fiaud	Professeur (Université Paris VI)
Rapporteuse	Dr Fabienne Trolard	Chercheur (URGSE - INRA)
Rapporteuse	Dr Eliane Sutter	Professeur (Université Paris VI)
	Dr Philippe Refait	Professeur (Université La Rochelle)
	Dr Xavier Campagnolle	Ingénieur de Recherche (Gaz de France)
	Dr Suzanne Joiret	Directrice de Recherche (LISE - CNRS)

Invités :

Mr Michel Meyer	Expert corrosion (Gaz de France)
Dr Denis Mélot	Ingénieur corrosion (Total SA)



Avant-propos

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé pour le Laboratoire Corrosion du Pôle Techniques de Transport du Département Réseaux de la Direction de la Recherche de Gaz de France, sous la direction du Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques (UPR 15 du CNRS).



Direction de la Recherche de Gaz De France
Département Réseaux
Pôle Techniques de Transport
361 avenue du Président Wilson, BP33
93211 Saint Denis La Plaine
France



Laboratoire des Interfaces et Systèmes
Electrochimiques
UPR 15 CNRS
Université Paris VI
Case 133
4, place Jussieu
75252 Paris cedex 05
France
Email : lise@ccr.jussieu.fr

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

En premier lieu, mes remerciements s'adressent à Claude DESLOUIS, directeur de l'UPR 15 du CNRS, à Suzanne JOIRET, directrice de thèse, et à Xavier CAMPAIGNOLLE et Michel MEYER, co-encadrants à la Direction de la Recherche de Gaz de France. Merci au premier pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire. Merci à la seconde pour son investissement, son flegme et son intuition qui m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse. Merci aux troisièmes pour m'avoir proposé un sujet de recherche intéressant et stimulant et m'avoir fait bénéficier de leurs expériences et compétences. Merci pour la confiance que vous m'avez témoignée.

Je souhaite remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Merci à Christian FLAUD pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Merci à Eliane SUTTER et Fabienne TROLARD pour avoir accepté la lourde

charge de rapporteuses. Merci à Philippe REFAIT et Denis MELOT pour l'ensemble des remarques pertinentes faites sur ce travail.

Merci à l'ensemble du Pôle Techniques de Transport du Département Réseaux de la Direction de la Recherche de Gaz de France pour l'accueil qu'ils m'ont réservé. Je remercie particulièrement Sébastien KARCHER, Xavier LEPRETRE, Vincent PARADOWSKI, Francis CURIE et Fabrice BERNARD pour s'être intéressés au quotidien et investis directement dans cette thèse ; ainsi que Mathieu VIGOUROUX, stagiaire en fin d'étude, qui a également contribué aux travaux.

De même, merci à l'ensemble du Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques du CNRS qui a contribué à rendre cette thèse des plus agréables dans un environnement chaleureux. Je remercie particulièrement Anne HUGOT-LEGOFF pour avoir accepté de lancer cette thèse, Marie Claude BERNARD pour sa présence précieuse au quotidien, Stephan BORENSZTAJN pour ses nombreuses analyses MEB et puis tout le reste, Vincent VIVIER pour ses analyses SECM, Hisasi TAKENOUTI pour son aide et sa disponibilité lors de l'interprétation des données d'impédance, Jean-Louis PERNIERE pour ses talents manuels, Guy FOLCHER pour m'avoir trouvé des solutions, Georges MAURIN pour des analyses par diffraction des rayons X et Rosaria MURANIA, stagiaire en fin d'étude qui a également contribué aux travaux.

Mes remerciements vont également :

Au Pôle Nationale d'Expertise de Gaz de France Réseaux de Transport, et particulièrement à Mme DREVET pour avoir accepté que je l'accompagne sur le terrain.

Au Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieu Agressif de l'Université de La Rochelle, et plus particulièrement à Philippe REFAIT, directeur du LEMMA et Patrick GIRAULT, maître de conférences, pour m'avoir accueilli, pour l'ensemble des analyses par diffraction des rayons X et pour leur aide et conseils lors de l'interprétation des résultats.

À l'Unité de Recherche de Géochimie des Sols et des Eaux de l'INRA pour leurs conseils sur la composition des eaux de sols.

Merci à mon entourage pour m'avoir soutenu tout au long de ces 3 années : mon ami Xavier, ma famille et belle-famille, mes amis, Sandie et Joss, Rico des bois, Krotof, Gaëlle et Steph, Marie et Stéphane, Marie-Jeanne, Guénaelle et Jérôme, Hanane, Fab, Aurélie et Julian, Karine et Yoann...

Sommaire Général

Chapitre I : Introduction

I. CONTEXTE ET MOTIVATION DES RECHERCHES	3
II. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	8

Chapitre II : Étude bibliographique

I. LES CANALISATIONS DE TRANSPORT DE GAZ NATUREL ET LEUR DOUBLE SYSTEME DE PROTECTION.....	11
I.A. LES CONDUITES	11
I.B. REVETEMENT ORGANIQUE.....	12
I.C. PROTECTION CATHODIQUE.....	13
I.C.1. Principe.....	13
I.C.2. Mise en place	14
II. MECANISMES DE LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX	15
II.A. LE FER A L'ETAT METALLIQUE SOLIDE ET SES ETATS D'OXYDATION.....	16
II.B. CONTROLE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION.....	17
II.C. ASPECTS PHENOMENOLOGIQUES DES ATTAQUES DE CORROSION	18
II.D. LA CORROSION DANS LES SOLS	19
II.D.1. Définition d'un sol.....	19
II.D.2. Paramètres qui influencent la corrosion dans les sols.....	20
2.1. Le taux d'humidité.....	21
2.2. La résistivité du sol.....	22
2.3. Le pH du sol.....	23
2.4. Le potentiel redox	25
III. FORMATION ET EVOLUTION DES PRODUITS DE CORROSION	27
III.A. ASPECT THERMODYNAMIQUE	27
III.B. ASPECT STRUCTURAL	28
III.B.1. Rouille blanche.....	29
III.B.2. Rouilles vertes.....	30
III.B.3. Magnétite.....	31
III.B.4. Maghémite	31
III.B.5. Hématite.....	32
III.B.6. Goethite.....	32
III.B.7. Lépidocrocite.....	33
III.B.8. Ferrihydrite.....	34
III.B.9. Akaganéite	35
III.B.10. Sidérite.....	35

III.C. COMPETITION DES ESPECES ANIONIQUES DANS LA FORMATION DES ROUILLES VERTES (GR).....	36
III.D. RESULTATS DE TRAVAUX VISANT A DECRIRE LES MECANISMES DE FORMATION DES PRODUITS DE CORROSION.....	37
III.D.1. Travaux de Misawa.....	37
III.D.2. Travaux de Pons.....	38
III.D.3. Travaux de T. Jack.....	39
III.D.4. Travaux de Graham.....	42
III.D.5. Cycles humides et secs.....	42
III.D.6. Travaux de Perdomo.....	43
III.E. SYNTHESE.....	45
IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	46

Chapitre III: Protocoles expérimentaux des études en laboratoire

I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION.....	51
I.A. MICROSCOPIE OPTIQUE.....	51
I.B. MEB ET SPECTROMETRIE DE RAYONS X A SELECTION EN ENERGIE.....	51
I.B.1. Principe.....	52
I.B.2. Appareillages.....	53
I.C. MICROSCOPIE MECANIQUE A BALAYAGE.....	54
I.D. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	55
I.D.1. Principe.....	55
I.D.2. Appareillages.....	56
I.E. MICROSPECTROSCOPIE RAMAN.....	57
I.E.1. Principe.....	57
I.E.2. Appareillage et configuration de travail.....	62
II. SYNTHESES CHIMIQUES DES ROUILLES VERTES.....	63
III. MATERIAUX DE L'ETUDE ET PROTOCOLES DE PREPARATION.....	65
III.A. MATERIAUX.....	65
III.B. PROTOCOLE DE LA CARACTERISATION METALLURGIQUE (METALLOGRAPHIE) DE L'ACIER X70.....	65
III.C. PROTOCOLE DE DECAPAGE (DES PRODUITS DE CORROSION) DE LA SURFACE DE L'ACIER X70.....	66
IV. CELLULES ELECTROCHIMIQUES.....	66
IV.A. ÉLECTRODE DE REFERENCE ET ELECTRODE AUXILIAIRE.....	67
IV.B. CELLULE ELECTROCHIMIQUE CLASSIQUE.....	67
IV.B.1. Description.....	67
IV.B.2. Protocole expérimental.....	68
2.1. Préparation des échantillons.....	68
2.2. Mode opératoire.....	69
IV.C. CELLULE SPECTRO-ELECTROCHIMIQUE.....	72
IV.C.1. Description.....	72
IV.C.2. Protocole expérimental.....	73

2.1.	Préparation des échantillons	73
2.2.	Mode opératoire.....	75
IV.D.	RESISTANCE DES ELECTROLYTES	76
1.1.	Cellule électrochimique classique	77
1.2.	Cellule spectro-électrochimique	78
V.	TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	78
V.A.	VOLTAMETRIE CYCLIQUE	78
V.B.	MICROSCOPE ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE (SECM).....	79
V.B.1.	<i>Principe</i>	79
V.B.2.	<i>Protocole expérimental</i>	80
V.C.	SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	81
V.C.1.	<i>Principe</i>	81
V.C.2.	<i>Appareillage</i>	82
V.C.3.	<i>Circuit électrique équivalent</i>	82
VI.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83

Chapitre IV : Étude de la corrosion de l'acier X70 en solution aqueuse simulant un extrait de sol

POSITIONNEMENT DE L'ETUDE

I.	INTRODUCTION	87
II.	DONNEES RAMAN DE REFERENCES	87
II.A.	OXYDES ET OXYHYDROXYDES DE FER	88
II.B.	ROUILLES VERTES.....	93
II.C.	SELS DE FER II	101
II.D.	CARBONATES DE CALCIUM CaCO_3	102
III.	DONNEES DE REFERENCES DE DIFFRACTION X.....	103
IV.	CARACTERISATION DE L'ACIER X70	104
IV.A.	COMPOSITION CHIMIQUE.....	104
IV.B.	ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURE.....	105
IV.C.	VOLTAMOGRAMMES	108
V.	SOLUTIONS CARACTERISTIQUES DES SOLS.....	109
V.A.	COMPOSITION CHIMIQUE.....	109
V.B.	COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE (GAZ)	110
V.C.	pH, CONDUCTIVITE ET REDOX DES SOLUTIONS.....	111
VI.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	112

Chapitre V : Étude de la corrosion de l'acier X70 en solution aqueuse simulant un extrait de sol

SUIVI DE LA CORROSION

I.	INITIATION DE LA CORROSION.....	118
I.A.	PREMIERS PRODUITS DE CORROSION.....	118
I.A.1.	<i>Eau siliceuse aérée</i>	118
I.A.2.	<i>Eau bi-carbonatée désaérée et saturée en calcite</i>	119
I.A.3.	<i>Remarques</i>	121
I.B.	TEMPS ET TAUX DE RECOUVREMENT.....	123
I.C.	ORIGINE DES CORROSIONS.....	126
I.C.1.	<i>Comparaison avec le fer</i>	129
I.C.2.	<i>SECM</i>	131
I.D.	CONCLUSION.....	132
II.	EVOLUTION DE LA NATURE DES PRODUITS DE CORROSION FORMES A LA SURFACE DE L'ACIER X70 DANS L'EAU SILICEUSE AEREE EN FONCTION DU POTENTIEL DU SYSTEME.....	133
II.A.	CORROSION LIBRE.....	133
II.A.1.	<i>À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique</i> ..	133
II.A.2.	<i>À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique</i> ..	134
2.1.	Caractérisation des produits de corrosion.....	134
2.2.	Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion.....	140
II.B.	POLARISATION CATHODIQUE.....	143
II.B.1.	<i>À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique</i> ..	143
II.B.2.	<i>À long terme : expérience avec la cellule électrochimique classique</i> ..	145
2.1.	Caractérisation des produits de corrosion.....	145
2.2.	Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion.....	149
II.C.	CONCLUSION.....	151
III.	EVOLUTION DE LA NATURE DES PRODUITS DE CORROSION FORMES A LA SURFACE DE L'ACIER X70 DANS L'EAU BI-CARBONATEE DESAEREE SATUREE EN CALCITE EN FONCTION DU POTENTIEL DU SYSTEME.	152
III.A.	CORROSION LIBRE.....	152
III.A.1.	<i>À court terme : expériences avec la cellule électrochimique classique</i>	152
III.A.2.	<i>À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique</i> ..	154
2.1.	Caractérisation des produits de corrosion.....	154
2.2.	Microscopie mécanique à balayage.....	158
III.B.	POLARISATION CATHODIQUE.....	159
III.B.1.	<i>À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique</i> ..	159
III.B.2.	<i>À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique</i> ..	161
2.1.	Caractérisation des produits de corrosion.....	161
2.2.	Microscopie mécanique à balayage.....	162
III.C.	CONCLUSION.....	163
IV.	INFLUENCE DE LA POLARISATION CATHODIQUE SUR DES CORROSIONS EXISTANTES.....	164
IV.A.	EAU SILICEUSE AEREE.....	164
IV.A.1.	<i>À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique</i> ..	164
IV.A.2.	<i>À long terme : expérience avec la cellule électrochimique classique</i> ..	166
2.1.	Caractérisation des produits de corrosion.....	166

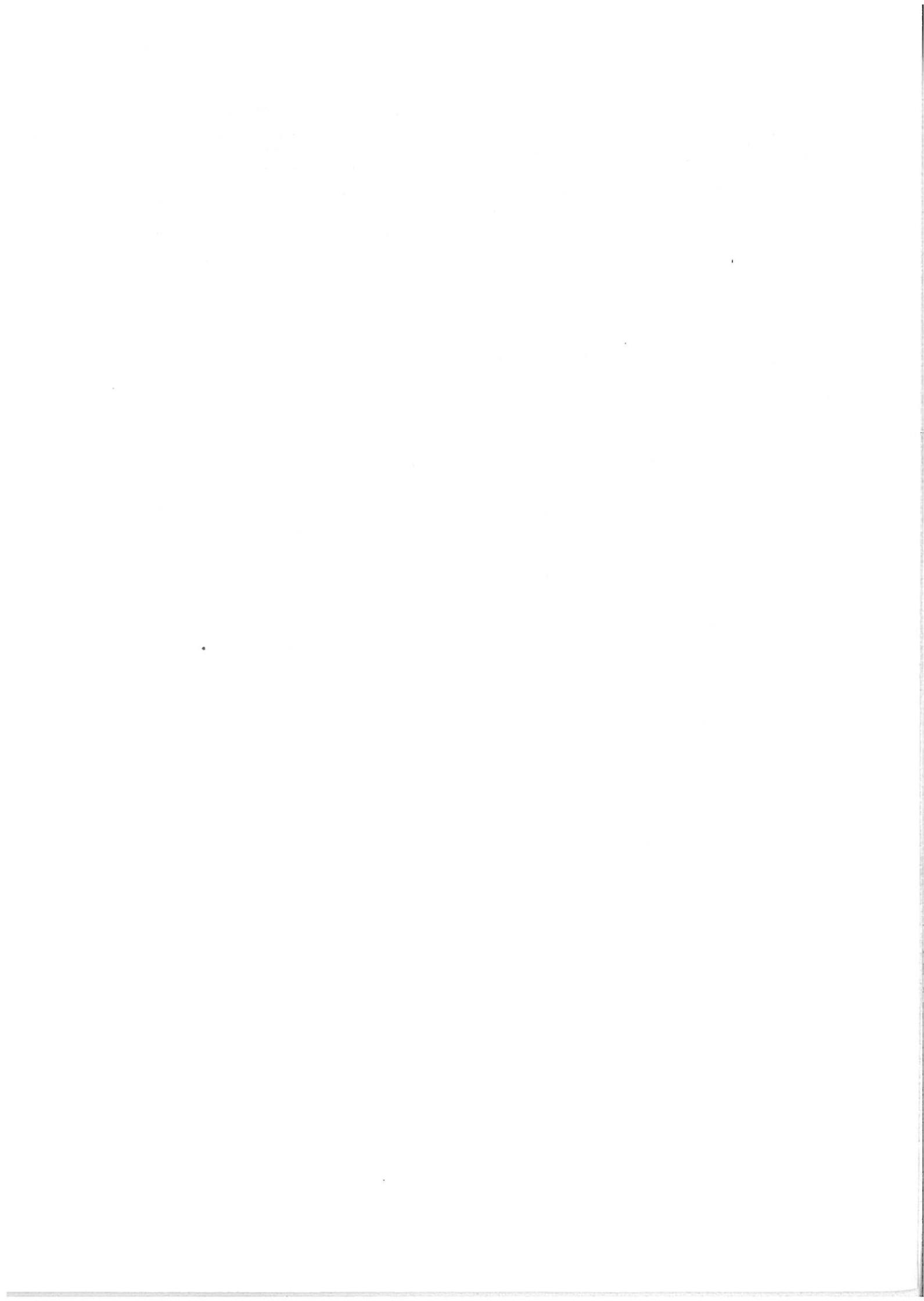
2.2.	Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion.....	168
IV.B.	EAU BI-CARBONATEE DESAEREE SATUREE EN CALCITE.....	171
IV.B.1.	<i>À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique..</i>	171
IV.B.2.	<i>À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique</i>	173
2.1.	Caractérisation des produits de corrosion.....	173
2.2.	Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion.....	175
IV.C.	CONCLUSION	177
V.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	178

Chapitre VI : Expériences sur le terrain

I.	INTRODUCTION	182
II.	MODE OPERATOIRE.....	183
II.A.	PREPARATION DES ECHANTILLONS	183
II.B.	PROTOCOLE DE MISE EN FOUILLE DES COUPONS.....	185
II.C.	APPLICATION DE LA POLARISATION CATHODIQUE ET VERIFICATION	186
III.	ANALYSES GRANULOMETRIQUES ET CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL PRELEVES LORS DE L'ENFOUISSEMENT	188
III.A.	ANALYSES SUR UN ECHANTILLON DE TERRE.....	188
III.B.	ANALYSES SUR UN EXTRAIT AQUEUX D'ECHANTILLON DE TERRE.....	190
IV.	PRELEVEMENT ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS.....	191
V.	CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION	193
V.A.	INTRODUCTION	193
V.B.	ANALYSES DES PRODUITS DE CORROSION SOUS LE DECOLLEMENT OUVERT..	195
V.B.1.	<i>Saint Saturnin</i>	195
1.1.	Polarisation cathodique continue.....	195
1.2.	Corrosion libre	197
V.B.2.	<i>Compiègne</i>	198
V.B.3.	<i>Analyses des produits de corrosion formés sur le défaut lacunaire positionné à 0h</i>	199
VI.	CONCLUSION.....	203
VII.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	204

Chapitre VII : Conclusion.....205

Annexes.....212



Chapitre I

Introduction

Sommaire

I. CONTEXTE ET MOTIVATION DES RECHERCHES	3
II. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	8

I. CONTEXTE ET MOTIVATION DES RECHERCHES

Contexte

Gaz de France assure l'exploitation industrielle d'un des plus importants réseaux de transport européen de gaz naturel sous haute pression (de 67,7 à 85bars), soit environ 31000 kilomètres de canalisations, en acier faiblement allié bas carbone (Figure I-1). Les conduites sont enterrées dans les sols à une profondeur moyenne de 1m et leur diamètre peut varier de 21,3 à 1625mm. Elles sont recouvertes d'un revêtement organique isolant assurant une protection passive contre la corrosion externe.



Figure I-1: Grands axes du réseau de transport de gaz en France [1].

Aux portes des villes, communes et villages, les gazoducs cèdent la place au réseau de distribution. Ces canalisations sont de diamètres moindres à plus faible pression, dont plus de 50% sont en polyéthylène, le reste en acier et accessoirement en cuivre.

Lorsque le revêtement d'une canalisation de transport perd ses propriétés isolantes électriques et physico-chimiques, l'acier nu exposé au sol, ou à une solution de sol, est susceptible de subir des corrosions de nature électrochimique qui, en se développant, peuvent compromettre l'intégrité de l'ouvrage. La protection cathodique permet alors de pallier aux défauts de revêtement, en offrant une protection active.

Toutefois, si les deux systèmes de protection sont simultanément défaillants dans le temps et l'espace, la canalisation est effectivement soumise à un risque de corrosion engendré par la corrosivité intrinsèque du sol. Malgré les spécifications de fourniture de Gaz De France visant à réduire leur nombre et leur importance, les défauts de revêtement (trous ou décollements), principalement dus aux dommages mécaniques durant le transport, l'installation et l'enfouissement des tubes, sont inhérents à ces opérations. Dans de telles conditions, différentes circonstances peuvent être à l'origine du développement de corrosion externe. La plupart du temps, des corrosions légères se forment au niveau des défauts de revêtement, juste après l'enfouissement de la canalisation et avant l'application de la protection cathodique. Lorsque cette dernière est appliquée, normalement, des corrosions peuvent se produire quand un obstacle altère la distribution des courants de protection accédant aux surfaces d'acier mises à nu par les défauts de revêtement. Cet effet, dit d'écran, peut être dû à une pierre, à la haute résistivité ou la sécheresse du sol, ou encore à un décollement local du revêtement avec pénétration d'eau du sol.

D'après le 5^{ème} rapport de l'EGIG [2], fruit de la coopération entre neuf des plus grandes compagnies de transport de gaz naturel d'Europe de l'Ouest, les phénomènes de corrosion représentaient, entre 1971 et 2001, 15% des incidents avec fuite de gaz, dont 79% dus à la corrosion externe et 17% dus à la corrosion interne. Les corrosions externes ont été capitalisées par type et sont répertoriées dans le Tableau I-1.

La corrosion coûte cher aux industries. Une étude récente [3] a montré qu'aux Etats-Unis les dépenses annuelles liées à la corrosion des réseaux de transport de gaz naturel (528000km) et de liquides (251000km) représentaient en moyenne dans les années 1990 près de 7 milliards de US\$, réparti entre les dépenses d'investissement ou CAPEX (38%), les dépenses opérationnelles et de maintenance ou OPEX (52%) et les incidents

(10%). Extrapolé au réseau français, et si on considère que Gaz de France a 4 fois moins de coûts de corrosion que les Américains, compte tenu d'un réseau plus récent, il reste encore une facture annuelle de plus de 57 millions d'euros (1 \$US \Leftrightarrow 0,8238 €).

Type de corrosion	% du total
Galvanique	12%
Uniforme avec présence de piqûres	74%
Sous contraintes	1%
Inconnu	13%

Tableau I-1 : Types de corrosions rencontrées sur le réseau de gaz naturel d'Europe de l'Ouest entre 1971 et 2001 [2].

Motivation des recherches

La norme française et européenne NF EN 14161:2004, relative aux systèmes de transport par conduites dans les industries du pétrole et du gaz naturel, stipule que « *la corrosion interne et externe des systèmes de conduites doit être maîtrisée, pour prévenir tout risque-inacceptable de détérioration de la conduite, ou de perte d'exploitabilité due à la corrosion. Il convient que la maîtrise de la corrosion comprenne :*

- *l'identification et l'évaluation des sources potentielles de corrosion ;*
- *la sélection des matériaux pour les conduites ;*
- *l'identification des besoins de limitation de l'action de la corrosion ;*
- *la définition des exigences relatives à la surveillance de la corrosion et à l'inspection ;*
- *la revue des résultats de la surveillance de la corrosion et des inspections ;*
- *la modification périodique des exigences relatives à la maîtrise de la corrosion, sur la base du retour d'expérience et des modifications des conditions de service et d'environnement de la conduite. »*

Pour garantir une utilisation optimale, dans les meilleures conditions de sécurité, de son réseau gazier de transport, Gaz de France inspecte régulièrement ses canalisations enterrées, par des techniques électriques depuis la surface du sol, mais aussi par racleur instrumenté. Quand des indications d'atteintes au métal sont suspectées, des excavations sont réalisées afin d'effectuer un diagnostic plus fin, et réparer si nécessaire. Très

rarement, du fait d'un bon contrôle de la protection cathodique, des corrosions peuvent être rencontrées.

En tel cas, il est alors nécessaire d'en évaluer le degré de gravité, qui recouvre au moins trois composantes :

- 1) l'activité de ces corrosions,
- 2) le mécanisme,
- 3) la cinétique.

Il est primordial d'être en mesure de différencier celles actives, de celles anciennes, ayant par exemple pu être annihilées, depuis leur apparition, par un renforcement de protection cathodique (cas notamment des canalisations laissées sans protection pendant quelque temps après leur mise en fouille). Ensuite, l'identification du mécanisme et de sa vitesse de corrosion associée, permettront de statuer sur les risques encourus par d'autres tronçons, similaires à celui excavé.

L'activité et le mécanisme d'une corrosion peuvent vraisemblablement être déterminés à partir de la caractérisation et de l'identification des produits de corrosion, en y associant les principales informations liées à l'environnement, et aux conditions d'exploitation de la canalisation.

S'agissant de la corrosion aqueuse de l'acier dans un environnement naturel, la formation de produits de corrosion intermédiaires ferreux-ferriques, appelés « rouilles vertes », a fréquemment été observée, conditionnant la progression ultérieure de la corrosion. Les rouilles vertes ont été mises en évidence par :

- Bonin et al. [4], lors de la corrosion du fer dans une solution de sol simulée, contenant des carbonates de calcium et du bromure de potassium, avec ou sans ajout de CCl_4 ;
- par Pons [5], sur des objets archéologiques ferreux enterrés ;
- mais aussi par Refait et al. [6], sur des corrosions marines de l'acier.

Du fait de l'instabilité thermodynamique de ces composés, la présence de ceux-ci en quantité significative dans les produits de corrosion observés à la surface d'une canalisation enterrée, doit être un indice suffisant pour « signer » une corrosion aqueuse active au moment de l'analyse dans la période qui a précédé celle-ci. A contrario, les connaissances disponibles au lancement de ce travail ne nous permettent pas d'affirmer

si l'absence de tels composés signifie, ou non, que la corrosion est nécessairement totalement inactive.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse vise à évaluer la faisabilité d'une méthodologie de diagnostic, destinée à guider les différents acteurs de l'expertise d'une corrosion sur site, dans le cheminement de pensées et d'actions associé à l'identification des produits de corrosion. Ce processus devra prendre en compte l'ensemble des étapes nécessaires, à partir de l'excavation du tronçon de canalisation suspecté : observations, prélèvements, analyses, (etc...). Le but est idéalement de parvenir à déterminer le caractère actif d'une corrosion, son origine et sa cinétique. Il sera ensuite possible d'optimiser les actions de maintenance, tout en garantissant une sécurité supérieure des installations. À terme, la mise en place d'une telle démarche permettrait de capitaliser les retours d'expérience, et grâce à leurs analyses, par des méthodes statistiques issues du data mining ou de l'intelligence artificielle, d'identifier les divers scénarii pouvant conduire à une corrosion sur le réseau de transport. Ainsi, il serait possible de mieux évaluer les risques de corrosion.

Approche des recherches

Cette étude a été scindée en 3 actions principales :

- Identifier et répertorier les différents produits de corrosion à la surface d'un acier exposé au sol sur site, ou à une solution de sol simulée en laboratoire, dans un environnement simple, sans bactéries susceptibles d'engendrer une corrosion bactérienne, sans influences électriques (courants alternatifs ou vagabonds), et sans cycles humide/sec.
- Mettre au point des méthodes de prélèvement (sur site) et d'analyse (sur site et en laboratoire) des produits de corrosion.
- Proposer des pistes et recommandations pour constituer un outil d'aide à la décision pour déterminer le degré de danger de la corrosion.

II. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Disponible sur <http://www.jeunes.gazdefrance.com> [consulté le 02 mars 2005].
- [2] 5th EGIG (European Gaz pipeline Incident data Group) report, Décembre 2002; EGIG 02.R.OO58.
- [3] N. G. Thompson. Appendix E : Gas and liquid transmission pipelines. Disponible sur <http://www.corrosioncost.com> [consulté le 01 juin 2005].
- [4] P. M. L. Bonin, W. Jedral, M. S. Odziemkowski, R. W. Gillham, *Corros. Sci.* 2000; **42**: 1921.
- [5] E. Pons, *Thèse, Université Technologique de Compiègne* 2002.
- [6] P. Refait, J. B. Memet, C. Bon, R. Sabot, J. M. R. Génin, *Corros. Sci.* 2003; **45**: 833.

Chapitre II

Étude bibliographique

Sommaire

I. LES CANALISATIONS DE TRANSPORT DE GAZ NATUREL ET LEUR DOUBLE SYSTEME DE PROTECTION	11
I.A. LES CONDUITES	11
I.B. REVETEMENT ORGANIQUE.....	12
I.C. PROTECTION CATHODIQUE	13
I.C.1. Principe.....	13
I.C.2. Mise en place	14
II. MECANISMES DE LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX.....	15
II.A. LE FER A L'ETAT METALLIQUE SOLIDE ET SES ETATS D'OXYDATION	16
II.B. CONTROLE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION	17
II.C. ASPECTS PHENOMENOLOGIQUES DES ATTAQUES DE CORROSION.....	18
II.D. LA CORROSION DANS LES SOLS	19
II.D.1. Définition d'un sol.....	19
II.D.2. Paramètres qui influencent la corrosion dans les sols	20
2.1. Le taux d'humidité	21
2.2. La résistivité du sol	22
2.3. Le pH du sol.....	23
2.4. Le potentiel redox	25
III. FORMATION ET EVOLUTION DES PRODUITS DE CORROSION	27
III.A. ASPECT THERMODYNAMIQUE	27
III.B. ASPECT STRUCTURAL	28
III.B.1. Rouille blanche.....	29
III.B.2. Rouilles vertes	30
III.B.3. Magnétite.....	31
III.B.4. Maghémite.....	31
III.B.5. Hématite	32
III.B.6. Goethite	32
III.B.7. Lépidocrocite.....	33
III.B.8. Ferrihydrite	34
III.B.9. Akaganéite.....	35
III.B.10. Sidérite.....	35
III.C. COMPETITION DES ESPECES ANIONIQUES DANS LA FORMATION DES ROUILLES VERTES (GR)...	36
III.D. RESULTATS DE TRAVAUX VISANT A DECRIRE LES MECANISMES DE FORMATION DES PRODUITS DE CORROSION	37
III.D.1. Travaux de Misawa.....	37
III.D.2. Travaux de Pons.....	38
III.D.3. Travaux de T. Jack.....	39
III.D.4. Travaux de Graham	42
III.D.5. Cycles humides et secs	42
III.D.6. Travaux de Perdomo.....	43
III.E. SYNTHESE.....	45
IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	46

I. LES CANALISATIONS DE TRANSPORT DE GAZ NATUREL ET LEUR DOUBLE SYSTEME DE PROTECTION

I.A. Les conduites

D'après la norme NF EN 14161:2004, les matériaux des tubes de transport en acier C-Mn doivent être conformes aux prescriptions chimiques et mécaniques établies dans les normes ISO 3183-1:1996, ISO 3183-2:1996 ou ISO 3183-3:1999.

Le Tableau I.A-1 résume les principaux grades d'acier et leur famille d'appartenance, pouvant être utilisés pour la fabrication des canalisations de transport de Gaz de France :

Désignation API 5L:2000	Désignation EN 10208-2:1996	Désignation Afnor	Famille
Grade B	L245	TSE 250	C-Mn
X52	L360	TSE 360	C-Mn-Nb
X60	L415	TSE 415	C-Mn-Nb
X65	L450	TSE 450	C-Mn-Nb-V
X70	L485	TSE 480	C-Mn-Nb-V

Tableau I.A-1: Principaux grades d'acier et familles utilisés pour la fabrication des conduites de Gaz de France

Les tubes sont dans la majorité des cas, fabriqués en continu à partir de tôles formées à froid, en cylindre droit à base circulaire, par l'intermédiaire d'un ensemble de cintrage, et soudés sans recouvrement, à l'arc électrique immergé sous flux avec apport de métal. Actuellement, les tôles sont obtenues par laminage thermomécanique, à températures fixes, avec des conditions de corroyage définies avec précision. Elles présentent une microstructure homogène, à grain fin, avec une résistance et une résilience optimales obtenues par recristallisation, transformation et précipitation [1].

Conformément à la norme NF EN 14161:2004, avant leur installation dans les sols, les tubes sont recouverts d'un revêtement organique isolant assurant une protection passive contre la corrosion externe.

I.B. Revêtement organique

Gaz de France a utilisé depuis plus de 50 ans principalement trois types de revêtements ; les hydrocarbonés, à base de brai de houille ou de bitume de pétrole et les polyéthylènes extrudés (PE) bi et tri-couches. L'emploi du PE, qui présente de meilleures propriétés physico-chimiques intrinsèques, a commencé dès les années 70, et s'est systématisé dans les années 80, suite à l'abandon des hydrocarbonés en raison de leur toxicité lors de la mise en forme. Ce fut d'abord le PE bi-couches, puis au début des années 90, le tri-couches qui, grâce à l'addition d'une sous-couche époxydique, présente une meilleure adhérence dans le temps.

Avant la pose du revêtement, les tubes sont préalablement soumis à une préparation de surface. La surface externe des tubes étant naturellement calaminée, lors du laminage à chaud des tôles, il est nécessaire d'éliminer la couche d'oxyde formée. Comme il existe une centaine de systèmes de revêtements différents, et que chacun est qualifié pour une préparation de surface particulière, il n'existe aucune norme définissant le processus détaillé de préparation de surface, mais seulement des normes expliquant comment en contrôler l'état (normes françaises NF EN ISO 4287:1998, NF EN ISO 8501-1:2001). Le temps d'attente entre la préparation de surface et la pose du revêtement est de 10 minutes à 4 heures. Les différentes étapes principales du processus d'application d'un revêtement sont résumées ci-dessous :

1. Chauffage (enlèvement de toutes traces d'humidité à la flamme).
2. Décapage en usine (grenailage) ou nettoyage sur les chantiers (brossage).
3. Contrôle de l'état de surface (degrés de soins Sa 2,5 minimum, rugosité : 50 à 80 μ m).
4. Dépoussiérage (aspiration ou brossage doux en usine, air comprimé sur les chantiers).
5. Pose du revêtement
 - Hydrocarboné : 1-Application du primaire à froid. 2-Pose du revêtement par enduction d'un voile de verre par l'émail chaud (120 à 240°C) et enroulement manuel ou automatique sur le tube.
 - Polyéthylène bi et tri-couche : 1-Chauffage du tube. 2-Application de l'adhésif à base d'un copolymère d'éthylène (+ une sous-couche

époxydique pour le PE tri-couche). 3-Application du polyéthylène par extrusion à chaud.

- Bandes adhésives (sur les chantiers) : 1-Application du primaire. 2-Pose des bandes (minces à support polyéthylène, épaisses à support textile ou plastique).

I.C. Protection cathodique

I.C.1. Principe

Selon la norme européenne EN 12954:2001 (ou ISO 15589-1:2003), le potentiel électrochimique de la structure par rapport au sol, pour lequel la vitesse de corrosion du métal est inférieure à $10\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, correspond au potentiel de protection. « *Cette vitesse de corrosion est suffisamment faible pour qu'il n'y ait plus de dégâts dus à la corrosion* ».

La protection cathodique (PC) consiste à abaisser le potentiel électrochimique de l'acier en dessous du potentiel de protection, en provoquant la pénétration d'un courant électrochimique à l'interface acier/sol, au moyen d'un générateur de courant connecté entre la canalisation et une électrode auxiliaire immergée dans le sol. Cette action a pour objectif de ramener en dessous de $10\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ la réaction d'oxydation électrochimique de l'acier induite par le caractère oxydant du milieu environnant. Le Tableau I.C-1 présente des valeurs empiriques des potentiels de protection des matériaux ferreux non ou faiblement alliés, exprimés relativement à l'électrode de référence cuivre - sulfate de cuivre (+316mV/ESH à 20°C), déduction faite de la chute ohmique dans le sol et l'eau.

Pour prévenir un décollement cathodique du revêtement et pour éviter la fragilisation de l'acier par l'hydrogène, et/ou l'atteinte d'un pH trop élevé à la surface du métal, la norme NF EN 14161:2004 ajoute « *qu'il convient que le potentiel de protection au niveau de l'interface métal/milieu ne soit pas plus négatif que -1,150V/CuCuSO₄. Des valeurs plus négatives sont acceptables à condition qu'il soit démontré que l'endommagement dû à la fragilisation par l'hydrogène ne peut avoir lieu.* » D'après Shepherd [2], qui s'appuie sur une synthèse de données empiriques, le potentiel cathodique extrême à respecter, serait de -2V/CuCuSO₄, valeur qu'il conviendrait de limiter à -1,5V/CuCuSO₄ pour les canalisations recouvertes de polyéthylène.

Milieu		Potentiel de protection (V/CuCuSO ₄)
Eau et sol en condition oxiques	Conditions normales, T < 40°C	-0,85
	T > 60°C	-0,95
	Sols sableux aérés, 100 < ρ < 1000Ω.m	-0,75
	Sols sableux aérés, ρ > 1000Ω.m	-0,65
Eau et sol en condition d'anaérobiose		-0,95

Tableau I.C-1 : Valeurs empiriques et indicatives des potentiels de protection des matériaux ferreux non ou faiblement alliés, exprimés relativement à l'électrode de référence CuCuSO₄, déduction faite de la chute ohmique dans le sol et l'eau, selon les normes EN 12954:2001 et NF EN 14161:2004.

I.C.2. Mise en place

Deux techniques peuvent être utilisées pour appliquer et ajuster le potentiel électrochimique des canalisations.

1. La technique par anode sacrificielle, qui consiste à relier la structure à protéger à une masse métallique moins noble que l'acier (magnésium, zinc), afin de créer ainsi un couplage galvanique favorable à la dissolution de celle-ci, au profit de la structure à protéger.
2. Le montage par courant imposé (Figure I.C-1), qui utilise un générateur de courant continu placé entre la structure à protéger et un jeu d'une ou plusieurs électrodes montées en parallèle, appelé « déversoir ». Ces anodes sont le plus souvent en matériau relativement noble (graphite, oxyde de métaux, alliage ferrosilicium, polymères conducteurs), mais parfois, aussi en acier (typiquement des rails de chemins de fer).

Gaz de France n'utilise que ce dernier montage pour les canalisations enterrées, due à la résistivité élevée, fluctuante dans le temps (pluviométrie variable), et variable géographiquement (argile vs. sable) du sol. De surcroît, du fait des grandes dimensions des ouvrages à considérer, et ce en milieu hétérogène, il n'est de toute façon pas imaginable de contrôler la polarisation, en prenant en compte le potentiel de tous les éléments de surface du système ainsi constitué.

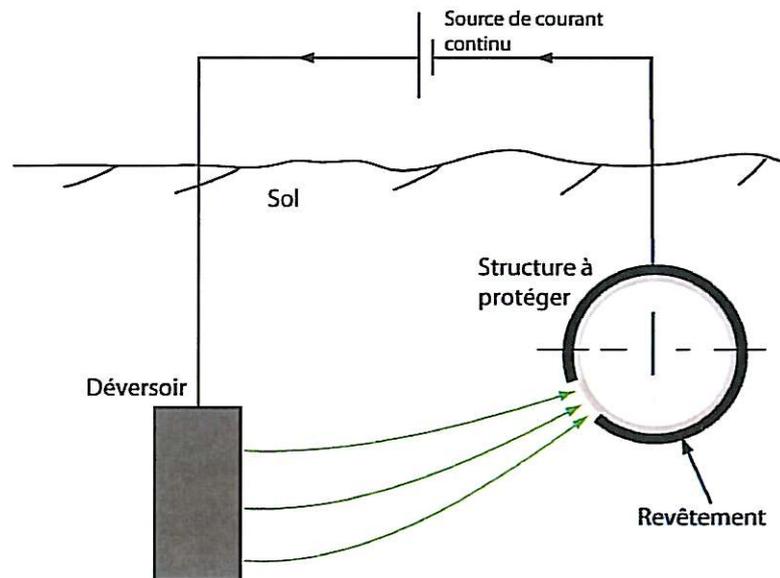


Figure I.C-1: Principe de l'application de la protection cathodique par courant imposé.

Le Tableau I.C-2 présente, à titre indicatif, le courant cathodique à appliquer pour polariser l'acier nu à $-850\text{mV}/\text{CuCuSO}_4$, dans différents environnements.

Densité de courant à appliquer A.m^{-2}	Environnement de l'acier nu
0,01 à 0,5	Sol
0,03 (final) à 0,15 (initial)	Eau de mer agitée

Tableau I.C-2 : Densité de courant nécessaire pour protéger cathodiquement l'acier [3].

II. MECANISMES DE LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX

H. H. Uhlig [4] a défini la corrosion comme « l'attaque destructive du métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement ».

Plus précisément, selon la norme NF EN ISO 8044:2001, la corrosion correspond à « l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal, et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. Note : cette interaction est souvent de nature électrochimique. ».

Dans le cas des canalisations enterrées de transport de gaz, le milieu environnant de l'acier, le sol, est généralement humide. Il se comporte, en première approche, comme un électrolyte complexe constitué d'eau dans laquelle des ions sont présents [5]. La corrosion, telle que nous l'entendons dans ce rapport, est un phénomène de nature électrochimique [6, 7], qui met en jeu au moins une réaction élémentaire anodique et une réaction élémentaire cathodique.

La norme ISO 8044:2001 nous indique donc qu'il y a corrosion d'une canalisation dès lors que l'action électrochimique du sol peut nuire à l'utilisation de l'ouvrage. Une telle nuisance se produit dès qu'il y a, ou qu'à terme, il peut y avoir, une atteinte à l'intégrité de l'installation. Pour les canalisations de transport de gaz enterrées et sous protection cathodique, une corrosion de type uniforme ne doit pas excéder 10 $\mu\text{m}/\text{an}$, selon la norme EN 12954:2001.

II.A. Le fer à l'état métallique solide et ses états d'oxydation

Le fer solide α , constituant majoritaire des aciers ordinaires non ou faiblement alliés, comprend.[8] :

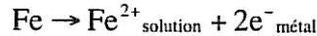
- un réseau cristallin constitué de cations fer, disposés suivant un empilement de type cubique centré,
- des électrons de conduction libres, se comportant comme un nuage électronique baignant les ions immobiles du réseau cristallin.

À l'état fondamental [9], la structure électronique du fer est $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. L'énergie étant relativement faible sur les niveaux s et d, il est possible, pour le fer, d'avoir les degrés d'oxydation 0 à +VI. Compte tenu des conditions dans lesquelles nous étudions l'acier, les états d'oxydation du fer les plus stables sont +II et +III. L'état d'oxydation détermine pour une large part les propriétés chimiques. Les différences de propriétés sont plus importantes entre l'ion ferreux Fe^{2+} et l'ion ferrique Fe^{3+} qu'entre, par exemple, Fe^{2+} et Mn^{2+} et Fe^{3+} et Al^{3+} .

II.B. Contrôle électrochimique de la corrosion [10]

Le processus primaire de corrosion correspond, globalement et schématiquement, au minimum à deux « demi-réactions » électrochimiques distinctes, mais couplées [8], qui constituent une électrode mixte :

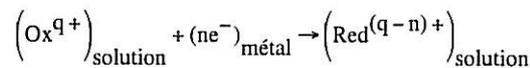
Le passage en solution des ions métalliques :



(Dissolution anodique = oxydation du métal)

La sortie des cations du métal correspond à un courant interfacial, depuis le métal vers la solution. Par convention, il s'agit d'un courant affecté du signe positif. On parle de courant anodique, noté I_{anodique} . Les zones dans lesquelles cette réaction prédomine sont dites anodiques ou appelées anodes.

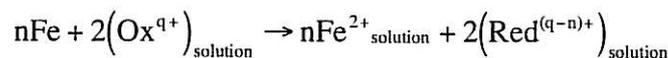
La consommation des électrons du métal par des espèces dissoutes :



(Réaction cathodique = réduction des espèces dissoutes oxydantes)

Il se produit, dans ces zones, une réduction électrochimique d'un constituant oxydant de la solution, se traduisant par une captation interfaciale d'électrons en provenance du métal. Cet échange correspond à un courant interfacial cathodique $I_{\text{cathodique}}$, circulant depuis la solution vers le métal [8]. Par convention, ce courant est affecté du signe négatif. Les zones dans lesquelles cette réaction prédomine sont dites cathodiques ou appelées cathodes.

La réaction d'oxydoréduction globale s'écrit :



Le potentiel d'abandon du métal par rapport à la solution est appelé potentiel de corrosion U_{cor} ou potentiel mixte. En corrosion libre, il n'y a aucune circulation nette de courant interfacial, on parle d'équilibre électrique, **mais il ne s'agit, en aucun cas, d'équilibre électrochimique**. En corrosion libre, les deux « demi-réactions » interfaciales d'oxydation et de réduction sont spontanées à l'interface électrode

électrolyte. La valeur absolue de l'un ou l'autre des deux courants interfaciaux (ils sont égaux) est appelée courant de corrosion i_{cor} :

$$i_{cor} = i_{anodique} = -i_{cathodique}$$

Il est important de noter que la réaction qui caractérise l'amorçage de la corrosion, semblable à une réaction d'oxydo-réduction, est un processus irréversible, loin de l'équilibre entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement [8]. Cette irréversibilité serait due à l'absence de parenté chimique entre les deux « demi-réactions » anodique et cathodique.

Lorsque le potentiel réel U , d'une électrode mixte, diffère de son potentiel de corrosion, un courant électrique net (globalement non nul) traverse l'interface métal électrolyte. Les deux courants interfaciaux correspondant aux demi-réactions ne sont plus égaux en valeur absolue. Si U est supérieur à U_{cor} , un courant global anodique traverse la surface :

$$i_{global} = i_{anodique} + i_{cathodique} > 0$$

Sinon, le courant global est cathodique (cas de la protection cathodique) :

$$i_{global} = i_{anodique} + i_{cathodique} < 0$$

II.C. Aspects phénoménologiques des attaques de corrosion

La corrosion comprend deux formes principales.

La **corrosion uniforme**, qui progresse approximativement à la même vitesse sur la surface du métal exposée au milieu corrosif, les zones anodiques et cathodiques se confondent.

La **corrosion localisée**, pour laquelle la dissolution du métal se concentre préférentiellement sur des sites anodiques discrets de la surface exposée au milieu corrosif. Dans ce cas, les zones anodiques et cathodiques sont clairement discernables. Plus précisément, ce type de corrosion se produit sous l'action de couples, correspondant à des différences de comportement électrochimique entre sites anodiques et sites cathodiques, et provenant d'une « hétérogénéité » de nature variable, à l'échelle macroscopique. Cette hétérogénéité peut être intrinsèque au métal, à la solution, ou à

l'interface seulement. Les principales formes de corrosion localisée, rencontrées dans la pratique, sont [11] :

- La corrosion galvanique, due à une différence de potentiel électrochimique entre deux métaux différents.
- La corrosion cavernreuse, due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre les deux parties d'une structure.
- La corrosion par piqûres, pouvant, par exemple, être causée par certains ions comme les chlorures.
- La corrosion inter-granulaire, qui est une attaque sélective aux joints de grains.
- La corrosion sélective, due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, et conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
- La corrosion érosion, due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière.
- La corrosion fissurante, imputable à une synergie entre les réactions électrochimiques et les déformations plastiques du matériau.

II.D. La corrosion dans les sols

II.D.1. Définition d'un sol

Les sols dont il est question ici (c'est-à-dire les sols dans les couches superficielles terrestres) sont le plus souvent des milieux hétérogènes, triphasiques, solide/liquide/gaz. La phase solide est un mélange de roches désintégrées (par des processus d'érosion physique ou chimique) et modifiées par le temps, de minéraux précipités à partir de solutions aqueuses, et enfin de matières organiques issues du processus de la biodégradation (humus). La proportion relative entre ces trois types de matériaux dépend de l'histoire spécifique de formation et de développement du sol dans le lieu considéré [12]. La phase gazeuse (oxygène, gaz carbonique, et azote essentiellement) peut être à l'état « libre » dans les micros ou macropores de la matière solide ou à l'état dissous dans les eaux du sol [13].

D'un point de vue chimique [14], on distingue dans un sol les constituants solubles des constituants insolubles. Ces derniers forment le squelette minéral : ce sont essentiellement des combinaisons oxygénées du silicium, de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium, ainsi que du carbonate de calcium dans les terrains calcaires.

À côté du squelette minéral, qui joue sur la texture, ce sont les constituants solubles qui passant dans l'eau du sol, vont en faire l'électrolyte intervenant dans les processus de corrosion. Ces constituants sont essentiellement, outre H^+ et OH^- , les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et les anions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SiO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} ...

II.D.2. Paramètres qui influencent la corrosion dans les sols

La corrosion des aciers bas carbone dans les sols est observée sous ses deux formes [15]. La corrosion uniforme est gouvernée par de nombreux facteurs macroscopiques caractéristiques des sols, dont notamment le pH, la résistivité, le taux d'humidité (teneur en eau) et le potentiel redox. Ces paramètres sont fonctions, eux-mêmes, du type de sol [6]. En France, il existe différentes natures de sols qui peuvent notamment être décrites par leur texture (sable, limon, argile...), perméabilité (à l'eau), couleur (diagnostic des flux d'oxygène), composition minéralogique, ainsi que leur profil (stratification, traduisant l'histoire de formation du sol à partir du substrat géologique) et le climat associé. Un même facteur peut accélérer ou retarder la corrosion. Par exemple, un sol poreux, bien aéré et humide tend à accélérer la corrosion initiale, mais les produits de corrosion-résultants peuvent être plus protecteurs que ceux formés dans un sol désaéré, réduisant, à long terme particulièrement, l'intensité de la corrosion par piqûres.

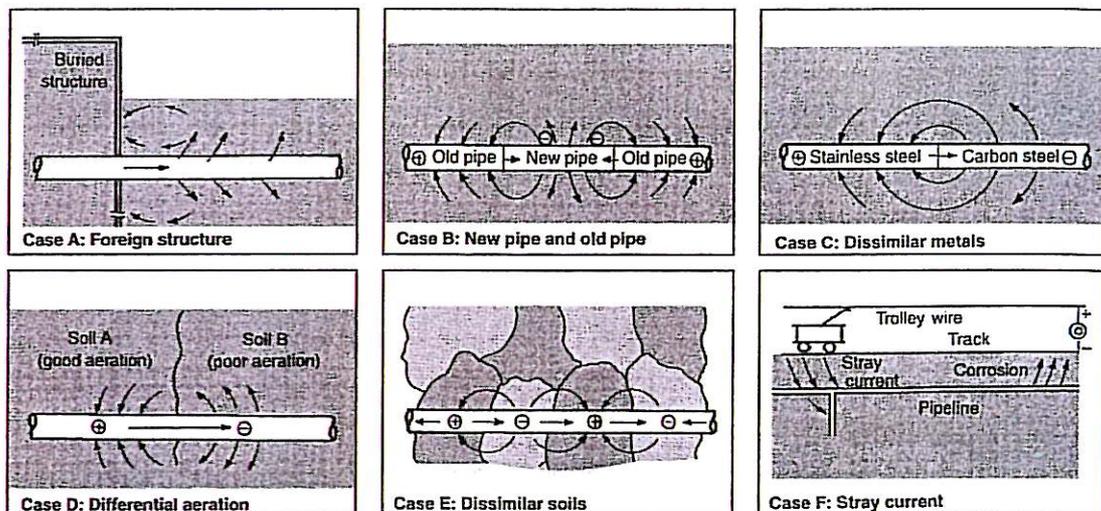


Figure II.D-1 : Causes majeures de formation de cellules macro-galvaniques sur les canalisations enterrées dans les sols [15].

La corrosion localisée peut être sévère. La Figure II.D-1 présente les causes principales de corrosion localisée, mais omet les corrosions fissurante et bactérienne qui résultent de mécanismes plus complexes, aux conséquences potentiellement gravissimes.

2.1. Le taux d'humidité

Il n'y a pas de corrosion électrochimique dans un environnement totalement sec (sans eau liquide constituant l'électrolyte, ou tout du moins, sans une humidité relative suffisante de la phase gazeuse, permettant, en l'absence de phase liquide volumique, une condensation locale à la surface du métal). Dans le sol, l'eau est nécessaire pour l'ionisation de l'état oxydé à la surface du métal, et pour l'ionisation de la solution du sol, sans lesquelles la continuité électrique du courant supportant l'activité corrosive, ne peut pas être maintenue.

Les sources principales de l'eau du sol sont les eaux souterraines et les eaux de précipitation (ruissellement, gravité, retenue par capillarité) [13]. Le sommet d'une zone de sol saturée en eau correspond au niveau hydrostatique [12]. En dessous de ce niveau, le transport des espèces gazeuses corrosives du sol (oxygène, gaz carbonique et autres) se fait par dissolution et diffusion à travers la phase aqueuse continue, éventuellement par convection de celle-ci. Au-dessus, le transport se fait essentiellement dans la phase gazeuse. La position du niveau hydrostatique peut varier selon les saisons. Ces variations peuvent entraîner des cycles oxiques et anoxiques (avec et sans oxygène) et/ou des cycles humides et secs, et en conséquence, influencer la nature des produits de corrosion de l'acier [6]. Les cycles, dont certains peuvent engendrer de la corrosion de type atmosphérique, ne seront pas abordés dans ce travail de thèse. Cette étude est limitée à la corrosion aqueuse de l'acier.

Booth et al. [16] considèrent qu'un sol ayant une teneur totale en eau supérieure à 20% devient potentiellement agressif vis-à-vis d'un acier ordinaire non protégé par un revêtement et/ou une protection cathodique.

2.2. La résistivité du sol

La résistivité électrique apparente ρ du sol est à une résistance multipliée par une longueur. Elle caractérise les transferts de charges électriques dans le sol. Sa valeur dépend de la « saturation en eau » du sol (humidité relative i.e. la teneur en eau relativement à la teneur en eau à saturation), et de la conductivité des eaux de ce sol (nature et teneur en ions) [6]. Il convient de différencier, les solutions de sol provenant de la dissolution de ce dernier dans de l'eau (l'eau de pluie par exemple) et dont la composition est largement liée à sa composition, des eaux souterraines pouvant provenir de nappes phréatiques, ou rivières souterraines, et dont la composition n'est pas toujours en relation avec la composition du sol qu'elles traversent. La résistivité n'intervient pas sur le type de corrosion.

La corrosion de l'acier enterré non protégé, est a priori d'autant plus rapide que la résistivité du sol est faible, puisque les réactions électrochimiques sont facilitées [12]. Le Tableau II.D-1 donne une classification communément admise sur la corrosivité du sol (sur de l'acier ordinaire non protégé) en fonction de la résistivité.

Résistivité du sol ($\Omega.m$)	Corrosivité
< 5	Très corrosif
5 à 15	Corrosif
15 à 24	Moyennement corrosif
> 24	Peu ou pas corrosif

Tableau II.D-1 : Agressivité des sols en fonction de leur résistivité [17].

Le principe de la protection cathodique par courant imposé est de fournir du courant à la canalisation pour en abaisser son potentiel électrochimique, et ainsi placer le métal dans une zone de protection ou de faible vitesse de corrosion. Plus la résistivité du sol est faible, plus la conduction des courants de protection cathodique est aisée. En conséquence, la protection cathodique est plus facile à mettre en oeuvre (dans le sens moins de pertes par chute ohmique) si la résistivité du sol est faible (e.g. : cas extrême de l'eau de mer). Ainsi, en présence d'un décollement de revêtement comportant une lacune du revêtement avec ouverture sur le sol, le métal immédiatement exposé au sol

sera facilement protégé par la protection cathodique. Par contre le métal plus éloigné sous le décollement, mais néanmoins toujours exposé à l'action corrosive de l'eau de sol, ne sera protégé que si la conductivité de cette solution est suffisante pour que la chute ohmique sous le décollement soit assez faible pour que l'acier soit maintenu dans son domaine de protection. En effet, plus un sol est résistif, plus la chute ohmique consommée dans le sol pour faire circuler une quantité de courant donnée est élevée [12].

La résistivité rend compte, également, de la teneur en sels dissous, donc ionisés, du sol ou de l'eau du sol. Une augmentation de la quantité en ions solubles entraîne une diminution de la résistivité du sol et donc une augmentation des cinétiques des réactions de corrosion d'un métal enterré non protégé [12].

Certains ions, comme les alcalino-terreux Mg^{2+} et Ca^{2+} , peuvent, a contrario, avoir tendance à former un dépôt insoluble (typiquement des carbonates alcalino-terreux) à la surface du métal, quand leurs produits de solubilité sont dépassés. Ce dépôt peut, sous certaines conditions, isoler le métal de son environnement et le protéger contre la corrosion (effet barrière), ou du moins ralentir sa vitesse de corrosion. Ce phénomène se produit spécialement sur des métaux enterrés dans un sol riche en alcalino-terreux (le plus souvent les sols calcaires dont les eaux sont en principe également riches en bicarbonates) et protégés cathodiquement, du fait qu'en conjonction avec l'alcalinité développée à la surface du métal protégé, les limites de solubilité des carbonates alcalino-terreux y sont facilement atteintes.

La présence en forte concentration d'ions Na^+ , Cl^- et SO_4^{2-} abaisse la résistivité du milieu et rend instables les dépôts protecteurs à la surface de l'acier, car ces ions ne se combinent pas [6,12]. Ils peuvent aussi empêcher la formation des dépôts protecteurs que nous venons de mentionner.

2.3. Le pH du sol

Dans les sols, les valeurs du pH rencontrées sont le plus souvent comprises entre 3,5 et 10. Les sols contenant de la matière organique en état d'humification (ou putréfaction due à l'humidité) avancée auront tendance à être acides, du fait que les processus d'humification sont pourvoyeurs d'acides organiques. Les sols à tendance pH neutre ou basique, constitués essentiellement de matières minérales, pourront devenir acides, par

suite du lessivage des cations basiques Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , et Na^+ par les eaux de pluies, notamment lorsqu'elles sont chargées en gaz carbonique dissous, voire en acide sulfureux et sulfurique dissous [6,12]. Le Tableau II.D-2 présente la classification des sols, selon le pH de l'eau du sol [18].

Domaine de pH	Type
pH < 3,5	Hyper acide
3,5 < pH < 4,2	Très acide
4,2 < pH < 5,0	Acide
5,0 < pH < 6,5	Peu acide
6,5 < pH < 7,5	Neutre
7,5 < pH < 8,7	Basique
8,7 < pH	Très basique

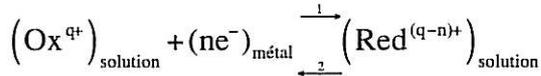
Tableau II.D-2 : Niveaux d'acidité du sol en fonction du pH [18].

D'après Uhlig [4], le taux de corrosion en milieu aqueux oxygéné est indépendant du pH lorsque ce dernier est compris entre 4 et 10 ; il dépend alors seulement de la rapidité de transport de l'oxygène jusqu'aux zones cathodiques du métal. Il est probable que cette assertion doit être nuancé dans le cas des sols, puisque la quasi-absence de convection ralentit considérablement le transport d'oxygène qui devient gouverné essentiellement par des phénomènes de diffusion à cinétiques lentes. Lorsque le pH du milieu devient inférieur à 4, les oxydes de fer se dissolvent, la corrosion du fer s'accroît considérablement du fait de la disparition de la couche d'oxydes, qui exerçait un double effet ralentisseur, d'une part sur le transport de l'oxygène et des protons vers l'interface, et d'autre part sur le transport des cations ferreux et des ions hydroxydes au loin de l'interface. L'intensité des réactions de corrosion est ainsi assez fortement dépendante du taux de protons en solution. À des pH supérieurs à 10, des effets de passivation par le développement de films protecteurs à base d'oxydes métalliques surviennent. Ces effets peuvent typiquement survenir même à des pH sensiblement inférieurs à cette valeur, en présence d'anions minéraux spécifiques comme les bicarbonates et les carbonates. Les sols oxiques de pH inférieur à 6,5 sont réputés agressifs [17].

2.4. Le potentiel redox

Définition

Considérons la réaction :



Le potentiel au repos d'une réaction entre espèces dissoutes est appelé potentiel redox E_{redox} du couple $\text{Ox}^{q+}/\text{Red}^{(q-n)+}$. Sa valeur expérimentale correspond au potentiel libre d'une électrode inerte, comme le platine, mesuré relativement à une électrode de référence. Cette mesure résulte de l'équilibre dynamique qui s'établit à la surface du platine, entre les donneurs et les accepteurs d'électrons de la solution. Il est défini thermodynamiquement par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à partir de la formule de Nernst.

$$E_{\text{redox}(\text{Ox}^{q+}/\text{Red}^{(q-n)+})} = E^{\circ}_{(\text{Ox}^{q+}/\text{Red}^{(q-n)+})} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Red}^{(q-n)+}|}{|\text{Ox}^{q+}|}$$

Le potentiel redox caractérise l'état des agents oxydants et réducteurs actifs à la surface de l'électrode [6, 12]. Le pouvoir oxydant d'un milieu caractérise l'efficacité des réactions cathodiques de réduction présentes dans la solution. Un milieu est d'autant plus oxydant que le domaine d'existence des réactions cathodiques est plus vaste, et s'étend donc vers des potentiels plus grands [8].

En l'absence de dissolution anodique significative, le potentiel redox d'une solution E_{redox} représente la capacité de cette solution à générer des réactions cathodiques sur un métal à tout potentiel $E < E_{\text{redox}}$ (réaction dans le sens 1). Inversement, il existera une réaction anodique d'oxydation d'une espèce déjà en solution pour tout potentiel $E > E_{\text{redox}}$ (réaction dans le sens 2). La présence de telles réactions « parasites » peut être une source d'artefacts. Lorsqu'on modifie le potentiel naturel d'un métal dans une solution, au moyen d'un générateur externe de courant tel qu'un potentiostat-galvanostat, le courant anodique correspondant ne devra pas être confondu avec le courant anodique de dissolution du métal [8].

Un système redox quantitativement et ou qualitativement majoritaire impose son propre potentiel redox à tous les autres systèmes redox minoritaires.

Dans un milieu acide aéré, la réaction d'électrode



fixe le potentiel redox de la solution. La valeur élevée du potentiel standard indique que l'oxygène est un oxydant puissant. À 25°C, le potentiel réversible de la réaction s'écrit:

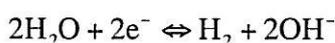
$$E_{\text{rev}} = 1,23 - 0,059\text{pH} + \frac{0,059}{4} \log P_{\text{O}_2}$$

Le pouvoir oxydant de l'oxygène dissous diminue avec l'augmentation de pH.

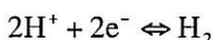
Pour un milieu acide désaéré, la réaction qui fixe le potentiel redox est la réduction des protons :



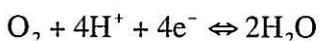
Pour un milieu neutre ou basique désaéré :



Cette réaction est équivalente à la combinaison de la dissociation de l'eau et de la réduction des protons :



Pour un milieu neutre ou basique aéré :



Dans les sols

La mesure du potentiel redox donne une indication sur le pouvoir oxydant du sol. En milieu humide, les espèces majeures qui ont un pouvoir oxydant sont principalement :

- les protons solvatés H_3O^+ provenant souvent de l'acide carbonique issu, entre autres, du CO_2 de l'atmosphère du sol,
- l'oxygène dissous O_2 en solution aqueuse [11].

Dans les sols oxiques, la teneur en oxygène dissous des eaux de sol sera élevée, et donc le potentiel redox sera nettement plus élevé que celui mesuré dans un sol anoxique.

Dans ce dernier, d'autres accepteurs d'électrons que l'oxygène déterminent le pouvoir oxydant du milieu H_3O^+ , Fe^{3+} , NO_3^- ... [6,12]

Plusieurs auteurs proposent une classification approximative des sols basée sur le potentiel redox (E_{redox}). D'après Booth et al. [16], le sol est considéré agressif vis-à-vis des métaux ferreux non protégés, si le potentiel redox expérimental du sol est inférieur à 400mV/ESH (Electrode Standard à Hydrogène à pH 7), et non agressif si le potentiel redox expérimental du sol est supérieur à 400mV/ESH. Le Tableau II.D-3 présente la classification de la corrosivité des sols vis-à-vis des métaux ferreux, selon Starkey et Wight [19]. Cette classification a été essentiellement établie en considération de la corrosivité des sols vis-à-vis des métaux nus et en situation de corrosion libre, et plus particulièrement en considérant également les risques de corrosion associés aux processus bactériens pouvant potentiellement se développer dans les sols anoxiques (i.e. pour des redox bas). Cette classification, fondée sur le Redox, n'est pas opérante pour les sols oxiques, pour lesquels l'agressivité est plutôt corrélée à d'autres paramètres comme la résistivité du sol et le pH des eaux du sol.

Potentiel redox	Degré de corrosion du fer
$E_{\text{redox}} < 100\text{mV}_{\text{ESH}}$	Sévère
$100\text{mV}_{\text{SHE}} < E_{\text{redox}} < 200\text{mV}_{\text{ESH}}$	Modérée
$200\text{mV}_{\text{SHE}} < E_{\text{redox}} < 400\text{mV}_{\text{ESH}}$	Faible
$E_{\text{redox}} > 400\text{mV}_{\text{ESH}}$	Aucune

Tableau II.D-3 : Classification de la corrosivité du fer dans les sols anoxiques, basée sur le potentiel redox [19].

III. FORMATION ET EVOLUTION DES PRODUITS DE CORROSION

III.A. Aspect thermodynamique

Le devenir des produits de corrosion primaires, et celui des espèces du milieu susceptibles de réagir avec eux, sont gouvernés par un ensemble de réactions électrochimiques et physico-chimiques beaucoup plus proches de leurs équilibres respectifs que dans le cas des réactions électrochimiques primaires : oxydo-réduction, solubilité, complexation, acido-basicité [8].

Les diagrammes d'équilibres électrochimiques, ou diagrammes de Pourbaix, sont définis à partir des conditions d'équilibre des réactions électrochimiques et chimiques mises en jeu. Ils résument la stabilité thermodynamique des espèces considérées d'un système métal/solution, en fonction du potentiel électrochimique réversible (une grandeur thermodynamique qui traduit l'énergie libre des électrons), du pH et des activités des espèces dissoutes, à une température donnée [8]. Ils permettent de prédire, à titre indicatif, les réactions thermodynamiquement possibles, et de déterminer quelle espèce solide ou dissoute est stable dans des conditions de pH et de potentiel interfaciaux. Ces diagrammes s'appliquent **à la condition qu'il n'y ait pas de limitation d'ordre cinétique à la formation des espèces solides, à partir de l'état initial du système considéré.**

La protection cathodique ayant un impact direct sur la cinétique des réactions interfaciales (les réactions de corrosion, entre autres), les produits finaux de la corrosion électrochimique du fer ou des aciers sont déterminés par des processus de formation très influencés par :

- le pH,
- le potentiel électrochimique réversible imposé à l'interface,
- le système de polarisation cathodique,
- les activités des espèces dissoutes,
- la structure,
- la nature des composés du fer initiaux et intermédiaires [20].

Les diagrammes de Pourbaix ne sont donc pas appropriés pour la compréhension des mécanismes de corrosion de l'acier dans les sols, en présence d'une polarisation cathodique.

III.B. Aspect structural

La nature physique des produits de corrosion influence fortement la vitesse de corrosion. Les produits de corrosion peuvent être des ions dissous ou des espèces solides conduisant à des dépôts compacts ou non compacts. Sous certaines conditions, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou de sels. Il se forme des films superficiels peu compacts ou

poreux ne protégeant pas le métal contre la corrosion, mais provoquant un ralentissement de la réaction. Les films compacts, notamment les oxydes, peuvent former une barrière entre le métal et l'environnement, protégeant ainsi le métal [11]. D'après Pourbaix [21], la formation d'un film non poreux empêchant pratiquement tout contact direct entre le métal et l'électrolyte peut constituer une protection parfaite contre la corrosion. Néanmoins, selon leur nature, les produits de corrosion se déposant à la surface d'un acier peuvent tout aussi bien favoriser une corrosion localisée que ralentir plus ou moins la corrosion uniforme de ce dernier [8].

D'une façon générale, la formation/transformation des produits de corrosion implique l'un ou plusieurs des mécanismes basiques suivants [22] :

- Formation, par précipitation directe du fer ferreux et/ou ferrique contenu en solution, d'oxydes, hydroxydes, carbonates, sulfates...de fer.
- Formation par oxydation de sels de Fe(II), suivie d'une hydrolyse.
- Formation, par hydrolyse, de sels de Fe(III) à différentes températures et pH (ratio $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$).
- Transformation avec modification chimique par déshydratation (thermique), déshydroxylation ou oxydation/réduction.
- Transformation reconstructive par dissolution-reprécipitation conduite par un gradient d'énergie et dépendant du taux de solubilité et de dissolution du produit initial.
- Transformation topotactique (ie en phase solide) entraînant des réarrangements structuraux du produit initial.

Les produits de corrosion solides de l'acier ainsi que leurs caractéristiques intrinsèques sont présentés en annexe II-1 [22, 23, 24, 25]. Les informations qui suivent sont tirées des études de Cornell et al. [22] et de Cudennec et al. [26, 27]; sauf mention contraire.

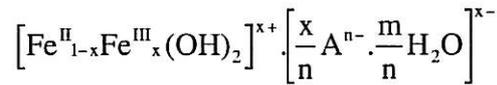
III.B.1. Rouille blanche

$\text{Fe}(\text{OH})_2$, souvent appelé rouille blanche, présente une structure en feuillets réguliers, composés d'octaèdres trigonaux et déformés de $\text{Fe}(\text{OH})_6$, empilés suivant la direction [001], et liés par la mise en commun de 6 arêtes dont la cohésion est assurée par un tissu de liaisons faibles.

Les ions Fe^{II} occupent la moitié des interstices octaédriques, ce qui entraîne une structure alternée de couches de sites vacants et de couches de sites occupés. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est aisément oxydé par l'air ou l'eau, préférentiellement en milieu alcalin, conduisant à la magnétite, la goethite, la lépidocrocite ou la maghémite.

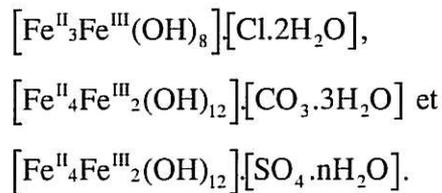
III.B.2. Rouilles vertes

Les **rouilles vertes** (green rusts GRs) sont des composés hydroxydes mixtes $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ basés sur une structure type LDH (layered double hydroxyde). La formule chimique générale de la GR peut s'écrire :



Les cations métalliques Fe^{II} en site octaédrique forment avec les OH^- des feuillets d'hydroxyde. Quelques ions ferreux Fe^{II} sont oxydés en ions ferriques Fe^{III} , la compensation de la charge étant assurée par des anions A^{n-} et des molécules d'eau dans l'inter-couche. Les anions en insertion, qui proviennent du milieu environnant, peuvent être des chlorures, des carbonates ou bicarbonates, ou des sulfates [28, 29, 30]. Des différences notables de structure des inter-couches en fonction de la nature des anions ont été observées.

Elles sont classées en 2 catégories : les rouilles vertes I (GR1) lorsque l'anion est planaire (chlorures, carbonates ou bicarbonates) et les rouilles vertes II (GR2) lorsque l'anion est tri-dimensionnel (sulfates) [29]. Les formules chimiques stoechiométriques des GRs [31, 32, 33], obtenues à partir d'hydroxyde ferreux sont respectivement :



Les rouilles vertes sont fréquemment formées comme espèces intermédiaires pour des valeurs de pH voisines de la neutralité. Elles conditionnent la progression ultérieure de la corrosion. D'après Cudennec, les GRs conduisent, en solution, à la lépidocrocite, si la vitesse d'oxydation est très élevée, sinon elles donnent de la goethite ou un mélange des deux. Le fait qu'une réaction se développe à vitesse rapide favorise

un processus topotactique (transformation en phase solide), permettant, dans la plupart des cas, d'obtenir des phases métastables.

III.B.3. Magnétite

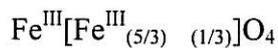
La structure de la **magnétite**, aussi écrite $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ où les crochets indiquent des sites octaédriques, est constituée de couches d'octaèdres et de couches mixtes d'octaèdres et de tétraèdres empilées le long de la direction [111]. Les ions Fe^{II} et Fe^{III} se répartissent 8 sites tétraédriques, i.e. les ions Fe^{III} occupent à la fois des sites tétraédriques et des sites octaédriques.

La magnétite est obtenue en solution aqueuse alcaline :

- par la précipitation d'une solution de $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$,
- par l'oxydation d'une solution de Fe^{II} via $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou via une rouille verte,
- par l'interaction des ions Fe^{II} avec des oxyhydroxydes de fer, la lépidocrocite en milieu alcalin, la ferrihydrite...

III.B.4. Maghémite

La **maghémite** $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peut être considérée comme de la magnétite oxydée. Malgré l'oxydation des ions Fe^{II} , la structure cubique de la magnétite est pratiquement conservée mais l'éjection de 11,1% de fer, pour compenser les charges, crée des lacunes () sur les sites octaédriques. La formule de la maghémite peut s'écrire :



Sa structure est constituée d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres FeO_4 . L'entourage de l'oxygène est composé de 4 ions Fe^{III} (OFe_4), 3 sur des sites octaédriques et 1 sur un site tétraédrique.

La maghémite se forme par transformation topotactique lors de l'oxydation humide ou sèche de la magnétite.

III.B.5. Hématite

La structure de l'**hématite** $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est construite avec des entités de deux octaèdres FeO_6 trigonaux et déformés empilés suivant la direction [001]. Le triplet Fe-O₃-Fe influence les propriétés magnétiques de l'oxyde. L'oxygène et son entourage constituent des tétraèdres OFe_4 . Des relations structurales existent entre certains plans de l'hématite et ceux de la goethite et de la magnétite.

L'hématite est obtenue :

- en maintenant une solution de sels de Fe^{III} à des températures proches de 100°C,
- par agrégation – cristallisation en solution aqueuse à pH 6-8 ou déshydratation thermique - réarrangement de la ferrihydrite 2 lignes,
- à haute température, par transformation en phase solide de plusieurs oxyhydroxyde de fer,
- par oxydation de la magnétite,
- par décomposition thermique de sels de Fe^{II} .

Remarques

La magnétite et l'hématite sont les oxydes les plus denses. Leur formation est susceptible d'induire les moins fortes contraintes mécaniques dans la couche de corrosion. La magnétite est le meilleur conducteur électronique parmi l'ensemble des produits de corrosion du fer, ce qui implique des transports possibles d'électrons dans les produits de corrosion. La magnétite (noire) et la maghémite (brun rougeâtre) présentent un caractère ferromagnétique qui permet de les attirer avec un aimant.

III.B.6. Goethite

La structure de la **goethite** $\alpha\text{-FeOOH}$ est construite avec des entités de deux octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, reliés par une arête OH-OH. Chaque doublet est relié à quatre autres par une arête O-OH. L'alternance de cette double chaîne d'octaèdre et d'une double chaîne de sites vacants donne à la structure un aspect tunnel suivant la direction [010].

L'oxygène et son entourage constituent des tétraèdres OFe_3 ou OFe_3H .

La goethite est obtenue en solution aqueuse :

- par la précipitation directe d'une solution de Fe^{III} ,
- par la dissolution d'un précurseur solide comme la ferrihydrite suivie de sa cristallisation en solution,
- par l'oxydation/hydrolyse d'une solution de Fe^{II} .

L'hématite et la goethite sont les oxydes de fer III les plus stables thermodynamiquement. A température ambiante, la goethite apparaît plus stable que l'hématite.

III.B.7. Lépidocrocite

La structure de la **lépidocrocite** γ - $FeOOH$, connue jusqu'à présent comme étant un ensemble d'octaèdres $FeO_3(OH)_3$, a récemment été remise en question par Zhukhlistov [34]. Selon lui, la lépidocrocite est constituée d'octaèdres $FeO_4(OH)_2$ reliés par 4 arêtes formant des feuillets ondulés perpendiculaires à l'axe (b). L'oxygène et son entourage forment des tétraèdres OFe_4 ou OFe_2H . La lépidocrocite est moins stable thermodynamiquement que la goethite, i.e. son énergie d'activation est plus faible que celle de la goethite à cristallinité et taille de particules équivalentes. La présence d'un oxygène possédant un environnement particulier, constitué de deux atomes de fer et d'un atome d'hydrogène, est vraisemblablement responsable de cette métastabilité.

Cette dernière est obtenue en solution aqueuse principalement par l'oxydation d'une solution de Fe^{II} via une rouille verte.

D'après Cudennec, il existe des relations évidentes entre les structures cristallines de la goethite et de l'hématite et entre les structures cristallines de la lépidocrocite et de la maghémite. Lorsque la température est supérieure à la température ambiante, les oxyhydroxydes de fer se transforment par déshydratation, en maghémite, hématite et magnétite qui sont les oxydes les plus stables.

III.B.8. *Ferrihydrite*

La **ferrihydrite** $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ présente un faible degré d'ordre qui peut être variable. Les deux états extrêmes de la ferrihydrite, de la moins à la plus ordonnée, sont référencés comme étant de la ferrihydrite 2 et 6 lignes. Les diffractogrammes respectifs sont constitués de 2 et 6 à 8 réflexions. Une fois formée, la ferrihydrite ne devient pas mieux cristallisée avec le temps. La ferrihydrite 2 lignes précipite à des pH supérieurs à 3, alors que la ferrihydrite 6 lignes précipite à des pH inférieurs ou à des températures proches de 100°C . En solution aqueuse, la ferrihydrite conduit à l'hématite par agrégation - déshydratation - réarrangement à des températures autour de 100°C (pH 6-8), ou à des oxyhydroxydes de fer plus stables, la goethite par nucléation - cristallisation (pH 3-14), la lépidocrocite (pH 6, oxydation rapide) ou l'akaganéite (pH acide, présence de chlorures).

Karim [35] a mis en évidence par diffraction X, l'effet de la silice sur la formation de la ferrihydrite.

Ratio atomique Si/Fe en solution $\times 10^{-3}$	Diminution du pH au cours de l'oxydation (pH initial 7)			
	7,0	6,4 – 6,0	6,0 – 5,7	4,2 – 3,8
0,0	Rouille verte.	Rouille verte. Petite quantité de lépidocrocite faiblement cristallisé.	Lépidocrocite principalement. Très petite quantité de rouille verte. Trace de maghémite.	Lépidocrocite Un peu de goethite
18,0	Petite quantité de rouille verte désordonnée. Trace d'une phase transitionnelle.	Rouille verte fortement désordonnée. Trace d'une phase transitionnelle	Larges réflexions de ferrihydrite. Faible trace de rouille verte.	Fines réflexions de ferrihydrite. Trace de lépidocrocite.
35,6	Petite quantité de rouille verte désordonnée. Petite quantité d'une phase transitionnelle	Larges réflexions de ferrihydrite. Trace d'une rouille verte	Ferrihydrite	Ferrihydrite

Tableau III.B-1: Phases formées pendant l'oxydation de rouilles vertes [35].

Après avoir ajouté différentes quantités de silice dans une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de FeCl_2 pH 7, il a caractérisé les différents produits issus de l'oxydation des ions Fe^{II} en solution. Le Tableau III.B-1 résume ses résultats. La silice favorise la formation de ferrihydrite via une rouille verte au détriment de la lépidocrocite ou la goethite.

III.B.9. *Akaganéite*

L'**akaganéite** $\beta\text{-FeOOH}_{1-x}\text{Cl}_x$ diffère des autres oxyhydroxydes, par la présence d'anions Cl^- à l'intérieur de la structure, la rendant moins dense que la goethite et la lépidocrocite. Les octaèdres d'ions Fe^{III} forment des tunnels suivant l'axe (b) et sont orientés suivant les plans (110).

L'Akaganéite se forme en solution acide contenant de forte concentration d'ions chlorures. L'akaganéite conduit par dissolution – re-précipitation à la goethite (solution alcaline) ou à l'hématite (solution acide), et par dissolution - réduction à la magnétite (solution alcaline).

III.B.10. *Sidérite*

La **sidérite** est un carbonate de Fe^{II} , présentant une structure rhombohédrique. Selon De Marco et al. [36], à température ambiante, la sidérite présente un faible produit de solubilité. Dans une solution bi-carbonatée saturée en CO_2 et contenant des chlorures, l'acier doit se corroder pendant une longue période (22 jours), pour générer suffisamment d'ions Fe^{2+} dans l'électrolyte, et atteindre le produit de solubilité de FeCO_3 . Les constantes de solubilité (à 25°C) de la sidérite, de l'hydroxyde ferreux et de la calcite sont résumés dans le Tableau III.B-2.

Composé	pKs
Sidérite FeCO_3 [25]	-11,03
Hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [22]	-14
Calcite CaCO_3 [25]	-8,58

Tableau III.B-2 : Constante de solubilité de la sidérite, de l'hydroxyde ferreux et de la calcite

Quels que soient le pH et la composition de la solution, la calcite et la sidérite se formeront préférentiellement à l'hydroxyde ferreux.

III.C. Compétition des espèces anioniques dans la formation des rouilles vertes (GR).

Peu d'études ont été publiées sur la compétition des chlorures, sulfates et carbonates dans la formation de la rouille verte. Elles sont toutes basées sur la comparaison des concentrations initiales en ions Cl^- , CO_3^{2-} et SO_4^{2-} .

Une étude a montré que malgré un ratio $[\text{Cl}^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$ égal à 40, la corrosion du fer dans une solution à $0,1\text{mol.l}^{-1}$ NaHCO_3 + 4mol.l^{-1} NaCl a conduit, dans un premier temps, à la formation d'une couche de $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ et non de $\text{GR1}(\text{Cl}^-)$ [37].

En ajoutant $0,1\text{mol.l}^{-1}$ de Na_2CO_3 ou Na_2SO_4 à un précipité de $\text{GR1}(\text{Cl}^-)$ formé à partir de $0,18\text{mol.l}^{-1}$ de $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ et $0,3\text{mol.l}^{-1}$ de NaOH , il se forme respectivement de la $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ et de la $\text{GR2}(\text{SO}_4^{2-})$ au détriment de la $\text{GR1}(\text{Cl}^-)$. ($[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]=[\text{Cl}^-]/[\text{CO}_3^{2-}]=3$) [38].

L'ajout de $0,02\text{mol.l}^{-1}$ de Na_2SO_4 , à un précipité d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, obtenu à partir de $0,12\text{mol.l}^{-1}$ de $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ et de NaOH , a conduit à conclure [39] que, malgré un ratio initial $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ égal à 12 (valeur comparable à l'eau de mer : 19), l'oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a conduit à la formation de $\text{GR2}(\text{SO}_4^{2-})$ entraînant une augmentation du ratio qui est devenu supérieur à 240 dans la solution. La formation de cette rouille verte a agi comme une pompe à sulfates.

L'étude de l'oxydation de précipités de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ obtenus à partir de $0,18\text{mol.l}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$; $0,3\text{mol.l}^{-1}$ de NaOH et d'une solution de Na_2CO_3 à différentes concentrations (de $0,18$ à $0,03\text{mol.l}^{-1}$), a montré que pour un ratio $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ compris entre 1 et 4, la $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ est le seul produit de l'oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [38].

En ajoutant $0,07$ à $0,2\text{mol.l}^{-1}$ de Na_2CO_3 à un précipité de $\text{GR2}(\text{SO}_4^{2-})$ formé à partir de $0,12\text{mol.l}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ et $0,3\text{mol.l}^{-1}$ de NaOH , la $\text{GR2}(\text{SO}_4^{2-})$ persiste pour se

transformer par la suite directement en oxyhydroxyde ferrique. ($[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}] < 2$) [38].

Dans la plupart des cas, à l'exception de l'eau de mer, la GR1(CO_3^{2-}) est le composé GR résultant de la corrosion du fer dans des environnements naturels ou dans des solutions contenant différentes espèces anioniques [38].

Ces phénomènes de compétitions anioniques s'expliquent par l'affinité de la structure GR pour l'anion CO_3^{2-} . Lorsque plusieurs anions sont présents en solution, les processus d'oxydation du fer relatif aux rouilles vertes dépendent de deux paramètres [38] :

- Le degré d'oxydation moyen du fer dans les composés GR : la GR qui a le degré d'oxydation le plus élevé aura tendance à se former plus facilement.
- L'affinité géométrique et dimensionnelle des rouilles vertes pour les anions. Elle peut être quantifiée en termes de constantes d'équilibre d'échanges des ions : $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

III.D. Résultats de travaux visant à décrire les mécanismes de formation des produits de corrosion

III.D.1. Travaux de Misawa

Pour une meilleure compréhension de la corrosion atmosphérique du fer et des aciers, Misawa et al. [20] ont étudié les mécanismes de formation des oxydes et oxyhydroxydes de fer à partir d'une solution aqueuse d'ions ferreux à température ambiante.

Les résultats sont résumés sur le schéma synoptique, Figure III.D-1, où les axes des abscisses et des ordonnées correspondent, respectivement, au « degré moyen » d'oxydation de l'élément fer dans le composé considéré, et au pH de la solution.

Ainsi, les auteurs ont montré que dans une **solution légèrement alcaline**, les précipités d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ conduisent par oxydation lente en phase solide, à la formation de rouilles vertes intermédiaires I et II. Ces dernières sont également obtenues à partir de la précipitation, dans des solutions neutres, des complexes intermédiaires verts I et II, respectivement de type $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y]^{7-2x-y+}$ et

$[\text{Fe}^{\text{II}}_1\text{Fe}^{\text{III}}_1\text{O}_x(\text{OH})_y]^{5-2x-y+}$. Ces derniers se transforment par la suite en magnétite Fe_3O_4 (oxydation lente), ou en lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ (oxydation rapide).

Dans des **solutions fortement alcalines**, la goéthite est obtenue par précipitation due à l'oxydation des ions $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ issus de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

En **milieu légèrement acide**, la vitesse d'oxydation des ions ferreux dépend fortement du pH, i.e. de la concentration en hydroxyde OH^- . Dans ces conditions, la lépidocrocite peut être obtenue par précipitation, selon un processus de dé-protonation et de polymérisation des espèces du fer II.

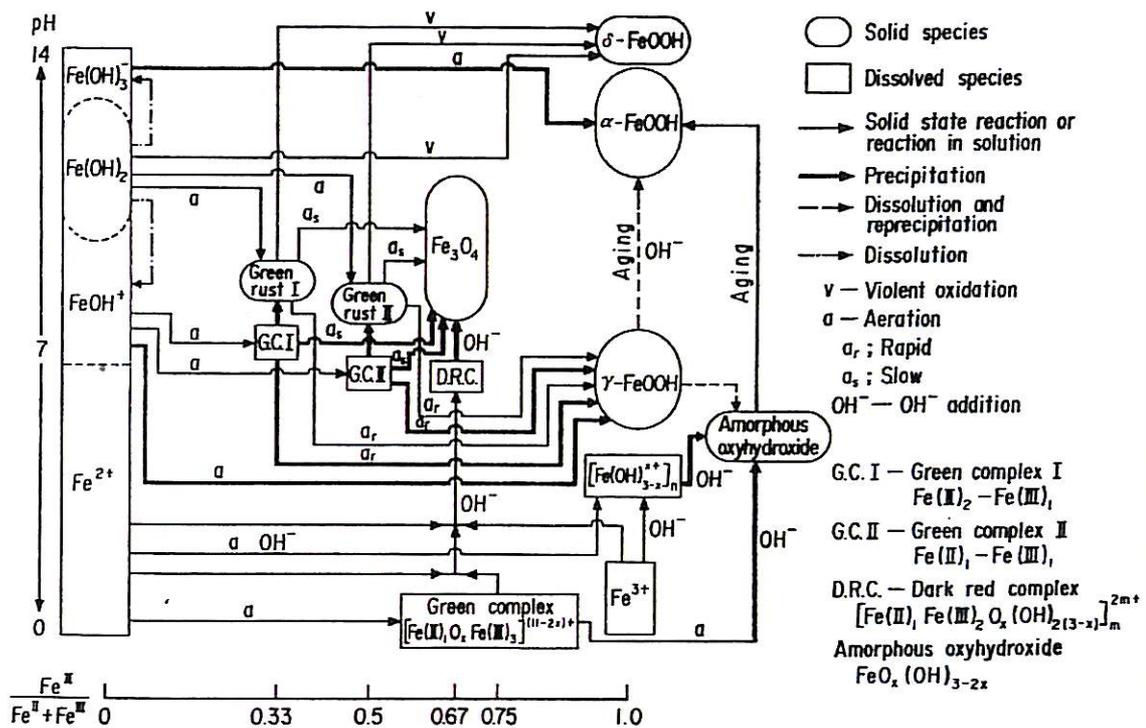


Figure III.D-1 : Diagramme schématique des procédés de formation et d'évolution des oxydes et oxyhydroxydes de fer intermédiaires en solution aqueuse à température ambiante [20].

III.D.2. Travaux de Pons

Emmanuelle Pons [40] a étudié, au cours de sa thèse, le faciès de corrosion de plusieurs objets archéologiques ferreux enterrés dans les sols. Le schéma synoptique résultant, présenté Figure III.D-2, a été élaboré à partir de ses travaux expérimentaux associés aux

hypothèses d'évolution issues de la littérature [20, 41]. L'évolution des produits de corrosion reste dans une interprétation classique de succession des degrés d'oxydation du fer lors de la corrosion. Cependant l'observation de rouille verte chlorurée sur l'un des objets archéologiques a probablement été mal interprétée et correspondrait plus à de la rouille verte carbonatée compte tenu des spectres enregistrés qui présentent un doublet à 432 et 509 cm^{-1} .

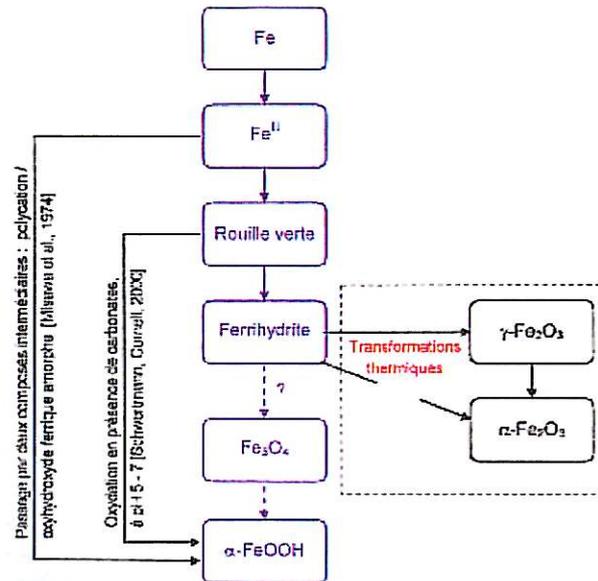


Figure III.D-2; Evolution des produits de corrosion déduite de l'étude d'objets archéologiques [40].

III.D.3. Travaux de T. Jack

Jack et al. [42, 43] ont conduit, sur plusieurs années, des études de caractérisation des scénarii de corrosion externe des canalisations de gaz enterrées, revêtues et protégées cathodiquement à $-950\text{mV}/\text{CuCuSO}_4$ dans la région « muskeg » de l'Alberta (Canada). Les sols y sont constitués d'argile contenant du quartz et moins de 10% de calcite et dolomite. Les résultats des analyses par diffraction X et EDS des produits de corrosion prélevés lors de nombreuses excavations ont conduit à identifier différents scénarii en fonction de deux principaux facteurs : le niveau d'aération du milieu, et la présence ou non de bactéries sulfato-réductrices (BSR). Les prélèvements étaient conservés dans des jarres anaérobies avant d'effectuer les analyses de caractérisation. Le Tableau III.D-1 résume l'ensemble de ces résultats.

Il convient de noter que ces scénarii se réfèrent en majorité à des situations pour lesquelles le revêtement faisait écran vis-à-vis de la pénétration des courants de protection cathodique (par exemple revêtements de type bandes adhésives décollées). On peut donc considérer que l'acier se trouvait le plus souvent en situation de corrosion libre.

Scénario	Fréquence (%)	Produits typiques
Aérobique primaire	3	Magnétite / hématite
Anaérobique primaire	29	Sidérite
Anaérobique puis aérobique	21	Magnétite / hématite / Sidérite
Anaérobique BSR	27	FeS amorphe / mackinawite $\text{FeS}_{0,9}$ / greigite Fe_3S_4
Aérobique puis anaérobique BSR	3	Marcasite FeS_2 / pyrite FeS_2
Anaérobique BSR puis aérobique	17	Soufre élémentaire, fer (III) oxydes /sidérite

Tableau III.D-1: Scénarii de corrosion, nature du dépôt et fréquence observés sur des canalisations du réseau canadien.

Dans le cas de la corrosion aérobie (en l'absence de bactéries sulfurogènes et de sulfures), Jack et al. ont défini un schéma de l'évolution des produits de corrosion qui tient compte des possibilités d'alternances phases humides/phases sèches, fréquentes dans les sols (Figure III.D-3). Ces derniers considèrent également la possible formation d'hématite comme produit de corrosion intermédiaire entre la magnétite et la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), lors d'une lente oxydation avec des périodes sèches.

L'analyse par diffraction X ne permettant pas de caractériser les produits amorphes, et l'analyse EDS indiquant seulement les éléments présents (quantitativement et parfois qualitativement), il est probable que certains produits de corrosion, comme la ferrihydrite, n'ont pu être détectés.

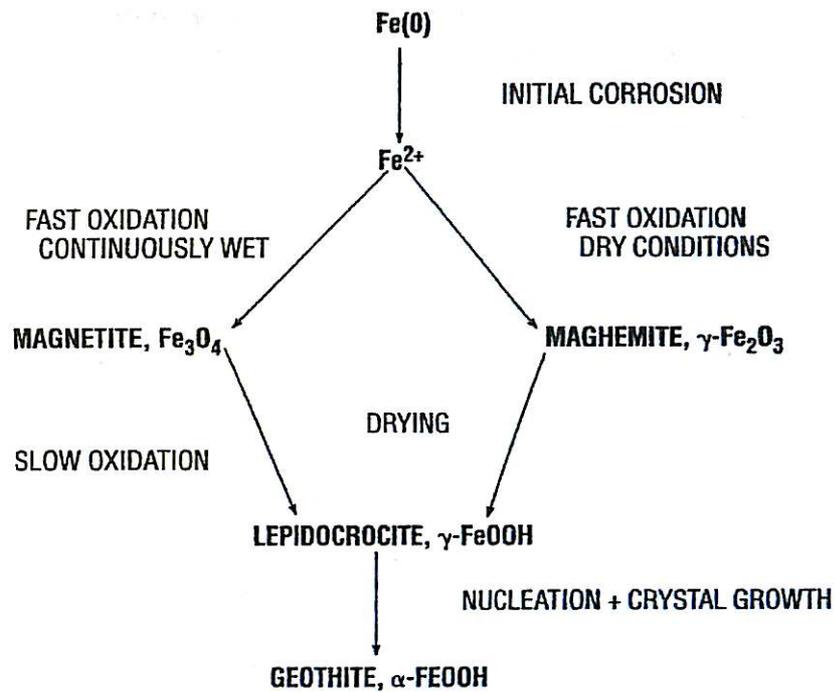


Figure III.D-3: Transformations des oxydes de fer III formés sur des sites de corrosion développés sur des canalisations

Gaz de France n'a pour l'instant documenté que deux cas de corrosion bactérienne développée sur des canalisations de transport de gaz enterrées, revêtues et protégées cathodiquement. Ce type de corrosion est très particulier et peut relativement facilement être caractérisé, tant du fait de l'attaque du métal très spécifique, que de la présence concomitante de sulfures de fer et de bactéries sulfurogènes, tous deux aisément détectables. La corrosion bactérienne ne sera pas abordée dans ce travail de thèse. Jack et al. ont également défini un schéma synoptique des formations et transformations des sulfures de fer, dans le contexte de la corrosion bactérienne aqueuse de l'acier (Figure III.D-4).

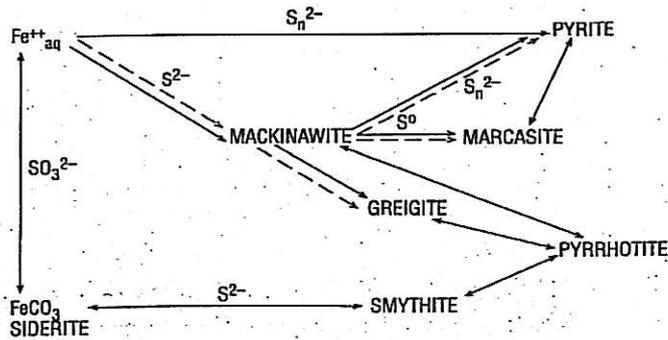


Figure III.D-4 : Transformation des sulfures de fer II formés par corrosion sur les conduites enterrées [42]. Pyrite FeS_2 , Mackinawite FeS , Marcasite FeS_2 , Greigite Fe_3S_4 , Smythite Fe_9S_{11} , Pyrrhotite $Fe_{1-x}S$.

III.D.4. Travaux de Graham

Graham et al [44] ont étudié par spectroscopie Mössbauer et diffraction X, les produits de corrosion formés sur une canalisation enterrée depuis 20 ans. Le dépôt de corrosion était constitué de deux couches, une couche interne noire composée de Fe_3O_4 , α - $FeOOH$, $FeCO_3$, et γ - $FeOOH$ (non confirmé par diffraction X), et une couche externe rouge composée de γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 en faible quantité, α - $FeOOH$, $FeCO_3$ et γ - $FeOOH$ (non confirmé par diffraction X). Il n'est pas indiqué si la canalisation était protégée, ou non, cathodiquement, et comment les échantillons étaient conservés avant les analyses.

III.D.5. Cycles humides et secs

Lors des cycles humides/secs, la couche de corrosion est principalement constituée de [45] :

- lépidocrocite, composé semi-conducteur et électrochimiquement actif,
- goethite, composé isolant et non actif,
- magnétite, composé conducteur et protecteur, compte-tenu de sa compacité et de sa stabilité thermodynamique.

Les phénomènes cycliques entre les phases humides et sèches conduisent fréquemment à une transformation de la lépidocrocite en magnétite et réciproquement, avec la consommation du métal, couplée à la réduction de γ - $FeOOH$, durant les phases « humides ».

III.D.6. Travaux de Perdomo

Perdomo et al. [46, 47] ont étudié en laboratoire l'évolution des couches de corrosion, à la surface d'échantillons d'acier bas carbone pré-corrodés. Ces échantillons étaient recouverts d'un revêtement organique décollé (hauteur du décollement 0,9mm), comportant ou non un défaut ouvert sur le milieu externe, constitué d'une solution aérée de Na_2SO_4 à 0,01M (pH 5,5 - $500\Omega\text{cm}$). Ils ont en particulier examiné l'influence du niveau de PC, appliqué à l'ouverture du défaut sur l'électrolyte externe, en fonction du temps. Deux types d'échantillons ont été choisis :

- Une plaque d'acier initialement recouverte d'une fine couche de lépidocrocite ($1,5\mu\text{m}$) $\gamma\text{-FeOOH}$. Cet oxyde a été choisi car il correspond à l'un des plus communs oxydes de fer formés à l'interface métal/électrolyte en corrosion libre. La couche a été obtenue en immergeant pendant 2 jours l'échantillon d'acier poli dans de l'eau du réseau d'eau potable.
- Une plaque d'acier initialement recouverte d'une fine couche de magnétite Fe_3O_4 , choisie car cet oxyde est le plus stable en termes d'état réduit du fer, et qu'il est un produit de corrosion thermodynamiquement stable formé lors de la passivation. La couche a été obtenue en réduisant électrochimiquement la couche de lépidocrocite, préalablement formée (protocole précédent), dans une solution désaérée de NaOH à pH 13.

Les produits de corrosion formés ont été prélevés puis analysés, par diffraction X uniquement. Le Tableau III.D-2 résume les résultats obtenus.

1. Surface pré-corrodée recouverte d'un film de $\gamma\text{-FeOOH}$

Au cours des trois premiers jours sous PC, en présence d'un défaut de revêtement ouvert, la couleur de la surface de l'acier est passée graduellement du marron au noir. Après quatre jours, l'analyse par diffraction X, des produits de corrosion résultants, a montré la présence de magnétite seule.

Après 6 jours de corrosion libre, en présence d'un défaut ouvert, la lépidocrocite s'est transformée partiellement en magnétite. La présence de magnétite a été observée au

niveau du défaut ouvert, sous la couche de lépidocrocite. En l'absence de défaut ouvert, la lépidocrocite a été entièrement transformée en magnétite.

2. Surface pré-corrodée recouverte d'un film de Fe_3O_4

Après 5 jours sous PC, en présence d'un défaut de revêtement ouvert, la magnétite, initialement présente, n'a pas été transformée.

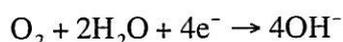
E_{app} V/ CuCuSO_4	Surface initiale	E sous le décollement V/ CuCuSO_4	pH atteint	Surface finale
-1,08	$\gamma\text{-FeOOH}$	-0,88 à -1,00 (6 jours)	11 (Au niveau du défaut ouvert, après 6 jours)	Fe_3O_4
-1,08	Fe_3O_4	-0,88 à -0,97 (6 jours)	11 (Défaut ouvert, 5 jours)	Fe_3O_4
Corrosion libre	$\gamma\text{-FeOOH}$	-0,794 à -0,81 (2 jours)	6,5 (Défaut ouvert, 5 jours) 6,5 (Décollement, 5 jours)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 +$ $\gamma\text{-FeOOH}$ Fe_3O_4

Tableau III.D-2: Effet d'une surface pré-corrodée sur la nature des produits de corrosion finaux, en fonction du potentiel électrochimique de l'acier et du pH de la solution sous un revêtement décollé avec ou sans défaut ouvert [47].

Interprétation

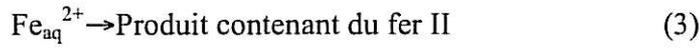
Il convient de souligner que les analyses ayant été effectuées uniquement en diffraction X, il n'est pas certain que les produits détectés (par définition les formes cristallines) aient été les seuls présents dans les produits analysés (les formes amorphes ne sont pas détectées par cette technique). Les scénarii d'évolution des produits de corrosion, que l'on peut déduire de ce type d'étude, sont donc certainement schématiques, et n'intègrent pas la participation, dans les mécanismes réactionnels, d'espèces intermédiaires minoritaires et/ou instables et éphémères.

Sous PC, et en corrosion libre lorsque le décollement crée un confinement à proximité de la surface, la réduction de l'oxygène :



est mise en compétition avec la réduction de la lépidocrocite.

D'après une étude similaire [48]. Cette dernière réaction se produit selon les mécanismes réactionnels suivants :



La nature du produit final (à base de fer II), formé dans des conditions de réduction, dépend du pH et de la composition de la solution. Il peut correspondre à la magnétite, les rouilles vertes, la sidérite, les hydroxy-anions ferreux ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{CO}_3\dots$). À pH proche de 6, les ions ferreux ne se combinent pas avec les espèces en solution.

III.E. Synthèse

La rouille verte, la ferrihydrite $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, la magnétite Fe_3O_4 , la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la sidérite FeCO_3 sont les produits de corrosion récurrents du fer et de l'acier en milieu aqueux non sulfurés, ou dans les sols hors corrosions bactériennes, corrosions formées lors de cycle humide/sec, et corrosions liées aux interférences électriques.

Jack et al. ont analysé par diffraction X, les produits de corrosions formés à la surface de canalisations de gaz, enterrées dans les sols canadiens, dans des conditions similaires à notre problématique. Dans les sols oxiques, les produits de corrosion typiques sont la magnétite Fe_3O_4 et l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Si on se réfère à leur schéma de transformations des oxydes de fer, ces composés ne correspondent pas aux produits de corrosion finaux et sont susceptibles de s'oxyder en lépidocrocite puis goethite. Dans les sols anoxiques contenant moins de 10% de calcite et dolomite, seule la sidérite FeCO_3 , carbonate de fer II, est typique des produits de corrosion formés ! Ce résultat est étonnant, même au potentiel de circuit ouvert, compte tenu de la grande instabilité de la sidérite. Il convient de souligner qu'aucune analyse précise des conditions de potentiel, prévalant à la surface de l'acier, n'a été présentée et que les scénarios ont été classés uniquement selon

le taux d'oxygène présent dans les sols. Aucune variation dans la nature des produits de corrosion n'a été mentionnée pour un même type de sol (aéré ou désaéré). Que se ce soit l'équipe de Jack ou l'équipe de Graham, aucune n'a détecté de ferrihydrite (comme Pons), ce qui n'exclue pas sa présence.

Misawa a travaillé sur les procédés de formation et d'évolution des oxydes et oxyhydroxydes de fer intermédiaires en solution aqueuse à température ambiante. Perdomo et Hoerlé ont étudié l'influence des cycles humides et secs sur l'évolution des couches de corrosion, à la surface d'échantillons d'acier bas carbone pré-corrodés. Pons a étudié le faciès de corrosion de plusieurs objets archéologiques ferreux enterrés dans les sols, au potentiel d'abandon. Les travaux de Jack constituaient à analyser les produits de corrosion formés sous un décollement, à la surface de canalisations enterrées dans un sol particulier, revêtues et protégées cathodiquement. Cependant, les différents scénarios de corrosion établis prennent seulement en compte les cycles oxiques et anoxiques. Aucun ne s'intéresse à la protection cathodique. Or c'est bien là le propos de ce mémoire : l'influence de la polarisation cathodique sur la nature des produits résultant de la corrosion aqueuse.

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] Disponible sur <http://www.europipe.com> [consulté le 20 juillet 2005].
 - [2] W. Shepherd, Pipes & Pipelines International 1987; **18**.
 - [3] H. H. Uhlig, Corrosion et Protection, *Dunod, Paris* 1970.
 - [4] H. H. Uhlig, R. W. Revie, Corrosion and corrosion control, An introduction to corrosion science and engineering, 3rd edition, *John Wiley and Sons* 1985.
 - [5] R. Girard, Examen critique des paramètres chimiques de corrosion par le sol, le sol comme électrolyte imparfait, *Colloque organisé à l'Université de Liège* 1963; **27**.
 - [6] F. King, T. Jack, The role of redox and corrosion potentials in the corrosion of line pipes steel, *PRCI* Sept. 2001; **PR-261-9711**.
 - [7] J.-L. Crolet, La revue de métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux fev. 2002; 199.
 - [8] J. L. Crolet, G. Béranger, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, *Techniques de l'Ingénieur* 1998; **M 150**.
 - [9] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corros. Sci.* 1996; **38**: 2121.

- [10] J. -P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, *Collection méthodes, Hermann, Editeur des Sciences et des Arts* 1996.
- [11] D. Landolt, *Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes* 1997; **12**.
- [12] M. J. Wilmott, T. R. Jack, Uhlig's Corrosion Handbook, *2nd Edition R. Winston Revisé* 2000.
- [13] Ph. Duchaufour, Abrégé de pédologie, Sol, végétation, environnement, *5^{ème} édition, Masson* 1997.
- [14] Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux, Les canalisations d'eau et de gaz, corrosion, dégradation et protection, *Ed. Technique et Documentation* 1987.
- [15] I. Matsushima, Uhlig's Corrosion Handbook, *2nd Edition R. Winston Revisé* 2000.
- [16] G. H. Booth, A. W. Cooper and P. M. Cooper, *Br. Corros. J.* 1967; **2**.
- [17] D. Petrocokino, *Techniques de l'Ingénieur* 1979; **M 156**.
- [18] D. Baize, M.-C. Girard, Référentiel Pédologique, *INRA Editions* 1995.
- [19] R. L. Starkey, K. M. Wright, Anaerobic Corrosion of Iron in Soil, *Am. Gas Assoc. Monograph* 1945.
- [20] T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *Corros. Sci.* 1974; **14**: 131.
- [21] M. Pourbaix, Leçons en corrosion électrochimique, *CEBELCOR 2nd Edition* 1975.
- [22] R. M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron oxides, *3e ed. Wiley-VCH, Weinheim* 2003.
- [23] H. Spiering, D. L. Nagy, R. Zimmermann, *Chemical Physics* 1976; **18**: 243.
- [24] F. Lippmann, Sedimentary Carbonate Minerals, *Springer-Verlag Berlin – Heidelberg* 1973.
- [25] D. L. Jensen, J. K. Boddum, J. C. Tjell, T. H. Christensen, *Applied Geochemistry* 2002; **17**: 503.
- [26] Y. Cudennec, A. Lecerf, *Solid State Sc.* 2005; **7**: 529.
- [27] Y. Cudennec, A. Lecerf, *C. R. Chimie* 2003; **6**: 437.
- [28] Ph. Refait, C. Bon, L. Simon, G. Bourrié, F. Trolard, J. Bessière, J.-M. R. Génin, *Clay Minerals* 1999; **34**: 499.
- [29] J. M. R. Génin, C. Ruby, *Solid State Sc.* 2004; **6**: 705.
- [30] Ph. Refait, M. Abdelmoula and J. -M. R. Génin, *Corros. Sci.* 1998; **40**: 1547.
- [31] J. -M. R. Génin, A. A. Olowe, Ph. Refait and L. Simon, *Corros. Sci.* 1996; **38**: 1751.
- [32] Ph. Refait and J. -M. R. Génin, *Corros. Sci.* 1993; **34**: 797.
- [33] S. H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula, J. M. R. Génin, *Corros. Sci.* 1995; **37**: 2025.
- [34] A. P. Zhukhlistov, *Crystallogr. Rep.* 2001; **46**: 730.

-
- [35] Z. Karim, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986; **50**: 247.
- [36] R. De Marco, Z-T. Jiang, B. Pejčić, E. Poinen, J. Electrochem. Society 2005; **152**: B389.
- [37] M. Abdelmoula, Ph. Refait, S. H. Drissi, J. P. Mihe, J. M. R. Génin, *Corros. Sci.* 1996; **38**: 623.
- [38] Ph. Refait, S. H. Drissi, J. Pytkiewicz, J. M. R. Génin, *Corros. Sci.* 1997; **39**: 1699.
- [39] P. Refait, J. B. Memet, C. Bon, R. Sabot, J. M. R. Génin, *Corros. Sci.* 2003; **45**: 833.
- [40] E. Pons, *Thèse, Université Technologique de Compiègne* 2002.
- [41] U. Schwertmann, R. M. Cornell, Iron oxides in the laboratory, *Wiley-VCH, Weinheim* 2000.
- [42] T. R. Jack, M. J. Wilmott, R. L. Sutherby, Cathodic and Anodic Protection MP 1995; **19**.
- [43] T. R. Jack, M. J. Wilmott, R. L. Sutherby, R. G. Worthingham, Cathodic and Anodic Protection MP 1996; **16**.
- [44] M. J. Graham, M. Cohen, *Corrosion Nace* 1976; **32**: 432.
- [45] S. Hoerlé, F. Mazaudier, Ph. Dillmann, G. Santarini, *Corros. Sci.* 2004; **46**: 1431.
- [46] J. J. Perdomo, M. E. Chabica, I. Song, *Corros. Sci.* 2001; **43**: 515.
- [47] J.-J. Perdomo, "Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coating", PhD (1996).
- [48] H. Antony, L. Legrand, L. Maréchal, S. Perrin, Ph. Dillmann, A. Chaussé, *Electrochimica Acta* 2005; **51**: 745.

Chapitre III

Protocoles expérimentaux des études en laboratoire

Sommaire

I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION	51
I.A. MICROSCOPIE OPTIQUE	51
I.B. MEB ET SPECTROMETRIE DE RAYONS X A SELECTION EN ENERGIE.....	51
I.B.1. Principe	52
I.B.2. Appareillages	53
I.C. MICROSCOPIE MECANIQUE A BALAYAGE	54
I.D. DIFFRACTION DES RAYONS X	55
I.D.1. Principe	55
I.D.2. Appareillages	56
I.E. MICROSPECTROSCOPIE RAMAN	57
I.E.1. Principe	57
I.E.2. Appareillage et configuration de travail	62
II. SYNTHESES CHIMIQUES DES ROUILLES VERTES.....	63
III. MATERIAUX DE L'ETUDE ET PROTOCOLES DE PREPARATION.....	65
III.A. MATERIAUX	65
III.B. PROTOCOLE DE LA CARACTERISATION METALLURGIQUE (METALLOGRAPHIE) DE L'ACIER X7065	
III.C. PROTOCOLE DE DECAPAGE (DES PRODUITS DE CORROSION) DE LA SURFACE DE L'ACIER X70 ..	66
IV. CELLULES ELECTROCHIMIQUES	66
IV.A. ÉLECTRODE DE REFERENCE ET ELECTRODE AUXILIAIRE	67
IV.B. CELLULE ELECTROCHIMIQUE CLASSIQUE	67
IV.B.1. Description	67
IV.B.2. Protocole expérimental.....	68
2.1. Préparation des échantillons.....	68
2.2. Mode opératoire	69
IV.C. CELLULE SPECTRO-ELECTROCHIMIQUE	72
IV.C.1. Description	72
IV.C.2. Protocole expérimental.....	73
2.1. Préparation des échantillons.....	73
2.2. Mode opératoire	75
IV.D. RESISTANCE DES ELECTROLYTES	76
1.1. Cellule électrochimique classique	77
1.2. Cellule spectro-électrochimique.....	78
V. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.....	78
V.A. VOLTAMETRIE CYCLIQUE	78
V.B. MICROSCOPE ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE (SECM)	79
V.B.1. Principe	79
V.B.2. Protocole expérimental	80
V.C. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	81
V.C.1. Principe	81
V.C.2. Appareillage.....	82
V.C.3. Circuit électrique équivalent.....	82
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83

Ce chapitre présente :

- les différentes techniques de caractérisation des produits de corrosion,
- les méthodes électrochimiques,
- les modes opératoires appliqués pour les travaux en laboratoire.

I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION

I.A. Microscopie optique

Deux microscopes optiques numériques ont été utilisés au cours de cette étude.

Le premier est un stéréo-microscope optique MZ 125 (zoom 12.5 :1) de marque Leica. Il permet des observations stéréoscopiques en trois dimensions. Il a été utilisé pour observer la surface des échantillons corrodés en laboratoire.

Le deuxième est un microscope optique Aristomet de marque Leitz. Cet appareil a été utilisé pour caractériser la microstructure de l'acier X70, après polissage et attaque chimique.

Ces deux appareils ont été utilisés à la Direction de la recherche de Gaz de France (La Plaine Saint Denis, France).

I.B. MEB et spectrométrie de rayons X à sélection en énergie

Le microscope électronique à balayage (MEB) offre un grandissement élevé et une profondeur de champ supérieure (jusqu'à 300 fois) à celle d'un microscope optique classique. Il est parfaitement approprié à la représentation de la surface d'échantillons ayant une structure spatiale compliquée. Couplé à un spectromètre de rayons X à sélection en énergie, il permet l'identification de la majorité des éléments présents à la surface de l'échantillon observé (sur la zone cible).

I.B.1. Principe [1]

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés, un ensemble d'électrons interdépendants, émis par l'échantillon, allant de l'énergie du vide à l'énergie primaire du faisceau (Figure I.B-1), peuvent être recueillis sélectivement puis exploités.

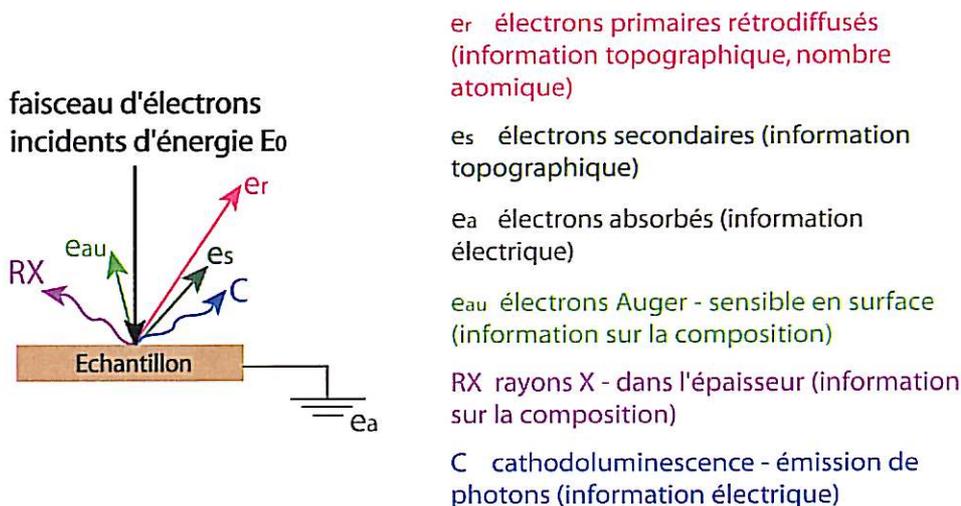


Figure I.B-1 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

La microscopie électronique à balayage utilise essentiellement les électrons rétro diffusés et les électrons secondaires pour mettre en image la surface de l'échantillon. Le faisceau, très fin, balaie la surface de l'échantillon et retranscrit l'image point par point. La quantité de ces deux types d'électrons émis est tributaire, en chaque point, de la topographie, du nombre atomique et de l'état chimique de l'échantillon.

- En électrons secondaires, la microscopie électronique à balayage permet l'observation de la morphologie de surface (répartition en relief) avec une profondeur de champ très importante. L'effet de contraste de relief dépend du rendement des électrons secondaires, lui-même fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons.
- En électrons rétro diffusés, on observe soit les reliefs avec un contraste renforcé, soit la répartition des différentes phases selon leur numéro atomique.

L'analyse par spectrométrie de rayons X à sélection en énergie (EDS) couplée au microscope permet de déterminer la nature et d'estimer la concentration des principaux éléments présents à la surface de l'échantillon dans un volume délimité en surface par l'aire du faisceau incident, et en profondeur par une distance maximale de l'ordre du micromètre. L'impact des électrons incidents entraîne l'éjection d'électrons des atomes cibles et donc l'ionisation et l'excitation de ces derniers. L'énergie libérée, par le retour des atomes à l'état fondamental, est dégagée sous forme de rayonnement X et d'électrons Auger caractéristiques de la nature des éléments (Figure I.B-1). À chaque émission de photons X est associée une raie dont l'énergie est caractéristique d'un seul élément. Les éléments légers ($Z < 5$) ne sont pas détectés car les photons X correspondants ne sont pas assez énergétiques. Le résultat est qualitatif et semi-quantitatif. Le spectromètre est un accessoire du microscope électronique à balayage.

I.B.2. Appareillages

L'observation des échantillons est effectuée avec un microscope électronique à balayage numérique S440 de marque Leica équipé d'un filament de tungstène (Figure I.B-2).

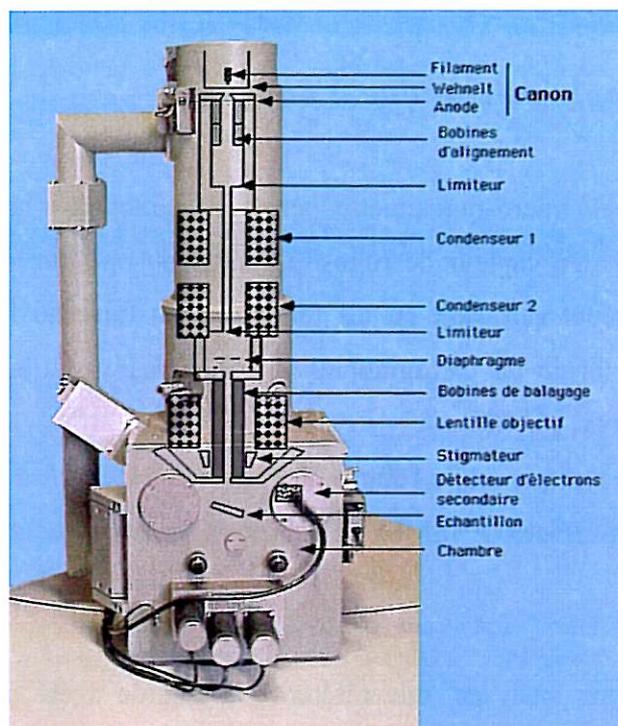


Figure I.B-2 : Colonne électronique montée sur la chambre à échantillon du microscope électronique à balayage S440 LEICA.

Il est constitué principalement d'une colonne électronique montée sur une chambre à échantillon.

L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Les axes X, Y et Z sont motorisés permettant une inclinaison de l'échantillon jusqu'à 90° et une rotation de 360°. L'observation de la surface des échantillons se fait à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires ou rétro diffusés à quatre secteurs. Les images sont ensuite numérisées. On ne peut travailler que sur des échantillons conducteurs ou rendus conducteurs par une métallisation à l'or ou au carbone. La taille des échantillons doit être inférieure à 10x10x10cm. Le microscope est capable de travailler depuis le grossissement 20 jusqu'à 300 000, si l'échantillon le permet. La résolution est de 4,5nm. L'échantillon doit supporter le vide (10^{-5} Torr) et l'irradiation des électrons.

Le spectromètre à sélection en énergie est de type Spirit, de la marque PGT (Princeton Gamma-Tech), doté d'une diode silicium dopé lithium (Prism 2000) présentant une résolution de 128eV sur la raie $K\alpha$ du manganèse, et permettant l'identification des éléments de numéro atomique supérieur 4.

L'appareillage a été utilisé dans le Laboratoire des Interfaces et Systèmes électrochimiques (UPR15 du CNRS, Paris, France).

I.C. Microscopie mécanique à balayage

Cet appareil, aussi appelé micro-rugosimètre, permet de caractériser la topographie de la surface d'un matériau. Un capteur de rugosité, tactile ou optique, est déplacé sur la surface. Les mouvements verticaux ou les réflexions du faisceau laser sont traduits numériquement sous forme de cartographies illustrant les variations des dénivelées d'altitude respectives $z(x, y)$.

La résolution verticale typique est de 100nm. Cet appareil a été utilisé par le Laboratoire de Microanalyses des Surfaces (ENSMM de Besançon, France), auquel des analyses ont été sous-traitées.

Quelle que soit la zone analysée, une référence d'altitude a été prise en analysant systématiquement une partie de l'enrobage, de surface plane qui entoure chaque échantillon.

I.D. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, utilisée pour l'identification de phases, la détermination de paramètres de maille et l'analyse des imperfections structurales des matériaux solides cristallisés. L'échantillon ne nécessite pas de préparation particulière, mais la caractérisation sera d'autant plus précise que la surface de l'échantillon est plane. L'une des méthodes les plus courantes consiste à travailler sur une poudre broyée homogénéisée, fabriquée à partir de l'échantillon à analyser et supposée représenter la composition moyenne de l'échantillon. Les deux appareils utilisés au Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (Université de La Rochelle, France) sont des diffractomètres classiques de poudres à focalisation Bragg-Brentano.

I.D.1. Principe [2]

La diffraction X résulte de l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ avec un matériau cristallisé, et plus précisément avec le nuage électronique global de chaque atome cible. Une partie du faisceau est réémise sous forme de rayonnement X de même longueur d'onde. Si la structure de l'échantillon est périodique, l'intensité diffusée résultante est non nulle dans certaines directions et des interférences sont possibles entre les ondes diffusées. C'est le phénomène de diffraction, uniquement observable dans la direction repérée par l'angle θ , lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

où d est la distance entre deux plans réticulaires consécutifs.

θ est l'angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n est le nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ est la longueur d'onde incidente.

La distance interréticulaire obtenue à θ fixe est caractéristique d'une famille de plans (hkl) précise. L'intensité des rayons X diffractés dépend principalement :

- de l'angle de Bragg et de la longueur d'onde du faisceau incident,
- de la répartition des atomes dans la maille élémentaire,
- du volume du matériau irradié,

- de l'état de perfection du réseau cristallin.

Chaque phase cristallisée présente un spectre unique. L'identification des phases consiste à comparer le spectre de l'échantillon inconnu avec ceux des matériaux de référence dont la plupart sont répertoriés dans la base de données JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data).

I.D.2. Appareillages [3]

Les diffractomètres de poudres à focalisation Bragg-Brentano permettent d'obtenir des raies très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il converge sur le détecteur.

Ce type de diffractomètre comprend principalement :

- Un tube à rayons X scellé à anode fixe, caractérisé par la puissance de l'anode, les dimensions des foyers apparents ponctuels ou linéaires et la fenêtre de sortie.
- Un goniomètre vertical θ - 2θ .

Il permet à l'échantillon plan d'effectuer une rotation avec une vitesse angulaire uniforme de θ . Le détecteur avec sa fente réceptrice placée sous le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse uniforme de 2θ .

- Un système de fentes.
- Un détecteur.

Le premier diffractomètre est un D8 Advance de Brüker à détecteur 2D CCD. La ligne de diffraction fonctionne avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_{Cu}=1,5406\text{\AA}$) sélectionnée avec un monochromateur Variol. Le pas de mesure est fixé à $0,04^\circ$ ou $0,05^\circ$, avec un temps d'accumulation de 8 à 45 secondes par pas. En mode « detector scan », l'angle d'incidence varie entre 2 et 5° . La tension d'accélération est de 40 kV et l'intensité est de 40 mA. L'acquisition des données est numérique.

Le second est un Inel G3000 à détecteur courbe collectant simultanément les rayons X diffractés sur $90^\circ - 2\theta$. Aucune translation du détecteur, ni aucun déplacement du mouvement 2θ est nécessaire. L'anode du tube à rayons X est en cobalt ($\lambda_{Co}=1,7889\text{\AA}$). L'angle d'incidence est compris entre $1,5$ et 6° . Les temps d'accumulations sont compris

entre 2 et 5 heures. La tension d'accélération est de 40 kV et l'intensité est de 40 mA. L'acquisition des données est numérique.

I.E. Microspectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet l'identification chimique des composés poly-atomiques organiques ou inorganiques, à la surface et dans les couches proches de la surface de solides cristallisés ou amorphes, liquides ou gazeux. **Elle fournit des informations directes sur la composition chimique (masse atomique) et la structure moléculaire des composés (arrangement spatial).**

Elle est idéale pour la caractérisation *in-situ* des produits de corrosion de l'acier formés en milieux aqueux et sous atmosphère contrôlée. En effet, les métaux n'ont pas de spectre Raman susceptible d'interférer avec le signal Raman des produits de corrosion. De plus, si on travaille dans le domaine du visible, l'eau et le verre blanc présentent un signal très faible, diffusant peu la lumière optique.

Particulièrement intéressant sur des dépôts de corrosion hétérogènes, le microspectromètre Raman (couplé à un microscope) permet des analyses localisées sur des zones très précises, de 5 à 10 μ m de résolution spatiale. En prenant certaines précautions, elle est non destructive.

I.E.1. Principe [4, 5]

Outre les translations d'ensemble d'énergie très faible, l'état d'une molécule quelconque peut être décrit à partir des fonctions d'onde rotationnelle, vibrationnelle et électronique qui lui sont associées. Dans la plupart des cas, les énergies correspondantes ont des valeurs croissantes telles que $E_{\text{elec}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}$. La spectrométrie Raman est une technique optique permettant l'observation des états vibrationnels et rotationnels d'une molécule. Les modes rotationnels ne sont mesurés que dans le cas des gaz. Dans les milieux condensés, les rotations libres sont empêchées et les mouvements de rotation ne se manifestent que sous forme de libration dans les cristaux (vibrations discrètes d'énergie élémentaire) ou de continuum de vibration d'énergie dans les liquides.

L'effet Raman résulte de l'interaction d'une puissante lumière monochromatique¹ (ν_0 , λ_0) d'énergie $E_0 = h\nu_0$ ($h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s, constante de Planck), assimilée à une onde électromagnétique, avec un ensemble de molécules cibles. Si la fréquence optique de l'onde incidente ν_0 est très supérieure à toute fréquence de vibration des molécules, une fraction des photons incidents aura tendance à diffuser dans toutes les directions.

Dans un édifice poly-atomique, l'excitation d'un atome entraîne l'excitation simultanée à la même fréquence de tous les atomes. Les mouvements de vibrations moléculaires (élongation, déformation...) dépendent de la masse atomique des atomes, des symétries de la structure cristalline, des forces des liaisons et des distances inter-atomiques... L'ensemble des vibrations est donc caractéristique de l'édifice. À chacune d'elles correspondent des valeurs particulières de l'énergie, représentées par un ensemble de niveaux ou modes normaux (auxquels sont associées des coordonnées normales Q_j) qui sont au nombre de $3N-6$ (ou $3N-5$ pour une molécule linéaire) dans une molécule à N atomes. Un mode est dit normal lorsque qu'il peut être excité indépendamment des autres modes normaux de vibration de la molécule.

En mécanique classique, la diffusion est liée à la polarisabilité de la molécule α c'est-à-dire à la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \vec{P} sous l'effet du champ électrique oscillant de l'onde électromagnétique \vec{E} telle que

$$\vec{P} = \overline{\alpha} \vec{E}$$

où $\overline{\alpha}$ est un tenseur de rang 2 représenté par une matrice d'ordre 3 symétrique.

\vec{E} est généralement gouverné par l'équation $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ en fonction du temps et du champ électrique maximum E_0 .

Si la molécule vibre à la fréquence ν_j et que cette vibration fait intervenir une variation d'au moins un élément α_{ij} de l'expression de la polarisabilité, on peut écrire :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \dots$$

où : $Q_j = Q_{j0} \cos(2\pi\nu_j t)$

(¹) Une lumière monochromatique peut être assimilée à une onde électromagnétique caractérisée par sa longueur d'onde λ ou sa fréquence ν telle que $\lambda = \frac{c}{\nu}$ (c : vitesse de la lumière dans le vide $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).

Le champ électrique de l'onde diffusée E_{diff} est proportionnel au moment dipolaire électrique induit P qui peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux termes tel que :

$$P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_{j0} E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_j)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_j)t]$$

Le premier terme correspond à une diffusion élastique Rayleigh à la même fréquence ν_0 que l'onde incidente. Le deuxième terme correspond à une diffusion inélastique Raman aux fréquences $\nu_0 - \nu_j$ et $\nu_0 + \nu_j$, respectivement Stokes et Anti-Stokes, et fournissant les mêmes informations sur la fréquence. L'effet Raman n'a lieu que si les mouvements vibrationnels conduisent à une variation de la polarisabilité de la molécule. Les diffusions Stokes et Anti-Stokes sont peu favorisées alors que la diffusion Rayleigh est plus probable. Ce modèle ne donne pas d'information sur l'intensité de l'onde diffusée.

Dans le cadre de l'interprétation quantique des phénomènes vibratoires de la matière (mécanique quantique), une fraction des photons incidents aura tendance à porter le système vibrationnel des molécules à un état excité. Cet état, le plus souvent virtuel, est d'énergie plus faible qu'une réelle transition électronique. Le retour à l'état vibrationnel se fait par diffusion de photons. Lorsque les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents, la diffusion correspond à l'effet Rayleigh. Sinon, la diffusion correspond à l'effet Raman Stokes ou Anti-stokes selon la fréquence des photons diffusés.

Les fréquences possibles ν_j des modes normaux correspondent à la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\nu_j = \nu_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

où ν_e est la fréquence à l'équilibre

$\nu = 1, 2, 3, 4 \dots$ est le nombre quantique vibrationnel

La Figure I.E-1 présente les phénomènes de diffusion Rayleigh et Raman caractérisés par des niveaux d'énergie de vibration moléculaire. Selon la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann, sur la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble moléculaire à une température donnée, les molécules à l'état fondamental sont plus nombreuses

qu'aux états vibrationnels excités. Les raies Stokes sont donc plus intenses que les raies Anti Stokes.

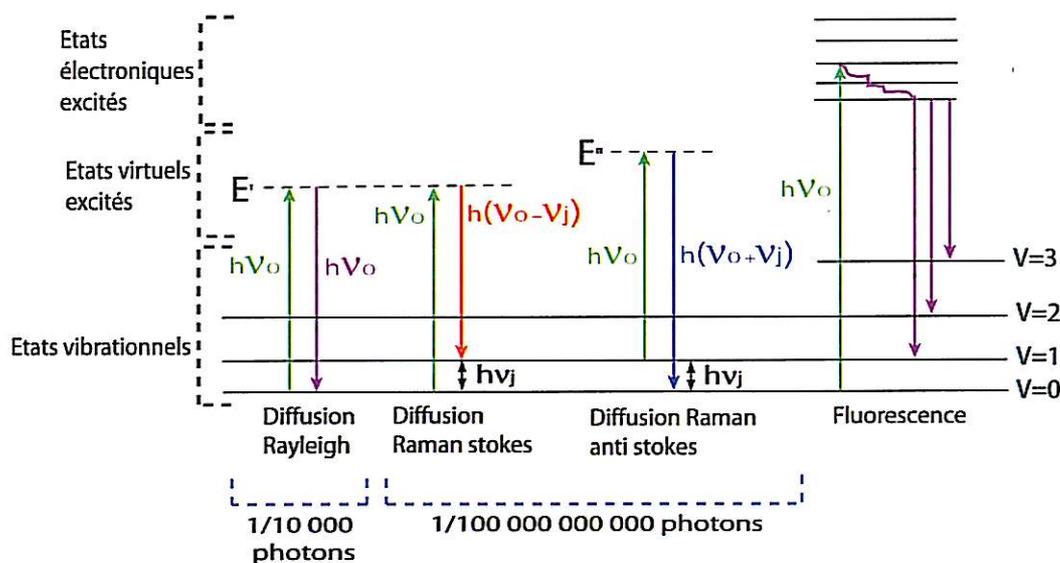


Figure I.E-1 : Phénomènes de diffusion et de fluorescence caractérisés par des niveaux d'énergie de vibration moléculaire.

Les raies Raman ne sont pas repérées par leur nombre d'onde absolue ($\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_j$) en cm^{-1} , proportionnel à la fréquence tel que $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$, mais par le nombre d'onde relatif $\bar{\nu}_j$ caractéristique de la molécule et indépendant du choix de la source monochromatique. Le tracé de l'évolution de l'intensité de la lumière diffusée, en fonction de la différence du nombre d'onde $\Delta\bar{\nu}$ entre les raies Raman Stokes et la raie Rayleigh, correspond à un spectre Raman conventionnel (Figure I.E-2).

Chaque raie peut être caractérisée par :

- Sa position dans le spectre, liée à la fréquence ν_j du mode de vibration de la molécule.
- Son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes et au mode de vibration considéré.
- Son profil qui permet l'étude des mouvements ou interactions en phases condensées.

- Son état de polarisation par rapport au faisceau du laser incident, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant.

L'identification des composés se fait généralement par comparaison avec des spectres étalons, publiés ou enregistrés au laboratoire sur des produits de référence.

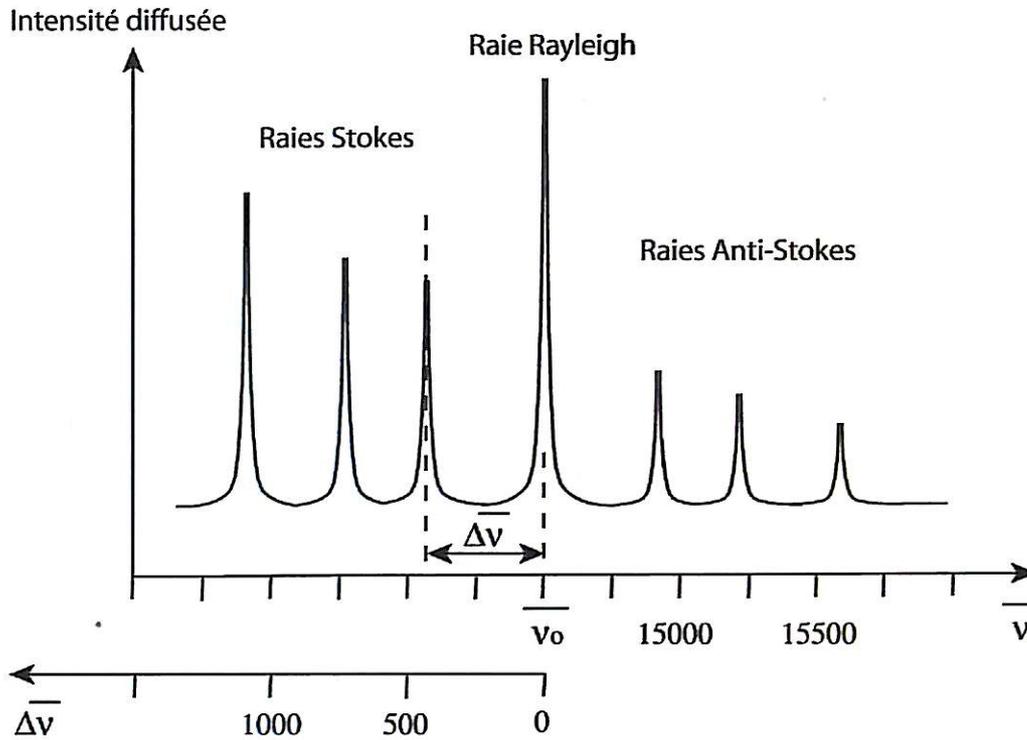


Figure I.E-2: Spectre Raman.

La spectrométrie Raman présente cependant deux inconvénients majeurs :

1. La faiblesse du signal Raman : On peut l'intensifier en augmentant le temps d'acquisition et/ou la puissance du laser monochromatique, mais il faut éviter la dégradation de l'échantillon par échauffement.
2. L'effet de fluorescence qui n'est pas un phénomène de diffusion, mais d'émission et qui peut être beaucoup plus intense que l'effet Raman au point de l'occulter totalement (Figure I.E-1).

I.E.2. Appareillage et configuration de travail [5]

Les analyses sont réalisées avec un LABRAM de la société Jobin-Yvon Horiba, conçu pour faire de la microscopie Raman confocale. L'appareil a été utilisé au Laboratoire des Interfaces et Systèmes électrochimiques, (UPR15 du CNRS, Paris, France).

La configuration de travail associée à l'équipement nécessaire est décrite ci-dessous :

- Une lumière monochromatique intense - Laser intégré Hélium Néon rouge (13mW) permettant de travailler à 632,817nm (domaine du visible). Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par une optique appropriée. Un jeu de filtres neutre permet de limiter la puissance du faisceau incident.
- Un microscope confocal OLYMPUS BX40. Son principe consiste à pratiquer des coupes optiques virtuelles dans l'épaisseur de l'échantillon observé, et à n'enregistrer ainsi que le signal émis dans le plan image du microscope. Cette sélection se fait grâce à un diaphragme variable (pinhole), appelé trou confocal, ajustable de 0 à 1500 μ m (fixé généralement à 200 μ m, 1000 μ m dans le cas de l'étude des rouilles vertes synthétiques), placé avant la fente d'entrée du spectromètre. L'ensemble contribue à l'amélioration de la résolution spatiale et particulièrement axiale (discrimination en profondeur) [5]. L'illumination de l'échantillon (lumière blanche) peut se faire par transmission ou réflexion. Le microscope est équipé d'une platine motorisée micrométrique XY (90x60mm) permettant l'analyse ponctuelle ou en ligne. Le rayonnement diffusé est collecté à 180° (rétrodiffusion) favorisant le rapport d'intensité pour les échantillons absorbants. Les objectifs utilisés pour visualiser l'échantillon et focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser sont de grossissement $\times 50$ (mode *in-situ*, mode *ex-situ* : produits de corrosion en relief) et $\times 100$ donnant une résolution spatiale respective de 5 et 2 μ m. Une caméra vidéo couleur permet l'observation de la surface de l'échantillon (taille image=1,4 \times grossissement objectif).
- Une optique de collecte, pour recueillir le faisceau Raman.
- Un filtre optique coupe bande (filtre notch). Il sert à filtrer le signal diffusé correspondant à la longueur d'onde de la radiation excitatrice (diffusion Rayleigh). Les raies sont détectées à partir de 150 cm^{-1} .

- Un système de détection et d'analyse dispersive - Spectromètre à simple étage (assurant une collecte optimale du signal Raman) de distance focale 300mm :
 - Une fente d'entrée réglable selon la résolution spectrale souhaitée (conservé à 100 μ m).
 - Un collimateur constitué de deux lentilles achromatiques permettant d'éclairer le réseau en faisceaux parallèles.
 - Un réseau de diffraction 1800tr/mm qui sépare les différentes composantes de la lumière diffusée.
 - Une optique de focalisation qui projette le spectre dispersé sur le détecteur.
 - Un détecteur CCD (Charge Coupled Devices) multicanaux photoélectrique refroidi avec de l'air et par effet Peltier (1024x256 pixels). Il enregistre simultanément tous les photons diffusés selon leur fréquence.
- L'acquisition et l'exploitation des spectres sont effectuées avec le logiciel Labspec. La résolution spectrale est d'environ 3cm⁻¹.

II. SYNTHESES CHIMIQUES DES ROUILLES VERTES

Les études, entre autres, de Refait et al. [6, 7] et Génin et al. [8] proposent des procédés de fabrication chimique similaires des rouilles vertes chlorurées et sulfatées. Elles sont obtenues en oxydant à l'air un précipité de Fe(OH)₂, préparé sous atmosphère sans oxygène, en mélangeant une solution aqueuse de sels de fer II chlorurés ou sulfatés avec du NaOH. Ces modes de préparation nécessitent le contrôle parfait de l'atmosphère et de la température. Nous avons utilisé une méthode similaire mais plus facile à mettre en œuvre, se basant sur le fait que ces deux rouilles vertes sont obtenues pour un ratio [Fe²⁺]/[OH⁻] supérieur à 1,11 pour la GR(Cl⁻), et supérieur à 0,5 pour la GR(SO₄²⁻), sans passer obligatoirement par un précipité d'hydroxyde ferreux.

D'après les travaux de Legrand et al [9], la rouille verte carbonatée est préparée en mélangeant sous argon 50ml d'une solution aqueuse de NaHCO₃ à 0,4mol.l⁻¹ avec 10mol.l⁻¹ de NaOH jusqu'à ce que la solution ait un pH de 9,5. Ensuite, 0,01mol.l⁻¹ d'une solution de FeCl₂ est ajoutée au mélange avant de l'exposer à l'air. En se basant

sur le même principe, nous avons directement introduit des chlorures de fer II dans une solution de Na_2CO_3 .

Tous les produits chimiques utilisés pour synthétiser les rouilles vertes sont de pureté Normapur. L'eau dé-ionisée est obtenue à l'aide d'un système de filtres Aquadem ($1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). Tout au long des préparations des différentes rouilles vertes, effectuées à température ambiante, les solutions sont désaérées par un barbotage continu d'Argon.

- La **rouille verte sulfatée** $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}][\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ et la **rouille verte chlorurée** $[\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8][\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ sont préparées en mélangeant $0,2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ d'une solution de fer II acide, respectivement $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, avec une solution aqueuse de NaOH à $0,2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ jusqu'à atteindre un pH 7. Les solutions de fer II acides sont préparées en dissolvant des cristaux de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans une solution d' H_2SO_4 à $0,005\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH 2) ou des cristaux de $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans une solution d' HCl à $0,01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH 2). Ne maîtrisant pas parfaitement la désaération de l'atmosphère, l'acidité des milieux permet d'éviter l'oxydation des ions ferreux, qui sont plus stables en milieu acide.
- La **rouille verte carbonatée** $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ est synthétisée en dissolvant des cristaux de $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à $0,01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans $0,1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ d'une solution de Na_2CO_3 à pH 11.

Une petite quantité du précipité obtenu, conservé dans un flacon hermétique, est ensuite prélevée et injectée dans une fiole jaugée de 50ml. Elle est enfin rincée 3 fois avec de l'eau dé-ionisée.

Pour l'analyse Raman, quelques gouttes du précipité nettoyé sont prélevées à l'aide d'une pipette, puis déposées entre deux fines lamelles de verre. Ce dispositif ralentit l'oxydation des rouilles vertes.

III. MATERIAUX DE L'ETUDE ET PROTOCOLES DE PREPARATION

III.A. Matériaux

Les échantillons d'**acier** utilisés pour cette étude proviennent d'une tôle d'acier X70 de 11,9mm d'épaisseur, fournie par la société Europepe, et typique des matériaux utilisés pour la confection des canalisations de transport de gaz. Le Tableau III.A-1 présente ses prescriptions de composition chimique globale selon les spécifications Gaz de France G.D.F.521-20 et G.D.F.521-40.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	V%	Nb%	N%
0,04-0,18	0,5	0,7-1,6	< 0,035	< 0,03	< 0,1	0,02-0,06	≤0,015

Tableau III.A-1 : prescriptions de composition chimique globale de l'acier X70 pour tubes selon les spécifications Gaz de France G. D. F. 521-20 et G. D. F. 521-40.

Le fer pur polycristallin (99,99%, Goodfellow) a également été utilisé au cours de cette étude.

III.B. Protocole de la caractérisation métallurgique (métallographie) de l'acier X70

Les surfaces parallèle et transversale (Figure III.B-1) d'échantillons d'acier X70 ($\approx 20 \times 20 \times 11,9$ mm), après enrobage de ces derniers, ont été polies jusqu'à la pâte diamantée 1 μ m, puis attaquées au Nital 2% (2 volumes d'acide nitrique dans 100 volumes d'éthanol) pour révéler la microstructure. Elles furent observées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de rayons X à sélection en énergie.

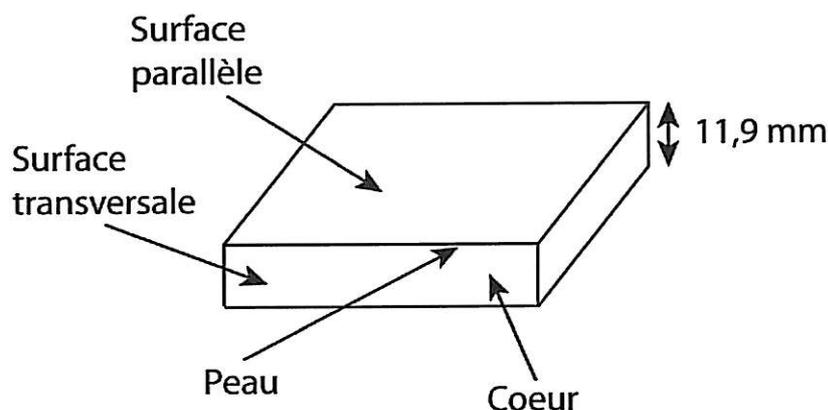


Figure III.B-1 : Surfaces de l'acier X70 attaquées chimiquement.

III.C. Protocole de décapage (des produits de corrosion) de la surface de l'acier X70

Pour pouvoir caractériser la topographie des surfaces corrodées, la totalité des produits de corrosion a été éliminée, sans attaquer l'acier, à l'aide d'une solution de décapage chimique normalisée (norme NF ISO 8407:2002).

Les échantillons ont été plongés 20 minutes dans un bécher, contenant 500ml d'HCl concentré ($\rho=1,19\text{g.ml}^{-1}$), 3,5g d'hexa-méthylène tétramine et 500 ml d'eau distillée, placé dans un bain à ultrasons.

IV. CELLULES ELECTROCHIMIQUES

Afin de contrôler l'environnement du métal lors du vieillissement (potentiel et atmosphère), deux types de cellules électrochimiques complémentaires, parfaitement étanches, ont été créés. La première cellule est classique, d'une grande contenance pour permettre des cycles de vieillissement de plusieurs semaines. La surface des échantillons est par la suite analysée *ex-situ*, au micro-spectromètre Raman, au microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre de rayons X à sélection en énergie, par diffraction des rayons X et au microscope optique. La deuxième cellule est conçue spécialement pour analyser *in-situ* les produits de corrosion au micro-spectromètre Raman, lors des premiers stades du vieillissement.

IV.A. Électrode de référence et électrode auxiliaire

Pour toutes expériences électrochimiques, la contre électrode est une grille de platine présentant une large surface d'exposition et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux ($\Delta\Phi_{ESS/s} = 658\text{mV/ESH}$ à 20°C) (REF621, Radiometer Analytical). **Le potentiel des échantillons sera néanmoins, par commodité, exprimé par rapport à l'électrode au calomel saturé ($\Delta\Phi_{ECS/s} = 241\text{mV/ENH} = -75\text{mV/CuCuSO}_4$ à 20°C)**

IV.B. Cellule électrochimique classique

IV.B.1. Description

Cette cellule hermétique (Figure IV.B-1) consiste en un corps de réacteur cylindrique en verre Duran d'une contenance de 4 litres. Le couvercle, en PMMA, inclut des orifices pour 3 électrodes de travail, une électrode auxiliaire, une électrode de référence, une entrée et une sortie gaz, un septum pour des prélèvements ponctuels d'électrolyte avec une seringue et un port pour des électrodes de mesure ponctuelle du pH, de la conductivité et du potentiel redox de l'électrolyte (Figure IV.B-2).

L'électrode de référence et l'électrode auxiliaire sont en contact avec le milieu de vieillissement par l'intermédiaire d'un pont électrolytique équipé d'un fritté de faible porosité et contenant la même solution. Ces allonges de protection permettent d'éviter toute pollution du milieu de vieillissement, en premier lieu par la solution de remplissage de l'électrode de référence, et en second lieu, par les oxydes de fer et les éventuelles autres espèces indésirables, formés à la contre électrode.

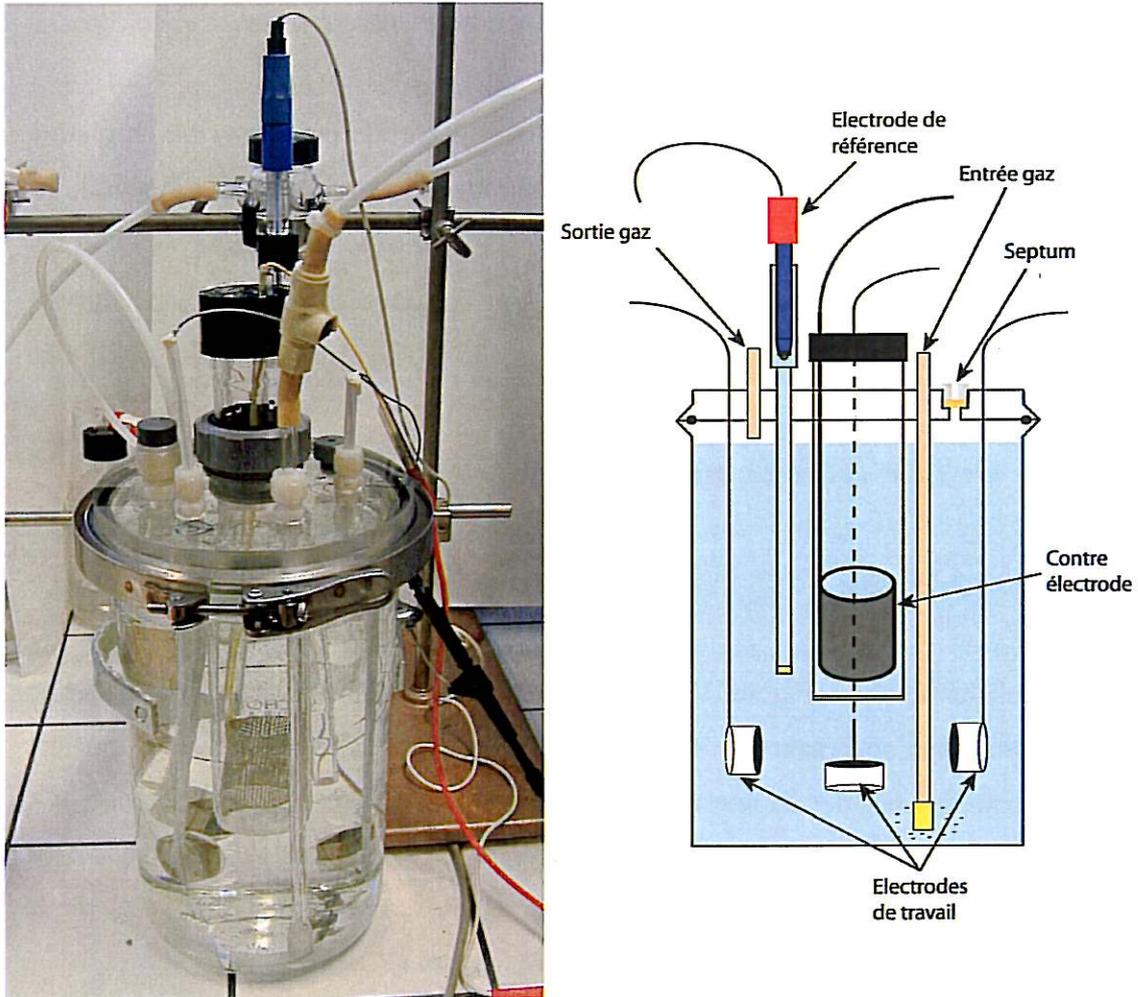


Figure IV.B-1 : Cellule électrochimique classique

IV.B.2. Protocole expérimental

2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont des cubes d'acier X70 ($\approx 20 \times 20 \times 11,9 \text{ mm}$) dont la face étudiée ($\approx 20 \times 20 \text{ mm}$) correspond à la peau externe de la plaque originelle. Pour chaque échantillon, la connexion électrique est établie avec un fil conducteur isolé multibrins soudé à l'arc sur la surface opposée à celle exposée. La soudure est recouverte de colle époxy bi-composant à froid, pour éviter sa fragilisation au cours de manipulations ultérieures. Les échantillons sont enrobés dans de la résine époxy isolante (formule bi-composante à froid Epoxicure, Buehler). Une fois durcie, la résine est usinée afin de pouvoir emboîter l'échantillon dans le porte échantillon adapté à la cellule

électrochimique (Figure IV.B-3). La surface exposée alors recouverte de résine est pré-polie jusqu'au papier SiC 600.

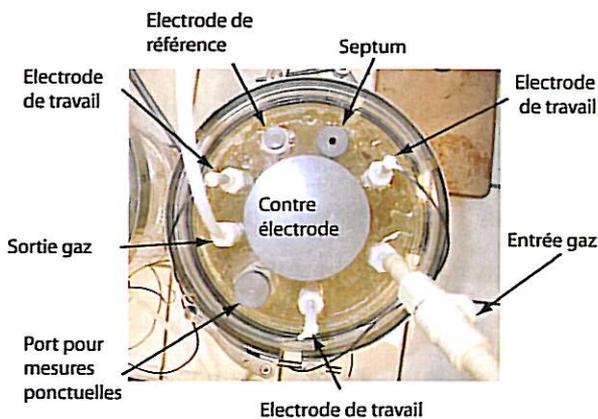


Figure IV.B-2 : Couvercle de la cellule électrochimique classique

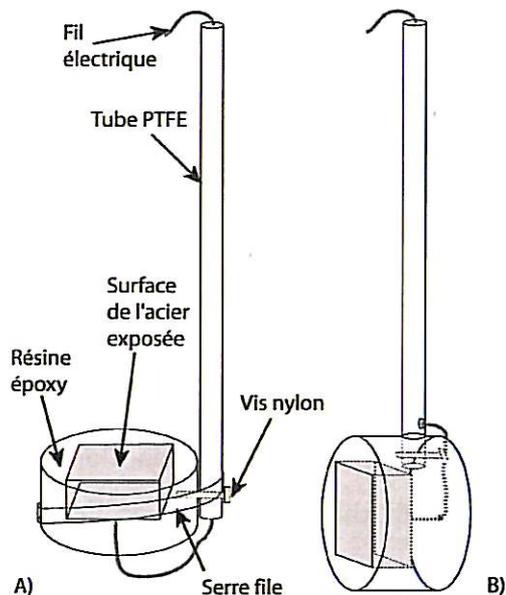


Figure IV.B-3 : Échantillons montés sur les portes-échantillon associés à la cellule électrochimique classique. A) position horizontale, B) position verticale

2.2. Mode opératoire

24 heures au minimum avant le début de l'expérience, l'électrolyte (4 litres) est préparé et inséré dans la cellule. Dans le cas de l'eau carbonatée désaérée saturée en calcite, 3g.l^{-1} de calcite CaCO_3 (pureté Normapur) sont ajoutés à l'eau carbonatée, entraînant l'accumulation d'une couche de calcite au fond de la cellule. Le système de bullage du gaz sélectionné est activé (≈ 120 bulles/minute) pour permettre une homogénéisation du milieu avant le début de l'expérience. Lorsque le milieu de vieillissement est désaéré, la sortie gaz est reliée à un flacon laveur contenant du glycérol bi-distillé, pour éviter la rétro diffusion de l'oxygène atmosphérique dans la cellule.

Les mesures ponctuelles de potentiel redox, de pH et de conductivité de l'électrolyte sont effectuées respectivement avec une électrode combinée Ag/Pt/AgCl ($+197\text{mV}_{\text{ESH}}$) à

20°C) (MC3051Pt, Radiometer Analytical), une électrode de pH combinée Ag/AgCl (pHC3001, Radiometer Analytical) et une cellule 4 pôles (CDC565, Radiometer Analytical) reliées soit à un pH-mètre/millivoltmètre de laboratoire (pHM220, Radiometer Analytical), soit à un conductimètre de laboratoire (CDM210, Radiometer Analytical). Le barbotage du gaz est maintenu pendant les mesures ponctuelles pour éviter toute pollution de l'atmosphère de la cellule par l'air ambiant lors de l'insertion et du retrait de l'électrode de mesure.

Au lancement de l'expérience, le potentiel redox, la conductivité et le pH de la solution sont mesurés. La surface exposée du métal pour les trois échantillons est polie au papier SiC 600 puis rincée avec de l'eau dé-ionisée (Aquadem) et de l'éthanol 95%. Chaque échantillon, et son porte échantillon associé, sont montés sur un autre couvercle de la cellule préalablement équipé de l'entrée et sortie gaz, et du système de polarisation. Deux échantillons sont maintenus verticaux et un horizontal. Très rapidement après leur polissage, les échantillons sont rincés à l'eau dé-ionisée et les couvercles sont échangés. Le bullage est activé et maintenu tout au long de l'expérience.

Les mesures du potentiel de corrosion en circuit ouvert et la polarisation des échantillons sont effectuées avec un potentiostat AMEL Instruments, modèle 2051 (impédance d'entrée $\sim 10^{12}\Omega$).

Les différents cycles de polarisation imposés à l'acier X70 au cours du temps, pour chaque solution étudiée, ainsi que les caractéristiques particulières des expériences sont présentées en annexe III-1.

Pour le prélèvement des échantillons, la polarisation et le bullage du gaz sont arrêtés. La cellule est ouverte dans une boîte à gants gonflable contenant l'atmosphère du milieu de vieillissement. Les échantillons sont rincés avec de l'eau dé-ionisée puis séchés avec le même gaz que celui de l'atmosphère de la chambre.

Échantillons utilisés pour la caractérisation des produits de corrosion

Les deux échantillons positionnés verticalement dans la cellule sont conservés, soit dans un flacon hermétique en verre blanc (milieu désaéré), soit dans un dessiccateur (milieu

aéré) pour des analyses, respectivement par microscopie optique et diffraction X, et par micro-spectrométrie Raman et microscopie électronique à balayage. Le troisième échantillon, positionné verticalement, est enrobé puis la surface transversale est polie jusqu'à la pâte diamantée 3 μ m pour observer le profil de la couche de corrosion. La résine époxy (Epoxicure, Buehler) a été utilisée pour recouvrir la couche de corrosion formée sur les premiers échantillons corrodés dans l'eau siliceuse aérée. Relativement fluide et longue à sécher, la résine pénètre au cœur de la couche de corrosion, la polluant et favorisant les effets de fluorescence lors de l'analyse Raman. On lui a donc préféré, par la suite, la colle époxy bi-composant à séchage rapide (Araldite), plus dense.

Les échantillons vieillis dans les solutions anoxiques sont placés dans les flacons, face exposée vers le bas. Le système de confocalité du spectromètre Raman permet d'effectuer les premières analyses Raman à travers le fond en verre très fin, pour éviter d'ouvrir la boîte et d'exposer l'échantillon à l'air.

Échantillons utilisés pour la spectroscopie d'impédance électrochimique et la microscopie mécanique à balayage

À partir des diagrammes d'impédance et de la cartographie de surface, effectués sur le même échantillon, nous voulions remonter à des tendances d'évolution électrochimique de chaque système. Une « côte » de référence étant nécessaire pour la topographie de surface, nous avons essayé de protéger une petite partie de l'échantillon avec un vernis acrylique de tropicalisation *Jelt Tropicoat*, puis avec la résine utilisée pour l'enrobage des échantillons, mais sans succès. Les cartographies de surface ont donc été enregistrées à l'opposé de la zone protégée, en prenant comme référence la résine d'enrobage. Il n'est pas à exclure l'impact d'un éventuel « retrait » ou gonflement de la résine, qui n'a pas pu être pris en compte dans la mesure de la profondeur des atteintes. Cependant, l'ensemble des échantillons étant resté immergé pendant une période égale, on peut supposer que la résine a évolué de la même façon d'un échantillon à l'autre, de sorte que la comparaison du profil de l'attaque corrosive reste possible.

La face exposée des échantillons utilisés pour ces deux techniques de caractérisation, était positionnée verticalement dans la cellule électrochimique. Sortis de la cellule, les échantillons ont été décapés selon la procédure déjà mentionnée dans ce chapitre.

Après chaque expérience, les cellules ont été nettoyées à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau dé-ionisée, pour éliminer toute trace de produits de corrosion.

IV.C. Cellule spectro-électrochimique

La cellule spectro-électrochimique, placée sous le microscope du spectromètre Raman, permet :

- L'observation microscopique de la formation des produits de corrosion à la surface d'échantillons métalliques (acier X70 et fer pur), maintenus dans leur environnement contrôlé (atmosphère et polarisation).
- L'analyse Raman *in-situ* des produits de corrosion observés.

IV.C.1. Description

Compte tenu de l'encombrement du spectromètre, la cellule est composée de deux compartiments reliés par un pont électrolytique (Figure IV.C-1). Le premier, en Kel-F (polymère fluoré), contient l'électrode de travail. Il est usiné afin de pouvoir être placé sous le microscope du spectromètre et permettre ainsi l'observation *in-situ* et l'analyse Raman de la surface du métal à travers un couvercle équipé d'une fine fenêtre. L'électrode de référence est placée dans le deuxième compartiment en verre avec le dispositif de bullage du gaz choisi. Une circulation de solution est assurée entre les deux compartiments par une pompe péristaltique.

Selon l'expérience, la contre électrode peut être placée autour de l'électrode de travail dans le premier compartiment (position 1) ou bien en dehors du circuit de circulation de l'électrolyte (position 2). Cette deuxième configuration est nécessaire en milieu désaéré car les ions ferreux passés en solution réagissent sur la contre électrode pour former des oxydes ou hydroxydes. Ils viennent ensuite se déposer sur la surface de l'échantillon observé, et risquent d'induire un artefact sur les phénomènes observés.

Quand les échantillons ne sont pas sous le spectromètre pour des mesures (nuit,...), la surface active de l'électrode de travail est maintenue verticale et éloignée de la fenêtre d'observation. Pendant les analyses Raman *in-situ*, la surface active de l'électrode de travail est maintenue horizontale et très proche de la fenêtre. La circulation de la

solution est coupée pour ne pas perturber la mesure. Le bullage est maintenu dans le cas des milieux anoxiques.

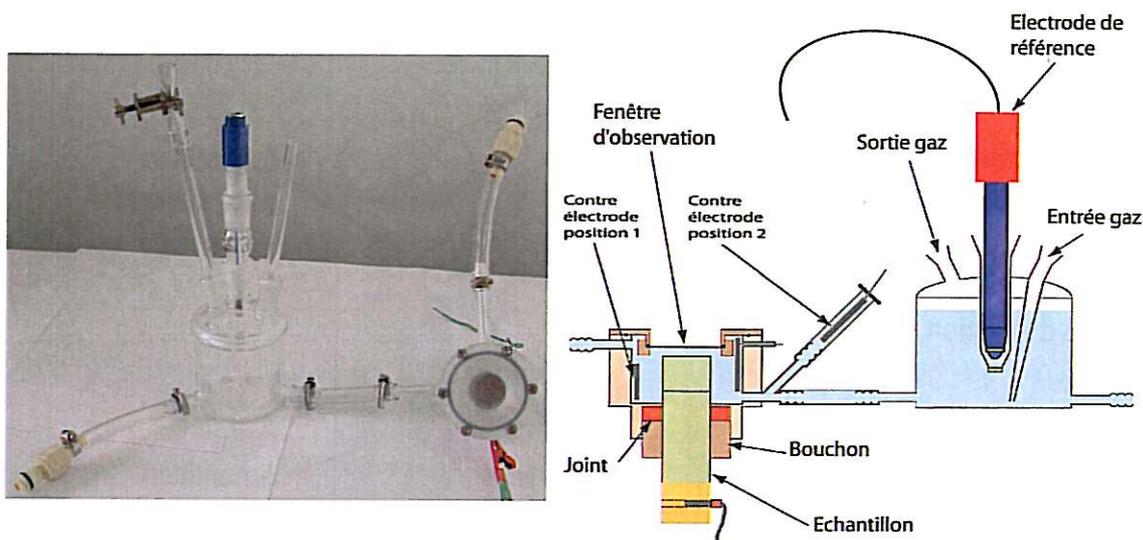


Figure IV.C-1 : Cellule spectro-électrochimique

IV.C.2. Protocole expérimental

2.1. Préparation des échantillons

Deux types de porte-échantillon sont utilisés (Figure IV.C-2).

1. Le premier évite l'utilisation de résine époxy, qui serait susceptible de dégager dans l'électrolyte des composés de bas poids moléculaires (adjuvants de la résine), et de polluer la surface exposée du métal. L'échantillon d'acier X70 est une pastille de 18,26mm de diamètre et de 11,9mm d'épaisseur. La surface exposée correspond à la peau externe de l'acier d'une canalisation. L'échantillon est vissé sur un porte-échantillon cylindrique en laiton de même diamètre, qui assure la connexion électrique. Une cataphorèse est effectuée sur l'unité pour isoler les zones non exposées.
2. La surface exposée est réduite dans le cas du deuxième porte-échantillon. L'échantillon d'acier X70 ou de fer pur est un cylindre de 5mm de diamètre fixé

sur un porte-échantillon d'acier. L'unité est ensuite recouverte de cataphorèse puis enrobée de résine époxy pour isoler les surfaces non exposées et adapter l'échantillon à la cellule (diamètre du cylindre $\approx 18,3\text{mm}$).

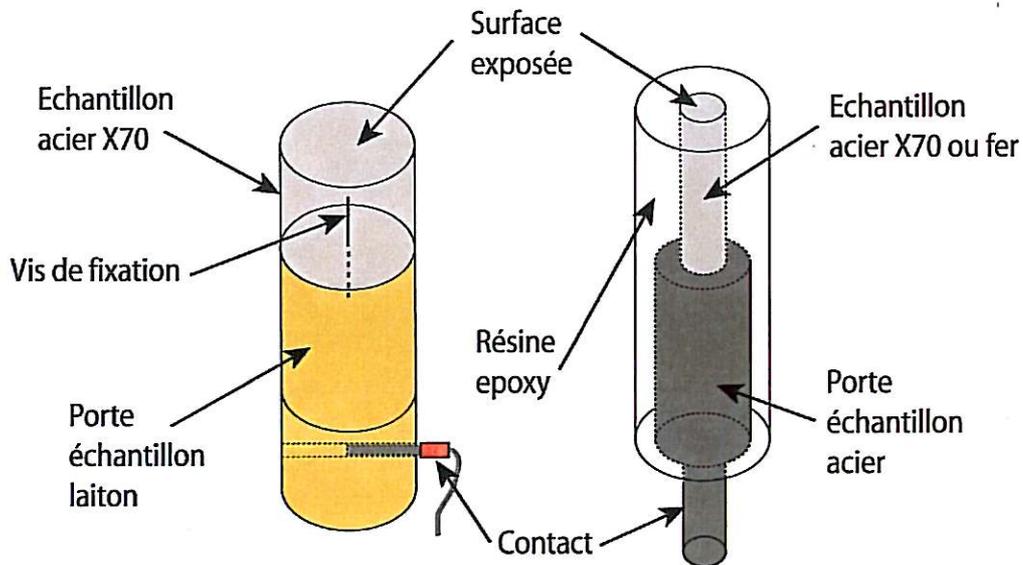


Figure IV.C-2 : Echantillons montés sur les porte-échantillons associés à la cellule spectro-électrochimique

Remarques

La résine du deuxième porte échantillon aussi exposée à la solution polluée, après quelques jours d'expérience, la surface de l'acier ou du fer en se dissolvant et en formant des dépôts ponctuels (Figure IV.C-3).

Cette pollution est particulièrement gênante en polarisation cathodique où les expériences nécessitent plus de temps.

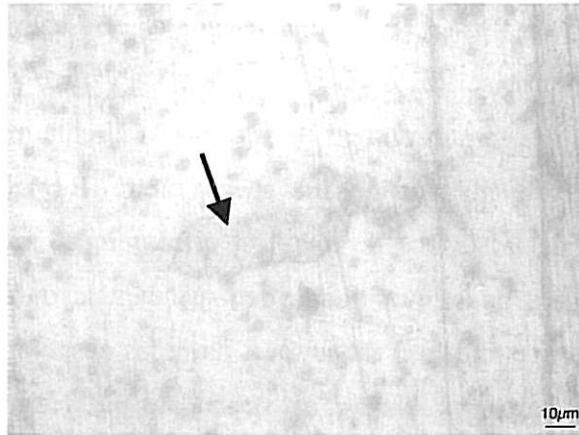


Figure IV.C-3 : Photo optique *in-situ* d'un dépôt de résine à la surface du fer après 11 jours sous PC à -1075mV/ECS , dans l'eau siliceuse aérée.

2.2. Mode opératoire

Un potentiostat de laboratoire Tacussel, modèle TEQ-89-050 est utilisé pour polariser les échantillons.

Quelques heures avant le début de l'expérience, l'électrolyte est injecté dans la cellule. Le système de bullage du gaz sélectionné et la circulation de la solution sont activés pour permettre une homogénéisation du milieu avant le début de l'expérience. Pendant cette phase transitoire de stabilisation de l'environnement, un échantillon fictif en Kel-F (polymère fluoré) remplace celui, en acier ou en fer, destiné à être étudié.

Pour l'eau carbonatée, désaérée et saturée en calcite, la réserve de calcite est constituée par un dépôt électrochimique de cet élément sur une grille de platine insérée dans le compartiment en verre. Pour chaque expérience, la grille a été préalablement polarisée pendant plusieurs heures, à -1400mV/ESS , dans une solution aqueuse désaérée, saturée de CO_2 et contenant 300 à 400mg.l^{-1} de CaCO_3 (pureté Normapur). Ce procédé a été préféré à des sels en sursaturation, car leur suspension dans le milieu, du fait de la circulation continue de la solution, risquait de troubler l'eau et de perturber les observations *in-situ* au microscope.

Lors du lancement de l'expérience, la surface exposée de l'échantillon est polie jusqu'au papier SiC 2400, rincée avec de l'eau dé-ionisée (Aquadem), puis de l'éthanol à 95% et

enfin séchée à l'argon. Avant l'insertion de l'échantillon dans la cellule, sa surface est à nouveau rincée avec de l'eau bi-distillée.

Moins de cinq minutes après l'insertion de l'échantillon, la circulation est coupée, et la cellule est placée sous le microscope du spectromètre Raman afin d'observer visuellement l'évolution de la surface du métal et effectuer des analyses Raman. La surface est ensuite analysée quasi quotidiennement pendant la durée de l'expérience. Pendant les observations, la circulation est coupée. Entre les observations, la circulation est opérationnelle. L'électrolyte circulant n'est cependant pas renouvelé. Son volume total est de 250ml. Le taux de circulation dans la cellule est de 100% du volume par minute.

Au cours d'un cycle de PC, le courant débité par la contre électrode est enregistré pour s'assurer de la bonne application de la polarisation.

L'expérience est arrêtée lorsque la couche de corrosion devient trop importante ou lorsque aucune évolution n'est constatée. La surface de l'échantillon est rincée à l'eau bi-déminéralisée et séchée à l'argon. La surface de l'échantillon est ensuite analysée *ex-situ* au micro-spectromètre Raman et au microscope électronique à balayage.

Les différents cycles de polarisation (chute ohmique comprise) imposés à l'acier X70 et au fer pur, au cours du temps pour chaque solution étudiée, ainsi que les caractéristiques des expériences (grade du polissage, position de la contre électrode, diamètre de la surface exposée) parfois modifiées selon les résultats (particulièrement dans le cas du fer où la pollution par les grains de polissage a une influence sur le processus de corrosion), sont présentés en annexe III-2.

La cellule a été entièrement fabriquée en verre et téflon, pour pouvoir être nettoyée au piranha ($1/3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2/3 \text{ H}_2\text{O}_2$), entre chaque essai. Les tuyaux permettant la circulation de la solution ont également été changés entre chaque expérience.

IV.D. Résistance des électrolytes

Compte tenu de la faible conductivité des solutions sélectionnées, le courant, même faible, qui passe entre l'électrode de travail et la contre électrode lorsque l'échantillon est polarisé suffit à engendrer un gradient de potentiel significatif dans l'électrolyte, entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Ce gradient doit

donc être pris en considération. Le potentiel mesuré de l'échantillon est la somme du potentiel vrai et de la chute ohmique totale due à l'électrolyte soit :

$$V_{\text{mesuré}} = E + R_e I$$

La valeur de la résistance de l'électrolyte R_e peut être déterminée soit par la spectrométrie d'impédance électrochimique, soit par la technique de coupure de courant et de mesure du potentiel OFF.

1.1. Cellule électrochimique classique

La valeur « idéale », du potentiel cathodique, devant être comprise (chute ohmique déduite) entre -775 et -1075mV/ECS, le potentiel vrai a été évalué à partir du potentiel OFF, qui est expliqué en détail lors de la présentation des essais terrain au chapitre VI.

Solution	Cycle préalable	Potentiel cathodique ON (mV/ECS)	Potentiel cathodique OFF (mV/ECS)
Eau siliceuse aérée	Début	-1125	-886
	14 j. de corrosion libre et 14 j. sous polarisation cathodique (PC)		-790
Eau carbonatée désaérée	Début		-883

Tableau IV.D-1 : Potentiel ON et potentiel OFF, pour chaque solution dans la cellule électrochimique classique

Les mesures du potentiel OFF de l'acier ont été effectuées au début des expériences, lorsque les échantillons étaient polarisés cathodiquement à -1125mV/ECS, dans l'eau siliceuse aérée et dans l'eau carbonatée désaérée. Les produits de corrosion formés pouvant influencer la résistance de l'électrolyte, des mesures ont également été effectuées, en fin d'expérience, après 14 jours de corrosion libre et 14 jours de PC à -1125mV/ECS, dans l'eau siliceuse aérée. Les moyennes respectives, sur dix mesures à chaque fois, sont présentées dans le Tableau IV.D-1. Les conditions de polarisation cathodique étaient respectées.

1.2. Cellule spectro-électrochimique

Lors des phases sous PC, la chute ohmique entre l'électrode de travail et la contre électrode n'a pas été mesurée, compte-tenu des différentes configurations possibles (échantillon proche de la fenêtre en phase d'analyse, sinon éloigné, position de la contre électrode différente). Pour chaque configuration, la polarisation cathodique a été appliquée la première fois, après une phase de corrosion libre, sous le microscope du spectromètre Raman, lors d'une phase d'observation de la surface (proche de la fenêtre, provoquant un léger confinement). Sa valeur a été fixée à 50mV environ, au-dessus du potentiel de dégagement d'hydrogène.

L'ensemble des valeurs de potentiel est exprimé sans prendre en compte la chute ohmique pour permettre la comparaison des résultats obtenus pour chaque cellule électrochimique.

V. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

V.A. *Voltamétrie cyclique*

Un voltamogramme cyclique de l'acier X70, prenant en compte la chute ohmique entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, a été enregistré dans l'eau siliceuse aérée et dans l'eau carbonatée désaérée saturée en calcite.

Paramètres d'acquisition	Eau siliceuse aérée	Eau carbonatée désaérée saturée en calcite
Vitesse de balayage (mV/s)	20	
Pas de variation du potentiel (mV)	1	
Cycle (mV/ECS)	OCP→-1183→317→OCP	OCP→-1583→-83→OCP
Potentiel de circuit ouvert (OCP) (mV/ECS)	-480	-710

Tableau V.A-1 : Paramètres d'acquisition des voltamogrammes de l'acier X70 dans l'eau siliceuse aérée et dans l'eau carbonatée désaérée saturée en calcite.

Le système de contrôle des paramètres électrochimiques et d'acquisition des données est un potentiostat-galvanostat « autolab » associé à un ordinateur. Les paramètres d'enregistrement sont résumés dans le Tableau V.A-1. La surface de l'acier, de 5mm de diamètre et polie jusqu'au papier SiC 2400, était horizontale et orientée vers le bas afin d'éviter l'accumulation de produits de corrosion.

V.B. Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

La microscopie électrochimique à balayage permet d'obtenir des images non optiques de la distribution latérale des courants électriques, caractérisant les transferts de charges et de masses, sur des zones très localisées à l'interface métal/solution. Ce travail expérimental a été mis en œuvre par Vincent Vivier et son équipe au LISE-CNRS.

V.B.1. Principe [10]

Cette technique est basée sur le déplacement d'une sonde, au voisinage du substrat conducteur. La sonde fonctionne comme une micro électrode dans une cellule électrochimique sous contrôle potentiostatique.

En mode ampérométrique, la polarisation adéquate de la sonde peut entraîner la réduction des espèces actives (médiauteurs redox), à la surface de la microélectrode. Le courant faradique résultant de cette réduction est contrôlé par la diffusion de l'espèce réduite dans l'électrolyte. Lorsque la sonde est suffisamment proche de la surface du métal, cette dernière crée un obstacle à la diffusion du médiateur redox, induisant une variation du courant mesuré à la sonde.

Une augmentation du courant faradique, lors du balayage de la sonde à une distance faible et constante de la surface de l'échantillon, traduit l'oxydation à la surface du substrat, des espèces réduites à la sonde (Figure V.B-1).

Le déplacement de la sonde, au voisinage de la surface de l'acier, permet d'obtenir une image qui évalue la distribution latérale de la dissolution du fer en ions ferreux ou ferriques.

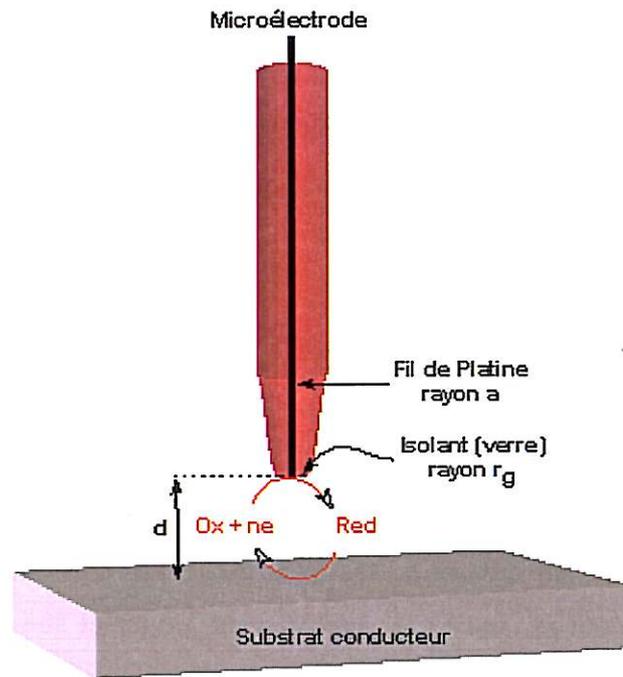


Figure V.B-1 : Représentation du mode « positive feedback » (substrat conducteur) du SECM.

V.B.2. Protocole expérimental

Le microscope électrochimique à balayage utilisé est de marque Leica. Il consiste en un système de positionnement sur 3 axes (VP-25XA, Newport) dirigé par un encodeur de mouvement (ESP300, Newport) et permettant une résolution spatiale de 100nm dans chacune des trois directions. Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un bipotentiostat, couplé à un convertisseur à faible bruit courant-tension (Femto DLPCA200, BFI Optilas) avec un gain réglable et une grande largeur de bande fréquentielle (supérieure à 500 kHz). La sonde correspond à un fil de platine de 10 μ m de diamètre, scellé dans un capillaire de verre blanc de diamètre $\phi = 250\mu$ m.

Des cartographies de la réactivité de surface de l'acier X70, ont été enregistrées sur la même zone, à différents intervalles de temps. L'électrolyte choisi est une solution de KI à 50mmol.l⁻¹. La surface de l'échantillon a été polie jusqu'au papier SiC 4000. La vitesse de balayage est de 100 μ m/s. La sonde, polarisée à 617mV/ECS (ce qui permet de détecter les ions ferreux), se trouve à 20 μ m du substrat qui n'est pas polarisé.

V.C. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode de perturbation électrique de l'interface métal/électrolyte qui permet de séparer les phénomènes électrochimiques élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leurs cinétiques respectives.

V.C.1. Principe [11]

Un signal électrique alternatif sinusoïdal est superposé au potentiel électrochimique de l'acier. La réponse en courant du système est analysée en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...).

En adoptant une méthode de perturbation sinusoïdale d'amplitude fixe avec un balayage en fréquence, la perturbation est exprimée par:

$$V(t) = V_s + \Delta V(t) \quad \text{avec } \Delta V(t) = |V| \sin(\omega t)$$

où V_s est le potentiel électrochimique du métal (libre ou imposé),

$|V|$ est l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïdale,

ω est la pulsation en rad.s^{-1} (avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

Si l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible, la réponse du système est linéaire et peut s'exprimer sous la forme :

$$I(t) = I_s + \Delta I(t) \quad \text{avec } \Delta I(t) = |I| \sin(\omega t + \varphi)$$

où φ est le déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.

On peut ainsi définir l'impédance complexe du système qui est la fonction de transfert entre la tension et le courant, soit :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} \exp(-j\varphi)$$

La représentation dans le plan complexe de l'impédance est alors définie par le vecteur Z tel que :

$$Z(\omega) = \text{Re } Z(\omega) + j \text{Im } Z(\omega)$$

$$\text{où } \text{Re } Z(\omega) = |Z| \cdot \cos(\varphi)$$

$$\text{Im } Z(\omega) = |Z| \cdot \sin(\varphi)$$

Les diagrammes de Nyquist représentent l'évolution en fonction de la fréquence de la perturbation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle dans le plan complexe. Ils permettent de déterminer les paramètres R_e (résistance d'électrolyte) et R_{dc} (résistance de double couche), et de calculer les valeurs de C_f (capacité de double couche). Ces diagrammes ont une allure semi-circulaire dans les cas classiques et simples de corrosion uniforme.

V.C.2. Appareillage

Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées avec un analyseur de réponse fréquentiel GAMRY EIS300 (avec potentiostat incorporé), piloté par le logiciel Framework.

Les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- Fréquence initiale 10⁵ Hz
- Fréquence finale 10⁻² Hz
- Amplitude de la perturbation en potentiel $|\Delta V|$ 10 mV
- Echantillonnage lors du balayage en fréquence : 10 point/décade

V.C.3. Circuit électrique équivalent

Dans l'ensemble, les diagrammes de Nyquist montrent qualitativement des caractéristiques similaires, qui peuvent être modélisées à partir d'un même circuit électrique équivalent (Figure V.C-1), déjà étudié au LISE [12].

Le premier circuit, qui ne sera pas discuté, représente l'artefact de mesure. Le deuxième circuit représente l'interface métal/électrolyte. Les valeurs des différents paramètres sont calculées selon la méthode du programme simplexe [13], et sont présentées pour chaque diagramme d'impédance au chapitre V. R_4 et C_4 sont probablement caractéristiques du

[9] L. Legrand, A. El Figuigui, F. Mercier et A. Chaussé, *Environ. Sci. Technol.* 2004; **38**: 4587.

[10] Disponible sur <http://www.lise.jussieu.fr> [consulté le 15 septembre 2005].

[11] S. Gastaud, *Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon* 2002.

[12] B. Sala, H. Takenouti, C. Chevalier, M. Keddam, A. Gelpi, *7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research* 2000; **081**.

[13] I. Frateur, *Thèse, Université Paris VI* 1996.

Chapitre IV

Étude de la corrosion de l'acier X70 en solution aqueuse simulant un extrait de sol

· POSITIONNEMENT DE L'ETUDE

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	87
II. DONNEES RAMAN DE REFERENCES	87
II.A. OXYDES ET OXYHYDROXYDES DE FER	88
II.B. ROUILLES VERTES	93
II.C. SELS DE FER II	101
II.D. CARBONATES DE CALCIUM CaCO_3	102
III. DONNEES DE REFERENCES DE DIFFRACTION X.....	103
IV. CARACTERISATION DE L'ACIER X70	104
IV.A. COMPOSITION CHIMIQUE	104
IV.B. ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURE.....	105
IV.C. VOLTAMOGRAMMES	108
V. SOLUTIONS CARACTERISTIQUES DES SOLS.....	109
V.A. COMPOSITION CHIMIQUE.....	109
V.B. COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE (GAZ)	110
V.C. pH , CONDUCTIVITE ET REDOX DES SOLUTIONS.....	111
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	112

I. INTRODUCTION

Le but de ces expériences est d'étudier en solutions aqueuses l'influence du potentiel électrochimique (corrosion libre ou polarisation cathodique) sur la nature des dépôts formés à la surface d'échantillons d'acier X70. Les phases en cours de formation à la surface, qu'elles soient cristallisées ou amorphes, ont été caractérisées *in-situ* par micro-spectrométrie Raman. *Ex-situ*, les dépôts de corrosion ont également été étudiés par micro-spectrométrie Raman et microscopie électronique à balayage, couplée à la spectrométrie des rayons X à sélection en énergie. Lorsque la couche de corrosion était trop importante pour permettre une analyse Raman complète, ou lorsqu'elle présentait un effet de fluorescence empêchant les analyses Raman, les dépôts ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

Compte tenu de la difficulté d'interprétation et de la variation des résultats d'un échantillon à l'autre, les méthodes électrochimiques nous ont permis de compléter nos résultats, en définissant les tendances d'évolution électrochimique de chaque système. Effectivement, le but de l'étude n'était pas de déterminer les vitesses de corrosion précises, car nos expériences en solutions aqueuses simulant des solutions de sols ne sont, de toute façon, pas extrapolables aux canalisations enterrées dans des sols. Par contre, nous avons besoin d'évaluer les corrosivités des différents milieux, ainsi que l'effet de la polarisation sur les attaques encourues par les échantillons.

II. DONNEES RAMAN DE REFERENCES

La spectroscopie Raman n'ayant pas de bases de données officielles, il est nécessaire de disposer de spectres Raman de référence afin d'identifier les phases analysées au cours des différentes expériences. Ce paragraphe détaille la position des bandes Raman caractéristiques des oxydes et oxyhydroxydes de fer, des rouilles vertes, de l'hydroxyde ferreux, de la fayalite, de la sidérite, du sulfate de fer et des carbonates de calcium.

II.A. Oxydes et oxyhydroxydes de fer

Les spectres de la magnétite, la maghémite, l'hématite, la goethite, la lépidocrocite, la ferrihydrite et l'akaganéite doivent être connus pour les raisons suivantes :

- La **magnétite**, la **goethite** et la **lépidocrocite** sont les produits de corrosion récurrents lors de la corrosion électrochimique aérobie ou anaérobie de l'acier ou du fer en milieu aqueux [1].
- La **maghémite** et l'**akaganéite** ont été détectées lors de l'étude des couches de corrosion formées sur des objets archéologiques métalliques enterrés dans les sols [1, 2, 3, 4]. La maghémite est un produit de corrosion typique de l'attaque des aciers en solutions bicarbonatées alcalines concentrées [5].
- D'après Oh et al. [6], et les données expérimentales de l'équipe du LISE (Paris), l'échauffement de l'échantillon sous le faisceau du laser peut conduire à une transformation de phase des oxydes de fer en **hématite**, faussant l'analyse Raman résultante. Même si le phénomène est limité en baissant la puissance du laser et en augmentant le temps d'acquisition, il ne peut être exclu.
- La **ferrihydrite** formée dans les milieux naturels contient une quantité significative de silicium sous forme de liaison Si-O-Fe [7]. À partir de ce résultat, Karim [8, 9] a montré que la présence simultanée de fer II et de silicium favorisait la formation de rouille verte faiblement cristallisée, s'oxydant en ferrihydrite au détriment d'autres oxyhydroxydes de fer. Les eaux des sols, environnant les canalisations, contenant fréquemment des petites quantités de silice dissoute, on ne peut exclure la ferrihydrite comme produit de corrosion de l'acier dans les sols, d'autant plus que Pons [10] en a caractérisée lors de l'étude des faciès de corrosion d'objets archéologiques enterrés.

Magnétite, hématite, maghémite, goethite, lépidocrocite

Les spectres de la magnétite, l'hématite, la maghémite, la goethite et la lépidocrocite ont été fréquemment enregistrés [6, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Pour chaque composé, le nombre et la position exacte des bandes ne sont pas toujours en harmonie. Ces différences s'expliquent par la morphologie de surface de l'échantillon et la puissance du laser [11]. L'étalonnage et la courbe de réponse du spectromètre peuvent également

être à l'origine de ces dissemblances. Pour ces raisons, nous avons enregistré leur spectre Raman pour rendre compte de leurs caractéristiques précises, avec nos matériels et dans nos conditions d'analyse (Figure II.A-1 à 5). Le spectre de la magnétite a été enregistré sur un monocristal synthétique, fabriqué par croissance en phase vapeur au Laboratoire de Chimie du Solide de l'Université Bordeaux I (France). Les échantillons d'hématite, de goethite et de lépidocrocite sont des minéraux provenant de la collection minéralogique de l'université Paris VI (France). La maghémite nous a été donnée par Nauer et al. en référence à leur publication [17].

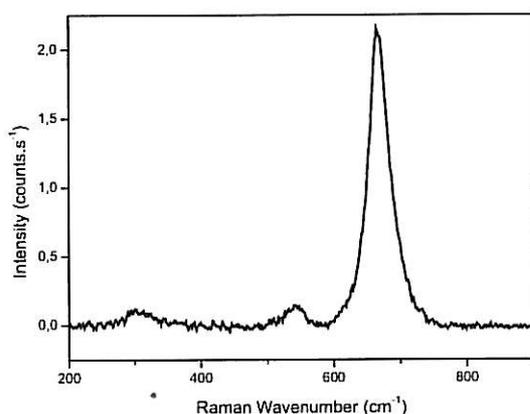


Figure II.A-1 : Spectre Raman de magnétite Fe_3O_4
temps d'acquisition : 250s -
puissance du laser : 0,1mW.

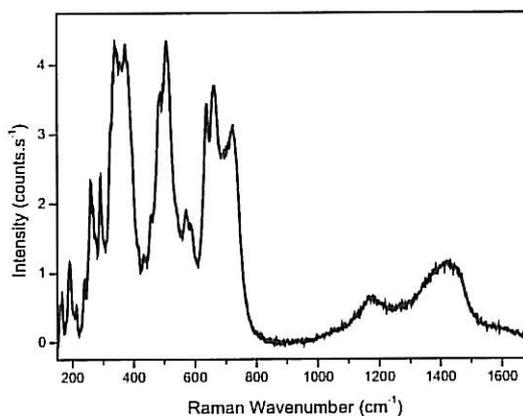


Figure II.A-2 : Spectre Raman de maghémite $\gamma-Fe_2O_3$
600s - 0,1mW

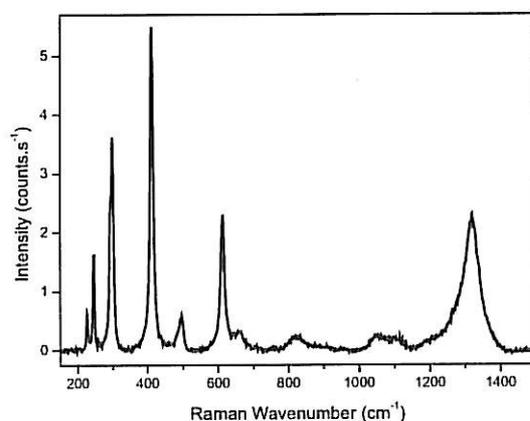


Figure II.A-3 : Spectre Raman d'hématite $\alpha-Fe_2O_3$
200s - 0,1mW

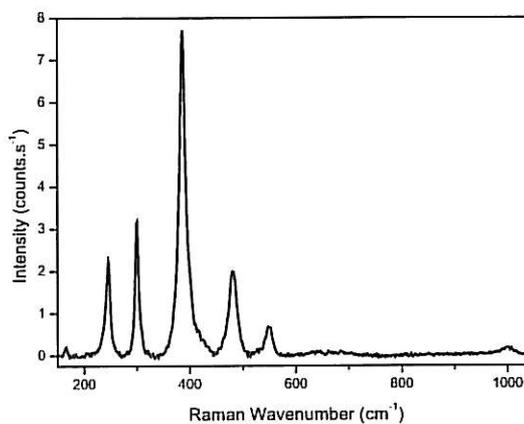


Figure II.A-4 : Spectre Raman de goethite $\alpha-FeOOH$
200s - 0,1mW

Ferrihydrite

Le spectre Raman de la ferrihydrite 2 lignes, a été enregistré par Mazzetti et al. [18], il est très mal défini, et présente 3 pics ou épaulement à 370, 510 et 710 cm^{-1} . Pour vérifier ces résultats, nous avons enregistré le spectre de la ferrihydrite 2 lignes obtenue chimiquement, d'après le procédé de Cornell et Schwertmann [1] (Figure II.A-6). Il comprend des pics à 375, 500 et 725 cm^{-1} , positions proches des pics du spectre publié.

Akaganéite

Le spectre Raman de l'akaganéite a été publié par Pons [10], la position des pics est en accord avec le spectre que nous avons enregistré (Figure II.A-7) sur un précipité obtenu selon la procédure de Cornell et Schwertmann [1]. Oh et al. [6] et Nauer et al. [17] ont également publié les positions des bandes Raman de l'akaganéite, qui sont respectivement à 314, 380, 549, 722 cm^{-1} et 330, 415, 745 cm^{-1} . Compte tenu de nos résultats, leur interprétation semble fautive et les positions des pics laissent penser à la ferrihydrite, formée par l'action de l'eau sur l'akaganéite.

Ferroxyhite

Vérifiée par diffraction des rayons X au LEMMA (La Rochelle), la ferroxyhite a été fabriquée chimiquement par précipitation et vieillissement en solution alcaline :

1. en mélangeant, à température ordinaire du laboratoire et sous argon, une solution acide de FeCl_2 à 0,2 mol.l^{-1} (obtenue en mélangeant des cristaux de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 100ml d'HCl à 0,01 mol.l^{-1} , pH 2) avec une solution aqueuse en excès, de NaOH à 0,2 mol.l^{-1} ,
2. puis en ajoutant quelques gouttes d'eau oxygénée H_2O_2 au mélange.

Le composé obtenu étant extrêmement sensible au laser du spectromètre Raman, la puissance doit être limitée à 0,01mW. Le spectre enregistré, Figure II.A-8, présente 4 bandes, 2 intenses à 410 et 670 cm^{-1} et 2 autres à 1135 et 1320 cm^{-1} .

Nauer et al. [17], De Faria et al. [12], et Boucherit et al. [19] ont publié soit le spectre, soit la position des bandes, de la ferroxyhite. Les bandes sont respectivement, situées à 663 cm^{-1} ; 400 et 680 cm^{-1} et 400 et 655 cm^{-1} . Les positions des bandes intenses sont en accord avec celles que nous avons trouvées malgré la variation qui peut atteindre 15 cm^{-1} ,

et qui n'est pas anormale compte tenu de leur importante largeur à mi-hauteur (Tableau II.A-1).

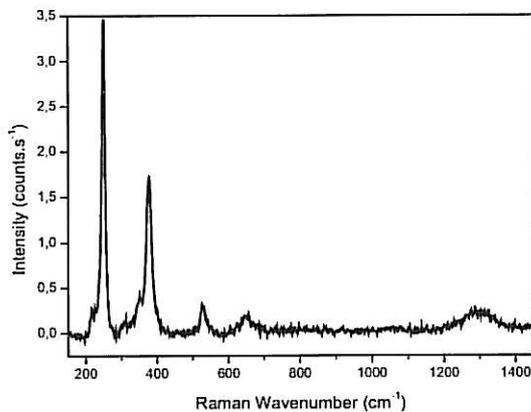


Figure II.A-5 : Spectre Raman de lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$
200s – 0,1mW

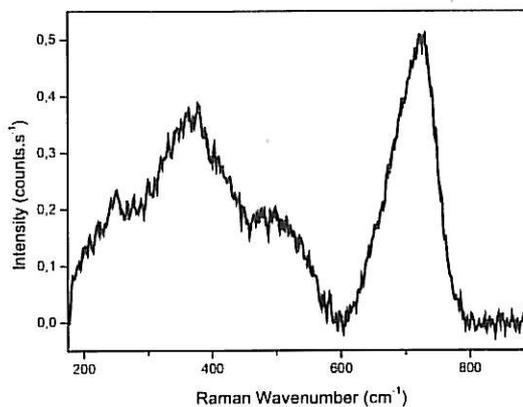


Figure II.A-6 : Spectre Raman de ferrihydrite $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
10×300s – 0,1mW

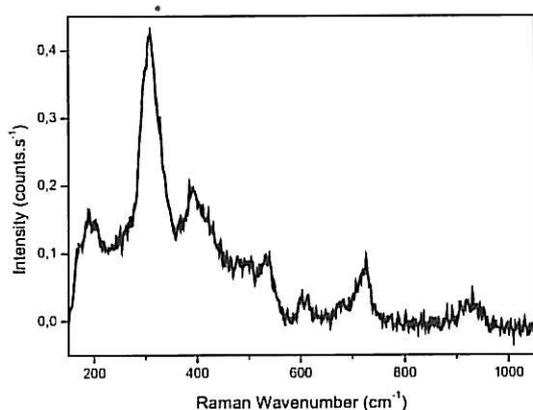


Figure II.A-7 : Spectre Raman d'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}_{1-x}\text{Cl}_x$
1200s – 0,1mW

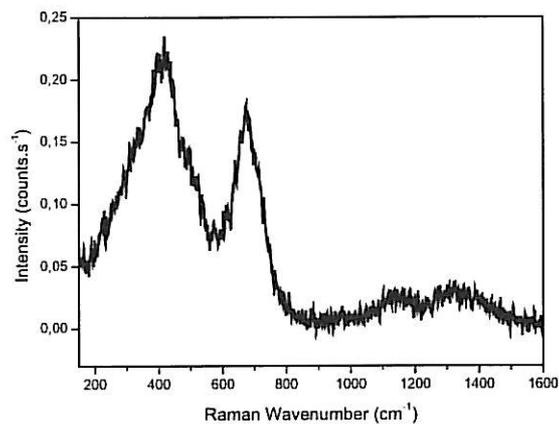


Figure II.A-8 : Spectre Raman de feroxyhite $\delta\text{-FeOOH}$
900s – 0,01mW

Les positions des bandes Raman caractéristiques de chaque composé sont résumées dans le Tableau II.A-1.

Bandes Raman (cm^{-1}) : Oxydes de fer	
Fe_3O_4	305 540 665 (25)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	190 260 290 345-375 (80) 485-505 (50) 570 635-660-725 (120) 1173 1417
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	225 245 300 (15) 410 (10) 495 610 (15) 660 820 1050 1105 1320 (55)
Bandes Raman (cm^{-1}) : Oxyhydroxydes de fer	
$\alpha\text{-FeOOH}$	245 300 (10) 395 (15) 480 550 1000
$\gamma\text{-FeOOH}$	220 250 (10) 350 375 (15) 530 655 1295
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375 500 725 (80)
$\beta\text{-FeOOH}_{1-x}\text{Cl}_x$	200 305 (45) 390 535 600 725 930
$\delta\text{-FeOOH}$	410 (150) 670 (90) 1135 1320

Tableau II.A-1 : Nombres d'onde des modes Raman des oxydes et oxyhydroxydes de fer. **Bande intense** (largeur à mi-hauteur).

II.B. Rouilles vertes

S'agissant de l'acier ordinaire en milieu naturel, la formation des rouilles vertes a été fréquemment observée, en étape transitoire du développement de la corrosion [7, 10, 20, 21, 22, 23].

Boucherit et al. [19] ont été les premiers à publier un spectre de rouille verte. Seules les deux bandes du doublet principal ont été observées à 420 et 495 cm^{-1} , et attribuées respectivement à la liaison $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$.

L'interprétation des pics de la rouille verte sulfatée n'est pas toujours en accord :

- Simard et al. [21] ont caractérisé *in-situ* de la rouille verte dans une solution de NaHCO_3 , Na_2SO_4 et NaCl (température ambiante, pH 9, désaérée à l'azote). Ils ont détecté des bandes à 219, 429, 507, 927, 983 et 1015 cm^{-1} . Ils parlent également d'une bande à 1065 cm^{-1} , qui est noyée dans le bruit de fond du spectre, nous n'en tiendrons donc pas compte. La première bande à 219 cm^{-1} est attribuée aux ions chlorures en solution. Le doublet à 429 et 507 cm^{-1} correspondrait respectivement à l'élongation des liaisons $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ dans la rouille verte. Les deux bandes autour de 927 et 1015 cm^{-1} ont été interprétées comme étant respectivement liées à l'élongation des ions SO_4^{2-} , lorsque ces derniers sont complexés à l'état solide, et aux ions bicarbonates. Le pic à 983 cm^{-1} a été attribué à l'élongation symétrique des ions libres sulfates, en solution.
- Refait et al. [20] ont également détecté de la rouille verte sulfatée comme produits de corrosion de l'acier formés en milieu marin. La première bande, située à 255 cm^{-1} , est attribuée à la lépidocrocite. Le doublet principal, situé à 430 et 508 cm^{-1} , correspondrait également à l'élongation des liaisons $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ dans la rouille verte. Les bandes à 985 et 1005 cm^{-1} seraient liées aux ions sulfates. Les bandes à 850 et 940 cm^{-1} sont attribuées à des artefacts de mesures dus au spectromètre Raman et à des temps d'acquisition longs.

Dans le cas de la rouille verte carbonatée :

- Reffass et al. [24], ont enregistré un spectre Raman sur un précipité oxydé à l'air, obtenu dans une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaOH et NaHCO_3 ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, solution désaérée, pH 7,7-9). Les bandes sont situées à 220, 259, 434, 510 et 1055cm^{-1} .
- Legrand et al. [25], ont également publié un spectre Raman de rouille verte carbonatée, formée sur un échantillon de fer, immergé dans une solution de NaHCO_3 et NaOH (50°C , pH 9,6). Les bandes sont situées à 222, 260, 433, 511 et 1057cm^{-1} .

Le pic à 220cm^{-1} n'a pas été attribué par Reffass, et correspondrait à l'hématite selon Legrand. Les autres pics ont été interprétés de la même façon. Le doublet principal autour de 435 et 510cm^{-1} correspondrait à l'élongation des liaisons $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ dans la rouille verte. Le pic à 1057cm^{-1} serait lié aux ions CO_3^{2-} en solution aqueuse.

Une seule publication a été trouvée [22], présentant le spectre Raman de la rouille verte chlorurée. Il présente, outre le doublet à 431 et 510cm^{-1} attribué également à l'élongation des liaisons $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$, un pic à 318cm^{-1} caractéristique de la liaison Fe-Cl dans les ions $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ ou $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

Les positions des bandes Raman caractéristiques des anions insérés dans la structure des rouilles vertes carbonatées, sulfatées et chlorurées étant mal connues, nous avons entrepris l'étude de leur structure fine, dans le but de préciser les différences suivant le type d'anion.

Les spectres Raman des rouilles vertes obtenues synthétiquement par précipitation et nettoyées à l'eau désionisée, ont donc été enregistrés et sont présentés Figure II.B-1 à 3. Les positions des bandes Raman caractéristiques de chaque rouille verte et les modes de vibration associés sont résumés dans le Tableau II.B-1.

Interprétation des spectres étalons

Les spectres Raman des rouilles vertes sont caractérisés par un doublet intense autour de $\nu_1=430\text{cm}^{-1}$ et $\nu_2=505\text{cm}^{-1}$, avec un épaulement plus ou moins prononcé à 375cm^{-1} , et

un triplet autour de 850, 940, 1010 cm^{-1} , correspondant respectivement à $2\nu_1$, $\nu_1+\nu_2$ et $2\nu_2$. Un autre doublet situé à 220 et 256 cm^{-1} est aussi commun aux trois spectres.

Les bandes, attribuées sans ambiguïté à l'anion en insertion (987 cm^{-1} pour SO_4^{2-} et 1055 cm^{-1} pour CO_3^{2-}), ont une intensité plus faible que le doublet principal. Ceci est un cas spécial des composés à structure en « feuillets d'hydroxydes » de type LDH (avec normalement deux cations différents dans la structure, comme $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ dans l'hydrotalcite) dans lequel les vibrations des anions dominent normalement le spectre [26].

Le doublet est attribué à la couche cationique, dont l'intensité est augmentée par le mécanisme de résonance, associé à la présence de deux états d'oxydation différents du même cation, comme c'est le cas dans NiOOH , où le nickel est présent comme Ni^{2+} et Ni^{3+} aux mêmes positions dans la structure similaire à celle de la rouille verte [27].

Le spectre d'absorption UV-visible, enregistré par Hansen [28], montre un large pic à 650nm lié au transfert d'électron de valence.

La structure de la rouille verte est basée sur la brucite où les cations octaédriques (M^{2+}O_6) présentent une symétrie hexagonale (groupe D_{3d}). Les modes Raman actifs ont été décrits par Lutz [29] et correspondent à 2 vibrations A_{1g} (élongations des O-H et Fe-(OH)) et 2 vibrations E_g (déformations (O-H) et (Fe-OH)), indépendantes des couches [30]. Aucune de ces dernières n'implique le déplacement cationique, comme montré sur la Figure II.B-4. Ceci est confirmé par des expériences rapportées dans la littérature, avec D_2O [31], où le décalage (15 cm^{-1} pour 510 cm^{-1} et 16 cm^{-1} pour 433 cm^{-1}) est conforme aux mouvements du seul groupe (OH).

Les vibrations O-H sont prévues autour de 3700 cm^{-1} pour le mode A_{1g} et 800 cm^{-1} pour le mode E_g . La première bande n'est pas observable dans l'eau, où les précipités sont conservés pour éviter l'oxydation. La seconde bande a une intensité plus faible et n'est pas observée même pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [29]. Les deux bandes correspondant à la déformation des octaèdres (OH) sont prévues respectivement autour de 450 et 270 cm^{-1} pour A_{1g} et E_g dans le cas de la brucite [32].

Dans nos spectres, ces bandes sont doubles, ce qui peut s'expliquer par la rupture de symétrie du système due à la présence de deux cations différents, menant à l'activation

de la vibration IR interdite $A_{2u}TO$ (comportant le mouvement du cation et de l'hydroxyde), déjà mesurée à 505cm^{-1} [33] pour le doublet à 430/505 (aucune donnée IR n'est disponible pour les bandes en dessous de 400cm^{-1}). L'épaule à 376cm^{-1} est également une bande IR active, non mesurée dans le cas de la GR, mais trouvée à 373cm^{-1} (symétrie E_uTO) [32] dans le cas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ou à 380cm^{-1} pour la pyraurite MgFe [34].

Ainsi la bande à 510cm^{-1} est liée à la présence de Fe^{3+} dans la structure, comme indiquée autrefois [19], mais seulement par un effet de rupture de symétrie. Le ratio entre les deux bandes ne peut pas être employé pour déterminer le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, car le mode de vibration n'est pas le même pour les deux bandes.

Signature des anions

Sulfate

Après avoir rincé le précipité pour ôter toute possibilité d'adsorption des sulfates sur les cristaux de GR, un pic à 988cm^{-1} est toujours présent sur le spectre de la $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Cette valeur est proche de celle des anions de sulfate, libres en solution. Les données IR [35] montrent que la vibration ν_1 est absente du spectre, éliminant la possibilité d'un abaissement de symétrie par l'anion, même si ν_3 est double dans le spectre IR. Les anions sulfates ne sont pas liés à la couche cationique.

Carbonate

La bande principale, correspondant à la vibration de l'élongation symétrique ν_1 des anions carbonates, est située à 1055cm^{-1} . La fréquence est plus basse que celle de l'anion « libre » en solution, indiquant une diminution constante de la force des liaisons interne dans l'anion, presque comparable à la valeur de 1045cm^{-1} de NaHCO_3 (Tableau II.B-2).

Ces résultats sont conformes à la représentation schématique donnée par Ramirez [36] dans son étude sur les hydrotalcites, où le carbonate est symétriquement lié à l'hydrogène de l'eau dans l'intercouche tout comme dans la rouille verte (Figure II.B-5). La dispersion des valeurs trouvées dans la littérature [37, 38], pour la vibration IR ν_3 des carbonates, peut être expliquée par la déshydratation partielle de la couche intercalée, menant à la formation de complexes de monodendate ($\nu_3=1345,1380$) ou de

bidendate ($\nu_3=1356,1560$) entre le carbonate et le groupe hydroxyle de la couche cationique.

Chlorure

Compte tenu de l'existence des pics, clairement définis, à 240 et 325cm^{-1} , sur le spectre de la GR(Cl), les ions Cl^- ne sont pas libres dans les intercouches, comme les sulfates ou les carbonates, mais ils remplacent des OH^- dans la couche cationique donnant des entités du type $[\text{Fe}(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x]^{3-}$.

Pour les ions $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, l'élongation A_{1g} de la liaison Fe-Cl a été mesuré à 319cm^{-1} [39, 40] et pour les ions $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ à 248cm^{-1} (élongation antisymétrique).

Les valeurs trouvées pour la rouille verte chlorurée, sont en accord avec cette gamme de fréquence pour des vibrations de Fe-Cl. Nous pouvons alors supposer qu'une partie des hydroxydes de la couche cationique est remplacée par des Cl^- dans la rouille verte chlorurée.

Le décalage, déjà observé pour les pics correspondant à la couche cationique ($505,430$), est aussi en faveur du remplacement des hydroxydes par les chlorures induisant un renforcement des liaisons, aussi observé pour les deux complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (525cm^{-1} pour la vibration A_{1g} Fe-O dans le complexe aqueux [41]) et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (425cm^{-1} pour A_{1g} Fe-O [39]).

Indépendamment de la bande correspondant directement à l'anion (325cm^{-1}) ce décalage peut être employé comme critère pour affirmer la formation de la rouille verte chlorurée

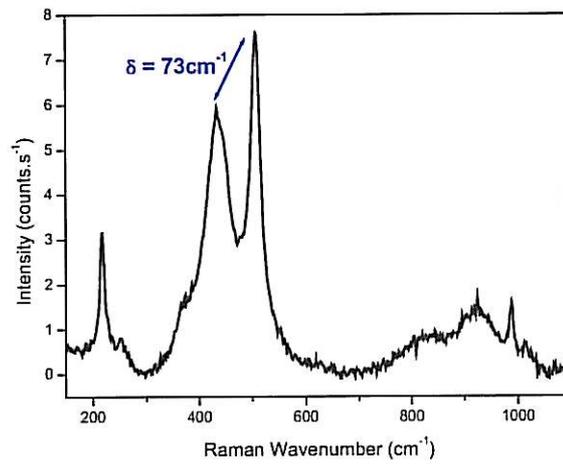


Figure II.B-1 : Spectre Raman ex-situ d'un cristal hexagonal de $GR(SO_4^{2-})$ précipitée à pH7 puis nettoyée à l'eau dé-ionisée. 300s – 1mW

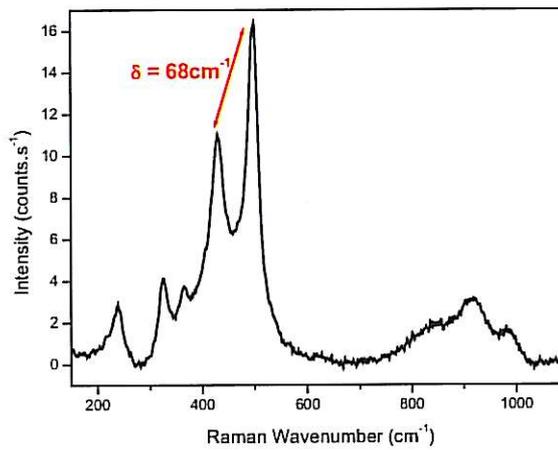


Figure II.B-2 : Spectre Raman ex-situ d'un cristal hexagonal de $GR(Cl^-)$ précipitée à pH7 puis nettoyée à l'eau dé-ionisée. 300s – 1mW

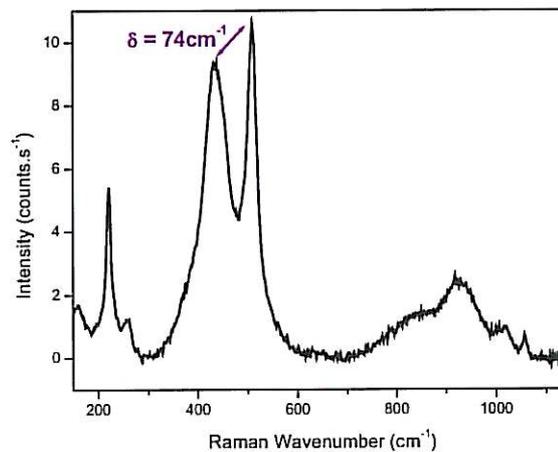


Figure II.B-3 : Spectre Raman ex-situ d'une $GR(CO_3^{2-})$ précipitée à pH11 puis nettoyée à l'eau dé-ionisée. 300s – 1mW

Bandes raman (cm^{-1})			Modes de vibration
GR(SO_4^{2-})	GR(Cl ⁻)	GR(HCO_3^-)	
		1057	Élongation symétrique des ions CO_3^{2-} dans la GR.
988			Élongation symétrique des ions libres SO_4^{2-} dans la GR.
1013	983	1013	$2A_{1u}$
933	915	926	$A_{1u} + A_{1g}$
840	840	835	$2A_{1g}$
506	497	509	Élongation des liaisons Fe-OH de l'octaèdre (mode $A_{1u}(\text{TO})$) dans la GR.
433	429	435	Élongation des OH de l'octaèdre (mode A_{1g}) dans la GR.
368	364		Déformation des liaisons Fe-OH de l'octaèdre (mode $E_{1u}(\text{TO})$) dans la GR.
	237, 324		Élongation des liaisons Fe-Cl des ions $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ ou $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.
218, 252	220	220, 258	Déformation des OH de l'octaèdre (mode E_g) dans la GR.

Tableau II.B-1 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des modes Raman des rouilles vertes chlorurées, carbonatées et sulfatées.

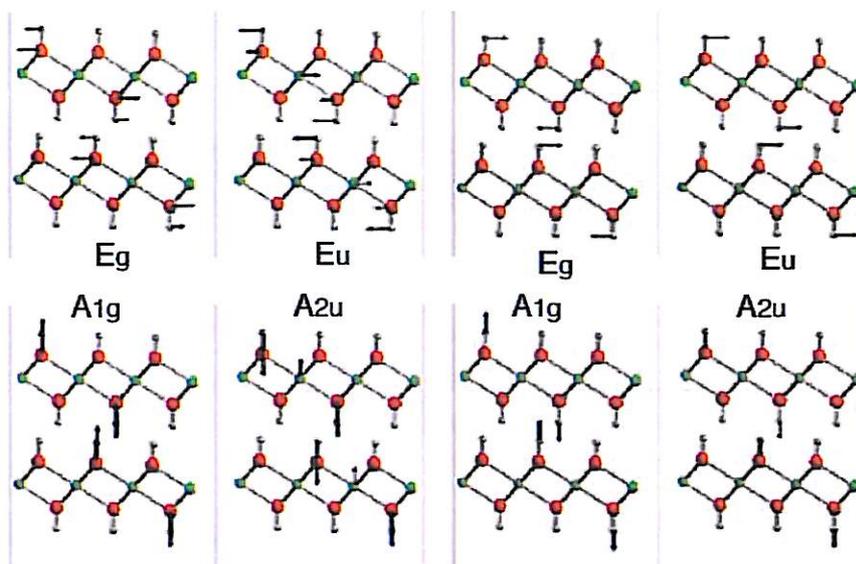


Figure II.B-4 : Déplacement des atomes pour tous les modes et les fréquences dans la molécule de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Vert : Mg, rouge : O, blanc : H [30]

Na ₂ CO ₃ (cm ⁻¹) (pureté Normapur).		NaHCO ₃ (cm ⁻¹) (pureté Normapur).		Modes de vibration
Poudre	Solution aqueuse 0,28mol.l ⁻¹ - pH 11,5	Poudre	Solution aqueuse 0,36mol.l ⁻¹ - pH 8,15	
1080	1065			Élongation symétrique des ions CO ₃ ²⁻
		1045	1015	Élongation symétrique des ions HCO ₃ ⁻

Tableau II.B-2 : Nombres d'onde (cm⁻¹) des modes Raman des ions carbonates et bicarbonates dans une poudre et une solutions aqueuse de Na₂CO₃ et NaHCO₃.

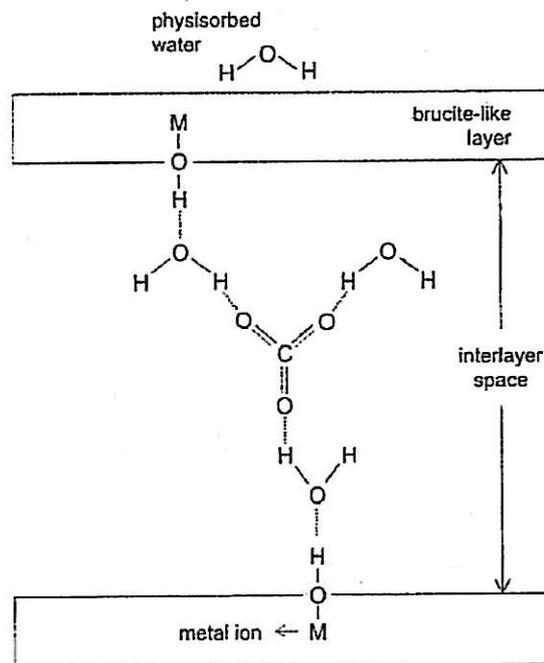


Figure II.B-5 : Vibrations de l'eau, des hydroxydes et des carbonates dans la structure en couche des hydrotalcites Co-Al et Ni-Al [36].

II.C. Sels de fer II

L'hydroxyde de fer II est un produit de corrosion transitoire qui se forme en milieu alcalin. Il est particulièrement instable dans l'air ou l'eau. Un seul spectre Raman caractéristique a été publié et enregistré sur un composé de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ obtenu par précipitation [29]. Il comporte trois pics à 260, 407 et 3576cm^{-1} . Nous avons donc enregistré *in-situ* un spectre Raman de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Figure II.C-1), formé à la surface de fer pur, polarisé à 1V/ESS, dans une solution aqueuse désaérée de 1mol.l^{-1} de NaOH, et après ajout d'une goutte d'une solution de NaCl (3mol.l^{-1}), une fois la passivité établie. Les positions des pics ou épaulements Raman ($255, 410, 810$ et 3575cm^{-1}) sont résumées dans le Tableau II.C-1. La structure étant de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nous avons détecté les 4 bandes Raman attendues [29], qui sont en accord avec le spectre publié. Le pic à 495cm^{-1} est probablement dû à un début d'oxydation de l'hydroxyde de fer en rouille verte chlorurée.

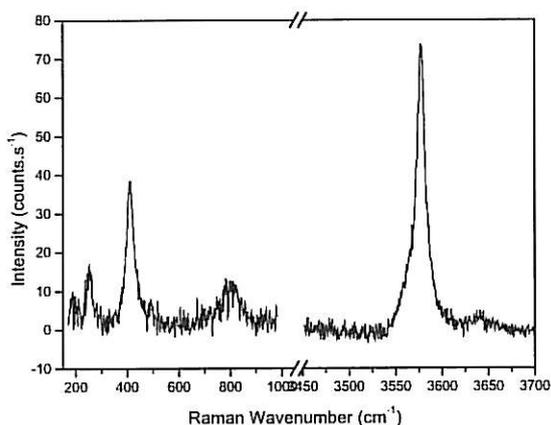


Figure II.C-1 : Spectre Raman *in-situ* de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - 40s - 5mW

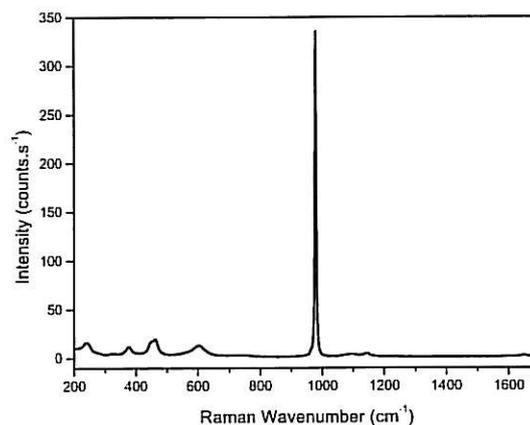


Figure II.C-2 : Spectre Raman du sulfate de fer hydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 90s - 10mW

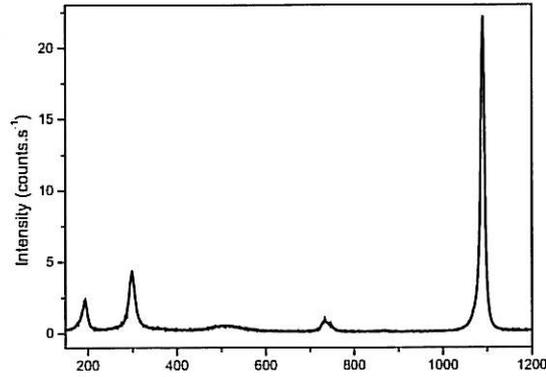


Figure II.C-3 : Spectre Raman de la sidérite
 $FeCO_3$ - 300s - 1mW

Bandes Raman (cm^{-1})	
Hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$	254 411 811 3577
Sulfate de fer $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	240 322 376 460 603 978 (10) 1095 1139 1647
Sidérite $FeCO_3$	190 300 505 735 1090 (10)
Fayalite Fe_2SiO_4 [42]	171 237 259 289 369 505 562 814 840 902 932

Tableau II.C-1 : Nombres d'onde des modes Raman des hydroxyde, sulfate, silicate, carbonate et sulfate de fer II. **Bande intense** (largeur à mi-hauteur).

Pour les besoins de l'étude, les spectres Raman du sulfate de fer (Figure II.C-2) et de la sidérite (Figure II.C-3) ont également été enregistrés, respectivement sur une poudre neuve (pureté *Normapur*) et sur un minéral. Les positions des bandes Raman sont résumées dans le Tableau II.C-1, ainsi que celles de la fayalite Fe_2SiO_4 [42].

II.D. Carbonates de calcium $CaCO_3$

Les carbonates de calcium sont les composés non métalliques les plus souvent observés, mélangés aux produits de corrosion. Ils comprennent trois formes allotropiques différentes, la calcite, l'aragonite et la vaterite. Les bandes Raman caractéristiques de chacune sont résumées dans le Tableau II.D-1.

La calcite est la forme la plus stable, sa structure est rhomboédrique, comme celle de la sidérite. La structure de l'aragonite est orthorombique et celle de la vaterite est hexagonale [43].

Bandes Raman (cm ⁻¹)	
Calcite	284 712 1086 1434 1747
Aragonite	151 206 275 701 704 853 910 1085 1460 1570
Vatérite	267 300 325 668 682 740 750 874 1074 1090 1445 1485 1550 1595 1749

Tableau II.D-1 : Nombres d'onde des modes Raman des carbonates de calcium [44]. **Bande intense.**

III. DONNEES DE REFERENCES DE DIFFRACTION X

Pour faciliter la lecture des résultats, l'ensemble des références et des spectres enregistrés sont exprimés par rapport à la raie $K\alpha_1$ du cobalt.

Les données de référence de chaque phase cristallisée, identifiée lors des analyses par diffraction X, et répertoriée dans la base de données JCPDS, sont présentées en annexe IV. Elle comporte les données de la magnétite, la maghémite, l'hématite, la goethite, la lépidocrocite, la ferrihydrite, la ferroxhyte, le fer α , la sidérite, la calcite, l'aragonite et le quartz.

Détectables par diffraction des rayons X, les rouilles vertes ferriques, issues de l'oxydation des rouilles vertes et présentant une structure similaire, ont récemment été mises en évidence par plusieurs auteurs. Refait et al. [45] parlent de **rouille verte ferrique** chlorurée résultant de l'oxydation violente à l'eau oxygénée (H_2O_2) de la rouille verte chlorurée. Au cours de cette transformation topotactique (transformation en phase solide), l'oxydation des ions ferreux est accompagnée d'une déprotonation des OH^- de la couche d'hydroxyde, pour compenser l'augmentation de la charge positive. La formule chimique approximative de la GR(Cl⁻) ferrique est $[Fe^{III}_4O_3(OH)_5][Cl \cdot 2H_2O]$. À partir du même procédé, Génin et al. [46] ont montré que la rouille verte carbonatée GR(CO₃²⁻) conduisait à la GR(CO₃²⁻) ferrique de formule chimique $[Fe^{III}_6O_4(OH)_8][CO_3 \cdot 3H_2O]$.

Le Tableau II.D-1 présente les résultats des analyses de diffraction X des rouilles vertes ferriques carbonatées et chlorurées, observées par Refait et al. [45, 47] sur des produits

obtenus par oxydation violente à l'eau oxygénée des rouilles vertes respectivement carbonatées et chlorurées. Ces données serviront de référence.

Rouille verte ferrique chlorurée				Rouille verte ferrique carbonatée			
2 θ °	d (Å)	I	h k l	2 θ °	d (Å)	I	h k l
13,46	7,632	100	0 0 3	13,98	7,35		0 0 3
16,44	6,256	8	0 2 0	41,24	2,54		0 1 2
19	5,419	8		46,20	2,28		0 1 5
27,26	3,796	25	0 0 6	73,21	1,50		1 1 0
31	3,347	90		74,96	1,47		1 1 3
31,58	3,287	8	1 2 0				
33,70	3,086	15					
40,2	2,603	20	1 0 1				
41	2,554	20	0 1 2				
42	2,496	40					
43,90	2,393	15	1 0 4				
46	2,289	35	0 1 5				
53,4	1,991	5					
52,70	2,015	5	0 1 8				
62,6	1,722	5	1 0 10				
66,2	1,638	10	0 1 11				
72,2	1,518	10	1 1 0				
74,70	1,474	20	1 1 3				

Tableau II.D-1 : Données de diffraction X des rouilles vertes ferriques carbonatées et chlorurées de structure trigonale [45, 47].

IV. CARACTERISATION DE L'ACIER X70

IV.A. Composition chimique

Le Tableau IV.A-1 présente la composition chimique de l'acier X70 déterminée par spectrométrie d'émission optique à étincelle et analyseur spécifique N (entreprise Mecasem). Elle est en accord avec les spécifications chimiques globales de Gaz de France.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	V%	Nb%
0,1	0,28	1,43	0,014	< 0,005	0,02	0,04
Al%	N₂%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	
0,04	0,006	0,03	0,03	0,02	0,01	

Tableau IV.A-1: Analyse chimique de l'acier X70 effectuée par spectrométrie d'émission optique à étincelle et analyseur spécifique N (proportion massique en %).

IV.B. Étude de la microstructure

Des observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre de rayons X à sélection en énergie ont été effectuées sur des coupes polies, parallèle et transversale, à la direction de laminage de la tôle d'acier X70, après attaque chimique au nital à 2%.

L'observation en microscopie optique de la section transversale de l'acier X70 révèle une structure ferrito-perlitique en bandes alternées (Figure IV.B-1) avec des grains ferritiques allongés, typique de la texture de laminage. La perlite apparaît en noir. La taille des grains est hétérogène. Globalement, les grains en zone de peau sont plus petits que les grains à cœur (Figure IV.B-1).

La coupe polie, d'une surface parallèle à la surface libre de la tôle, présente une répartition aléatoire ferrite/perlite à dominance ferritique (Figure IV.B-2), avec une taille moyenne de cristaux d'environ 20 μ m.

Des observations au microscope électronique à balayage (Figure IV.B-3) ont permis de mettre en évidence la structure lamellaire de la perlite. Chaque grain est formé de lamelles alternées larges de cémentite Fe₃C (en clair) et plus étroites de ferrite α -Fe (en foncé).

L'acier présente peu d'inclusions, elles sont globulaires de diamètre inférieur à 3 μ m. Les inclusions sont en noir sur l'image MEB, Figure IV.B-4. Les analyses EDS correspondantes indiquent la présence de composés non métallique de type Ca_{1-x}Mn_xS et/ou d'aluminates de calcium nCaO, mAl₂O₃.

La microstructure d'un acier de fabrication différente, mais de même nuance API X70, a également été étudiée, au regard de son comportement à la propagation des fissures sous contraintes, par Rivalin et son équipe [48]. D'après leurs résultats sur l'étude des inclusions, l'acier étudié a une microstructure inclusionnaire similaire au nôtre. Ils les qualifient comme de petites particules globulaires ayant un diamètre moyen de $1 \mu\text{m}$, et composées de deux phases combinées de CaS et d'oxydes d'aluminium ou de magnésium. Ils ont également évalué la fraction volumique de ces inclusions à une valeur faible, d'environ $1,5 \cdot 10^{-4}$.

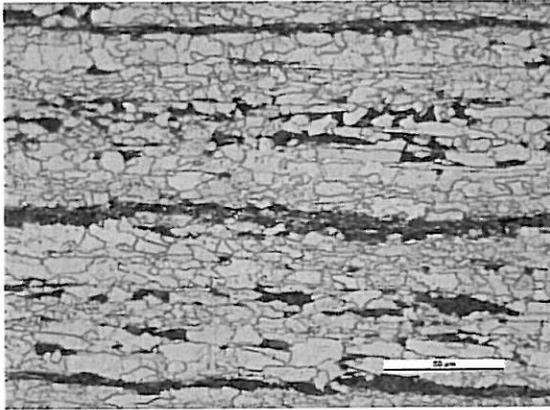
L'environnement et les conditions de sollicitation mécanique des canalisations peuvent favoriser des processus d'amorçage et de propagation de fissures sous contrainte :

- Fragilisation par l'hydrogène cathodique,
- Corrosion externe sous contrainte en milieu alcalin bicarbonaté concentré, ou en milieu aqueux dilué à pH quasi-neutre,
- Fissuration sous contrainte en milieu sulfuré.

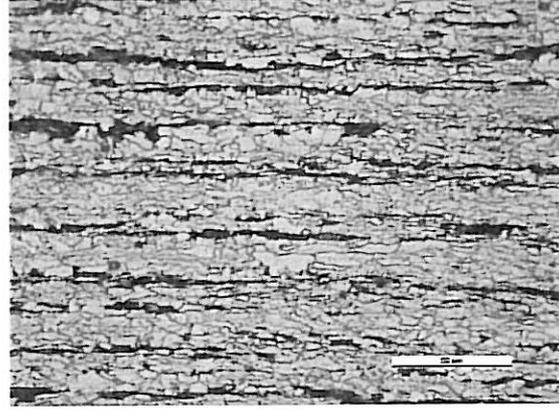
Les aciers de canalisation, à haute limite d'élasticité, comme la nuance API X70, sont au stade de l'élaboration, traités au moyen d'un traitement silico-calcique dans le but de [49] :

- favoriser la formation d'inclusions sphériques de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ afin d'éviter la formation d'inclusions allongées de sulfure de manganèse MnS,
- favoriser la formation d'inclusions d'aluminates de calcium $n\text{CaO}$, $m\text{Al}_2\text{O}_3$, pour éviter la formation d'inclusions d'alumine Al_2O_3 . Cette dernière ayant un point de fusion très élevé, les inclusions d'alumine se solidifient et obstruent les becs réfractaires lors du versement de l'acier liquide dans les récipients de distribution.

Blais et son équipe [49] suggèrent que les inclusions d'aluminate de calcium se solidifient en premier et deviennent des sites de nucléation pour la solidification des inclusions de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.



(a)



(b)

Figure IV.B-1 : Photos optiques de la surface en coupe de l'acier X70 après un poli-miroir et une attaque chimique au nital 2%. (a) à cœur. (b) au bord.

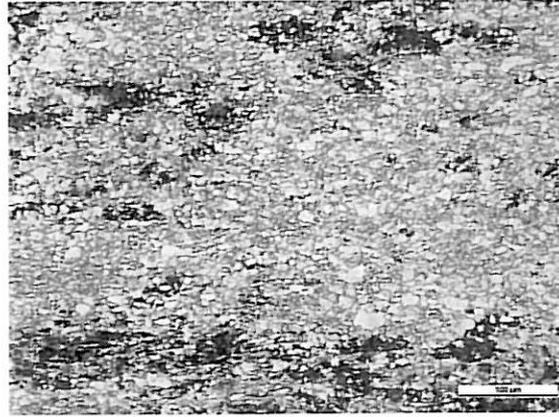
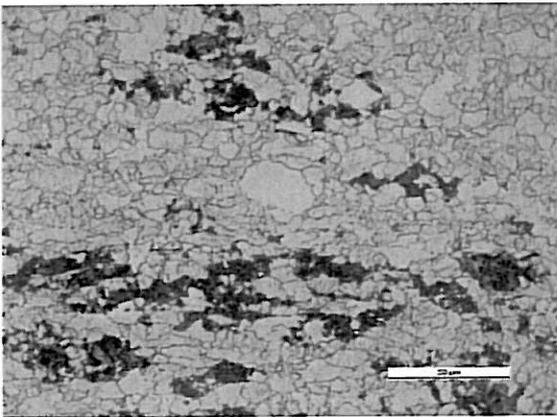


Figure IV.B-2 : Photos optiques de la surface exposée de l'acier X70 après un poli-miroir et une attaque chimique au nital 2%.

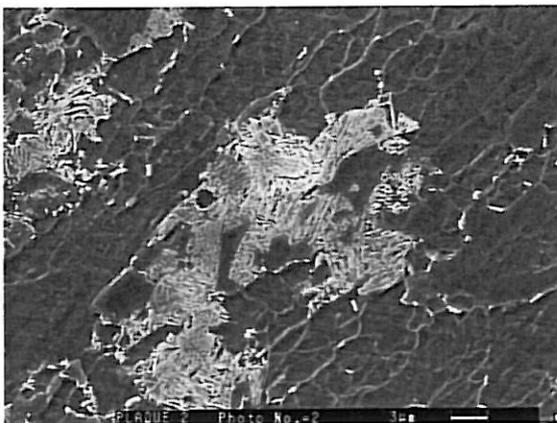


Figure IV.B-3 : Image MEB de la surface exposée de l'acier X70 après un poli-miroir et une attaque chimique au nital 2%.

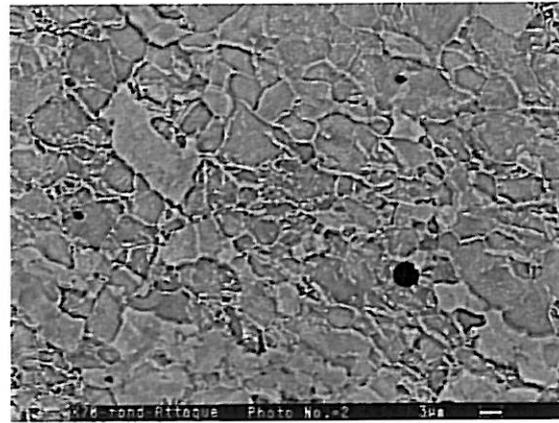


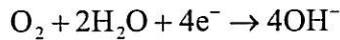
Figure IV.B-4 : Image MEB de la surface exposée de l'acier X70 après un poli-miroir et une attaque chimique au nital 2%.

IV.C. Voltammogrammes

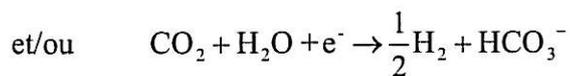
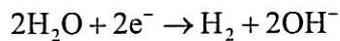
La Figure IV.C-1 présente deux voltammogrammes cycliques de l'acier X70, enregistrés dans les deux solutions sélectionnées, caractéristiques des sols : l'eau siliceuse aérée et l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite. Ces solutions sont commentées dans le sous-chapitre suivant.

Côté cathodique :

- Dans l'eau siliceuse aérée, le courant présente un palier entre -400 et -700mV/ENH (balayage vers les potentiels cathodiques) correspondant à la réduction de l'oxygène dissous :



- Dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, le palier de la réduction de l'oxygène est visible, mais très faible, entre -450mV/ENH et -600mV/ENH, indiquant une présence résiduelle d'oxygène dans la solution. Ce phénomène n'est pas anormal puisque la solution n'a pas été formellement désaérée par ajout d'agent réducteur, comme du bisulfite. Le palier entre -900 et -1100mV/ENH (balayage vers les potentiels cathodiques) traduit la réduction des protons solvatés (pH ~ 6,7), provenant directement de la dissociation de l'eau et issus de l'hydratation du CO₂ puis de la dissociation de l'acide carbonique :



Côté anodique

L'augmentation du courant, lors du balayage vers les potentiels anodiques dans chaque solution, traduit la dissolution du métal. Dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, la formation des amorces de corrosion commence à des potentiels plus bas que dans l'eau siliceuse aérée.

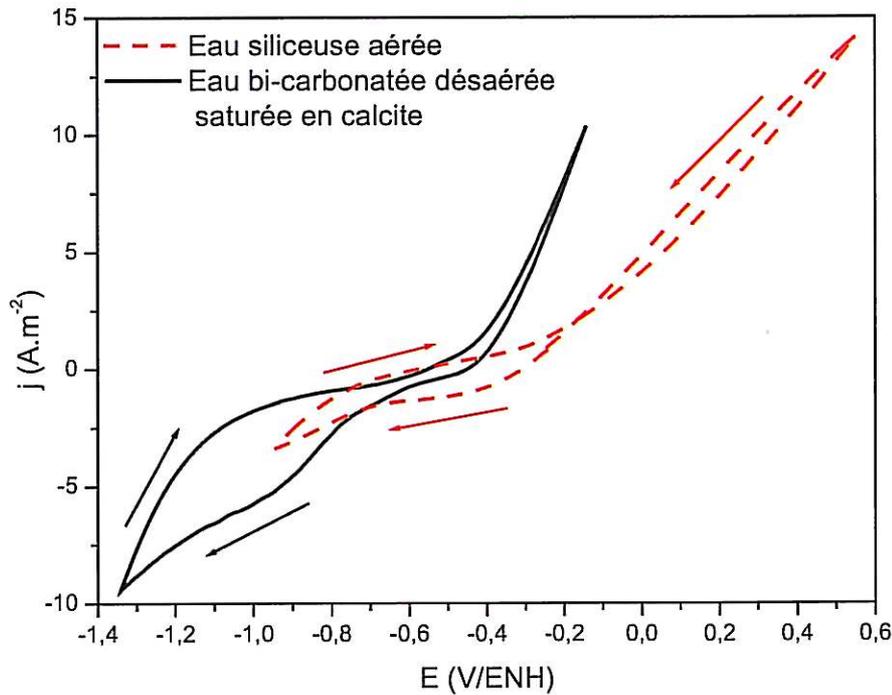


Figure IV.C-1 : Voltammogrammes cycliques de l'acier X70 dans l'eau siliceuse aérée (rouge - gras) et dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite (noir). La vitesse de balayage en potentiel est de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

V. SOLUTIONS CARACTERISTIQUES DES SOLS

Trois paramètres, caractéristiques des sols français, ont influencé le choix des milieux : le pH, le redox et les espèces ioniques présentes dans l'électrolyte. En concertation avec l'unité de recherche « Géochimie des sols et des eaux » de L'INRA-URGSE d'Aix-en-Provence, deux milieux ont été sélectionnés.

V.A. Composition chimique

1. Le premier milieu est représentatif d'un sol aéré sur roches métamorphiques (gneiss, mica...) ou magmatiques (granite-basalte) à dominante siliceuse, comme les sols bruns peu acides ou les sols lessivés. L'eau minérale Volvic® fut choisie compte tenu de sa faible concentration en ions hydrogénocarbonates, de sa forte

teneur en silice dissoute et de sa faible conductivité. Cette solution est qualifiée **d'eau siliceuse aérée**.

- Le second est représentatif d'un sol désaéré sur roches sédimentaires à dominante calcaire, tels les sols bruns calcaires ou les sols carbonatés. L'eau minérale d'Evian® fut sélectionnée pour sa forte teneur en ions hydrogénocarbonates. Cette solution est qualifiée **d'eau bi-carbonatée désaérée**.

Nous avons choisi ces eaux minérales pour leur grande constance de minéralisation et donc leur reproductibilité d'une bouteille à l'autre. Les compositions chimiques des eaux naturelles de Volvic® et d'Evian® indiquées sur chaque bouteille sont présentées dans le Tableau V.A-1.

Espèces	Composition eau de Volvic®		Composition eau d'Evian®	
	mg.l ⁻¹	mol.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mol.l ⁻¹
HCO ₃ ⁻	71,0	1,16.10 ⁻³	357,0	5,85.10 ⁻³
SiO ₂	31,7	5,28.10 ⁻⁴	13,5	2,25.10 ⁻⁴
Cl ⁻	13,5	3,81.10 ⁻⁴	4,5	1,27.10 ⁻⁴
Na ⁺	11,6	5,05.10 ⁻⁴	5,0	2,17.10 ⁻⁴
Ca ²⁺	11,5	2,87.10 ⁻⁴	78	1,95.10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	8,1	8,43.10 ⁻⁵	10,0	1,04.10 ⁻⁴
Mg ²⁺	8,0	3,29.10 ⁻⁴	24,0	9,87.10 ⁻⁴
NO ₃ ²⁻	6,3	1,02.10 ⁻⁴	3,8	6,13.10 ⁻⁵
K ⁺	6,2	1,59.10 ⁻⁴	1	2,56.10 ⁻⁵

Tableau V.A-1: Composition chimique typique des eaux naturelles de Volvic® et d'Evian®.

V.B. Composition de l'atmosphère (gaz)

D'après l'abrégé de pédologie [50], l'atmosphère d'un sol oxique contient quasiment le même taux d'oxygène que l'atmosphère extérieure (≈20%), mais beaucoup plus de CO₂, de 1 à 3%. L'eau siliceuse aérée est donc dégazée avec un mélange de 20%O₂, 3%CO₂, 77%N₂.

En milieu anoxique, la teneur en CO_2 de l'atmosphère du sol peut atteindre 5 à 10 % CO_2 [3], alors que la teneur en oxygène gazeux s'abaisse à quelques unités % [50]. Le gaz bullé dans l'eau bi-carbonatée désaérée est un mélange de 10% CO_2 et 90% N_2 , pour simuler l'atmosphère d'un sol particulièrement agressif. La solution sera saturée en calcite CaCO_3 , pour éviter une forte acidification du milieu par l'acide carbonique.

V.C. pH, conductivité et redox des solutions

Les mesures de la conductivité, du pH et du potentiel redox de chaque eau minérale et de chaque électrolyte, immédiatement après l'ouverture ou la confection, sont présentées dans le Tableau V.C-1.

	PH (21°C)	Potentiel Redox mV/ENH	Conductivité $\mu\text{S.cm}^{-1}$
Eau de Volvic® naturelle	7,2	350	210
• Eau siliceuse aérée	6,4	525	180
Eau d'Evian® naturelle	7,4	340	670
Eau carbonatée désaérée saturée en calcite (3g.l ⁻¹)	6,7	315	770

Tableau V.C-1: pH, conductivité et potentiel redox initiaux de chaque eau et de chaque électrolyte.

Évolution temporelle du pH, du redox et de la conductivité des solutions au cours des expériences dans la cellule électrochimique classique.

Que les échantillons soient polarisés cathodiquement ou laissés au potentiel en circuit ouvert :

- le pH des solutions (loin de l'interface métal/solution) reste stable sur 4 semaines, autour de $6,45 \pm 0,15$ pour l'eau siliceuse aérée, et autour de $6,7 \pm 0,1$ pour l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.
- La conductivité et le potentiel redox de l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite varient linéairement avec le temps. La conductivité augmente sur 4

semaines, d'environ 770 à 850 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, traduisant vraisemblablement une augmentation de la concentration ionique, probablement due à l'oxydation de l'acier en ions Fe^{2+} et/ou à la réduction de l'eau. L'insertion des échantillons entraîne une diminution rapide d'environ 75mV du potentiel redox, puis ce dernier diminue de 240 à 140mV/ESH sur 4 semaines. C'est l'effet réducteur de l'acier qui en s'oxydant réduit le milieu.

- Pour l'eau siliceuse aérée, l'insertion des échantillons entraîne une légère augmentation de la conductivité, plus importante lorsque ceux-ci sont laissés en corrosion libre, comparativement au cas où ils sont polarisés cathodiquement, et une diminution du potentiel redox. Ces variations correspondent respectivement à la dissolution de l'acier en ions Fe^{2+} , et à la réduction de l'oxygène dissous.

Par la suite, la conductivité reste stable, autour de 230 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ au cours d'une phase de corrosion libre, et autour de 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ au cours d'une phase de polarisation cathodique. Peu d'ions passent en solution, quel que soit le potentiel électrochimique de l'acier.

Le potentiel redox diminue jusqu'environ 325mV/ESH, puis reste constant, au cours d'une phase de corrosion libre, et augmente légèrement, au cours d'une phase de polarisation cathodique, jusqu'à 50mV sur 4 semaines. Cette légère augmentation est probablement due au fait que la solution n'était pas totalement saturée en oxygène, et/ou à l'accroissement du pH interfacial métal/solution.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron oxides, 3e ed. Wiley-VCH, Weinheim* 2003.
- [2] K. Stahl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J. C. Hanson, P. Norby, J. Van Lanschot, *Corros. Sci.* 2003; **45**: 2575.
- [3] P. Dillmann, *Corrosion des objets archéologiques ferreux, Techniques de l'Ingénieur, COR 675.*
- [4] D. Neff, P. Dillman, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger, *Corros. Sci.* 2005; **47**: 515.
- [5] J. M. Benglino, *Thèse, Université de Paris VI* 1993.
- [6] S. J. Oh, D. C. Cook, H. E. Townsend, *Hyperfine Interactions* 1997; **112**: 59.
- [7] U. Schwertmann, H. Thalmann, *Clay Miner.* 1976; **11**: 189.

-
- [8] Z. Karim, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986; **50**: 247.
- [9] Z. Karim, *Clays and clay Miner.* 1984; **32**: 181.
- [10] E. Pons, *Thèse, Université Technologique de Compiègne* 2002.
- [11] J. Dünnwald, A. Otto, *Corros. Sci.* 1989; **29**: 1167.
- [12] D. L. A. De Faria, S. Venâncio Silva, M. T. De Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* 1997; **28**: 873.
- [13] K. N. Jallad, D. Ben-Amotz, *Mat. Sc. and Tech.* 2001; **17**: 1479.
- [14] I. Chamritski, G. Burns, *J. Phys. Chem. B* 2005; **109**: 4965.
- [15] B. Weckler, H. D. Lutz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1998; **35**: 531.
- [16] L. J. Oblonsky, T. M. Devine, *Corros. Sci.* 1995; **37**: 17.
- [17] G. Nauer, P. Strecha, N. Brinda-Konopik, G. Liptay, *J. Therm. Ana.* 1985; 813.
- [18] L. Mazzetti, P. J. Thistlethwaite, *J. Raman Spectrosc.* 2002; **33**: 104.
- [19] N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff, and S. Joiret, *Corros. Sci.* 1991; **32**: 497.
- [20] P. Refait, J. B. Memet, C. Bon, R. Sabot, J. M. R. Génin, *Corros. Sci.* 2003; **45**: 833.
- [21] S. Simard, M. Odziemkowski, D. E. Irish, L. Brossard, H. Ménard, *J. Appl. Electrochem.* 2001; **31**: 913.
- [22] P. M. L. Bonin, W. Jedral, M. S. Odziemkowsji, R. W. Gillham, *Corros. Sci.* 2000; **42**: 1921.
- [23] T. Kohn, K. J. T. Livi, A. L. Roberts, P. J. Vikesland, *Environ. Sci. Technol.* 2005 ; **39**: 2867.
- [24] M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, P. Refait, *Corros. Sci.* 2005; In Press.
- [25] L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina, *Corros. Sci.* 2001; **43**: 1739.
- [26] R. L. Frost, M. L. Weier, and J. T. Kloprogge, *J. Raman Spectrosc.* 2003; **34**: 760.
- [27] R. Kostecki and F. McLarnon, *J. Electrochem. Soc.* 1997; **144**: 485.
- [28] H. C. B. Hansen, *Clay Miner.* 1989; **24**: 663.
- [29] H. D. Lutz, H. Moeller, and M. Schmidt, *J. Mol. Struct.* 1994; **328**: 121.
- [30] F. Pascale, S. Tosoni, C. Zicovich-Wilson, P. Ugliengo, R. Orlando, and R. Dovesi, *Chem. Phys. Lett.* 2004; **396**: 308.
- [31] P. M. L. Bonin, M. S. Odziemkowski, E. J. Reardon, and R. W. Gillham, *J. Solution Chem.* 2000; **29**: 1061.
- [32] B. Weckler and H. D. Lutz, *Spectrochim. Acta* 1996; **52A**: 1507.
- [33] S. Peulon, L. Legrand, H. Antony, and A. Chausse, *Electrochem. Commun.* 2003; **5**: 208.
- [34] H. C. B. Hansen and C. B. Koch, *Appl. Clay Sci.* 1995; **10**: 5.

- [35] A. Zegeye, G. Ona-Nguema, C. Carteret, L. Huguet, M. Abdelmoula, and F. Jorand, *Geomicrobiol. J.* 2005; **22**: 389.
- [36] J. Perez-Ramirez, G. Mul, and J. A. Moulijn, *Vib. Spectroc.* 2001; **27**: 75.
- [37] G. Ona-Nguema, C. Carteret, O. Benali, M. Abdelmoula, J. M. Genin, and F. Jorand, *Geomicrobiol. J.* 2004; **21**: 79.
- [38] L. Legrand, L. Mazerolles, and A. Chausse, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2004; **68**: 3497.
- [39] K. Murata and D. E. Irish, *Spectrochim. Acta* 1988; **44A**: 739.
- [40] J. Shamir, *J. Raman Spectrosc.* 1991; **22**: 97.
- [41] E. A. Schauble, G. R. Rossman, and H. P. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2001; **65**: 2487.
- [42] A. Chopelas, *American Mineralogist* 1991; **76**: 1101.
- [43] F. Lippmann, *Sedimentary Carbonate Minerals*, Springer-Verlag Berlin – Heidelberg 1973.
- [44] C. Gabrielli, R. Jaouhari, S. Joiret and G. Maurin, *J. Raman Spectrosc.* 2000; **31**: 497.
- [45] Ph. Refait, O. Benali, M. Abdemoula, J.-M. R. Génin, *Corros. Sci.* 2003; **45**: 2435.
- [46] J.-M. R. Génin, R. Aïssa, A. Géhin, M. Abdemoula, O. Benali, V. Ernstsén, G. Ona-Nguema, C. Upadhyay, C. Ruby, *Solid State Sc.* 2005; **7**: 545.
- [47] Ph. Refait, M. Abdemoula, J. M. R. Génin, R. Sabot, *CR Geosciences* 2005; In Press.
- [48] F. Rivallin, A. Pineau, M. Di Fant, J. Besson, *Engineering Fracture Mechanics* 2001; **68**: 329.
- [49] C. Blais, G. L'Espérance, H. LeHuy, C. Forget, *Materials Characterization* 1997 ; **38**: 25.
- [50] Ph. Duchaufour, *Abrégé de pédologie, Sol, végétation, environnement*, 5^{ème} édition, Masson 1997.

Chapitre V

Étude de la corrosion de l'acier X70 en solution aqueuse simulant un extrait de sol

SUIVI DE LA CORROSION

Sommaire

I. INITIATION DE LA CORROSION	118
I.A. PREMIERS PRODUITS DE CORROSION.....	118
I.A.1. Eau siliceuse aérée.....	118
I.A.2. Eau bi-carbonatée désaérée et saturée en calcite.....	119
I.A.3. Remarques.....	121
I.B. TEMPS ET TAUX DE RECOUVREMENT.....	123
I.C. ORIGINE DES CORROSIONS.....	126
I.C.1. Comparaison avec le fer.....	129
I.C.2. SECM.....	131
I.D. CONCLUSION.....	132
II. ÉVOLUTION DE LA NATURE DES PRODUITS DE CORROSION FORMES A LA SURFACE DE L'ACIER X70 DANS L'EAU SILICEUSE AEREE EN FONCTION DU POTENTIEL DU SYSTEME.	133
II.A. CORROSION LIBRE.....	133
II.A.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique.....	133
II.A.2. À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique.....	134
2.1. Caractérisation des produits de corrosion.....	134
2.2. Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion.....	140
II.B. POLARISATION CATHODIQUE.....	143
II.B.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique.....	143
II.B.2. À long terme : expérience avec la cellule électrochimique classique.....	145
2.1. Caractérisation des produits de corrosion.....	145
2.2. Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion.....	149
II.C. CONCLUSION.....	151
III. ÉVOLUTION DE LA NATURE DES PRODUITS DE CORROSION FORMES A LA SURFACE DE L'ACIER X70 DANS L'EAU BI-CARBONATEE DESAEREE SATUREE EN CALCITE EN FONCTION DU POTENTIEL DU SYSTEME.	152
III.A. CORROSION LIBRE.....	152
III.A.1. À court terme : expériences avec la cellule électrochimique classique.....	152
III.A.2. À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique.....	154
2.1. Caractérisation des produits de corrosion.....	154
2.2. Microscopie mécanique à balayage.....	158
III.B. POLARISATION CATHODIQUE.....	159
III.B.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique.....	159
III.B.2. À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique.....	161
2.1. Caractérisation des produits de corrosion.....	161
2.2. Microscopie mécanique à balayage.....	162
III.C. CONCLUSION.....	163
IV. INFLUENCE DE LA POLARISATION CATHODIQUE SUR DES CORROSIONS EXISTANTES.	164
IV.A. EAU SILICEUSE AEREE.....	164
IV.A.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique.....	164
IV.A.2. À long terme : expérience avec la cellule électrochimique classique.....	166

2.1. Caractérisation des produits de corrosion.....	166
2.2. Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion.....	168
IV.B. EAU BI-CARBONATEE DESAEREE SATUREE EN CALCITE	171
IV.B.1. <i>À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique</i>	171
IV.B.2. <i>À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique</i>	173
2.1. Caractérisation des produits de corrosion.....	173
2.2. Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion.....	175
IV.C. CONCLUSION	177
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	178

Les expériences consistaient à étudier, dans une eau siliceuse aérée ou dans une eau bicarbonatée désaérée et saturée en calcite, l'influence du potentiel électrochimique (corrosion libre ou polarisation/protection cathodique) sur la nature des dépôts formés à la surface d'échantillons en acier X70. L'ensemble des essais a été conduit à température ambiante.

I. INITIATION DE LA CORROSION

I.A. Premiers produits de corrosion

Pour chaque expérience avec la **cellule spectro-électrochimique**, quels que soient la solution et le potentiel de l'acier X70 (corrosion libre CL ou polarisation cathodique PC), dès la première observation de la surface au microscope du spectromètre Raman, des petites taches sombres apparaissent, circulaires la plupart du temps. Par la suite ces taches s'étendent sur des zones plus larges. Le produit identifié par spectrométrie Raman, présent en quantité significative sur ces zones, est une rouille verte (Green Rust, GR). Sa présence signe la dissolution du métal et la formation de produits de corrosion, même sous polarisation cathodique.

I.A.1. Eau siliceuse aérée

Lorsque l'acier est laissé au potentiel de circuit ouvert, la rouille verte formée est d'aspect pulvérulent et de couleur verdâtre. Instable, elle se forme rapidement sur toute la surface et s'oxyde en moins de 12 heures, devenant de couleur « rouille ». Le spectre Raman *in-situ* présenté Figure I.A-1 en est représentatif. En plus du doublet à 427 et 502 cm^{-1} , le spectre présente un massif de faible intensité constitué de trois épaulements à 840, 920 et 1000 cm^{-1} , ainsi qu'un faible pic à 1057 cm^{-1} . L'attribution de ces bandes est explicitée au chapitre IV. Le dernier pic est caractéristique des carbonates insérés dans la structure de la GR. À l'exception du dernier pic, l'ensemble des bandes est légèrement décalé vers les basses fréquences par rapport au spectre étalon.

Sous potentiel cathodique, la formation de la rouille verte est plus lente. Elle apparaît particulaire et chlorurée. Sur le spectre Raman *in-situ* correspondant, Figure I.A-2, les pics caractéristiques sont situés à 239, 333, 372, 430, 497, 847, 920, 988 cm^{-1} . Le petit

pic à 1056cm^{-1} indique la présence d'ions carbonates dans la structure de la GR(Cl). Si on compare ce spectre avec le spectre étalon, les deux pics à 333 et 372cm^{-1} sont légèrement décalés vers les hautes fréquences.

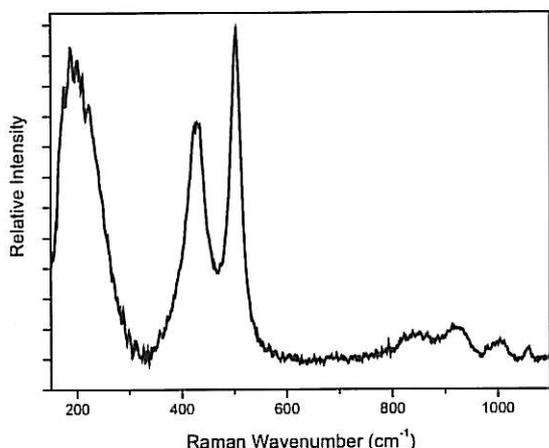


Figure I.A-1 : Spectre Raman in-situ caractéristique de la rouille verte pulvérulente, enregistré après 2 heures en CL (-463mV/ECS) à la surface de l'acier X70, dans l'eau siliceuse aérée.

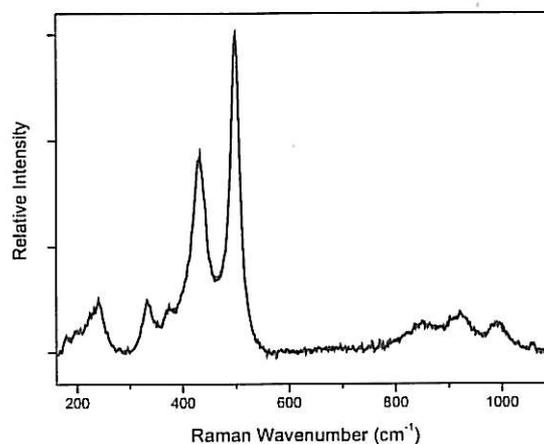


Figure I.A-2 : Spectre Raman in-situ caractéristique de la rouille verte, enregistré après 1 jour sous PC (-925mV/ECS) à la surface de l'acier X70, dans l'eau siliceuse aérée.

I.A.2. Eau bi-carbonatée désaérée et saturée en calcite

Pour les expériences sous polarisation cathodique, la solution bi-carbonatée n'a pas été saturée en calcite, pour éviter la précipitation d'une couche épaisse de carbonate de calcium à la surface de l'acier, qui recouvrirait les produits de corrosion et empêcherait leur analyse Raman.

Quelles que soient les conditions de polarisation, la surface s'oxyde, dans un premier temps au niveau des tâches formées et des rayures de polissage (surtout sous PC), puis en moins de 24 heures, sur des zones plus larges, bien définies, d'aspect sombre, verdâtre ou noir et sans relief. Ces taches correspondent à de la rouille verte carbonatée, s'oxydant moins vite que la rouille verte formée dans l'eau siliceuse aérée.

Sous polarisation cathodique, il s'est avéré impossible, les premiers jours, d'obtenir un spectre Raman. Par contre, après 6 jours sous PC, on enregistre des spectres de GR bien mieux caractérisés qu'en CL.

Les spectres Raman *in-situ* respectifs sont présentés Figure I.A-3. Sous polarisation cathodique, les pics sont à 156, 218, 256, 428, 507, 838, 933, 1013 et 1054 cm^{-1} . Au potentiel de circuit ouvert, il comprend des pics à 220, 255, 428, 509, 845, 934, 1014 et 1056 cm^{-1} .

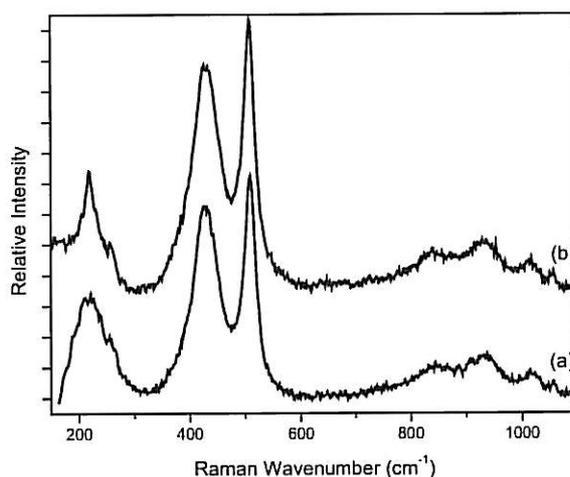
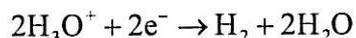


Figure I.A-3 : Spectres Raman *in-situ* d'une rouille verte, enregistrée sur la surface de l'acier X70, après (a) 2 jours en CL ($\approx -610\text{mV/ECS}$) dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, (b) 6 jours sous PC (-1075mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

En corrosion libre, entre le premier et le deuxième jour d'immersion, parallèlement à la rouille verte carbonatée, il s'est formé ponctuellement des carbonates de calcium CaCO_3 . Des cristaux de vaterite, dont le spectre caractéristique, Figure I.A-4, présente des pics à 209, 268, 303 cm^{-1} , un doublet à 740 et 750 cm^{-1} , et un doublet très intense à 1075 et 1090 cm^{-1} , ont été mis en évidence au cours d'une première expérience. Des cristaux de calcite, dont le spectre caractéristique, Figure I.A-5, présente des pics à 281, 713 et 1087 cm^{-1} , ont été détectés au cours d'une deuxième expérience, et un voile d'aragonite a été identifié sur certaines zones de la surface de l'acier au cours d'une troisième expérience.

La précipitation ponctuelle de carbonate de calcium, à la surface de l'acier X70 laissé au potentiel de circuit ouvert, signe les zones cathodiques.

La solution étant désaérée et très légèrement acide (pH~6,7), la réaction la plus probable est la réduction des protons solvatés :



Cette réaction entraîne l'augmentation locale du pH, qui déplace l'équilibre des ions hydrogénocarbonates vers la formation des carbonates, ce qui conduit, dès l'instant où il y a une quantité suffisante d'ions calcium dissous dans le milieu, à la précipitation de carbonate de calcium, selon l'équation globale :

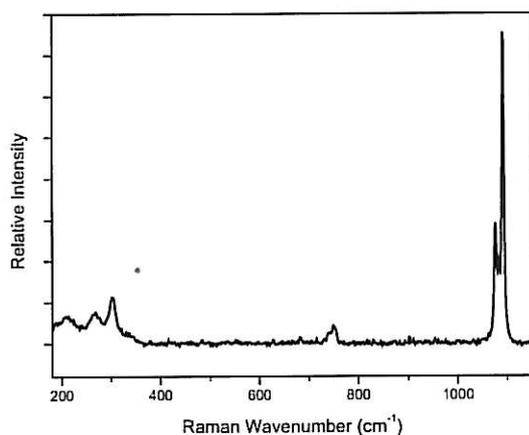
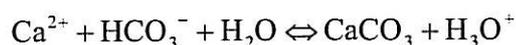


Figure I.A-4 : Spectre Raman in-situ enregistré sur un petit cristal, à la surface de l'acier X70, après 4 heures de CL (-603mV/ECS), dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

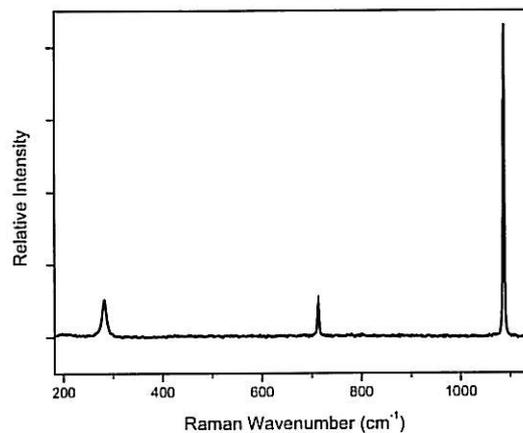


Figure I.A-5 : Spectre Raman in-situ enregistré sur un petit cristal, à la surface de l'acier X70, après 90 minutes de CL (-659mV/ECS), dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

I.A.3. Remarques

Dans le cas des échantillons sous polarisation cathodique dans l'eau siliceuse aérée, ou laissés en corrosion libre dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, lors des premiers jours des expériences d'exposition dans la cellule spectro-électrochimique, un spectre Raman a fréquemment été enregistré sur des zones de la surface de l'acier, où la rouille verte était en faible quantité. Les spectres, Figure I.A-6 à Figure I.A-9, en sont représentatifs. Les deux premiers spectres, enregistrés sur l'acier polarisé

cathodiquement dans l'eau siliceuse aérée, présentent deux bandes situées à 430 et 498 cm^{-1} , attribuées à la rouille verte chlorurée. Les deux derniers spectres, enregistrés au potentiel de circuit ouvert dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, comportent deux bandes caractéristiques de la rouille verte carbonatée, respectivement situées à 428 et 509 cm^{-1} , et 432 et 505 cm^{-1} .

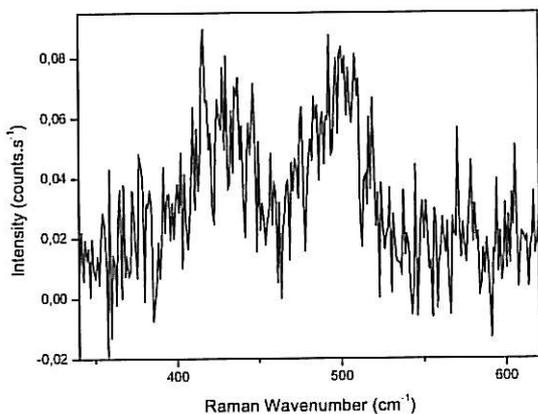


Figure I.A-6 : Spectre Raman in-situ enregistré sur la surface de l'acier X70, après 1 jour sous PC (-925mV/ECS), dans l'eau siliceuse aérée.

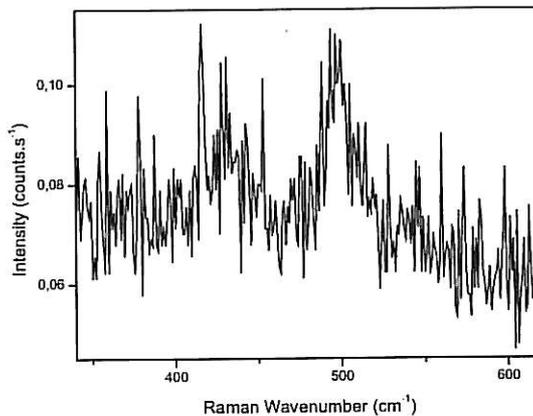


Figure I.A-7 : Spectre Raman in-situ enregistré sur la surface de l'acier X70, après 2 jours sous PC (-925mV/ECS), dans l'eau siliceuse aérée.

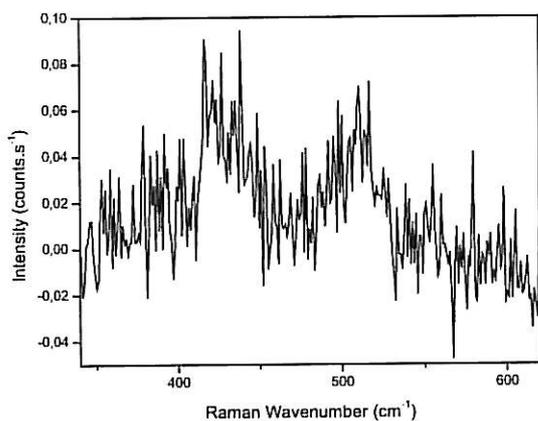


Figure I.A-8 : Spectre Raman in-situ enregistré sur la surface de l'acier X70, après 1 jour de CL, dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

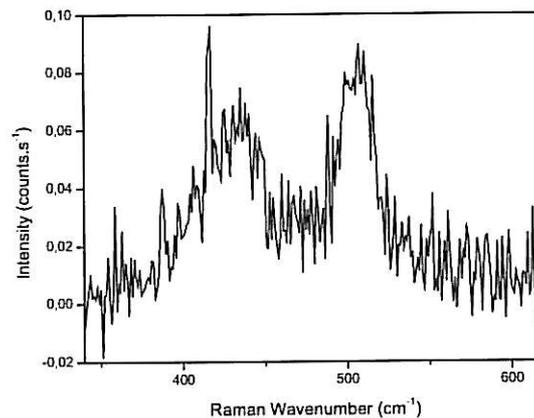


Figure I.A-9 : Spectre Raman in-situ enregistré sur la surface de l'acier X70, après 90 minutes de CL, dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

Chaque spectre présente également un pic fin à 416 cm^{-1} . Ce dernier est caractéristique de l'élongation de la liaison $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ (mode A_{1g}) [1], et peut être attribué à une possible

formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, extrêmement instable, sauf sous polarisation cathodique dans l'eau siliceuse aérée, ou en corrosion libre dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

I.B. Temps et taux de recouvrement

L'amorçage des premières tâches, requalifiées par la suite d'amorces locales de corrosion, est immédiat quel que soit le système eau-potentiel. L'application de la polarisation cathodique ralentit la formation des amorces (même si les toutes premières apparaissent quasi-instantanément), et surtout le développement et l'oxydation de la rouille verte.

Les 4 photos optiques *in-situ*, Figure I.B-1 à 4, représentent la surface de l'acier X70 pour chaque système, enregistrées après un temps d'exposition égal ou équivalent. Évalués par densitométrie optique, les taux respectifs de recouvrement des surfaces brillantes (blanches) et noires (recouverte ou rendu rugueuse par la corrosion), sont présentés dans le Tableau I.B-1.

Lorsque l'échantillon est laissé en **corrosion libre** :

- la surface de l'échantillon est entièrement recouverte de produits de corrosion, après seulement 20 heures d'exposition dans l'eau siliceuse aérée.
- la surface de l'échantillon, exposée à l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, présente deux types d'états de surface différents, facilement délimitables, confirmant une attaque locale du métal .
 - Les zones noires ou verdâtres (foncées), majoritaires, correspondant aux zones anodiques du processus primaire de corrosion.
 - Les zones claires, correspondant aux zones cathodiques.

Compte tenu de la microstructure de la surface étudiée (constituée de cristaux, présentant une taille moyenne de $20\mu\text{m}$, de ferrite et de perlite répartis aléatoirement), la délimitation des zones peut être associée aux joints de grains

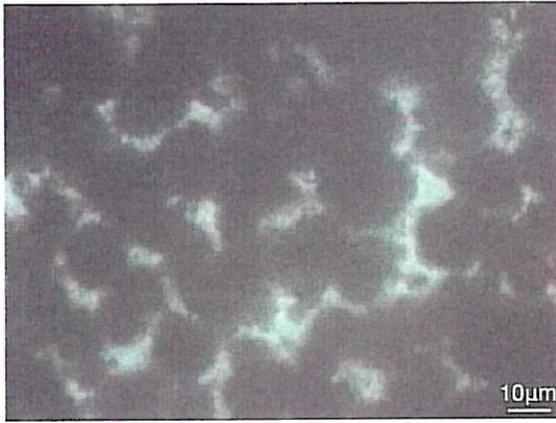


Figure I.B-1 : Photo optique in-situ de la surface de l'acier X70, après 20 heures de CL (-445mV/ECS), dans l'eau siliceuse aérée.



Figure I.B-2 : Photo optique in-situ de la surface de l'acier X70, après 20 heures sous PC (-925mV/ECS), dans l'eau siliceuse aérée.



Figure I.B-3 : Photo optique in-situ de la surface de l'acier X70, après 24 heures de CL (-675mV/ECS), dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

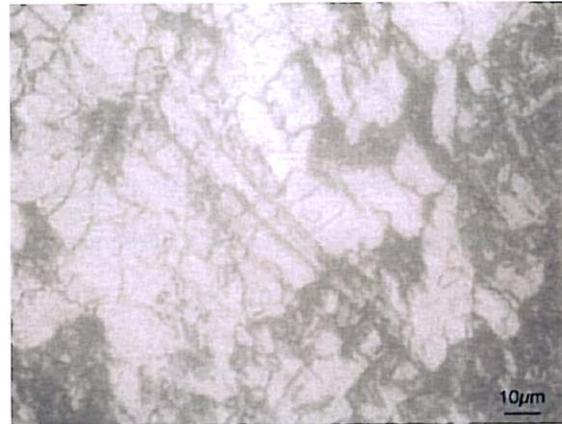


Figure I.B-4 : Photo optique in-situ de la surface de l'acier X70, après 26 heures sous PC (-1075mV/ECS), dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

Figure	Eau	Potentiel (mV/ECS)	Temps d'exposition (heures)	Taux de recouvrement (%)
Figure I.B-1	Siliceuse aérée	-445	20	100
Figure I.B-2	Siliceuse aérée	-925	20	10
Figure I.B-3	Bi-carbonatée désaérée saturée en calcite	-675	24	90
Figure I.B-4	Bi-carbonatée désaérée	-1075	26	45

Tableau I.B-1 : Taux de recouvrement de la surface de l'acier

Sous polarisation cathodique :

- dans l'eau bi-carbonatée désaérée, la surface est visuellement plus recouverte que dans l'eau siliceuse aérée, dans les mêmes conditions. Ainsi les observations sont semblables à celles en corrosion libre. Néanmoins, la présence majoritaire de zones cathodiques illustre bien que la PC promeut les réactions cathodiques au détriment des réactions anodiques, sans toutefois totalement éliminer ces dernières.
- dans l'eau siliceuse aérée, les phénomènes d'amorces de corrosion sont visuellement identiques, bien que moins rapides qu'en corrosion libre.
- dans les deux électrolytes considérés, le taux de recouvrement de la surface par les produits de corrosion est moins important qu'en corrosion libre. Comme attendue, la PC ralentit donc bien les phénomènes de corrosion.
- L'application de la polarisation cathodique a plus d'effet dans le cas de l'eau siliceuse aérée. Cela est vraisemblablement à relier à une différence de potentiel plus importante dans ce milieu, entre l'état corrosion libre et l'état sous polarisation cathodique.

Pour appuyer nos observations, le Tableau I.B-2 présente, pour chaque système eau-potentiel, l'intervalle de temps moyen pour un recouvrement total de la surface par les produits de corrosion.

Eau	Polarisation	Temps moyen pour un recouvrement total
Siliceuse aérée	CL	< 20 heures
Siliceuse aérée	PC	> 30 jours
Bi-carbonatée désaérée saturée en calcite	CL	> 20 heures et < 48 heures
Bi-carbonatée désaérée	PC	6 jours

Tableau I.B-2 : Temps moyen de recouvrement total, de la surface de l'acier X70, par les produits de corrosion formés.

Les 4 photos optiques *in-situ*, Figure I.B-5, correspondent à la surface de l'acier X70 polarisé cathodiquement, dans l'eau siliceuse aérée, à différentes durées d'exposition. Après 10 minutes, la surface photographiée (a) ne présente pas, ou très peu, de produits de corrosion. Après 18 heures, des petits amas de produits de corrosion particuliers, se

forment ponctuellement sur la surface, conduisant avec le temps, à des amas plus importants. Après 8 jours, des zones bien définies, et sans produit de corrosion, restent importantes. Après 13 jours d'exposition, les amas n'ont pas évolué, par contre certaines zones, précédemment sans produits de corrosion, sont légèrement oxydées.

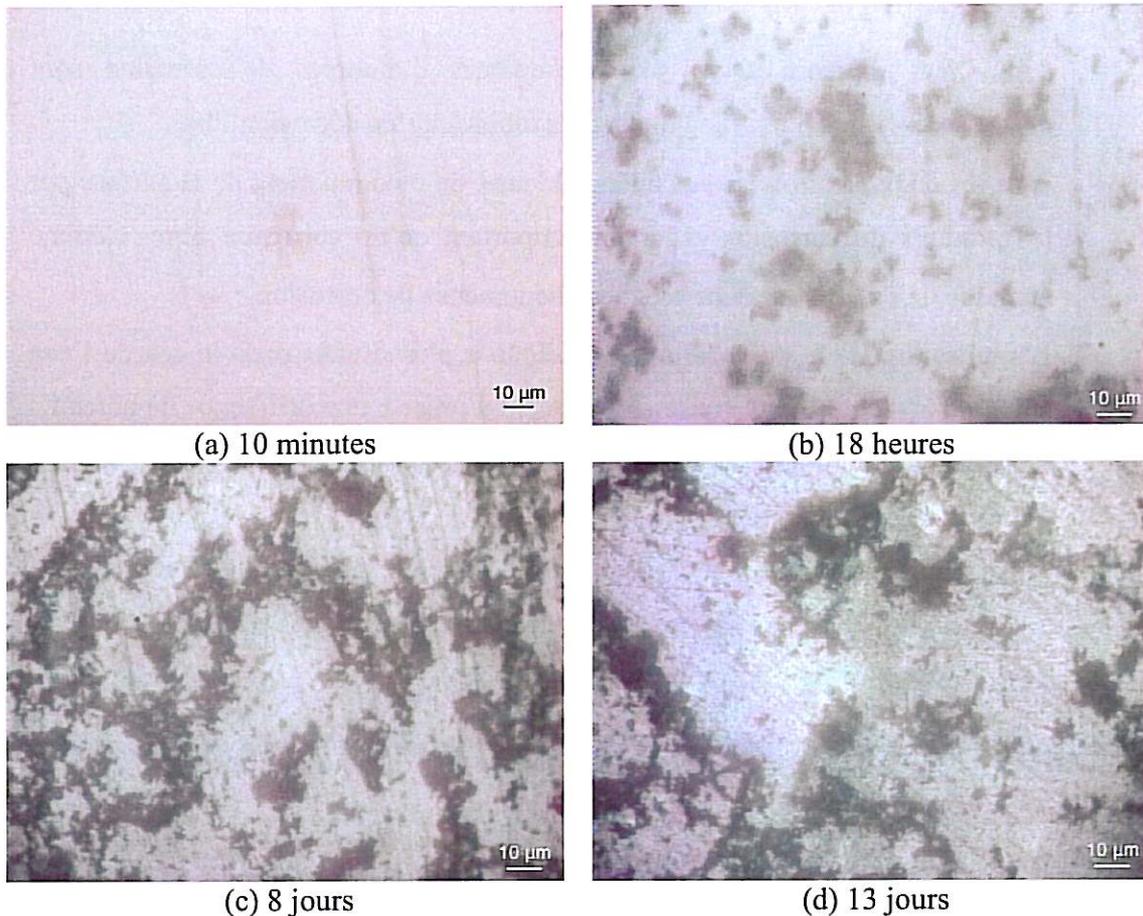


Figure I.B-5 : Photos optiques *in-situ* de la surface de l'acier X70 sous PC (-925mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée après (a) 10 minutes, (b) 18 heures, (c) 8 jours et (d) 13 jours.

I.C. Origine des corrosions

L'amorçage de la corrosion paraissant local, nous nous sommes intéressés de plus près à la formation des amorces locales de corrosion.

Quel que soit le système électrolyte-potentiel, préalablement à la formation de la rouille verte, l'analyse Raman *in-situ* du centre de ces amorces a mis en évidence, de

façon récurrente, un composé comprenant des pics à 205 et 280 cm^{-1} (Figure I.C-1) ; le second étant parfois le seul enregistré.

Les inclusions présentes à la surface de l'acier étant circulaires et composées principalement de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, ces deux pics peuvent être attribués à un composé sulfuré du fer, probablement à base de pyrrhotite Fe_{1-x}S .

Les études abordant les spectres Raman des sulfures de fer de Lara et al. [2], Boughriet et al. [3], ainsi que les travaux de master de E. N'Guyen sur la corrosion sous H_2S d'acier zingué [4] et qui enregistre également ce spectre avant la formation de la pyrite (FeS_2), confirment cette attribution.

En effet, deux spectres de FeS non-stoechiométrique, enregistrés respectivement sur une poudre et des sédiments anoxiques, ont été publiés [2, 3]. Ils comprennent, respectivement, un pic intense à 280 cm^{-1} , deux petites bandes à 360 et 530 cm^{-1} et deux bandes à 214 et 282 cm^{-1} .

Pour les deux spectres, la position du pic principal est en accord avec nos résultats, autour de 280 cm^{-1} . Le pic à 214 cm^{-1} , sur le deuxième spectre publié, pourrait correspondre à notre pic à 205 cm^{-1} . La variation de position est peut-être due à la stoechiométrie du composé, qui est certainement différente entre les sulfures de fer enregistrés, et celui formé lors de nos expériences.

La photo optique *in-situ*, Figure I.C-2, enregistrée après 3 heures de corrosion libre dans l'eau siliceuse aérée, représente une amorce de corrosion à la surface de l'acier. Trois zones circulaires distinctes sont observées.

Le spectre Raman *in-situ*, Figure I.C-3a, résultant de l'analyse effectuée au centre (1), est attribué au Fe_{1-x}S (204 et 280 cm^{-1}).

Les spectres Raman *in-situ* Figure I.C-3b et I.C-3c ont été enregistrés au bord (2) et au bord extrême (3) de l'amorce de corrosion. Les pics à 423 et 502 cm^{-1} , caractéristiques d'une rouille verte (GR), sont plus intenses sur le spectre de la zone (2) que sur celui de la zone (3). Cela indique une quantité de rouille verte plus importante en périphérie proche de l'amorce. La rouille verte se forme donc initialement, de façon préférentielle, autour des amorces locales de corrosion.

Par la suite, la rouille verte se développe et recouvre le centre des amorces, comme l'illustre le spectre Figure I.C-4, enregistré, après 1 jour sous PC (-925mV/ECS) dans

l'eau siliceuse aérée. Le Fe_{1-x}S (204 et 278cm^{-1}) et la rouille verte chlorurée (239 , 331 , 373 , 431 , 498 , 845 , 920 , 990cm^{-1}) coexistent au centre d'une amorce.

Ensuite, seule la rouille verte est détectée laissant à penser que l'amorce s'est « arrêtée » ou qu'à minima, l'épuisement de l'inclusion non-métallique stoppe le processus de dégagement de sulfure.

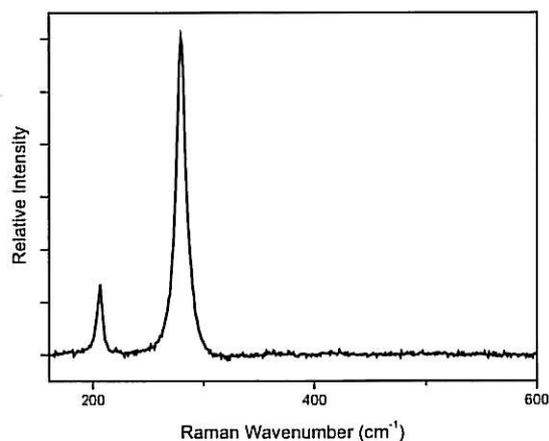


Figure I.C-1 : Spectre Raman in-situ enregistré sur une amorce de piqûre observée à la surface de l'acier X70 après 10 minutes sous PC ($-1075\text{mV}/\text{ECS}$) dans l'eau bicarbonatée désaérée.

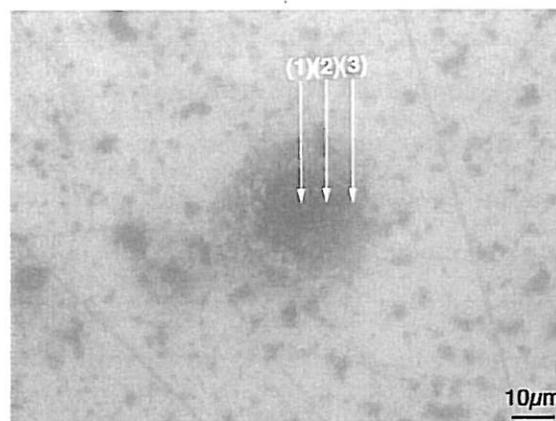


Figure I.C-2 : Photo optique in-situ d'une amorce de corrosion observée sur la surface de l'acier X70 après 3 heures de CL ($-455\text{mV}/\text{ECS}$) dans l'eau siliceuse aérée.

Remarque

L'analyse Raman *in-situ* de la surface de l'acier X70 au potentiel de circuit ouvert, dans une solution aqueuse désaérée ($10\%\text{CO}_2$ et $90\%\text{N}_2$) purement sulfatée (300mg.l^{-1} de Na_2SO_4 et du H_2SO_4 jusqu'à ce que la solution ait un pH de 4,5), a montré les mêmes phénomènes initiaux que dans les autres solutions : le développement local d'amorces de corrosion, avec au centre du Fe_{1-x}S (203 et 278cm^{-1}), et la formation de GR sur le contour proche. Cette expérience permet d'affirmer que le processus de piqûres n'est pas directement lié à la présence de chlorures dans l'électrolyte.

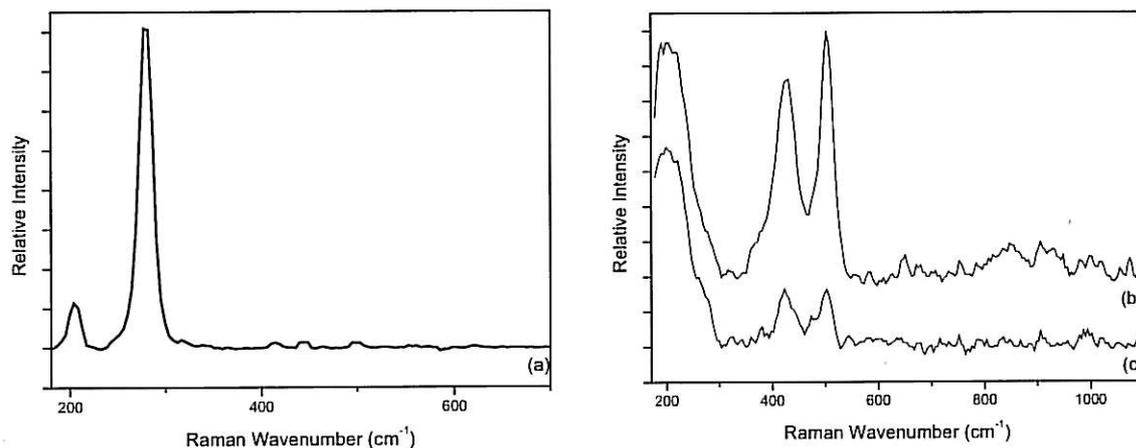


Figure I.C-3 : Spectres Raman in-situ enregistrés sur une piqûre observée après 3 heures de CL (-455mV/ECS), à la surface de l'acier X70 dans l'eau siliceuse aérée (Figure I.C-2), (a) centre de la piqûre, (b) zone circulaire intermédiaire, (c) zone circulaire externe.

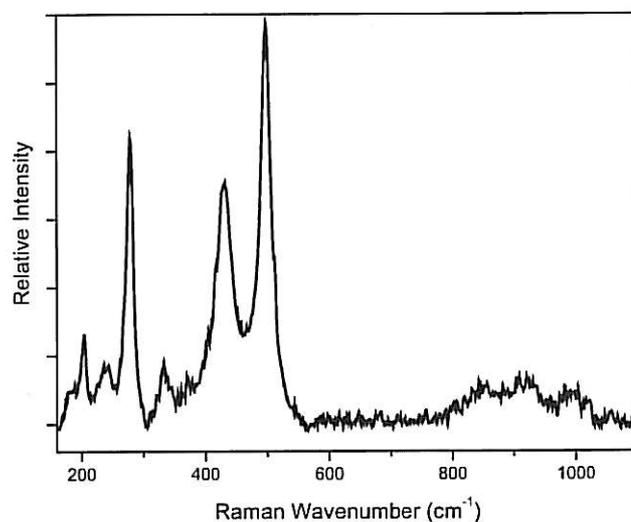


Figure I.C-4 : Spectre Raman in-situ enregistré au centre d'une amorce locale de corrosion observée après 1 jour sous PC (-925mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

I.C.1. Comparaison avec le fer

Pour mettre en évidence le rôle des inclusions (impuretés) de l'acier X70, sur les stades initiaux de la corrosion, le comportement du fer pur polycristallin a été étudié par

spectrométrie Raman (à l'aide de la cellule spectro-électrochimique), dans l'eau siliceuse aérée et dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

Quelle que soit la solution, en corrosion libre ou sous polarisation cathodique, des amorces de corrosion se forment aussi à la surface du fer (plus lentement sous PC). De la fayalite Fe_2SiO_4 (pics à 173, 240, 283, 817-837, 903 cm^{-1}) fut très souvent détectée au début des expériences, avec de la magnétite Fe_3O_4 (pics à 673 cm^{-1}) au cœur de ces amorces. La formation des silicates de fer II peut provenir soit des grains de silicates d'alumine Al_2SiO_5 venant du papier de polissage, soit de la silice dissoute contenue dans chaque solution. Cependant, le nombre d'amorces à la surface de fer pur est nettement plus faible après un polissage final à la pâte diamantée. La magnétite, présente ponctuellement, s'est probablement formée entre le polissage et l'insertion de l'échantillon.

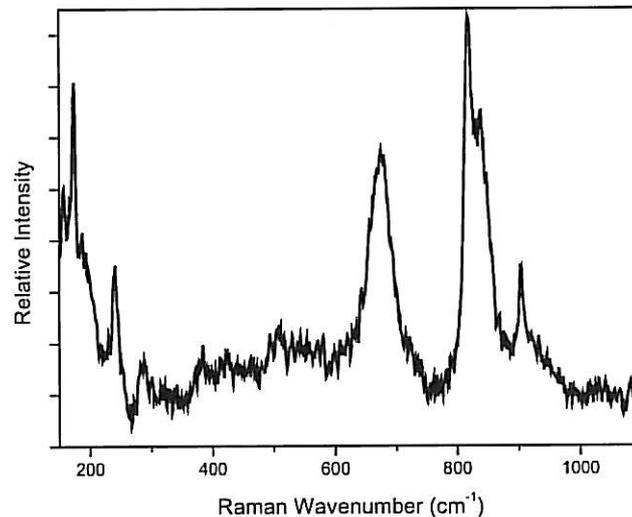


Figure I.C-5 : Spectre Raman in-situ enregistré sur une amorce de piqûre à la surface du fer, après 5 jours sous PC (-1075mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

Au **potentiel de corrosion**, les phénomènes de corrosion qui se produisent sont néanmoins identiques à ceux de l'acier.

Dans les deux solutions, le premier produit de corrosion significatif de la corrosion aqueuse est la rouille verte carbonatée. Sa formation est associée à des amorces locales

de corrosion. L'application de la **polarisation cathodique**, sur un échantillon initialement laissé en corrosion libre et donc principalement recouvert de rouille verte carbonatée, entraîne la formation d'une rouille verte chlorurée. Lorsque l'échantillon est polarisé cathodiquement dès son immersion dans le milieu, seule de la rouille verte carbonatée est enregistrée *in-situ* par microspectrométrie Raman, à la surface du fer dans les deux solutions.

I.C.2. SECM

Des cartographies de la réactivité de surface de l'acier X70 ont été enregistrées sur une même zone de $0,49\text{mm}^2$, à différents intervalles de temps.

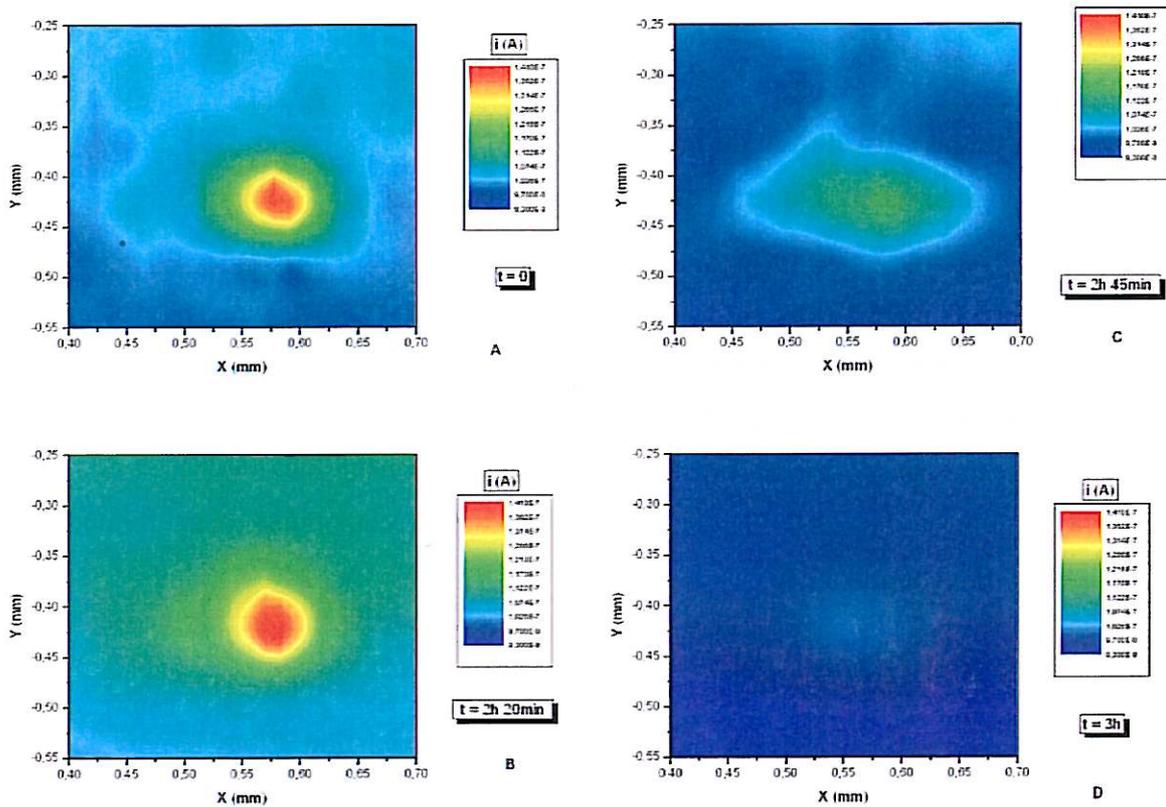


Figure I.C-6 : Images SECM de l'acier X70 dans 50mmol.l^{-1} de KI, $V_x=100\mu\text{m/s}$ – $\Delta y=20\mu\text{m}$ – $E_{\text{Tip}}=200\text{mV/ESS}$ – substrat non polarisé

Les résultats, présentés Figure I.C-6 corroborent les observations et analyses Raman faites lors des études de l'amorçage de la corrosion. Une amorce se développe

instantanément, sa taille reste constante pendant plusieurs heures, puis elle perd son activité, soit en se « passivant », soit par épuisement de l'inclusion non-métallique qui l'a fait naître.

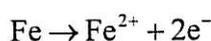
I.D. Conclusion

Même sous polarisation cathodique, les impuretés non-métalliques du métal, en particulier $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, sont à l'origine des amorces locales de corrosion. Par la suite, ces dernières perdent leur activité électrochimique soit parce qu'il se développe un phénomène de pseudo « passivité par les produits de corrosion », ou soit par suite de l'épuisement des particules inclusionnaires.

Les résultats obtenus nous ont permis de statuer sur les mécanismes initiaux de la corrosion.

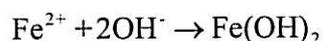
Première étape : dissolution du fer

Dans un premier temps, l'acier se dissout en ions ferreux :



Ces derniers se combinent

- soit avec les espèces sulfurées dégagées par dissolution chimique des inclusions non-métalliques soufrées pour former des sulfures de fer II (ou à défaut avec des silicates dans le cas des expériences faites sur des échantillons en fer).
- soit avec les OH^- libérés lors de la réaction cathodique pour former des hydroxydes de fer II :



La présence d'oxygène dissous en solution entraîne l'oxydation d'ions ferreux en ions ferriques.

Dans l'eau bi-carbonatée désaérée, les ions fer III proviennent probablement,

- de l'oxyde de fer III natif (oxydation à l'air entre le polissage et l'insertion de l'échantillon).
- et/ou du fait que l'atmosphère n'était pas totalement désaérée étant donné qu'on ne travaillait pas dans une boîte à gant et qu'en conséquence, les résiduels même faibles d'oxygène dissous finissent par représenter, cumulés sur des

temps d'expériences relativement longs, un potentiel de conversion/oxydation de fer ferreux significatif.

Seconde étape : oxydation de l'hydroxyde ferreux.

Par la suite, lorsque les espèces carbonatées libres en solution sont présentes en quantité suffisante

- au potentiel de circuit ouvert, dans l'eau siliceuse,
- quel que soit le potentiel, dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée ou pas en calcite,

l'hydroxyde ferreux s'oxyde en rouille verte carbonatée, composé ferreux/ferrique.

Sous polarisation cathodique, dans l'eau siliceuse aérée, la précipitation de CaCO_3 (aragonite) tamponne le milieu à l'équilibre : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ où la concentration en ions calcium est fixée par la solution. L'oxydation des hydroxydes ferreux conduit à la rouille verte chlorurée, moins stable que la rouille verte carbonatée [5].

Dans l'eau bi-carbonatée désaérée, sous polarisation cathodique, aucun accroissement de la quantité de rouille verte carbonatée n'est observé au fur et à mesure du déroulement de l'expérience. L'acier se dissout légèrement, en ions fer II qui se combinent avec les sulfates, ou restent en solution.

Dans l'eau siliceuse aérée, lors des premiers jours d'immersion de l'acier X70, la polarisation cathodique influe sur la nature de la rouille verte.

II. ÉVOLUTION DE LA NATURE DES PRODUITS DE CORROSION FORMES A LA SURFACE DE L'ACIER X70 DANS L'EAU SILICEUSE AEREE EN FONCTION DU POTENTIEL DU SYSTEME.

II.A. Corrosion libre

II.A.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique

En moins de 12 heures, il apparaît, à l'interface rouille verte carbonatée/solution, un

autre produit de corrosion particulière, orange puis marron. Ce produit a été identifié *in-situ* par spectrométrie Raman comme étant de la ferrihydrite $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ (Figure II.A-1a). Cela pourrait être lié à la présence de silice dissoute dans la solution. En effet, Karim [6] a montré par diffraction X que la présence de silice en solution aérée empêchait l'empilement structural de la rouille verte menant à la formation de phases intermédiaires vertes mal cristallisées (qui pourraient être assimilées à notre rouille verte pulvérulente), et qui s'oxydent en ferrihydrite. Dans un système exempt de silicium, la lépidocrocite est formée par oxydation de la rouille verte [6, 7].

Aucune observation ne peut être menée en corrosion libre avec la cellule spectro-électrochimique sur des temps d'expositions longs, car l'accumulation de produits de corrosion est trop importante pour permettre des analyses adaptées à la micro-spectrométrie Raman.

II.A.2. À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique

Le potentiel électrochimique de l'acier laissé en corrosion libre est initialement autour de -425mV/ECS . Il diminue d'environ 150mV au cours des deux premières semaines, puis de 50mV les deux semaines suivantes, atteignant un potentiel final moyen de -625mV/ECS . Cette diminution temporelle peut s'expliquer par un appauvrissement de l'oxygène à l'interface acier/produit de corrosion. La couche de produits de corrosion formée par effet barrière limite la diffusion de l'oxygène, depuis la solution vers la surface de l'acier.

2.1. Caractérisation des produits de corrosion

Après 14 jours de corrosion libre dans la cellule électrochimique classique, des particules de ferrihydrite oranges (identifiées par spectrométrie Raman), sédimentent au fond de la cellule, et donnent à la solution une couleur orangée. Le dépôt de corrosion formé à la surface de l'acier X70 semble uniforme, poreux et peu adhérent. Sa couleur varie du marron orangé au contact de la solution jusqu'au noir au contact du métal. Les spectres Raman *ex-situ* enregistrés à l'intérieur (noir) et à l'extérieur (orange foncé) de la couche (Figure II.A-1b et c) sont cependant identiques et présentent un important massif à 360cm^{-1} , un large pic intense à 710cm^{-1} et un petit épaulement à 930cm^{-1} .

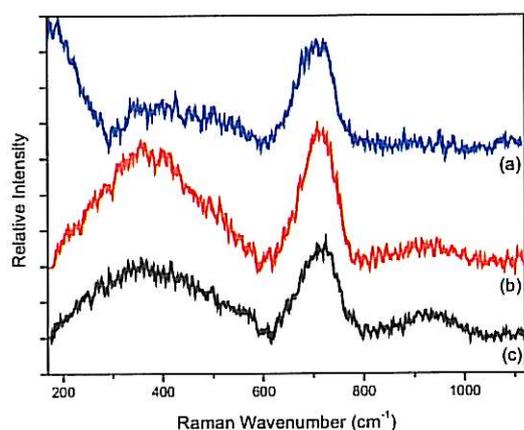


Figure II.A-1 : Spectres Raman (a) In-situ de ferrihydrite particulaire orange formée à la surface de l'acier X70, après 20 heures de CL (-444 à -564mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

(b) et (c) Ex-situ du film de corrosion formé à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée, dans la cellule électrochimique classique (b) orange foncé (couche externe). (c) noire (couche interne).

Element	Wt%	At%
O	42.14	70.53
Si	3.49	3.33
Fe	54.04	25.91

Figure II.A-3 : Analyse EDS des produits de corrosion particulaires observés sur la Figure II.A-2.



Figure II.A-2 : Image MEB de produits de corrosion particulaires formés à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée.



Figure II.A-4 : Image MEB de produits de corrosion hexagonaux formés à la surface de l'acier X70 après 14 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée.

Les observations MEB ont permis de mettre en évidence deux formes principales de produits de corrosion ; généralement particulaires comme sur l'image MEB Figure II.A-2, ou plus rarement sous forme de plaquettes hexagonales comme sur l'image MEB Figure II.A-4. Les analyses EDS correspondantes (Figure II.A-3, Figure II.A-5) indiquent la présence de fer et d'oxygène, dans des proportions atomiques qui

pourraient correspondre à la ferrihydrite, et la présence en faible quantité de silicium. À noter que la teneur en silicium est trois fois plus importante dans les produits particuliers.

Après 28 jours de corrosion libre, la couche de corrosion présente le même aspect qu'après 14 jours. La photo optique Figure II.A-6 en est représentative. L'analyse Raman *ex-situ* de la face externe de la couche indique la présence de ferrihydrite particulière (Figure II.A-7).

Element	Wt%	At%
O	46.45	74.80
Si	1.09	1.00
Fe	51.93	23.96

Figure II.A-5 : Analyse EDS des produits de corrosion hexagonaux observés sur la Figure II.A-4.

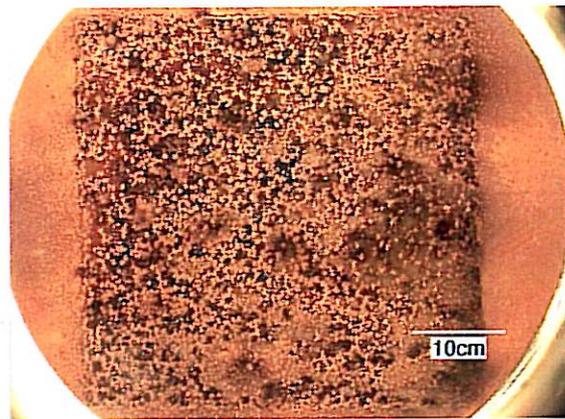


Figure II.A-6 : Photo optique de la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée.

Les deux spectres Raman *ex-situ*, Figure II.A-8, sont caractéristiques de l'analyse de la face interne de la couche de corrosion.

- Le spectre (a) ressemble à un spectre de ferrihydrite. Il comprend un massif autour de 400cm^{-1} constitué de quatre épaulements à 205 , 320 , 410 et 500cm^{-1} , un large pic moins intense à 716cm^{-1} et un épaulement à 945cm^{-1} .
- Sur le spectre (b), les pics, par ordre d'intensité, situés à 396 , 302 , 555 , 478 et 245cm^{-1} sont caractéristiques de la goëthite, bien que certains pics soient décalés vers les hautes fréquences. Le spectre comprend également un large pic à 705cm^{-1} , pouvant être associé à la ferrihydrite et un très faible épaulement à 990cm^{-1} .

L'analyse EDS, Figure II.A-9, caractéristique de la composition de la face interne montre, outre la présence de fer et d'oxygène, également la présence de silicium en

faible quantité.

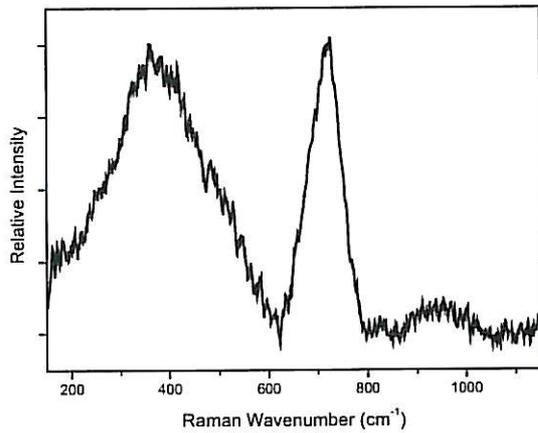


Figure II.A-7 : Spectre Raman *ex-situ* enregistré sur la face externe de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée.

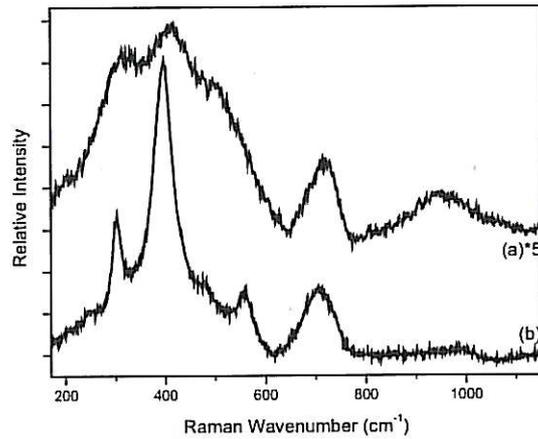


Figure II.A-8 : Spectres Raman *ex-situ* enregistrés sur la face interne de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée.

Element	Wt%	At%
O	49.03	75.79
Si	2.84	2.50
Fe	47.11	20.86

Figure II.A-9 : Analyse EDS de la face interne de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée.

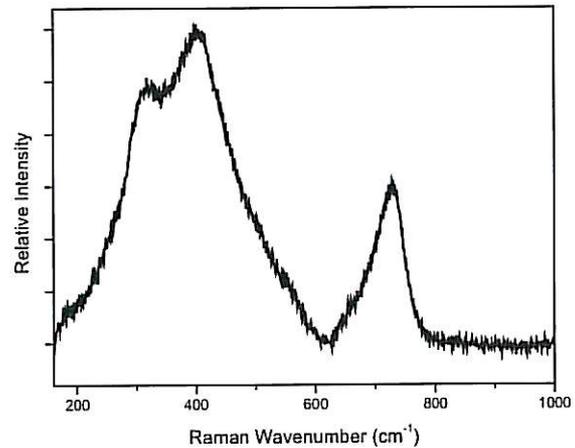


Figure II.A-10 : Spectre Raman *ex-situ* enregistré sur une plaquette hexagonale grise, sur la face interne de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée.

Le spectre Raman *ex-situ*, Figure II.A-10, a été enregistré sur une plaquette hexagonale grise, à la surface de la face interne de la couche de corrosion. Identifié comme étant de la ferrihydrite, le spectre présente d'une part, un important massif autour de 380cm^{-1} ,

comportant deux épaulements à 315 et 405cm^{-1} , et d'autre part un large pic moins intense, asymétrique, à 728cm^{-1} . Aucun épaulement autour de 940cm^{-1} n'est observé.

Le diffractogramme X de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée (Figure II.A-11), puis exposée à l'air pendant plusieurs semaines, montre également la présence de ferrihydrite et de goëthite comme produits de corrosion « cristallisés ».

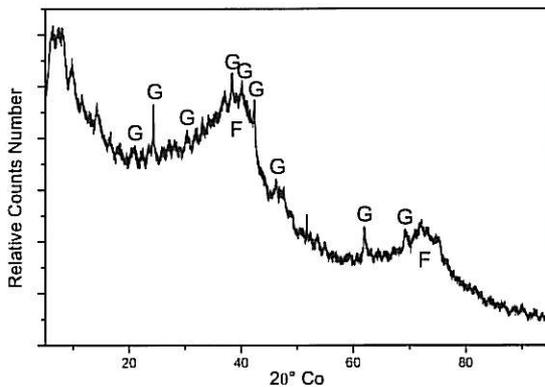


Figure II.A-11 : Diffractogramme X de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70 après 28 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée. (F : ferrihydrite, G : $\alpha\text{-FeOOH}$, goëthite)

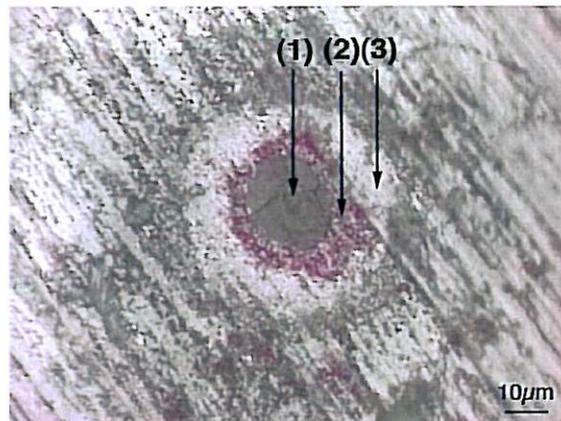


Figure II.A-12 : Photo optique *ex-situ* d'une piqûre observée sur la surface de l'acier X70 après décollement de la couche de corrosion formée après 28 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée.

La Figure II.A-12 présente une photo optique *ex-situ* d'une amorce de corrosion développée à la surface de l'acier X70, sous la couche de corrosion formée après 28 jours de corrosion libre. Le centre de l'amorce (1), de couleur marron noire, présente un léger relief. Le spectre Raman *ex-situ* caractéristique (Figure II.A-13a) est similaire à celui de la Figure II.A-8a, en présentant un large massif autour de 400cm^{-1} constitué de cinq épaulements à 215 , 307 , 405 , 460 et 525cm^{-1} , un large pic moins intense asymétrique à 725cm^{-1} . Le contour proche de l'amorce ne présente pas de relief, il est constitué de deux zones (2) et (3), de couleur mauve puis grise claire, correspondant, toute deux à de la magnétite. Les spectres caractéristiques dans ces deux zones, Figure II.A-13b et c, sont identiques et présentent un pic intense à 670cm^{-1} et un faible et large massif autour de 370cm^{-1} .

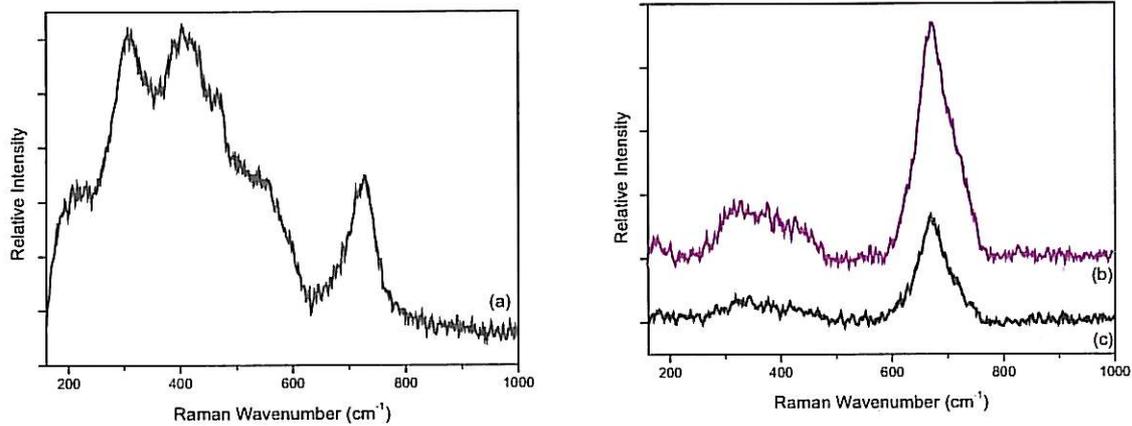


Figure II.A-13 : Spectres Raman *ex-situ* enregistrés sur une piqûre observée après 28 de CL dans l'eau siliceuse aérée (Figure II.A-12) (a) Centre de la piqûre 1. (b) Zone circulaire intermédiaire 2 (mauve). (c) Zone circulaire externe 3 (claire).

Remarque sur l'exposition postérieure aux essais des produits de corrosion à l'air

L'analyse Raman *ex-situ* de la couche de corrosion en coupe formée sur un échantillon d'acier X70, après 14 jours de corrosion libre dans l'eau siliceuse aérée et 9 mois d'exposition à l'air après coupe (Figure II.A-14), a mis en évidence la présence significative de goethite à l'interface X70/ferrihydrite.

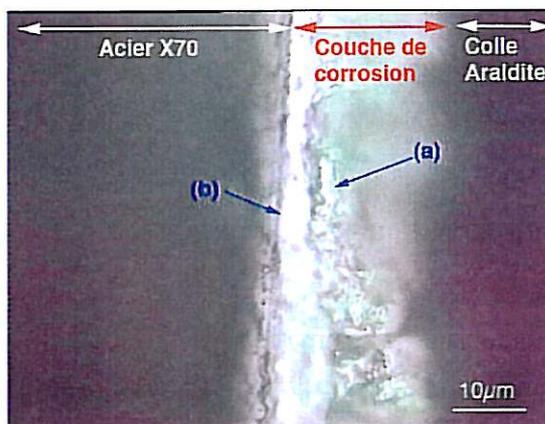


Figure II.A-14 : Photo optique *ex-situ* de la couche de corrosion en coupe formée sur un échantillon d'acier X70, après 14 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée, et 9 mois d'exposition à l'air après la coupe.

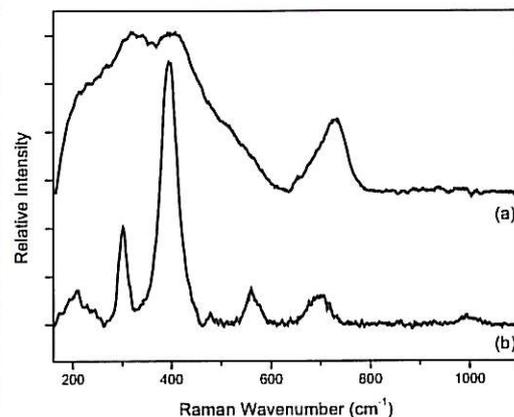


Figure II.A-15 : Spectres Raman *ex-situ* de la couche de corrosion en coupe formée sur un échantillon d'acier X70, après 14 jours de CL dans l'eau siliceuse aérée, et 9 mois d'exposition à l'air après la coupe. (a) couche externe. (b) couche interne (Figure II.A-14).

Le spectre Raman *ex-situ* caractéristique de la goethite, à l'interface acier/produits de corrosion (Figure II.A-15b), comprend des pics à 248, 300, 392, 474, 561 et 998 cm^{-1} . On remarque également la présence d'un pic peu intense à 690 cm^{-1} , qui peut être assimilé à la ferrihydrite. Le spectre Raman *ex-situ*, caractéristique de la ferrihydrite (Figure II.A-15a), présente un important massif autour de 360 cm^{-1} , constitués de quatre épaulements à 240, 323, 400 et 475 cm^{-1} , et un large pic moins intense, asymétrique, à 727 cm^{-1} .

2.2. Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance, Figure II.A-16, ont été tracés après 4 et 11 jours d'immersion, avec un échantillon d'acier laissé au potentiel de circuit ouvert dans l'eau siliceuse aérée, dans la cellule électrochimique classique.

Les diagrammes peuvent être décrit, entre 10 et 0,1Hz, par :

- Un arc capacitif, correspondant à un transfert de charge comme la dissolution du métal, et caractérisé par la résistance de transfert de charge (R_5) et la capacité de double couche (C_5).
- Une droite de Warburg, typique d'un procédé de diffusion (a_6 proche de 0,5) et caractérisée par la résistance R_6 et la capacité C_6 .

Le Tableau II.A-1 résume les paramètres électriques de l'interface métal/solution.

R_5 augmente avec le temps d'immersion, traduisant la formation de produits de corrosion qui ralentit le processus de transfert de charge. Parallèlement, l'augmentation de la capacité de double couche C_5 correspond à l'augmentation de la rugosité de la surface de l'électrode sur les zones anodiques.

La constante de temps diffusionnelle, $\tau_d=R_6 \times C_6$, diminue avec le temps d'immersion traduisant une diffusion facilitée dans une couche dont la porosité augmente.

CL	R_5 $k\Omega.cm^2$	C_5 $\mu F.cm^{-2}$	a_5	τ_5 s	R_6 $k\Omega.cm^2$	C_6 $\mu F.cm^{-2}$	a_6	τ_6 s
04 jours	1,57	127	0,714	1,25	2,86	79800	0,548	1435
11 jours	2,08	171	0,660	2,23	2,09	22300	0,505	294

Tableau II.A-1 : Paramètres électriques calculés selon le circuit électrique équivalent

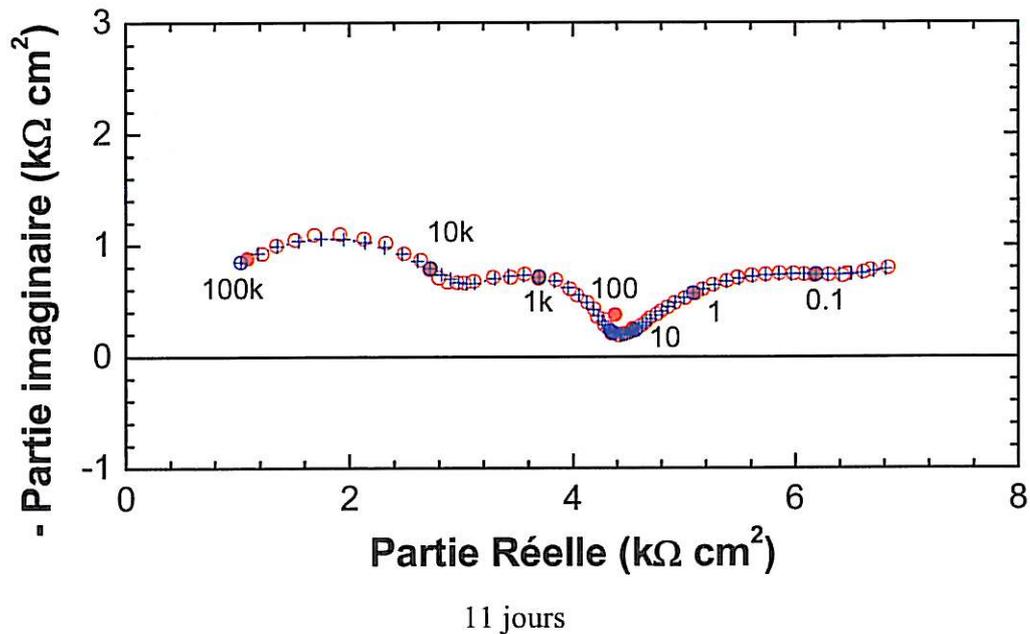
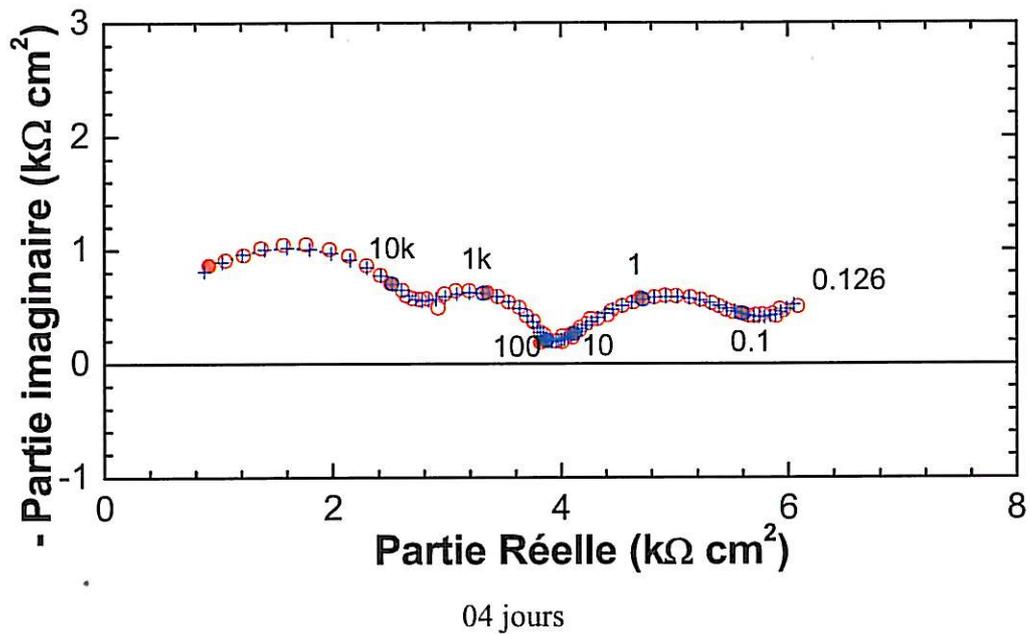


Figure II.A-16 : Diagrammes d'impédances de l'acier X70 laissé au potentiel de circuit ouvert, en fonction du temps d'immersion dans l'eau siliceuse aérée, rond : expérimental – croix : modèle électrique

Microscopie mécanique à balayage

Les cartographies d'une zone de la surface d'un échantillon en acier X70 (préalablement décapé chimiquement afin d'ôter les produits de corrosion et dépôts), après 4 semaines d'immersion en corrosion libre dans l'eau siliceuse aérée, Figure II.A-17, illustrent la morphologie d'attaque de la surface.

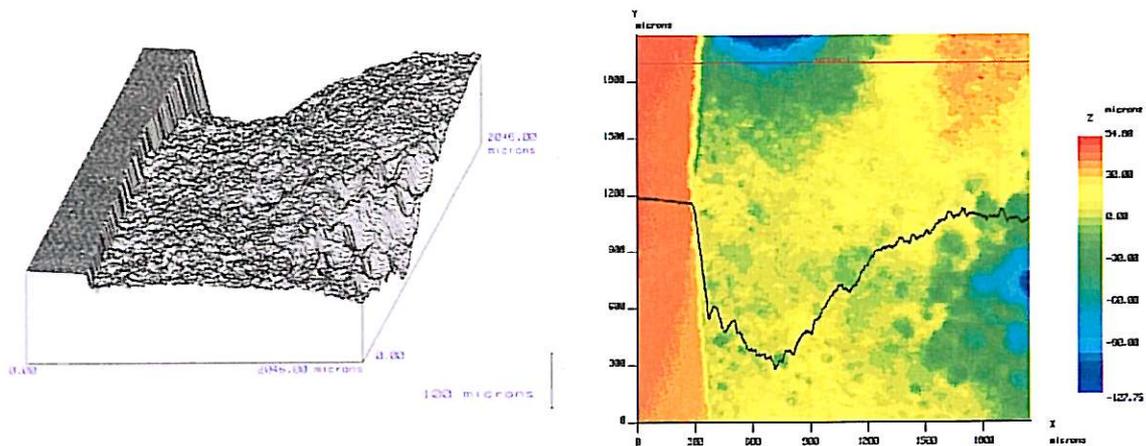


Figure II.A-17 : Cartographies topographiques (MMB) de la surface de l'acier X70 décapée après 4 semaines de CL dans l'eau siliceuse aérée.
pas de mesure horizontal = $2 \mu\text{m}$, $S = 4,194\text{mm}^2$.

Elles mettent en évidence :

- La dissolution du métal qui est visible via la formation d'une marche (par rapport à la résine), de l'ordre de $60\mu\text{m}$, et qui certainement lié à un effet de bord de type corrosion par crevasse.
- L'amorçage du phénomène de dissolution localisée du métal ayant généré des cratères de grande extension, de $170\mu\text{m}$ environ de profondeur.
- Une profondeur moyenne d'attaque de $40\mu\text{m}$.

II.B. Polarisation cathodique

II.B.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique

De la ferrihydrite particulaire se forme à l'interface solution/rouille verte chlorurée (spectre Raman *in-situ* Figure II.B-1a, avec un large massif peu intense à 440cm^{-1} , un pic plus intense à 715cm^{-1} et un petit massif à 920cm^{-1}), mais beaucoup plus lentement qu'en corrosion libre, après 6 à 10 jours d'exposition.

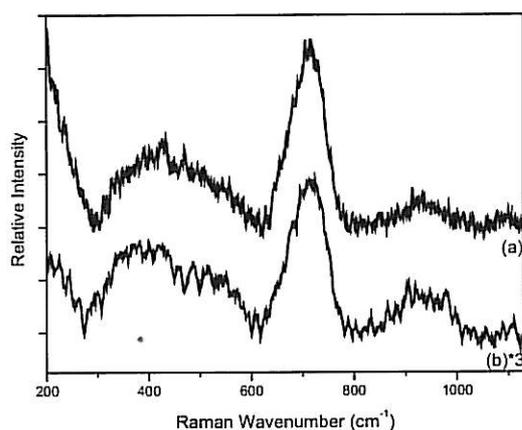


Figure II.B-1 : Spectres Raman enregistrés sur un amas de particules, formé à la surface de l'acier X70 dans l'eau siliceuse aérée dans la cellule spectro-électrochimique. (a) *In-situ* après 13 jours sous PC (-925mV/ECS). (b) *Ex-situ* après 29 jours sous PC (-925mV/ECS).

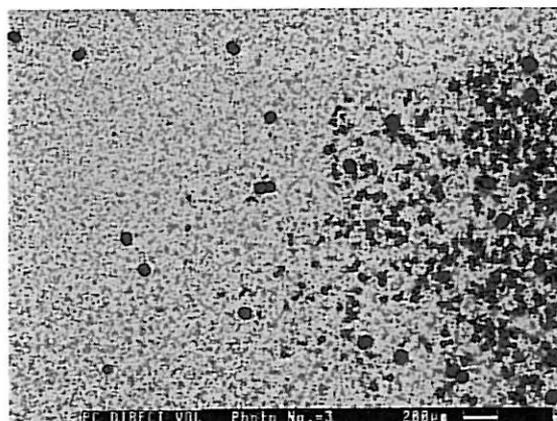


Figure II.B-2 : Image MEB de la surface de l'acier X70 après 16 jours sous PC (-925mV/ECS), dans l'eau siliceuse aérée dans la cellule spectro-électrochimique.

Les images MEB, Figure II.B-2 et Figure II.B-3, représentent, à deux grossissements différents, une vue de la surface de l'échantillon d'acier X70, après 16 jours sous PC (-925mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

Les petites particules claires réparties uniformément à la surface correspondent à de la ferrihydrite particulaire (spectre Raman *ex-situ* caractéristique Figure II.B-1b). L'analyse EDS correspondante Figure II.B-4 montre une importante quantité de silicium. De plus, la présence de zinc en quantité notable indique que l'effet de la

polarisation cathodique a également été de favoriser l'électrocristallisation du zinc qui était présent en solution ($<0,03\text{mg.l}^{-1}$).

Les gros cristaux noirs, prismatiques, souvent aciculaires et répartis aléatoirement à la surface de l'acier, principalement à droite sur l'image MEB Figure II.B-2, et en gros plan sur l'image MEB Figure II.B-3, correspondent à de l'aragonite CaCO_3 (identifié *in-situ* et *ex-situ* par spectrométrie Raman). Les ions Mg^{2+} en solution ont inhibé la formation de calcite au profit d'aragonite [8]. La formation de carbonates de calcium est reliée à l'augmentation locale de la concentration en OH^- , résultant de l'activation de la réduction de l'oxygène dissous :

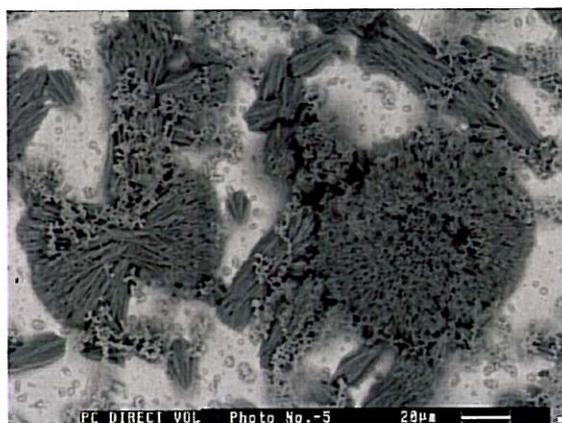
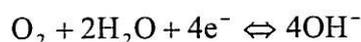


Figure II.B-3 : Image MEB de la surface de l'acier X70, après 16 jours sous PC (-925mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée, dans la cellule spectro-électrochimique.

Element	Wt%	At%
O	48.73	71.90
Fe	29.67	12.54
Ca	3.26	1.92
Si	11.20	9.41
Zn	4.44	1.60
Na	1.42	1.46

Figure II.B-4 : Analyse EDS après prélèvement, du produit de corrosion particulière (Figure II.B-3) formé à la surface de l'acier X70, après 16 jours sous PC (-925mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

Element	Wt%	At%
O	13.51	33.94
Si	3.93	5.63
Fe	79.23	57.04
Mg	0.92	1.52

Figure II.B-5 : Analyse EDS de la couche de corrosion claire et uniforme (Figure II.B-3), à la surface de l'acier X70 après 16 jours sous PC (-925mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

L'analyse EDS du fond très clair et uniforme, Figure II.B-5, montre la présence non négligeable de silicium et de magnésium. Aucun spectre Raman n'a pu être enregistré sur cette zone.

II.B.2. À long terme : expérience avec la cellule électrochimique classique

2.1. Caractérisation des produits de corrosion

Après 28 jours sous PC à -1125mV/ECS , la surface de l'acier est recouverte d'un dépôt translucide voire transparent (Figure II.B-6).



Figure II.B-6 : Photo optique de la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

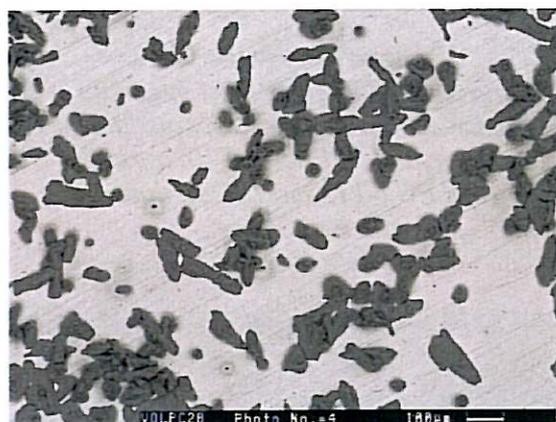


Figure II.B-7 : Image MEB de la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

La solution de vieillissement n'est pas polluée de produits de corrosion, comme lors des expériences au potentiel d'abandon.

L'image MEB de la surface de l'échantillon à l'état brut en fin d'expérience, Figure II.B-7, indique la présence de gros cristaux distribués ponctuellement à la surface du dépôt. Le spectre Raman *ex-situ* caractéristique, Figure II.B-8, correspond à la calcite CaCO_3 constitué par ordre d'intensité de pics fins à 1088 , 282 , 156 , 714 et 1648cm^{-1} . Aucun spectre Raman n'a par contre pu être enregistré sur la face externe uniforme du dépôt translucide, hors des zones où se trouvent les cristaux de calcite, compte tenu d'un

trop important phénomène de fluorescence. L'analyse EDS correspondante (Figure II.B-9) montre la présence majoritaire, en plus du fer et de l'oxygène, de magnésium et de silicium.

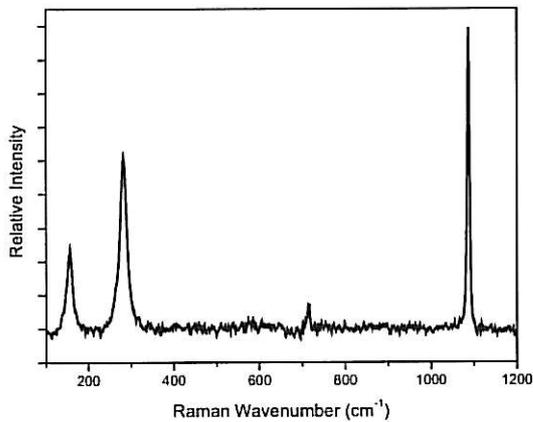


Figure II.B-8 Spectre Raman ex-situ enregistré sur un des gros cristaux, formés sur la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS), dans l'eau siliceuse aérée.

Element	Wt%	At%
O	9.19	24.45
Mg	4.10	7.18
Si	2.93	4.44
Fe	80.39	61.25
Mn	1.44	1.12

Figure II.B-9 : Analyse EDS de la couche de corrosion, dans une zone où le dépôt a un aspect translucide et en dehors des zones de gros cristaux (Figure II.B-7), à la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

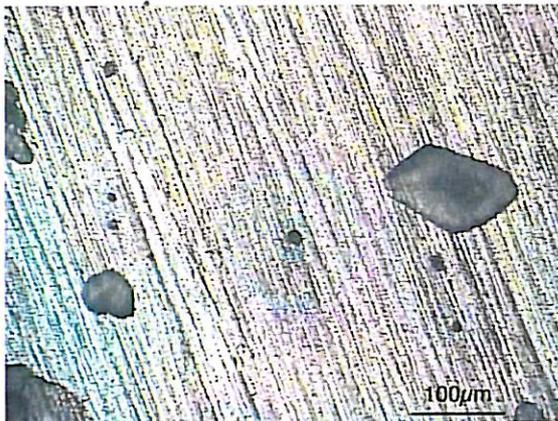


Figure II.B-10 : Photo optique ex-situ de la surface de l'acier X70 après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.



Figure II.B-11 : Photo optique ex-situ des amorces développées sur la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

Les photos optiques *ex-situ*, Figure II.B-10 et Figure II.B-11, de la surface de l'acier X70 après 28 jours sous PC à -1125mV/ECS, mettent en évidence la présence d'amorces locales de corrosion développées sous le dépôt translucide. L'état des amorces de corrosion correspond à environ 20 heures d'exposition dans les mêmes

conditions dans la cellule spectro-électrochimique (Figure I.B-2). Le confinement de cette dernière accélère le processus de corrosion, même sous PC, par rapport à la cellule électrochimique classique.

Le décollement du dépôt a permis de mettre en évidence, par spectrométrie Raman, la présence de ferrihydrite cristallisée à l'interface métal/dépôt, marron sur la photo optique *ex-situ*, Figure II.B-12. Le spectre Raman caractéristique, (Figure II.B-13), comprend deux massifs, respectivement constitués de 3 pics à 318, 400 et 546 cm^{-1} et de 2 pics à 674 et 724 cm^{-1} .



Figure II.B-12 : Photo optique *ex-situ* de la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée, et après décollement de la couche formée.

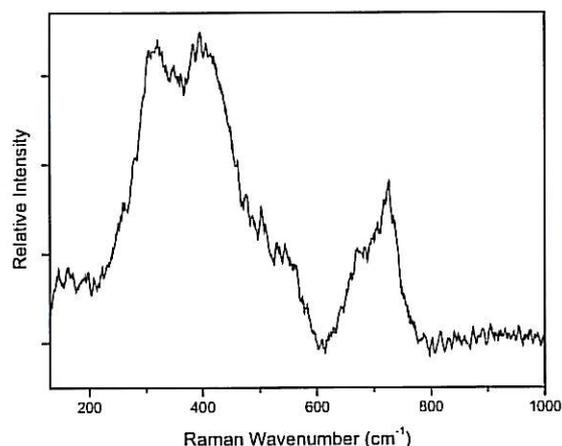


Figure II.B-13 : Spectre Raman *ex-situ* enregistré sur les produits de corrosion marron formés à la surface de l'acier X70, sous le dépôt, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée (Figure II.B-12).

Le spectre Raman *ex-situ*, Figure II.B-14, est caractéristique des analyses Raman effectuées sur la face interne du dépôt. Non identifié mais caractérisé par des vibrations attribuables à l'anion sorosilicate $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ [9], il comprend un massif à 243 cm^{-1} , 305 cm^{-1} , un doublet à 380-458 cm^{-1} , un large pic à 671 cm^{-1} avec un épaulement à 701 cm^{-1} , un pic à 769 cm^{-1} , à 810 cm^{-1} , un doublet à 876-895 cm^{-1} , un petit pic à 954 cm^{-1} , un pic fin à 1002 cm^{-1} et un pic plus large à 1057 cm^{-1} . L'analyse EDS correspondante, Figure II.B-15, indique un sel de silicate de magnésium, ce qui corrobore la formation de sorosilicate, un phénomène que l'on n'a pas observé au potentiel libre.

Le diffractogramme X, Figure II.B-16, de la surface de l'acier « corrodée » (après plusieurs semaines d'exposition à l'air) indique la présence de calcite comme seul produit cristallisé à la surface de l'acier. La couche de sel de silicate de magnésium est donc amorphe.

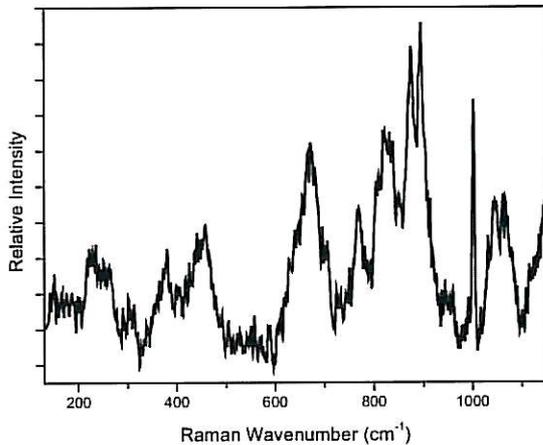


Figure II.B-14 : Spectre Raman ex-situ enregistré sur la face interne de la couche formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

Element	Wt%	At%
O	59.91	72.69
Mg	15.22	12.15
Si	16.24	11.22
Zn	3.47	1.03
Na	1.64	1.38

Figure II.B-15 : Analyse EDS de la face interne de la couche formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

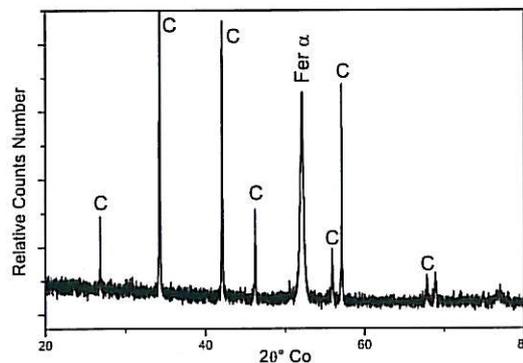
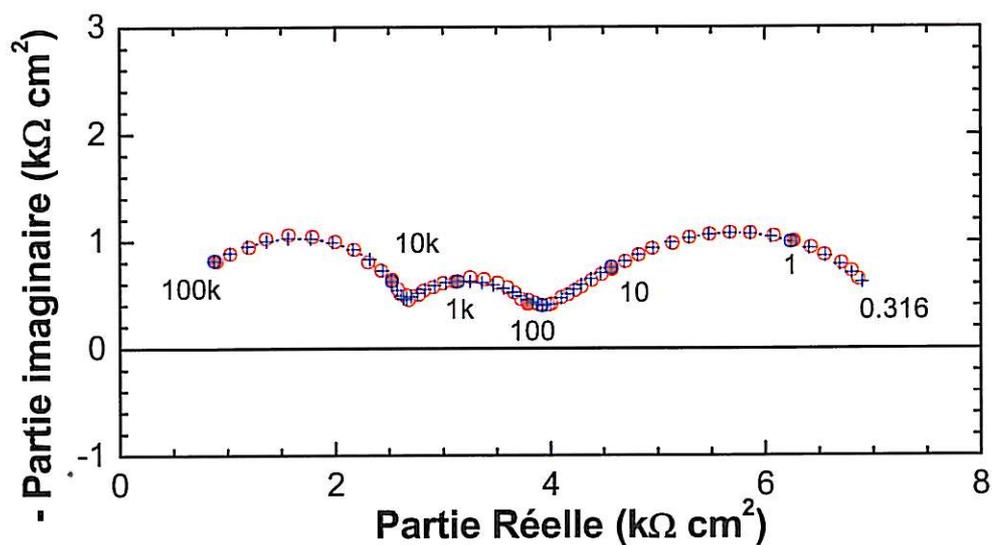


Figure II.B-16 : Diffractogramme X de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70 après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée (C : calcite CaCO_3)

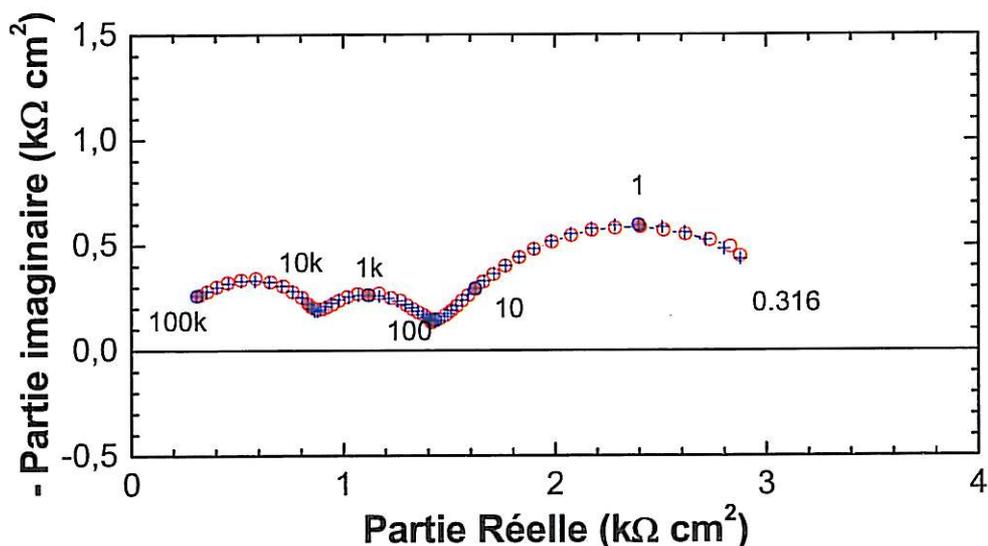
2.2. Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance, Figure II.B-17, ont été tracés après 17 et 31 jours d'immersion, avec un échantillon d'acier polarisé cathodiquement à -1125mV/ECS , dans l'eau siliceuse aérée, dans la cellule électrochimique classique.



17 jours



31 jours

Figure II.B-17 : Diagrammes d'impédances de l'acier X70 polarisé cathodiquement à -1125mV/ECS , en fonction du temps d'immersion dans l'eau siliceuse aérée, rond : expérimental – croix : modèle électrique

Les diagrammes peuvent être décrits, de 70 à 0,316Hz, par un arc capacitif, correspondant à un transfert de charge telle que la dissolution du métal, et caractérisé par la résistance de transfert de charge (R_s) et la capacité de double couche (C_s).

Le Tableau II.B-1 résume les paramètres électriques de l'interface métal/solution.

PC	R_s k Ω .cm ²	C_s μ F.cm ⁻²	a_s	f_s Hz
17 jours	2,52	32,9	0,701	1,92
31 jours	1,11	80,3	0,750	1,78

Tableau II.B-1 : Paramètres électriques calculés selon le circuit électrique équivalent

On observe uniquement le transfert de charge correspondant à la réaction cathodique sur une surface qui diminue au cours du temps (la capacité augmente), bloquée par une couche isolante (la partie diffusionnelle est fortement ralentie, voire inexistante).

Contrairement à la corrosion libre, où le coefficient a_s diminuait au cours du temps montrant l'hétérogénéité de la surface, sous potentiel cathodique ce coefficient croît. La réaction de transfert se produit donc sur une surface plus réduite mais plus homogène.

Microscopie mécanique à balayage

Les cartographies, Figure II.B-18, illustrent la topographie, après décapage chimique, d'une zone de la surface de l'acier X70 ayant été exposée pendant 4 semaines dans l'eau siliceuse aérée, sous polarisation cathodique (-1125mV/ECS).

La topographie de la surface montre un état homogène de cette dernière, comme analysé précédemment par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La surface semble très légèrement corrodée au bord de l'échantillon, -6 μ m (par rapport à la résine), où se trouvent également des « pustules » ponctuelles en relief, pouvant

atteindre $+34\mu\text{m}$ (par rapport à la résine). Ces dernières correspondent probablement aux sels non dissous lors du décapage. La profondeur moyenne d'attaque est très faible de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

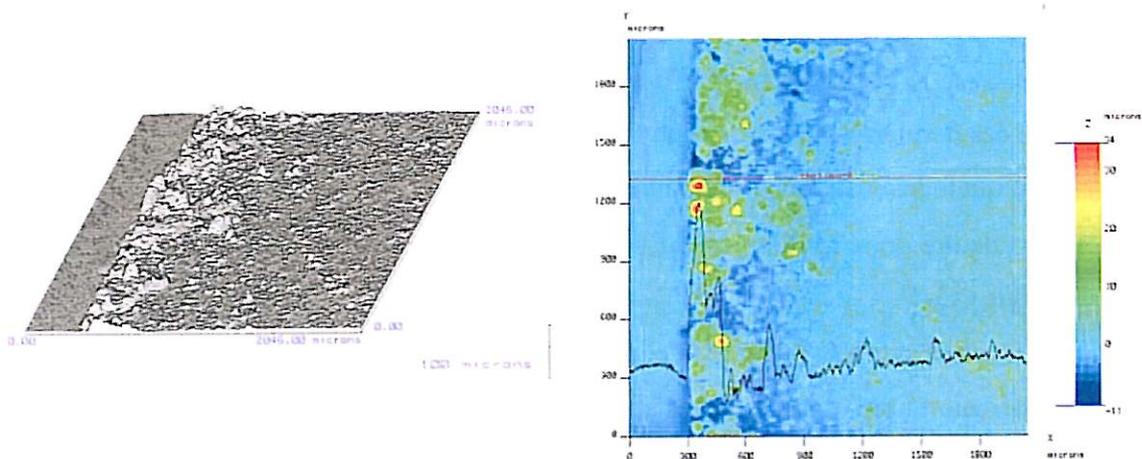


Figure II.B-18 : Cartographie topographique (MMB) de la surface de l'acier X70 décapée, après 4 semaines sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée - pas de mesure = $2\mu\text{m}$, $S = 4,194\text{mm}^2$.

II.C. Conclusion

Dans l'eau siliceuse aérée, en circuit ouvert, une corrosion active est analysée. Elle correspond à la fois à des attaques uniformes et localisées sous forme d'amorces locales, conduisant à une répartition inhomogène goethite/ferrihydrite et magnétite associée à l'extension des amorces.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons sont en bon accord avec les analyses par spectrométrie Raman.

Les données topographiques montrent l'activité du système avec les deux types de corrosion. Les mesures d'impédance confirment que la surface devient de plus en plus hétérogène.

Sous polarisation cathodique, l'oxydation de la rouille verte en ferrihydrite est confirmée. Le travail dans la cellule classique montre que le phénomène d'attaque locale observé au micro-spectromètre Raman (et peut être dû à la configuration imposée

par la technique) existe quand même. Il se forme avec le temps, une couche amorphe et isolante de silicates, puis ponctuellement des cristaux de calcite à l'interface dépôt/électrolyte. La précipitation de ces derniers est favorisée par l'appauvrissement de la solution (qui n'était pas renouvelée sur 4 semaines) en magnésium et silice dissoute.

Quelle que soit la condition de polarisation, les mécanismes de corrosions sont identiques, avec le développement d'amorces locales, puis la formation de rouille verte associée à ces dernières qui s'oxyde en ferrihydrite.

Cependant quelques différences demeurent, comme :

- La nature de la rouille verte. Elle est carbonatée en corrosion libre, et chlorurée sous PC.
- La nature des sels formant la couche barrière isolante. Ce sont des carbonates en corrosion libre et des silicates sous PC.
- La cinétique des mécanismes de corrosion. Ils sont bien entendu fortement ralentis sous PC.

III. ÉVOLUTION DE LA NATURE DES PRODUITS DE CORROSION FORMES A LA SURFACE DE L'ACIER X70 DANS L'EAU BI-CARBONATEE DESAEREE SATUREE EN CALCITE EN FONCTION DU POTENTIEL DU SYSTEME.

III.A. Corrosion libre

III.A.1. À court terme : expériences avec la cellule électrochimique classique

In-situ, seuls de la rouille verte carbonatée et des carbonates de calcium ont été détectés. L'image MEB, Figure III.A-1a, des produits de corrosion formés à la surface de l'acier X70 après 2 jours de corrosion libre dans l'eau bi-carbonatée désaérée, montre des cristaux de rouille verte en plaquettes. L'image MEB, Figure III.A-1b, de la surface de l'acier après décollage de cette couche de corrosion, indique que l'attaque était locale, avec la présence ponctuelle de cratères pouvant atteindre 60 µm de diamètre.

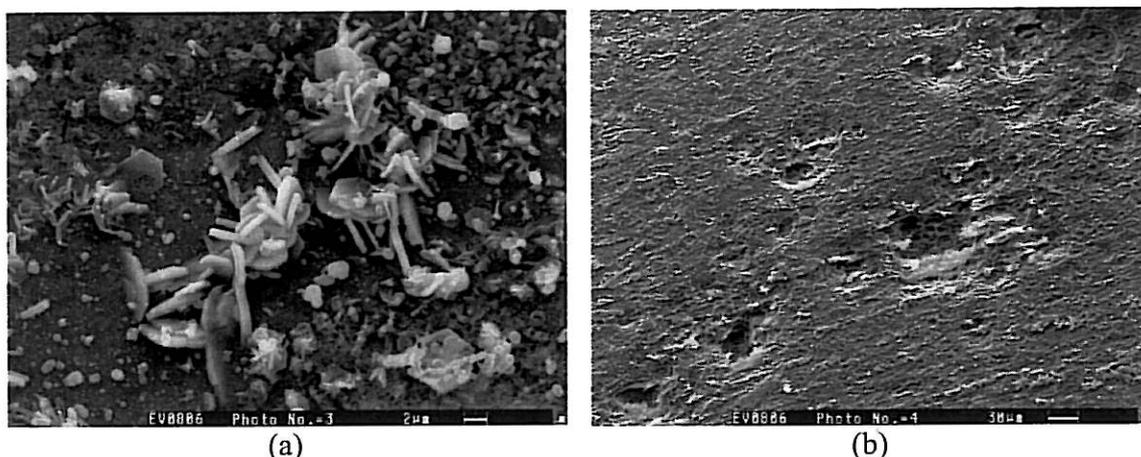


Figure III.A-1 : Images MEB de la surface de l'acier X70, après 2 jours de CL ($\approx -665\text{mV/ECS}$) dans l'eau bi-carbonatée désaérée. (a) Dépôt de corrosion. (b) Après décollement du dépôt.

Remarques

La silice dissoute et les sels de calcium présents en solution influençant fortement les mécanismes de formation et de transformation des produits de corrosion, deux expériences en corrosion libre avec une solution aqueuse bi-carbonatée désaérée synthétique (dépourvue de silice dissoute, Tableau III.A-1), ont été effectuées dans la cellule spectro-électrochimique.

Composé (pureté Normapur)	Composition mg.l^{-1}
NaHCO_3	357
NaCl	4,5
Na_2SO_4	10
Gaz	% vol.
CO_2	10
N_2	90

Tableau III.A-1: Composition chimique de l'eau bi-carbonatée désaérée synthétique.

Les mécanismes initiaux de corrosion sont identiques. Le premier spectre Raman *in-situ* observé (206 et 281cm^{-1}) a été enregistré au centre des amorces et correspond à du Fe_{1-x}S . Il se forme par la suite de la rouille verte carbonatée (161 , 210 , 256 , 428 , 508 , 845 , 933 , 1015 et 1056cm^{-1}), détectée avec de la magnétite Fe_3O_4 (670cm^{-1}), dans des

proportions variables, Figure III.A-2 ; puis de la goethite α -FeOOH (244, 297, 392, 481, 555 cm^{-1}), également analysée avec de la magnétite (675 cm^{-1}), Figure III.A-3.

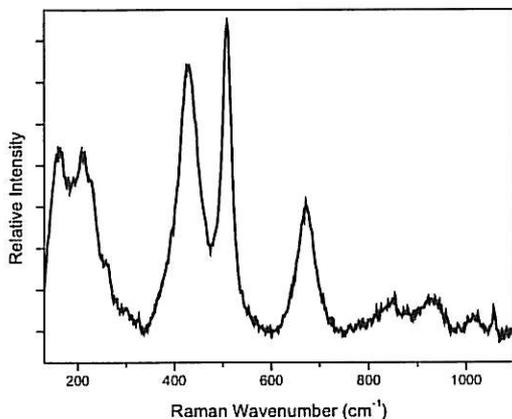


Figure III.A-2 : Spectre Raman in-situ enregistré sur une zone sombre à la surface de l'acier X70, après 21 heures de CL ($\approx -655\text{mV/ECS}$) dans une solution bi-carbonatée désaérée synthétique.

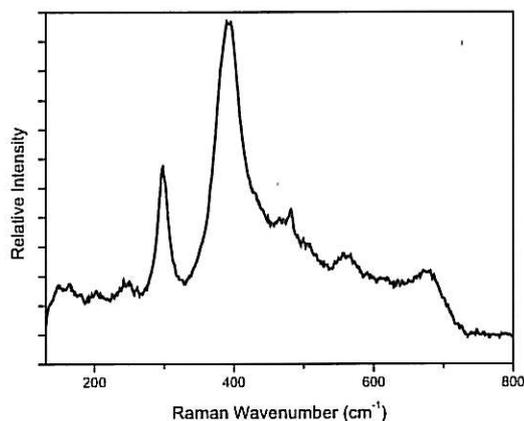


Figure III.A-3 : Spectre Raman in-situ enregistré sur une zone sombre à la surface de l'acier X70, après 26 heures de CL ($\approx -655\text{mV/ECS}$) dans une solution bi-carbonatée désaérée synthétique.

La caractérisation de goethite indique la présence de traces d'oxygène dans la cellule spectroélectrochimique, probablement due à la porosité des tuyaux. Les expériences ont donc été écourtées mais nous ont permis de confirmer l'influence de la silice sur la formation de la ferrihydrite, au détriment de la goethite.

III.A.2. À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique

Le potentiel électrochimique de l'acier laissé en corrosion libre est initialement, autour de -695mV/ECS . Il augmente d'environ 40mV au cours des deux premières semaines, puis de 20mV les deux semaines suivantes, atteignant un potentiel final moyen de -635mV/ECS .

2.1. Caractérisation des produits de corrosion

Après 14 et 28 jours de corrosion libre dans l'eau bi-carbonatée désaérée (saturée ou

non en calcite) dans la cellule électrochimique classique, le dépôt de corrosion formé à la surface de l'acier X70 présente le même aspect. Il semble visuellement uniforme, sans relief et très adhérent à la surface de l'acier. Avant l'ouverture de la cellule, la surface des échantillons était noire, la solution de vieillissement n'était visuellement pas polluée de produits de corrosion solides, qui se seraient détachés pour passer en suspension dans la solution, contrairement au cas des expériences dans l'eau siliceuse aérée (qui ont donné lieu en corrosion libre, à un dépôt systématique de particules de ferrihydrite). Après l'ouverture de la cellule, et malgré l'utilisation d'une boîte à gant anaérobie, lors du séchage des échantillons avec le gaz désaéré (10%CO₂-N₂), les produits de corrosion à la surface des échantillons se sont oxydés, entraînant un éclaircissement, plus ou moins prononcé, de la surface vers l'orange (Figure III.A-4).

Les premières analyses Raman, à travers le fond en verre du flacon de conditionnement, de la surface de l'acier X70 corrodée dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, ont permis de mettre en évidence deux types de produits de corrosion instables à l'air :

1. La rouille verte carbonatée, sur des zones faiblement pulvérulentes et noires (Figure III.A-5, pics : 232, 427-505, 840-925-1002, 1054cm⁻¹).
2. Le sulfate de fer, sur des zones bleutées formées au contact du métal (Figure III.A-6, pics : 216, 590 et 990cm⁻¹).

Ces produits n'ont pas été observés sur tous les échantillons, étant donnée la difficulté de limiter leur oxydation à l'air.

Quels que soient le temps de vieillissement et la solution, la surface comprend majoritairement des zones noires (photo optique *ex-situ* Figure III.A-7), non identifiées par microspectrométrie Raman. Le compromis nécessaire entre le temps d'analyse et la puissance de laser s'est avéré impossible à atteindre, obtenant soit un spectre d'un produit chauffé au laser (correspondant souvent à la magnétite), soit un spectre sans signal Raman ou confondu avec le bruit de fond. La surface comporte ponctuellement :

- des petits cristaux marron présentant un léger relief, identifiés par microspectrométrie Raman (à travers le flacon et une fois exposée à l'air) comme étant de la ferrihydrite (Figure III.A-8, pics : 310-376-410, 720cm⁻¹),
- des cristaux oranges clairs, identifiés comme étant de la lépidocrocite (Figure III.A-9, pics : 245, 377, 527, 633cm⁻¹),

- des cristaux noirs (Figure III.A-10), correspondants à de la ferroxhyte δ -FeOOH et de la calcite (Figure III.A-11, pics : 405, 661 cm^{-1} et 281, 712, 1087 cm^{-1}).

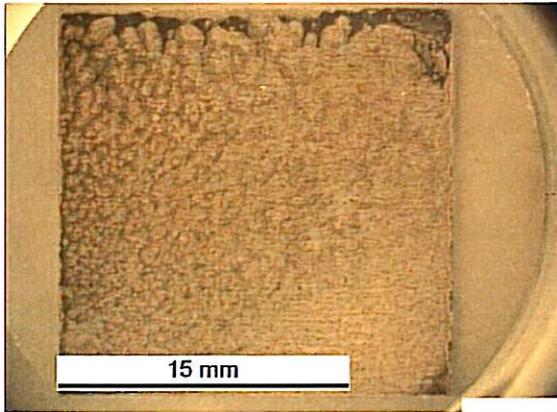


Figure III.A-4 : Photo optique de la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée

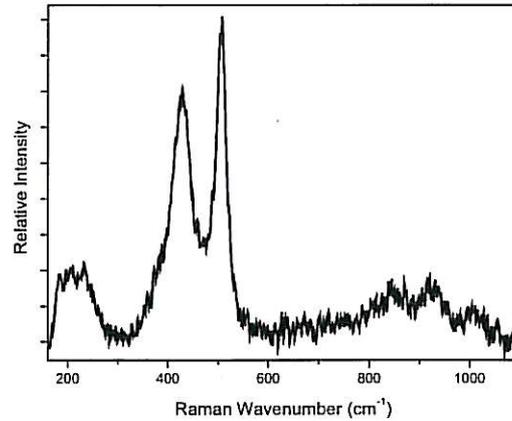


Figure III.A-5 Spectre Raman ex-situ enregistré sur une zone noire à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite (à travers le flacon hermétique en verre)

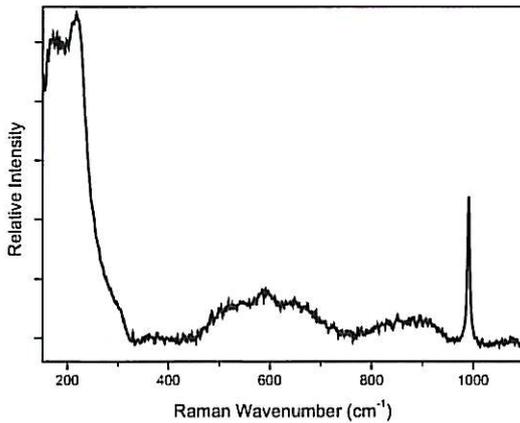


Figure III.A-6 : Spectre Raman ex-situ enregistré sur une zone bleue claire au contact de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite (à travers le flacon hermétique en verre).



Figure III.A-7 : Photo optique ex-situ d'une zone noire à la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau carbonatée désaérée saturée en calcite

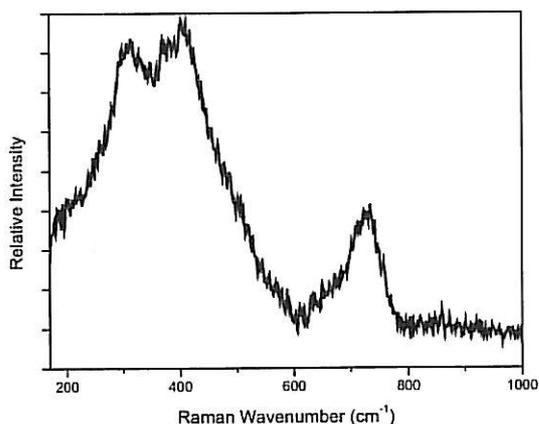


Figure III.A-8 : Spectre Raman ex-situ enregistré sur une zone marron sans relief à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

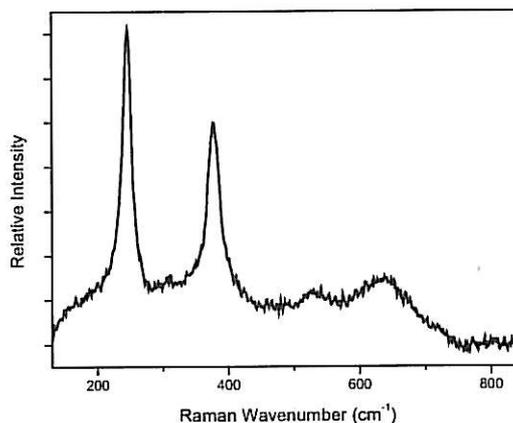


Figure III.A-9 : Spectre Raman ex-situ enregistré sur un amas de cristaux oranges clairs à la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

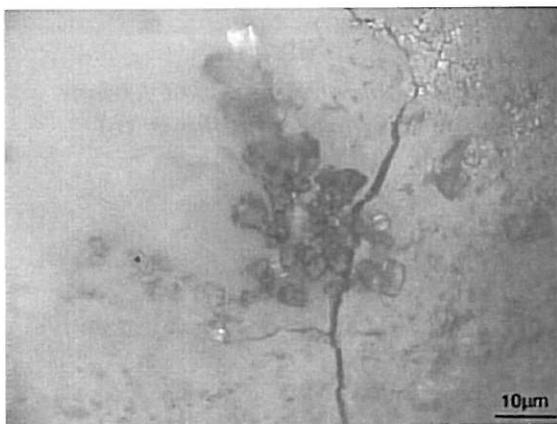


Figure III.A-10 : Photo optique ex-situ d'un amas de cristaux noirs à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite

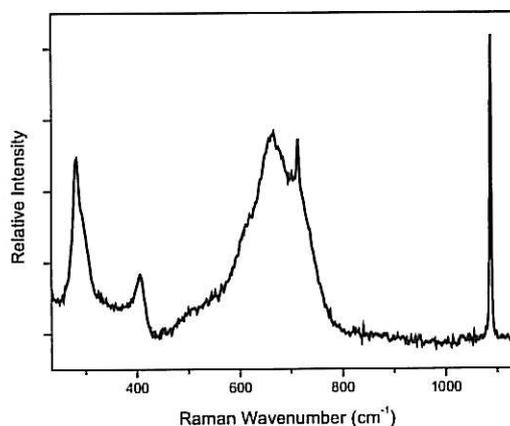


Figure III.A-11 Spectre Raman ex-situ enregistré sur un amas de cristaux noirs à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

L'excès de calcite en solution a entraîné la formation ponctuelle de petits cristaux de calcite ou de vaterite (plus rarement), identifiés par microspectrométrie Raman. Les observations MEB, Figure III.A-12 et Figure III.A-13, de la surface de l'acier après 28 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, indiquent une surface attaquée comprenant quantitativement très peu de produits de corrosion. Les taches noires sur l'image MEB, Figure III.A-12a, correspondent à des cristaux ponctuels de CaCO_3 .

L'analyse par diffraction des rayons X de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée ou pas en calcite, n'a révélé aucun produit cristallisé. La calcite, détectée par micro-spectrométrie Raman, est donc présente en quantité insuffisante ou mal cristallisée pour être caractériser par diffraction X.

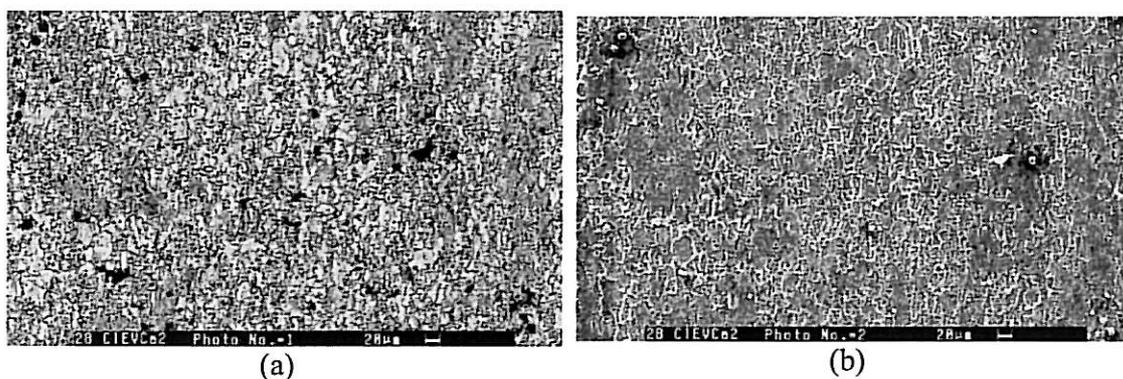


Figure III.A-12 : Images MEB de la surface de l'acier, après 28 jours de CL, dans l'eau carbonatée désaérée saturée en calcite. (a) Electrons rétrodiffusés. (b) Electrons secondaires.

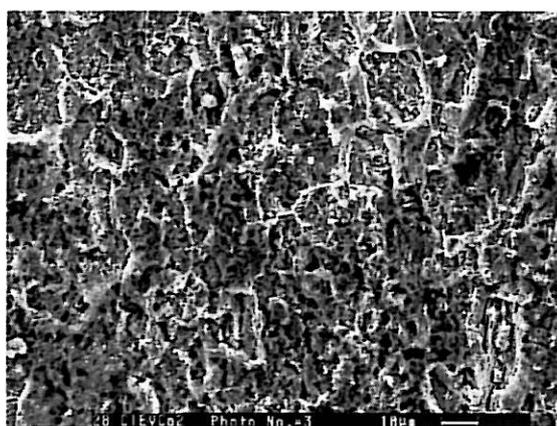


Figure III.A-13 : Image MEB de la surface de l'acier, après 28 jours de CL dans l'eau carbonatée désaérée saturée en calcite.

2.2. Microscopie mécanique à balayage

Les cartographies, Figure III.A-14, illustrent la topographie, après décapage chimique, d'une même zone de la surface de l'acier X70 immergée au potentiel de circuit ouvert pendant 4 semaines dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

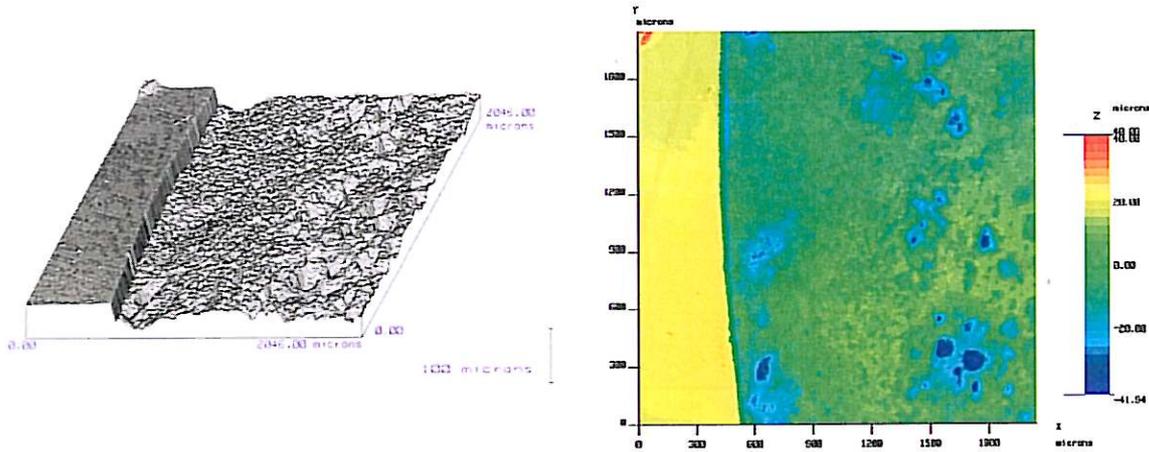


Figure III.A-14 : Cartographies topographiques (MMB) de la surface de l'acier X70 décapée, après 4 semaines de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée pas de mesure = $2 \mu\text{m}$, $S = 4,194\text{mm}^2$.

Elles mettent en évidence :

- La dissolution du métal, qui est visible via la formation d'une marche (par rapport à la résine) d'environ $50\mu\text{m}$. Cependant l'effet de bord, dû à des phénomènes de corrosion par crevasse, n'est pas à exclure.
- Des attaques localisées générant des microcratères d'environ $65\mu\text{m}$ de profondeur, plus éloignés du bord, et donc a priori exempts de corrosion par crevasse.
- Une profondeur moyenne d'attaque d'environ $20\mu\text{m}$.

III.B. Polarisation cathodique

III.B.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique

Outre la rouille verte carbonatée, l'analyse Raman *ex-situ* de la surface de l'acier après 7 jours sous polarisation cathodique à -1075mV/ECS , a montré la présence ponctuelle de sulfate de fer sur des zones bleues claires au contact du métal, et de la ferrihydrite cristallisée (spectre Raman *ex-situ* Figure III.B-1, pics à $180, 307-397, 721\text{cm}^{-1}$) probablement due à une post oxydation à l'air de la rouille verte. Les observations MEB révèlent une surface attaquée (Figure III.B-2), comprenant des produits de corrosion particuliers (en gris foncé sur l'image MEB Figure III.B-2a) répartis ponctuellement et correspondant probablement à la ferrihydrite.

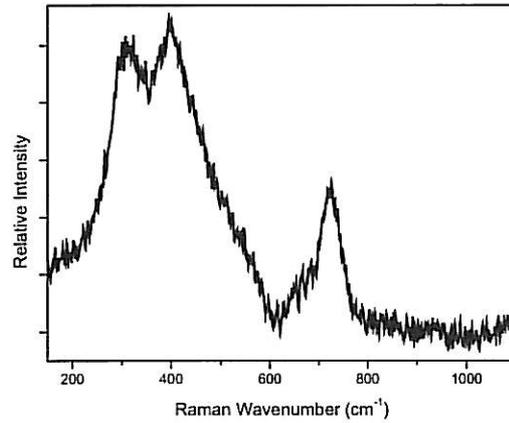


Figure III.B-1 : Spectre Raman ex-situ enregistré sur un cristal verdâtre, après 7 jours sous PC (-1075mV/ECS), dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

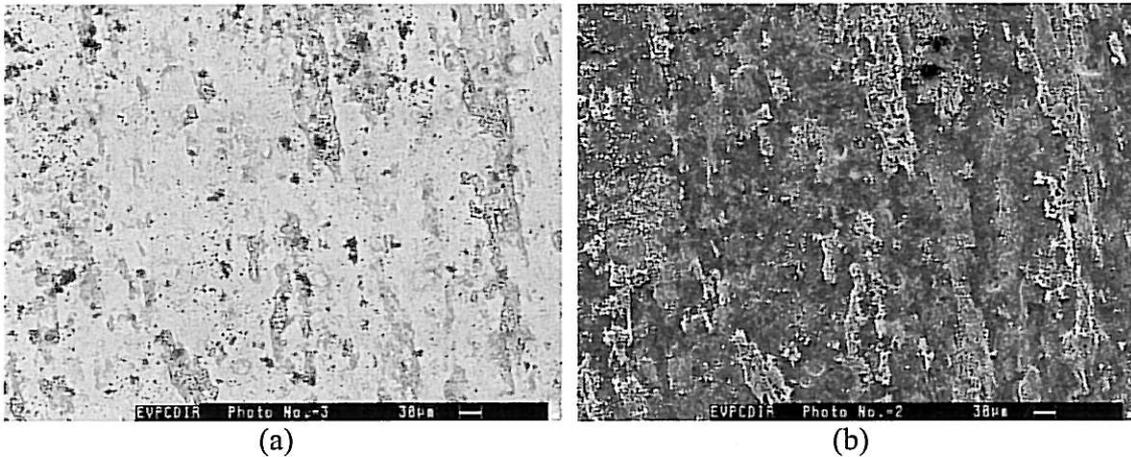


Figure III.B-2 : Images MEB de la surface de l'acier, après 7 jours sous PC (-1075mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée. (a) Electrons rétrodiffusés. (b) Electrons secondaires.

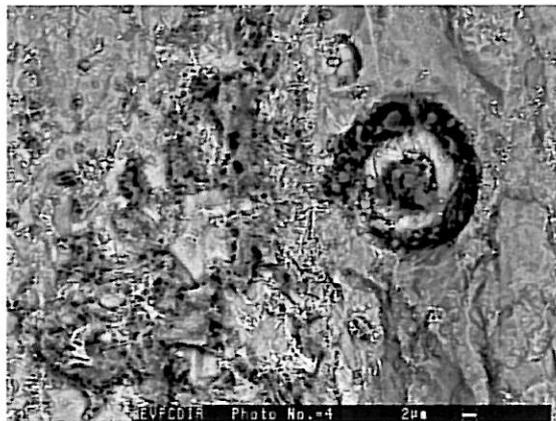


Figure III.B-3 : Image MEB d'une attaque développée à la surface de l'acier, après 7 jours sous PC (-1075mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

L'image MEB, Figure III.B-3, présente une amorce de corrosion développée à la surface de l'acier. Le centre et le bord de l'attaque (cratère sombre contenant des produits de corrosion) correspondent à des zones anodiques. Le contour intermédiaire correspond à une zone cathodique. On observe ici encore que la polarisation cathodique n'annihile pas totalement le processus d'amorces locales de corrosion.

III.B.2. À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique

2.1. Caractérisation des produits de corrosion

Après avoir polarisé cathodiquement, pendant 28 jours, l'acier X70, à -1125mV/ECS , dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée ou pas en calcite, la solution est restée limpide, non visuellement polluée jusqu'à son exposition à l'air où elle est devenue orange. Le phénomène est le même qu'en corrosion libre, indiquant qu'il y avait des ions Fe^{2+} en solution, mais il est moins prononcé. La photo optique, Figure III.B-4, en est représentative.

Pour les deux solutions, les analyses par microspectrométrie Raman et diffraction X (Figure III.B-5) ont mis seulement en évidence la présence de calcite.

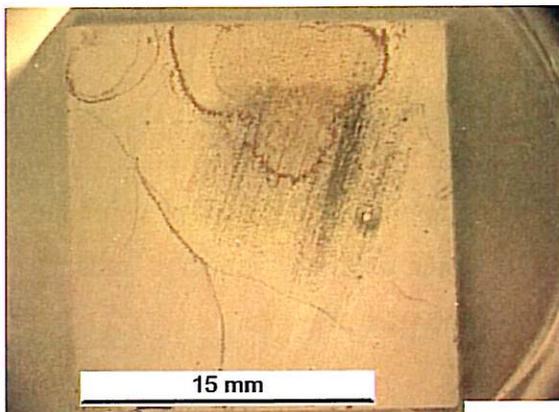


Figure III.B-4 : Photo optique de la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

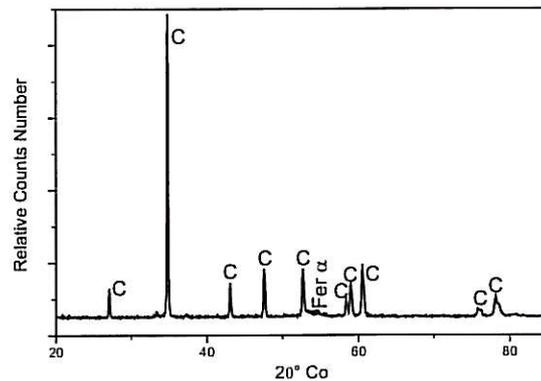


Figure III.B-5 : Diffractogramme X de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée (C : calcite).

L'image MEB, Figure III.B-6, représente la face interne du dépôt de corrosion (prélevé avec difficulté du fait de sa faible quantité), formé à la surface de l'acier X70 après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite. Les analyses EDS associées ont montré la présence de composé du fer sur les zones blanches en rainures (Analyse EDS, Figure III.B-7). Les zones gris foncé correspondent à la calcite.

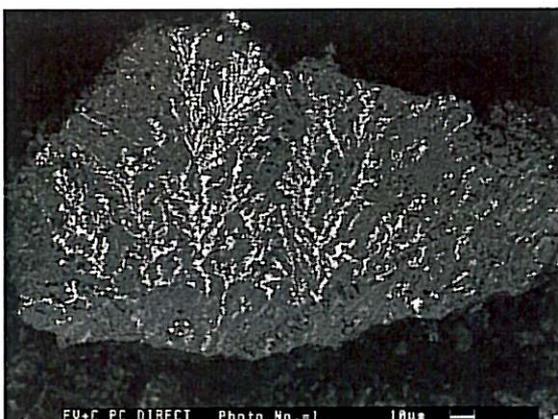


Figure III.B-6 : Image MEB de la face interne de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

Element	Wt%	At%
O	16.96	41.29
Ca	3.89	3.78
Fe	76.24	53.19
Zn	2.91	1.74

Figure III.B-7 : Analyse EDS des produits de corrosion en forme de rainures sur la face interne de la couche de corrosion (Figure III.B-6) formée à la surface de l'acier X70, après 28 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

2.2. Microscopie mécanique à balayage

Les cartographies, Figure III.B-8, illustrent la topographie, après décapage chimique, d'une même zone de la surface de l'acier X70, après avoir été immergé sous PC (-1125mV/ECS) pendant 4 semaines dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

La surface ne présente qu'une attaque très légère et uniforme. La marche, entre la résine et le métal attaqué, est d'environ 5µm. Du fait des imprécisions de mesures (la résine est prise pour référence et pourrait avoir gonflé), cette attaque ne doit pas être considérée comme significative. La surface présente ponctuellement des cloques réparties uniformément sur la surface (jusqu'à +20µm), et probablement dues aux sels non dissous lors du décapage. La profondeur moyenne d'attaque est du même ordre de

grandeur que celle obtenue dans les mêmes conditions de polarisation, dans l'eau siliceuse aérée, environ $1\mu\text{m}$.

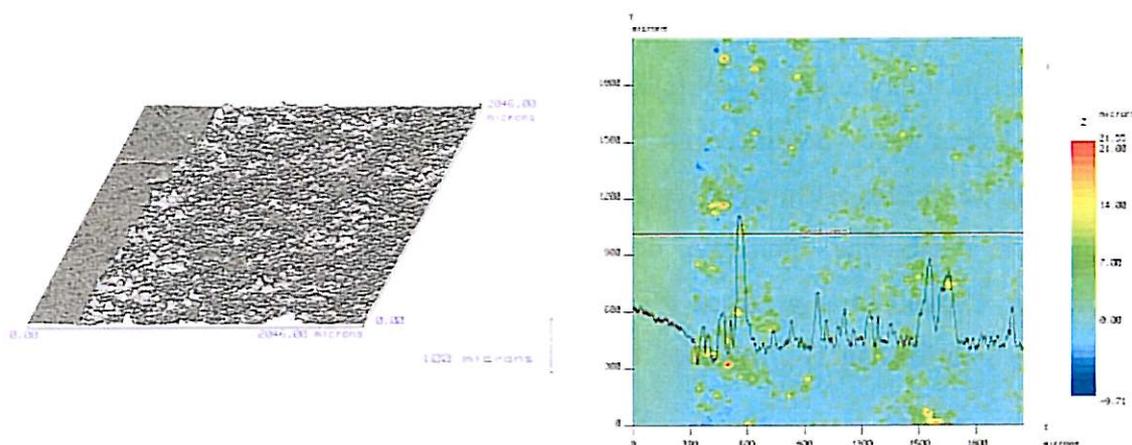


Figure III.B-8 : Cartographies topographiques de la surface de l'acier X70 décapée, après 4 semaines sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée - pas de mesure = $2\mu\text{m}$, $S = 4,194\text{mm}^2$.

III.C. Conclusion

Comme constatée lors des études d'amorçage de la corrosion, l'initiation des amorces locales est plus rapide, mais plus éphémère dans l'eau bi-carbonatée désaérée que dans l'eau siliceuse aérée. La polarisation cathodique restreint davantage cette phase d'initiation.

La profondeur de l'attaque corrosive est moins importante (à un facteur 10 ou 20) dans l'eau bi-carbonatée désaérée que dans l'eau siliceuse aérée au potentiel de circuit ouvert, et équivalente sous PC.

Quelle que soit la condition de polarisation, il se forme de la rouille verte carbonatée recouverte plus ou moins ponctuellement par des cristaux de carbonate de calcium. Sous PC, la formation de ces derniers est accélérée, recouvrant rapidement la surface de l'acier d'une couche isolante.

Dans tous les cas, la topographie de surface montre que la corrosion s'arrête vite sous protection cathodique, par un blocage du mécanisme, dû au dépôt isolant formé à la surface de l'acier.

À long terme, quelle que soit la condition de polarisation, la majorité des produits de corrosion de l'acier sont solubles, probablement dus à l'absence d'oxygène dans le milieu. La solution devenait orange à l'ouverture de la cellule. Cependant, au potentiel de circuit ouvert, la dissolution du métal est attestée par la présence de rouille verte carbonatée (qui s'oxyde en magnétite) et de sulfate de fer au contact du métal. Malgré leur état de trace, ces produits sont facilement détectables par micro-spectrométrie Raman (car le spectre est intense), et indétectables par diffraction des rayons X. Sous polarisation cathodique, l'analyse des produits de corrosion ne donne aucune conclusion. Cependant la présence d'ions Fe^{2+} en solution indique que la couche de calcite n'est pas totalement protectrice. Un dosage des ions Fe^{2+} aurait été intéressant.

IV. INFLUENCE DE LA POLARISATION CATHODIQUE SUR DES CORROSIONS EXISTANTES

IV.A. Eau siliceuse aérée

IV.A.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique

L'analyse *in-situ* montre que l'application de la polarisation cathodique (PC), lorsque la rouille verte (GR) carbonatée est encore le principal produit de corrosion formé à la surface de l'acier X70, entraîne la formation d'une autre GR, principalement chlorurée, qui devient majoritaire par la suite. La résolution spatiale du microscope ($5\mu\text{m}$ au grossissement $\times 50$) ne permet pas de les différencier visuellement. Les spectres Raman *in-situ*, Figure IV.A-1, tous deux enregistrés au bord d'une amorce de corrosion, au cours de la même expérience, avant et après l'application de la PC à -1075mV/ECS , illustrent ce phénomène. Le doublet principal est situé à 428 et 502cm^{-1} , dans le cas de la $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ (Figure IV.A-1a), et à 430 et 498cm^{-1} dans le cas de la $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ (Figure IV.A-1b). Les deux spectres présentent également des petits pics ou épaulements respectivement à $227, 845, 923, 1000$ et 1055cm^{-1} et $238, 332, 371, 845, 923, 992$ et 1055cm^{-1} . Sur le spectre de la $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, les deux pics caractéristiques des chlorures à 332 et 371cm^{-1} sont légèrement décalés vers les hautes fréquences, de plus le dernier pic

caractéristique des carbonates correspond probablement à des ions insérés dans la structure.

Lorsque la PC est appliquée, il se produit un appauvrissement local en oxygène dissous à l'interface X70/produits de corrosion qui ralentit l'oxydation de la GR, et favorise sa cristallisation en plaquettes hexagonales. L'image MEB, Figure IV.A-2, a été enregistrée à la surface de l'acier X70, après 3 jours de CL et 11 jours sous PC (-783mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

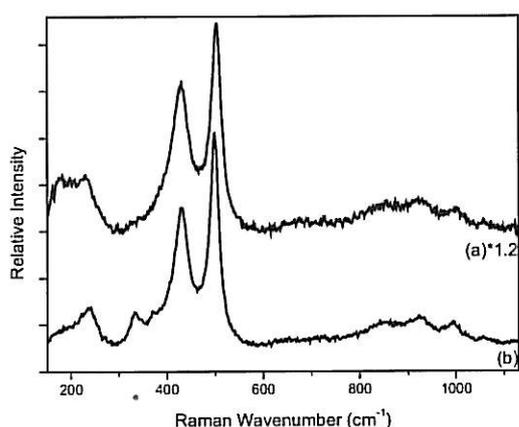


Figure IV.A-1 : Spectres Raman *in-situ* enregistrés sur le bord de 2 piqûres au cours de la même expérience après, (a) 5 heures de CL ($\approx -475\text{mV/ECS}$), (b) 90 minutes de CL et 20 minutes sous PC (-1075mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.



Figure IV.A-2 : Image MEB de produits de corrosion hexagonaux formés à la surface de l'acier X70, après 3 jours de CL (-455 à -569mV/ECS) et 11 jours sous PC (-783mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

Même si le phénomène est ralenti, la formation de ferrihydrite a également lieu à l'interface GR/solution, comme en corrosion libre. Les spectres Raman *ex-situ*, Figure IV.A-3, sont respectivement caractéristiques de la ferrihydrite cristallisée (avec un important massif constitué de deux larges pics à 312 et 390cm^{-1} , et un large pic moins intense asymétrique à 724cm^{-1}) et particulière (avec un massif autour de 390cm^{-1} , un large pic plus intense, asymétrique à 724cm^{-1} , et un faible épaulement à 930cm^{-1}).

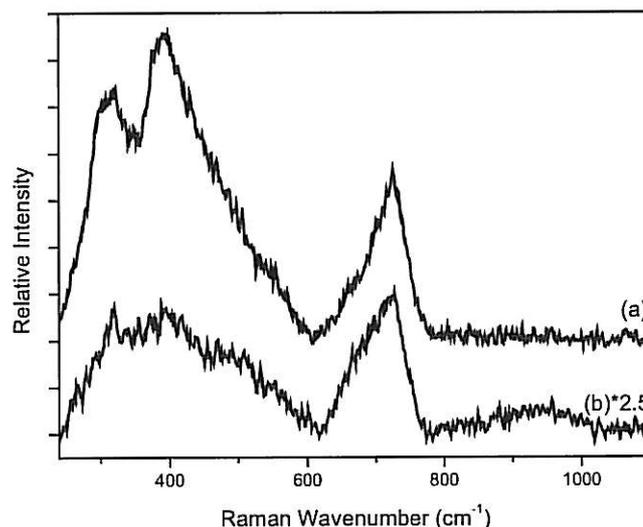


Figure IV.A-3 : Spectres Raman *ex situ* (a) d'un cristal rectangulaire, (b) de ferrihydrite particulaire noire après 2 jours de CL (-444mV/ECS à -564mV/ECS) et 5 jours sous PC (-1075mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

L'application de la polarisation cathodique conduit également à la formation ponctuelle de cristaux d'aragonite CaCO_3 , identifiés par spectrométrie Raman (spectre non présenté) et répartis de façon non uniforme à la surface de l'acier.

IV.A.2. À long terme : expérience avec la cellule électrochimique classique

2.1. Caractérisation des produits de corrosion

Après 14 jours de CL et 14 jours sous PC à -1125mV/ECS dans l'eau siliceuse aérée, aucun phénomène supplémentaire n'a été mis en évidence par spectrométrie Raman. Les observations sont identiques à celles *in-situ*. La photo optique, Figure IV.A-4, est caractéristique de l'état final de la surface de l'acier X70.

La photo optique *ex-situ*, Figure IV.A-5, représente la face interne de la couche de corrosion. Les spectres Raman *ex-situ*, Figure IV.A-6, correspondent respectivement au fond uniforme (avec un large massif autour de 345cm^{-1} et un large pic plus intense à 713cm^{-1}), et aux petits cristaux observés en relief (avec un important massif constitué de cinq pics ou épaulements à $180, 312, 410, 437$ et 490cm^{-1} et un large pic moins intense, asymétrique à 724cm^{-1}). Les bandes citées sont respectivement caractéristiques de la

ferrihydrite particulaire et cristallisée. Un petit pic supplémentaire, rarement présent, est observé sur chaque spectre, respectivement à 1090 et 1070cm^{-1} .

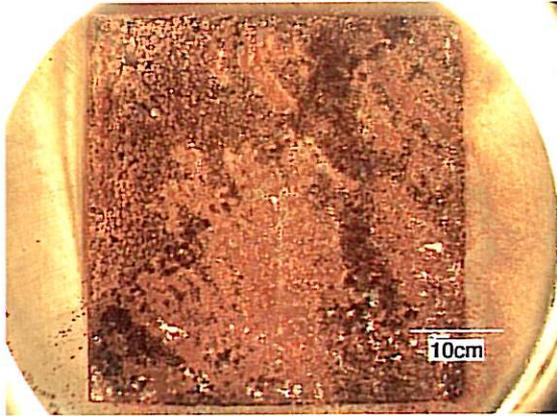


Figure IV.A-4 : Photo optique de la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.



Figure IV.A-5 : Photo optique ex-situ de la face interne de la couche formée à la surface de l'acier X70 (après décollage), après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

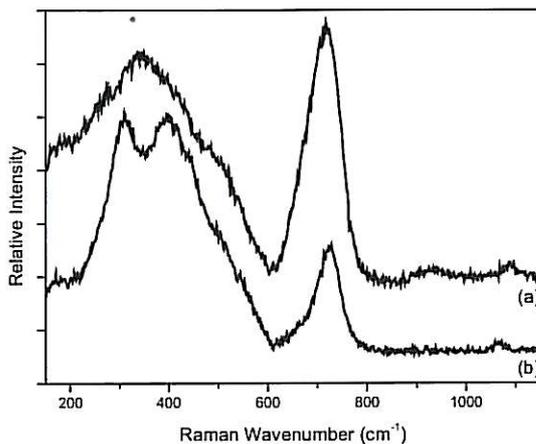


Figure IV.A-6 : Spectres Raman ex-situ caractéristiques (a) de la face interne, (b) des petits cristaux sur la face interne de la couche de corrosion, formée à la surface de l'acier X70 après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

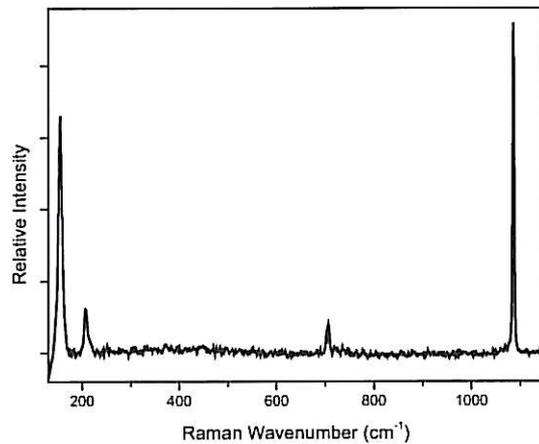


Figure IV.A-7 : Spectre Raman ex-situ d'un cristal d'aragonite isolé, formé à la surface de l'acier X70 après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

De l'aragonite a également été observée très ponctuellement sur la surface de la couche de corrosion. Le spectre Raman *ex-situ*, Figure IV.A-7, en est caractéristique, et est

constitué par ordre d'intensité de pics fins à 1087 , 155 , 207cm^{-1} , et d'un petit doublet à 703 - 707cm^{-1} .

L'analyse par diffraction X de la surface de l'acier corrodé a permis de détecter, outre la présence systématique de ferrihydrite :

- la présence de rouille verte ferrique résultant de l'oxydation de la rouille verte carbonatée [10], sur un échantillon (Figure IV.A-8a). Son spectre Raman étant similaire à celui de la ferrihydrite, cette rouille verte ferrique n'a pu être identifiée par spectrométrie Raman.
- La présence d'aragonite sur deux échantillons (Figure IV.A-8b).

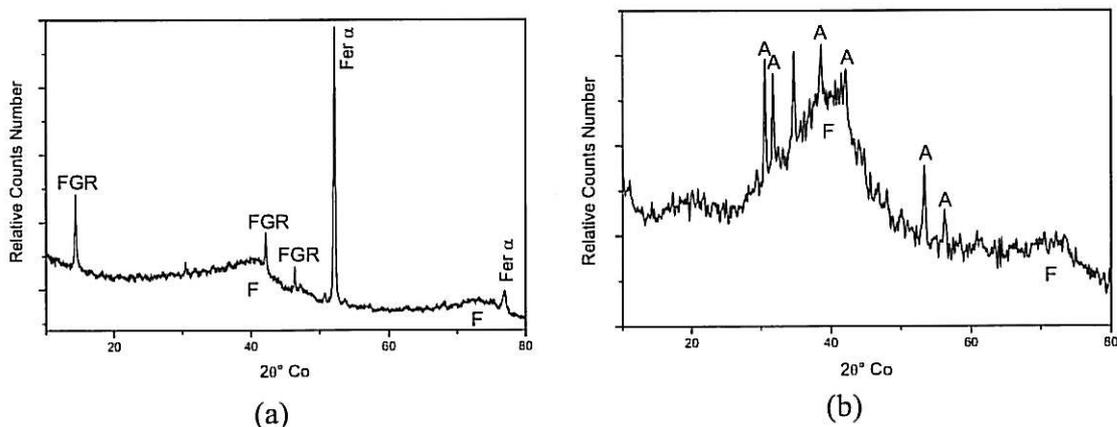
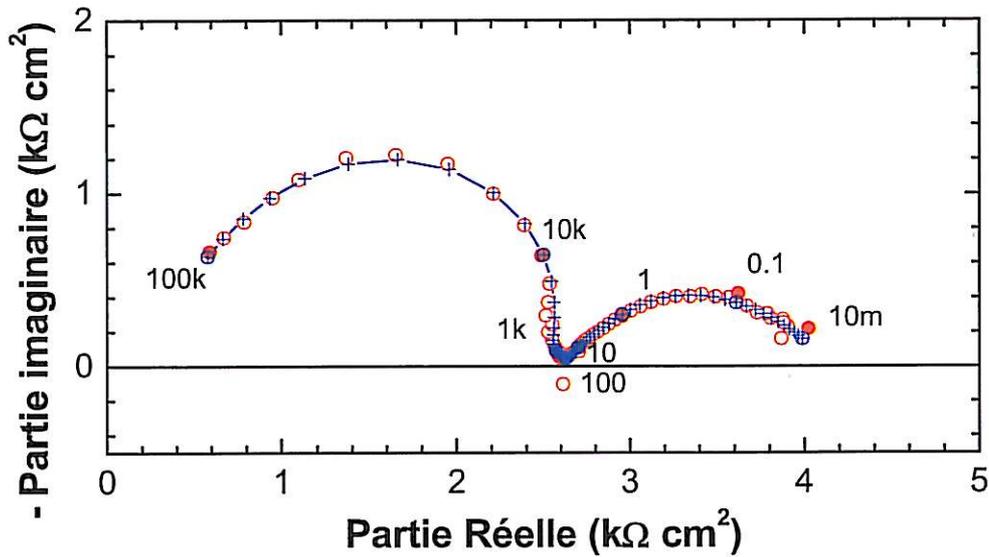


Figure IV.A-8 : Diffractogrammes X de la couche de corrosion formée à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée. (FGR : rouille verte ferrique carbonatée, F : ferrihydrite, A : aragonite CaCO_3)

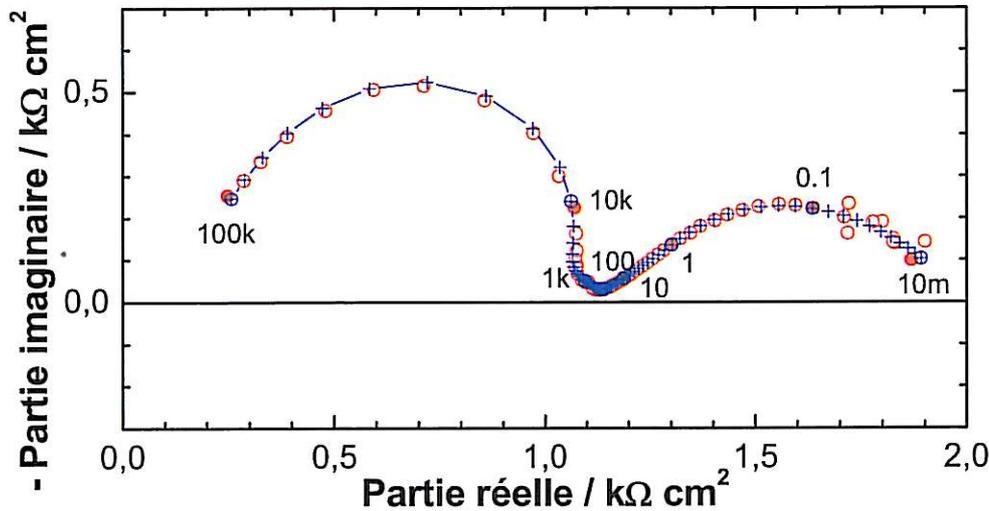
2.2. Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance, Figure IV.A-9, ont été tracés avec un échantillon d'acier immergé dans l'eau siliceuse aérée dans la cellule électrochimique classique, après 14 jours en CL suivi de 3 jours sous PC à -1125mV/ECS , et 14 jours en CL suivi de 18 jours sous PC à -1125mV/ECS .



14 jours en CL suivi de 3 jours sous PC à -1125mV/ECS



14 jours en CL suivi de 18 jours sous PC à -1125mV/ECS

Figure IV.A-9 : Diagrammes d'impédances de l'acier X70, laissé au potentiel de circuit pendant 14 jours suivi de 14 jours sous polarisation cathodique à -1125mV/ECS , en fonction du temps d'immersion dans l'eau siliceuse aérée, rond : expérimental – croix : modèle électrique

Les diagrammes peuvent être décrit, de 10Hz à 10mHz, par :

- Un arc spécifique à un procédé de diffusion ($a_5=0,5$), caractérisé par la résistance R_5 et la capacité C_5 , et correspondant à la diffusion des protons vers la surface.
- Un arc capacitif, correspondant à un transfert de charge, et caractérisé par la résistance de transfert de charge (R_6) et la capacité de double couche (C_6).

Le Tableau IV.A-1 résume les paramètres électriques de l'interface métal/solution.

14j. CL+...	R_5 $k\Omega.cm^2$	C_5 $\mu F.cm^{-2}$	a_5	f_5 Hz	R_6 $k\Omega.cm^2$	C_6 $\mu F.cm^{-2}$	a_6	f_6 Hz
3 j. sous PC à -1125mV/ECS	0,767	143	0,5	1,45	0,732	302	0,93	0,72
18 j. sous PC à -1125mV/ECS	0,388	50	0,501	8,21	0,463	839	0,86	0,41

Tableau IV.A-1 : Paramètres électriques calculés selon le circuit électrique équivalent

L'application de la polarisation cathodique sur une surface précorrodée ne modifie pas les phénomènes à l'interface métal/solution.

Comme en corrosion libre, la constante de temps diffusionnelle, $\tau_d=R_5 \times C_5$ diminue avec le temps d'immersion traduisant la diffusion dans une couche poreuse.

Microscopie mécanique à balayage

Les cartographies, Figure IV.A-10, illustrent la topographie, après décapage chimique, d'une zone de la surface de l'acier X70, qui avait été immergée 2 semaines en CL suivi de 2 semaines sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée.

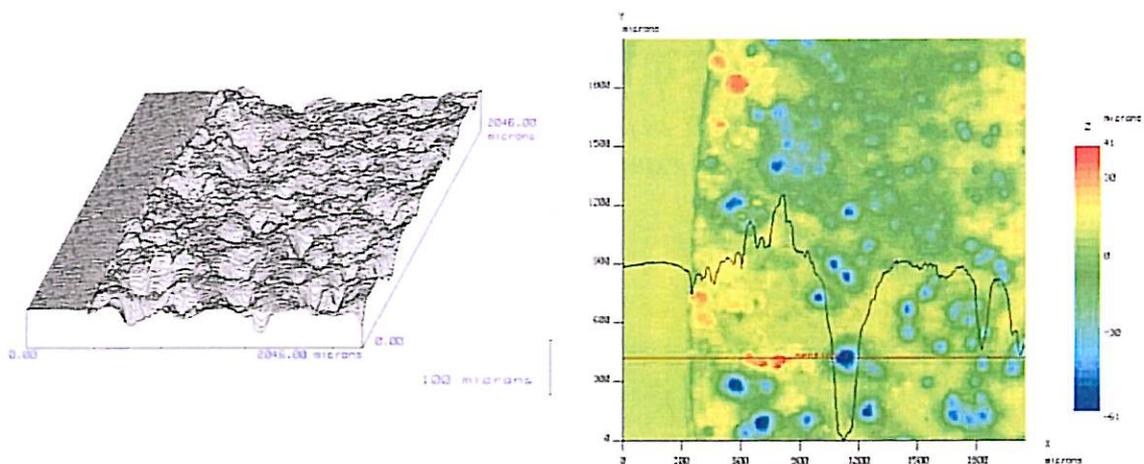


Figure IV.A-10 : Cartographies topographiques (MMB) de la surface de l'acier X70 décapée, après 2 semaines de CL et 2 semaines sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau siliceuse aérée - pas de mesure = $2 \mu m$, $S = 4,194 mm^2$.

Elles mettent en évidence de nombreuses attaques localisées générant des petits cratères dont la profondeur maximale est d'environ 65 μm , et le diamètre moyen de 100 μm . La profondeur moyenne de l'attaque est d'environ 10 μm .

IV.B. Eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite

IV.B.1. À court terme : expériences avec la cellule spectro-électrochimique

L'application de la polarisation cathodique a conduit en moins de 24 heures, à la formation d'un film de carbonate de calcium sur toute la surface exposée de l'acier.

Quand des cristaux de calcite étaient présents à l'issue de la phase de corrosion libre, la PC a favorisé la formation d'un dépôt de calcite uniforme, et après plusieurs jours l'apparition ponctuelle sur ce dépôt de cristaux d'aragonite.

Lorsque des zones d'aragonite s'étaient formées en corrosion libre, la PC a entraîné la formation d'un dépôt, constitué d'un mélange aléatoire d'aragonite (zones blanchâtres sombres) et de calcite (zones blanchâtres claires).

Comme dans l'eau siliceuse aérée, en présence majoritaire de rouille verte carbonatée sur la surface de l'acier X70, l'application de la PC entraîne la formation d'une autre GR, principalement chlorurée. Cette dernière est majoritaire par la suite, d'après les analyses Raman.

Les spectres Raman *in-situ*, Figure IV.B-1, tous deux enregistrés au cours de la même expérience, avant et après l'application de la PC à -1025mV/ECS, traduisent ce phénomène. Le spectre de la rouille verte carbonatée comprend des pics à 219, 256, 428-507, 850, 930, 1015 et 1056 cm^{-1} (Figure IV.B-1a). Le spectre de la rouille verte chlorurée présente des pics à 246, 335, 371, 434-498, 845, 925, 992 cm^{-1} (Figure IV.B-1b). Les pics à 206, 702-706 et 1086 cm^{-1} présents sur les deux spectres correspondent à de l'aragonite CaCO_3 précipitée à la surface du dépôt de corrosion.

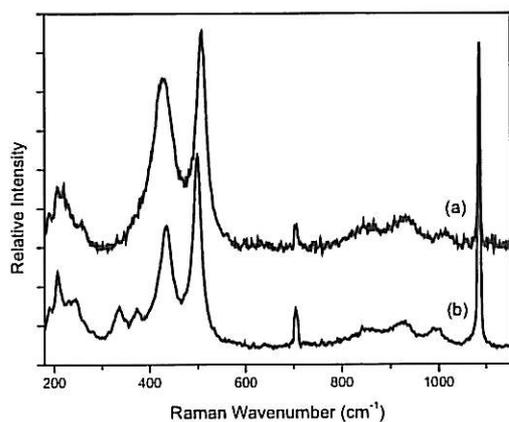


Figure IV.B-1 : Spectres Raman *in-situ* enregistrés sur la surface de l'acier X70, au cours de la même expérience, après (a) 25 heures de CL ($\approx -575\text{mV/ECS}$), (b) 27 heures de CL et 90 minutes sous PC (-1025mV/ECS), dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

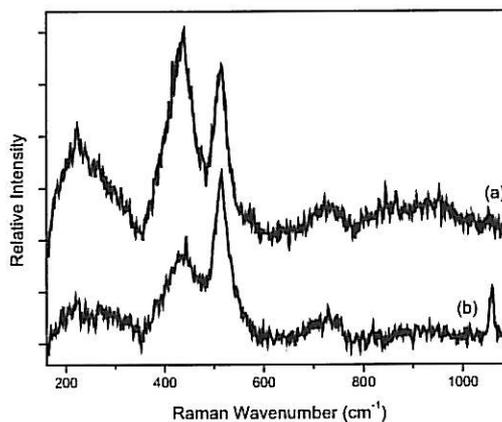


Figure IV.B-2 : Spectres Raman *ex-situ* enregistrés sur des petits cristaux, formés sur la surface de l'acier X70 après 1 jour de CL, 5 jours sous PC (-1025mV/ECS) et 2 jours de CL, dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

Remarques

L'analyse Raman *ex-situ* de petits cristaux situés au même endroit sur la surface de l'acier X70, après 1 jour de CL, 5 jours sous PC (-1025mV/ECS) et 2 jours de CL, dans la cellule spectro-électrochimique, a montré deux spectres de rouille verte carbonatée différents (Figure IV.B-2), dont les pics caractéristiques sont situés respectivement à $221, 260, 438-514, 845, 940$ et 1051cm^{-1} et $223, 268, 434-514$ et 1059cm^{-1} . Les épaulements à 725cm^{-1} correspondent à la ferrihydrite. Rarement observé, on remarque une inversion du ratio d'intensité entre les deux pics du doublet principal sur le spectre IV-B-2a. Ce phénomène peut être dû à la présence simultanée de ferroxhyte, en faible quantité.

L'analyse Raman *ex-situ* de la surface de l'acier X70 après 1 jour de CL, 9 jours sous PC (-1025mV/ECS) et 4 jours de CL dans la cellule spectro-électrochimique, a montré également la présence ponctuelle, à l'interface métal/produits de corrosion, de sulfate de fer (pic à 990cm^{-1}) parfois détecté avec de la sidérite (pics à $191, 290, 730$ et 1083cm^{-1}) (Figure IV.B-3).

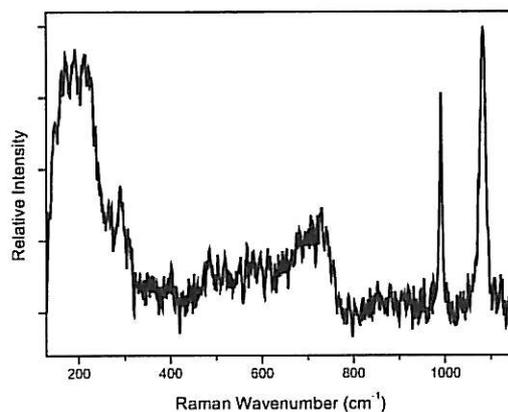


Figure IV.B-3 : Spectre Raman *ex-situ* enregistré sur des petits cristaux formés sur la surface de l'acier X70 après 1 jour de CL, 9 jours sous PC (-1025mV/ECS) et 4 jours de CL dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite

IV.B.2. À long terme : expériences avec la cellule électrochimique classique

2.1. Caractérisation des produits de corrosion

Après 14 jours de CL et 14 jours sous PC à -1125mV/ECS, dans l'eau bi-carbonatée désaérée comprenant ou non un ajout de calcite, dans la cellule électrochimique classique, le dépôt de corrosion est noir avec des pigments blancs sur toute la surface exposée (Figure IV.B-4). La solution de vieillissement n'est pas visuellement polluée. À son exposition à l'air, elle devient cependant orange révélant ainsi la présence d'oxydes de fer dissous.

Aucune analyse par microspectrométrie Raman et diffraction X de la surface de l'acier corrodé n'a mis en évidence la présence de produit de corrosion. Seule la calcite CaCO_3 a été détectée (Image MEB, Figure IV.B-5 ; spectre Raman (156, 281, 713, 1087, 1434 cm^{-1}), Figure IV.B-6 ; diffractogramme X, Figure IV.B-7). Le décollement du dépôt à la surface de l'acier s'est avérée impossible.

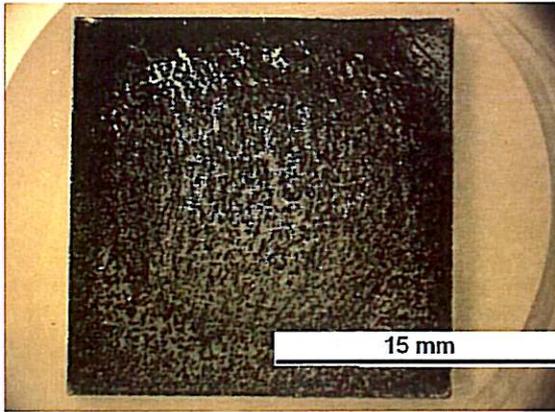


Figure IV.B-4 : Photo optique de la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

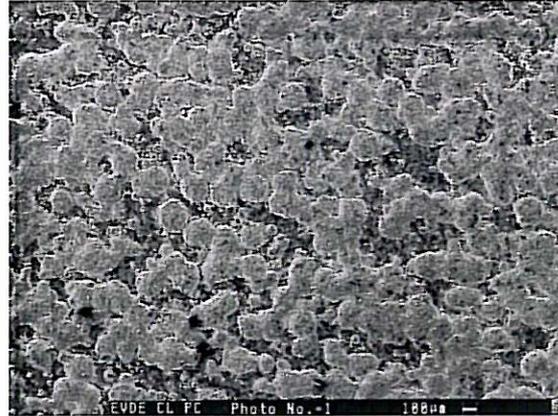


Figure IV.B-5 : Image MEB de la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

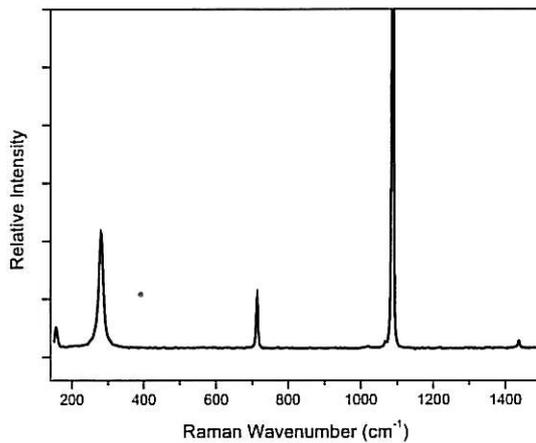


Figure IV.B-6 Spectre Raman ex-situ enregistré à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite.

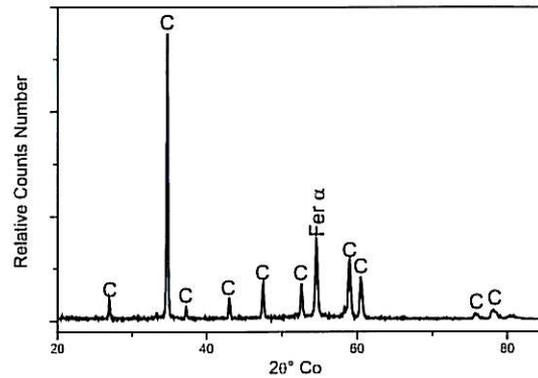


Figure IV.B-7 Diffractogramme X de la couche de corrosion, formée à la surface de l'acier X70, après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

Remarque sur l'exposition des produits de corrosion à l'air

L'analyse Raman *ex-situ* de la couche de corrosion en coupe, formée sur un échantillon d'acier X70, après 14 jours de CL et 14 jours sous PC à -1125mV/ECS dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, et 6 mois d'exposition à l'air après coupe, indique la présence de ferrihydrite (Figure IV.B-8, pics ou épaulements à 154-318-390-486 et 710cm⁻¹).

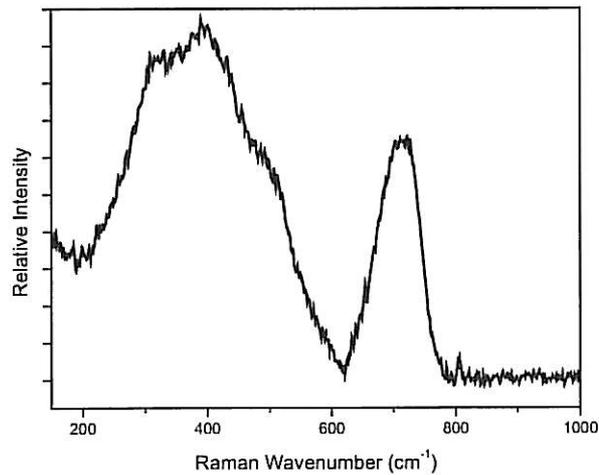


Figure IV.B-8 Spectre Raman ex-situ enregistré sur la couche de corrosion en coupe, formée sur un échantillon d'acier X70, après 14 jours de CL et 14 jours sous PC (-1125mV/ECS) dans l'eau bi-carbonatée désaérée saturée en calcite, et 6 mois d'exposition à l'air après coupe

2.2. Informations complémentaires sur les mécanismes de corrosion

Spectroscopie d'impédance électrochimique

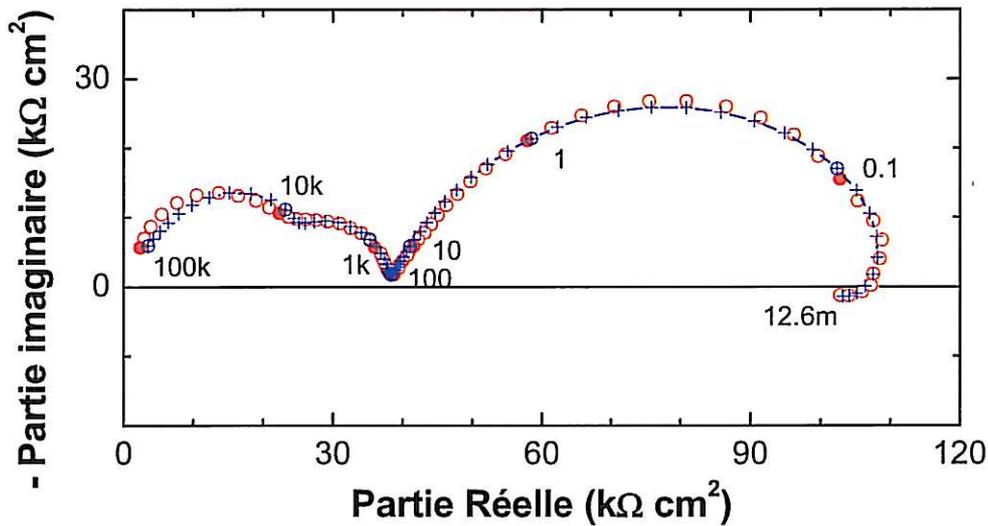
Les diagrammes d'impédance, Figure IV.B-9, ont été tracés avec un échantillon d'acier, immergé dans l'eau bi-carbonatée désaérée dans la cellule électrochimique classique, après 2 jours en CL, et 14 jours en CL suivi de 5 jours sous PC à -1125mV/ECS.

Le 1^{er} diagramme peut être décrit, de 10Hz à 12,6mHz, par :

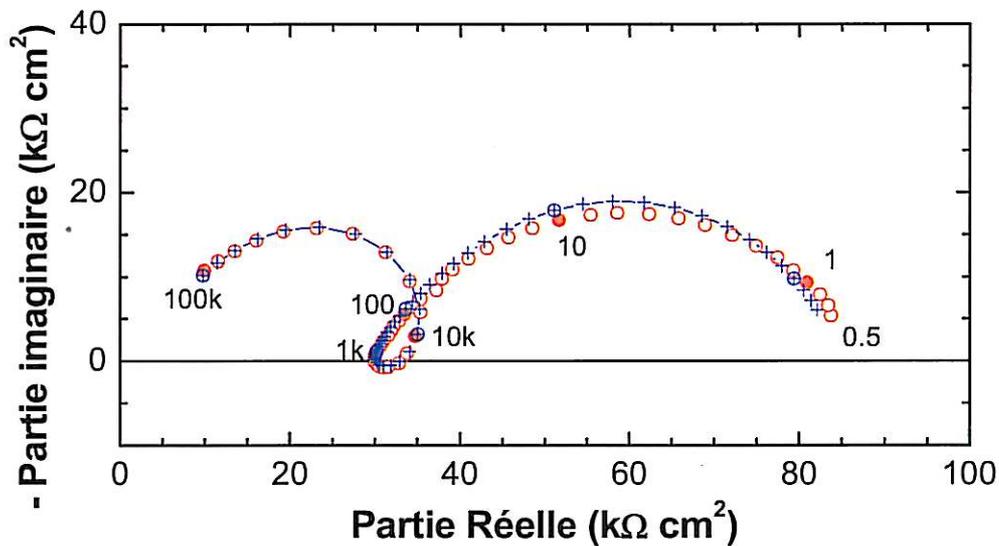
- Une boucle capacitive, correspondant à un transfert de charge comme la dissolution du métal, et caractérisé par la résistance de transfert de charge (R_5) et la capacité de double couche (C_5).
- Une boucle inductive non interprétée

Le 2^{ème} diagramme peut être décrit, de 70 à 0,5Hz, par un arc capacitif, correspondant à un transfert de charge comme la dissolution du métal, et caractérisé par la résistance de transfert de charge (R_5) et la capacité de double couche (C_5).

Le Tableau IV.B-1 résume les paramètres électriques de l'interface métal/solution.



02 jours en corrosion libre



14 jours en CL suivi de 5 jours sous PC à -1125mV/ECS

Figure IV.B-9 : Diagrammes d'impédances de l'acier X70, laissé au potentiel de circuit pendant 14 jours suivi de 14 jours sous polarisation cathodique à -1125mV/ECS, en fonction du temps d'immersion dans l'eau bi-carbonatée désaérée, rond : expérimental – croix : modèle électrique

CL+PC	R_5 kΩ.cm ²	C_5 μF.cm ⁻²	a_5	f_5 Hz	R_6 kΩ.cm ²	C_6 μF.cm ⁻²	a_6	f_6 Hz
02 jours en CL	78,3	2,05	0,779	0,99	-18,4	-270	1	$3,20 \cdot 10^{-2}$
14 jours en CL suivi de 5 jours sous PC	36	0,396	0,783	11,2				

Tableau IV.B-1 : Paramètres électriques calculés selon le circuit électrique équivalent

Les résistances de transfert de charge R_s sont 100 fois plus élevées, et les capacités de double couche très inférieures, comparées aux valeurs obtenues dans l'eau siliceuse aérée, dans les mêmes conditions. Ces phénomènes traduisent la formation d'une couche plus compact et bloquante.

Aucun phénomène de diffusion n'est observé.

Microscopie mécanique à balayage

Les cartographies, Figure IV.B-10, illustrent la topographie, après décapage chimique, d'une zone de la surface de l'acier X70 soumise à une immersion pendant 2 semaines en CL et 2 semaines sous PC (-1125mV/ECS), dans l'eau bi-carbonatée désaérée.

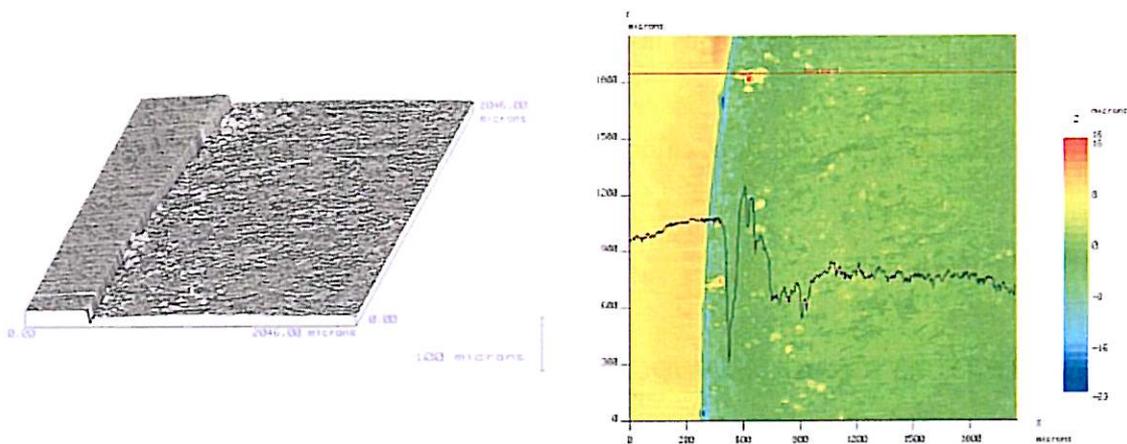


Figure IV.B-10 : Cartographies topographiques (MMB) de la surface de l'acier X70 décapée, après 2 semaines de CL et 2 semaines sous PC (-1125mV/ECS), dans l'eau carbonatée désaérée – pas de mesure = $2\ \mu\text{m}$, $S = 4,194\text{mm}^2$.

Contrairement à l'eau siliceuse aérée, la profondeur d'attaque est uniforme, d'environ $8\ \mu\text{m}$. Malgré les 14 jours de corrosion, on ne retrouve pas les micro-cratères de corrosion (moins prononcés) qui avaient été observés lors de l'exposition de l'acier à la même solution en corrosion libre.

IV.C. Conclusion

L'effet de la polarisation cathodique, sur une surface précorrodée a été de :

- Modifier la structure de la rouille verte, dans les deux solutions, favorisant la formation de la rouille verte chlorurée.
- Ralentir l'oxydation de la rouille verte en milieu aéré, puisque les observations ont mis en évidence la forme en plaquette hexagonale de la rouille verte.
- Favoriser la formation de rouille verte ferrique, détectée par diffraction des rayons X.
- Précipiter des carbonates de calcium à la surface de l'acier.

L'application de la polarisation cathodique, sur une surface pré-corrodée n'a pas entraîné :

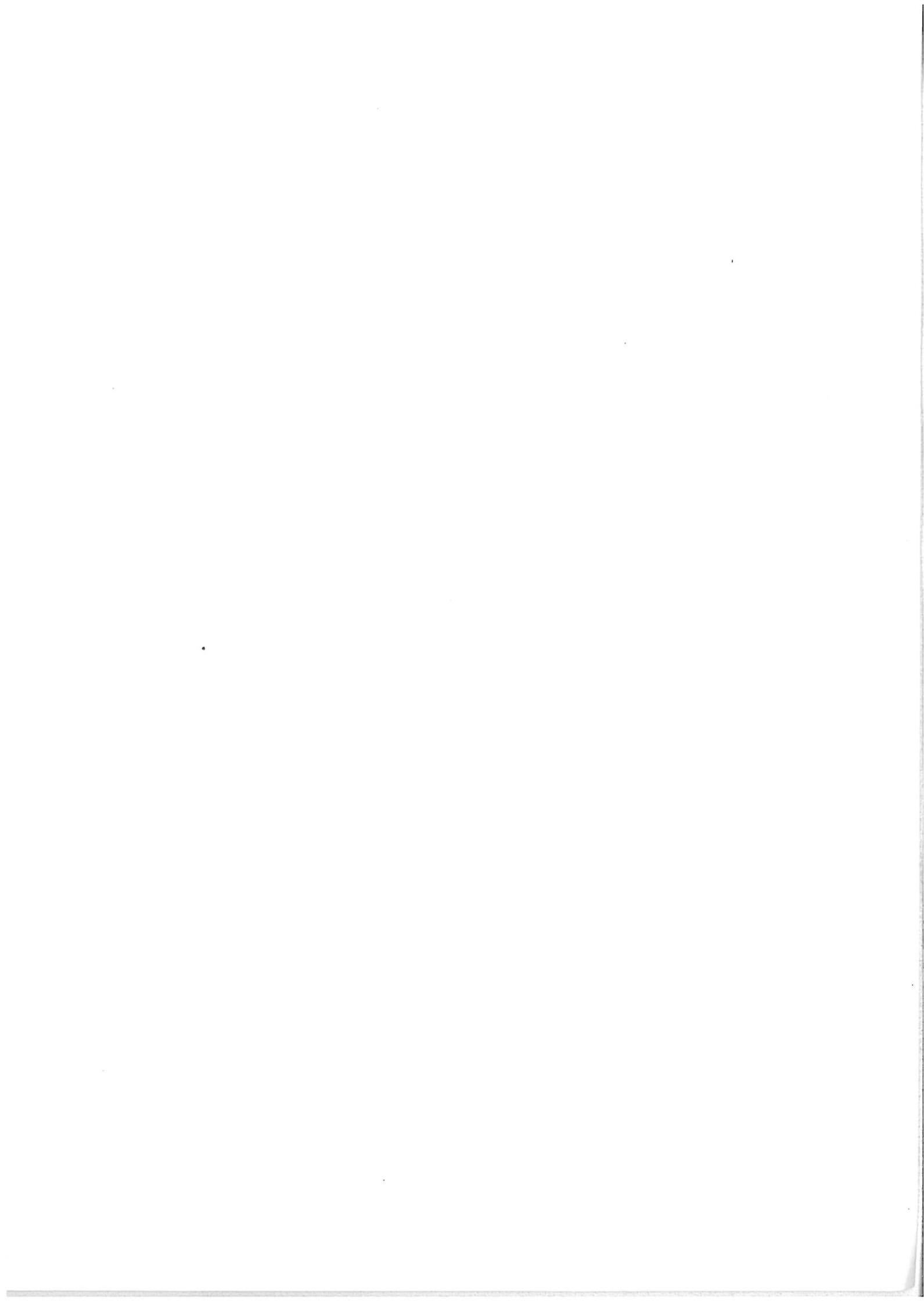
- Le changement global des produits de corrosion.
- Le retour à une situation équivalente à une polarisation cathodique immédiate, dans l'eau bi-carbonatée désaérée. Les produits de corrosion du fer II, la sidérite et le sulfate de fer, sont confinés sous la couche de calcite.

Seule la présence de rouille verte chlorurée permet de vérifier la bonne efficacité de la PC.

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff and S. Joiret, *Corr. Sci.* 1991; **32**: 497.
- [2] J. Lara, T. Blunt, P. Kotvis, A. Riga, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. B* 1998; **102**: 1703.
- [3] A. Boughriet, B. Ouddane, C. Cordier, J. Laureyns, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998; **94**: 3677.
- [4] E. N'Guyen, *Master 3^{ème} année, Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques* 2005.
- [5] Ph. Refait, S. H. Drissi, J. Pytkiewicz, J. M. R. Génin, *Corros. Sci.* 1997; **39**: 1699.
- [6] Z. Karim, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986; **50**: 247.
- [7] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron oxides, 3e ed. Wiley-VCH, Weinheim* 2003.
- [8] C.-E. Barchiche, *Thèse, Université de La Rochelle* 2004.
- [9] H. J. Schubnel, M. Pinet, D. C. Smith, B. Lasnier, *La microsonde Raman en gemmologie, Association Française de Gemmologie, N° hors série* 1992.

[10] Ph. Refait, M. Abdemoula, J. M. R. Génin, R. Sabot, Role of green rust in electrochemical and microbially induced corrosion of steel, *CR Geosciences, In Press*.



Chapitre VI

Expériences sur le terrain

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	182
II. MODE OPERATOIRE.....	183
II.A. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	183
II.B. PROTOCOLE DE MISE EN FOUILLE DES COUPONS.....	185
II.C. APPLICATION DE LA POLARISATION CATHODIQUE ET VERIFICATION.....	186
III. ANALYSES GRANULOMETRIQUES ET CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL PRELEVES LORS DE L'ENFOUISSEMENT.....	188
III.A. ANALYSES SUR UN ECHANTILLON DE TERRE.....	188
III.B. ANALYSES SUR UN EXTRAIT AQUEUX D'ECHANTILLON DE TERRE.....	190
IV. PRELEVEMENT ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS.....	191
V. CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION.....	193
V.A. INTRODUCTION.....	193
V.B. ANALYSES DES PRODUITS DE CORROSION SOUS LE DECOLLEMENT OUVERT.....	195
V.B.1. <i>Saint Saturnin</i>	195
1.1. Polarisation cathodique continue.....	195
1.2. Corrosion libre.....	197
V.B.2. <i>Compiègne</i>	198
V.B.3. <i>Analyses des produits de corrosion formés sur le défaut lacunaire positionné à 0h</i>	199
VI. CONCLUSION.....	203
VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	204

I. INTRODUCTION

Comme la finalité de ce travail est l'analyse des produits de corrosion formés sur les canalisations de transport de gaz, enterrées, revêtues et sous protection cathodique, il convenait de s'assurer que les expériences en laboratoire permettraient effectivement de simuler correctement le terrain et d'analyser des produits de corrosion qui pourraient se former en conditions réelles. L'idéal aurait été de tester directement des ouvrages, mais d'une part, il est difficile de contrôler leur environnement (notamment le niveau de protection cathodique), et d'autre part il est exclu d'en prélever des échantillons avec substrat pour des analyses en laboratoire. En conséquence de quoi, il a été décidé, dès le début du travail de thèse, d'enterrer des échantillons de canalisation revêtus, dont le revêtement comporte des défauts, et de les soumettre à divers régimes de polarisation cathodique. Ces expériences se sont déroulées en deux temps :

- Vieillissement par enfouissement dans des sols, dans différents sites sélectionnés et durant une période de 12 à 18 mois, des échantillons prélevés dans un tube en acier X70. Ces coupons avaient été revêtus avec de la bande et comportaient des défauts artificiellement créés :
 - des lacunes sans décollement (aire du défaut $50 \times 50 \text{mm}^2$),
 - des lacunes de même taille avec des décollements semi-fermés ($100 \times 50 \text{mm}^2$) et une seule ouverture sur le milieu externe,
 - des décollements avec une lacune de part et d'autre de la zone décollée, offrant la possibilité d'une circulation de l'électrolyte sous le décollement.

Certains échantillons étaient protégés cathodiquement, d'autres laissés en corrosion libre.

- Analyses qualitatives des produits de corrosion développés par microspectrométrie Raman, diffraction des rayons X et analyse EDS associée à la microscopie électronique à balayage.

Deux types de conditions électrochimiques ont été testés pour chaque site :

- Protection cathodique (PC) permanente (potentiel du métal maintenu, dans la mesure du possible, entre -850 et $-1100 \text{mV}/\text{CuCuSO}_4$).
- Corrosion libre.

Compte tenu de la durée d'exposition et de la nécessité d'avoir une source d'alimentation électrique pour appliquer la polarisation cathodique, les échantillons ont été enterrés sur sept sites appartenant à Gaz de France :

- Le pôle national d'expertise à Compiègne.
- La station gaz de Saint Saturnin (région Ouest).
- La station gaz de Brech (région Ouest).
- La station de compression d'Auros (région Centre Atlantique).
- Le centre de la Direction de Transport de La Roche Maurice (région Ouest).
- La station de compression de Roussines (région Centre Atlantique).
- La station gaz de Laprade (région Centre Atlantique).

La préparation et la mise en place de ces essais ont été effectuées par Sébastien Karcher et Xavier Leprêtre, agents du laboratoire de corrosion de la Direction de la Recherche de Gaz de France. Notre rôle a été de prélever les échantillons, et d'analyser les produits de corrosion formés.

Des problèmes de mesures et d'application de la polarisation cathodique ont conduit à écarter de l'étude les essais de La Roche Maurice, Roussines et Laprade. Un sol trop sec, la présence de cailloux, des perturbations électriques extérieures (tramway, ligne haute tension...), des fils coupés ou le dysfonctionnement du générateur en sont à l'origine.

II. MODE OPERATOIRE

II.A. Préparation des échantillons

Des coupons en forme de secteurs angulaires de 100 ou 300mm de long, ont été débités sur des viroles de 100mm de large, elles-mêmes prélevées dans un tube en acier de nuance API X70, de 560mm de diamètre et de 11,9mm d'épaisseur non revêtu. L'acier de ce tube est issu de la même coulée utilisée pour la fabrication de la tôle sur laquelle a été prélevé l'ensemble des échantillons utilisés pour les expériences de laboratoire élaborées dans cette thèse.

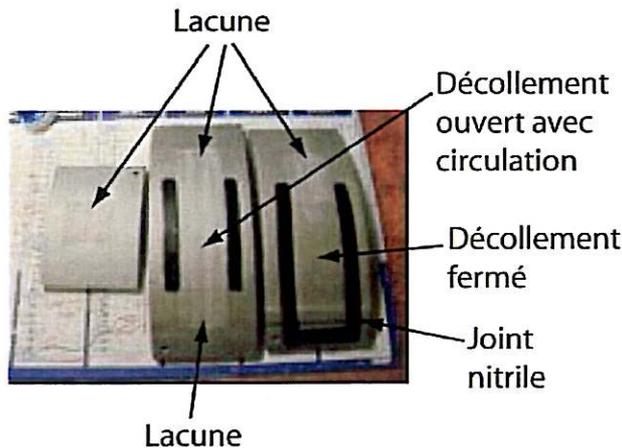


Figure II.A-1 : Coupons de tube d'acier X70 sablés avec la préparation des défauts



Figure II.A-2 : Coupons de tube d'acier X70 avant enfouissement.

Le protocole de préparation des échantillons comprend :

1. Le perçage avec un pas de vis, d'un trou à une des extrémités de l'échantillon pour permettre la connexion électrique.
2. Le sablage des coupons, pour éliminer la couche de corrosion formée depuis la fabrication du tube (dont la calamine).
3. La mise en place de joints de nitrile (4mm d'épaisseur) entre le coupon et la bande de revêtement (Figure II.A-1), afin de pouvoir ensuite simuler les décollements de revêtement.
4. L'application du primaire d'accrochage sur les zones non exposées, destinées à recevoir le revêtement.
5. La mise en place de la connexion électrique (cosse vissée reliée à un long fil électrique en cuivre revêtu d'un isolant).
6. L'application de mastic (*Densolen WP*) sur les bords de l'échantillon pour éviter la formation de corrosion sur les arêtes aux extrémités, zones où, sans mastic, la bande de revêtement fortement incurvée ne parviendrait pas à épouser complètement la géométrie de l'échantillon.
7. La pose du revêtement en bande de polyéthylène (*Densolen S10*) sur toutes les faces de l'échantillon, y compris au niveau des défauts. Cette bande est ensuite découpée au moment de la mise en fouille pour simuler des lacunes, avec ou sans décollement.

8. En attendant la mise en fouille, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur. Au moment de l'enfouissement, le revêtement est enlevé au niveau des lacunes (Figure II.A-2).

II.B. Protocole de mise en fouille des coupons

Tous les échantillons sont enterrés à une profondeur d'environ un mètre, et sont disposés comme sur la Figure II.B-1 (les défauts de revêtement ne sont pas encore créés). Deux échantillons, ne comportant qu'un défaut lacunaire, sont situés à 0 heure (1) et à 6 heures (4). Un échantillon ayant un décollement ouvert sur une lacune à chaque extrémité est placé à 3 heures (2). Un échantillon ayant un décollement semi-fermé, avec une lacune à l'extrémité (positionnée vers le haut) est placé à 9 heures (3).

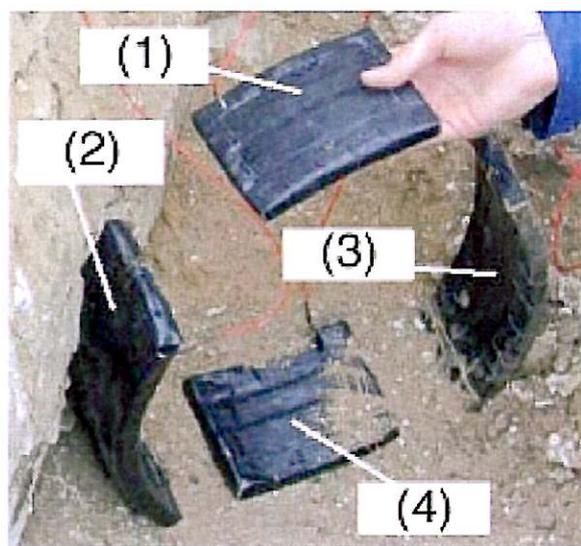


Figure II.B-1 : Disposition des échantillons dans le sol pour chaque cycle de polarisation

Le remblai des échantillons est effectué à l'aide des matériaux prélevés lors de l'excavation et en respectant les éventuelles stratifications existant dans le sol originel du lieu. Le tassement des matériaux a été effectué manuellement. Lors de la mise en place des essais, un échantillon du sol originel, à la cote d'enfouissement des échantillons, a été prélevé sur chaque site, puis analysé par la société SADEF au pôle Agro-environnement d'Aspach.

II.C. Application de la polarisation cathodique et vérification

Dans le cas d'un essai polarisé cathodiquement, la contre électrode a été placée à moins d'un mètre du groupe d'échantillons, centrée tant en largeur qu'en hauteur pour assurer une bonne distribution des courants électriques de protection. La polarisation galvanostatique était assurée par un générateur de courant (PIERRON Vidaline 4873A ou ELC AL492) placé dans une armoire hermétique sur piquet, à proximité des échantillons. Le pôle négatif était relié par un fil conducteur électrique aux 4 échantillons, et le pôle positif était relié à la contre électrode.

L'électrode de référence utilisée était une électrode au cuivre sulfate de cuivre CuCuSO_4 ($\Delta\Phi_{\text{CuCuSO}_4/s} = 75\text{mV/ECS}$ à 20°C) (annexe VI). La valeur de consigne de courant, pour que les échantillons soient polarisés entre -850mV et -1100mV/CuCuSO_4 (valeur du potentiel vrai, sans la chute ohmique), a été initialement déterminée à partir de la surface de métal exposée, de sorte à obtenir une densité de courant de l'ordre de 5mA.m^{-2} .

Cette valeur était ajustée, tous les deux mois environ, avec la mesure du potentiel OFF (Figure II,C-1), qui permet de s'affranchir de la chute ohmique causée, entre référence et échantillon, par les courants électriques de protection cathodique (mais pas de ceux dus aux éventuels courants électriques vagabonds présents dans le milieu naturel d'enfouissement). La norme ISO 15589-1:2003, pour les canalisations enterrées, recommande de mesurer cette valeur par rapport à une électrode de référence (toujours placée au même endroit, sur les échantillons enterrés), une seconde après l'arrêt de la polarisation. La coupure, la lecture et l'enregistrement des valeurs de potentiel off étaient effectuées avec un appareil *RAMLOG*, associé au logiciel *PROLEC* fournis par le PNE-DEA/PC du GRTgaz, donc identique à ceux utilisés sur le terrain par les spécialistes en protection cathodique de Gaz de France. Le premier réglage de courant était approximatif, car un temps de stabilisation de plusieurs jours est nécessaire avant de pouvoir réaliser une polarisation cathodique maîtrisée. La valeur de consigne était ensuite ajustée, lors des visites de vérification tous les deux mois en moyenne. Afin de s'assurer de la bonne application du courant tout au long des essais, un enregistreur de type EBRO (EBI 2I) était installé dans l'armoire et relié au système.

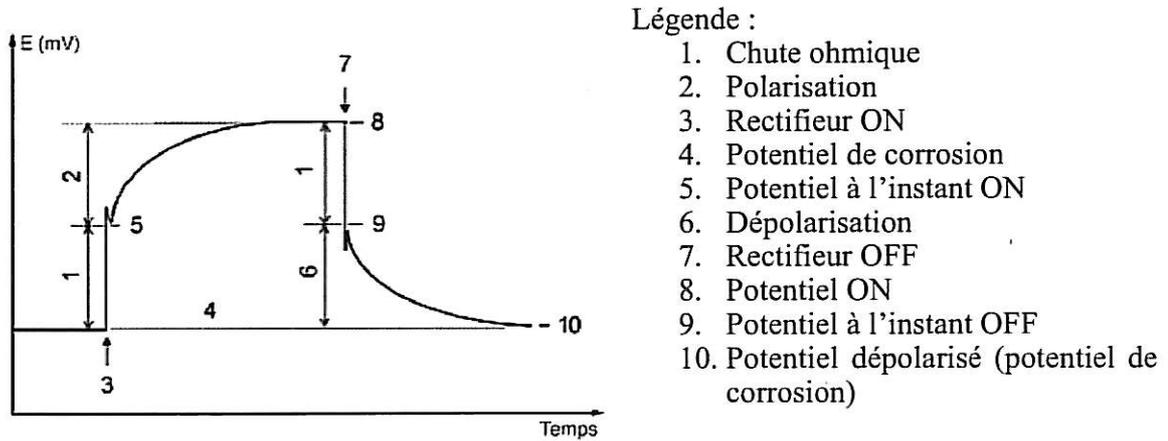


Figure II.C-1 : Diagramme de polarisation cathodique

Les relevés du courant et du potentiel off, tous les deux mois environ, sont présentés sous forme de graphique, Figure II.C-2.

Il n'y a eu aucun relevé de PC à Compiègne, car ce site a uniquement servi de pilote pour la mise en place des échantillons.

Les échantillons, dans les sols de Brech et de Saint Saturnin, n'ont jamais été sous polarisés, contrairement au sol d'Auros, où deux valeurs de U_{off} sont inférieures à $-850\text{mV}/\text{CuCuSO}_4$. Au contraire, sur ces sites, le niveau de protection cathodique aurait plutôt été excessif selon les normes en vigueur.

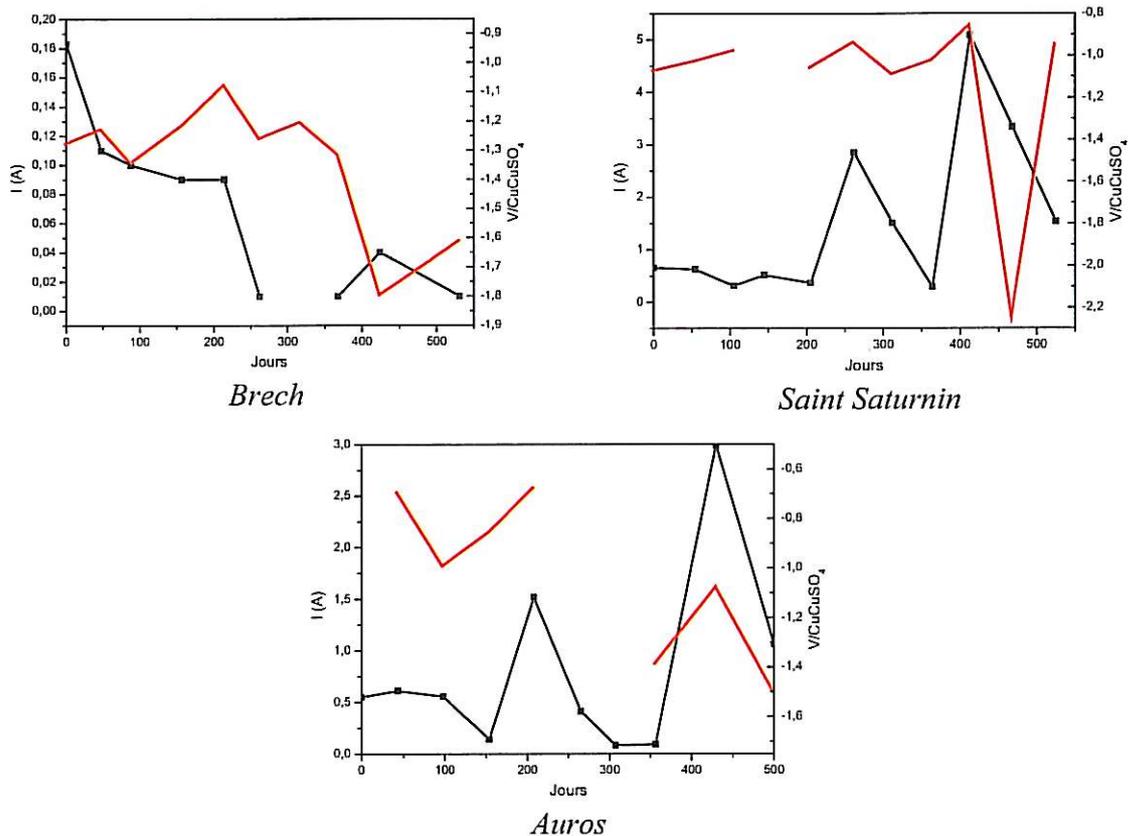


Figure II.C-2 : Relevé du courant et du potentiel OFF, pour chaque site
 Courant : noir+symbole, Potentiel OFF : rouge

III. ANALYSES GRANULOMETRIQUES ET CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL PRELEVES LORS DE L'ENFOUISSEMENT

III.A. Analyses sur un échantillon de terre

Les résultats des analyses granulométrique et chimiques, effectuées sur un échantillon de terre, pour chaque site, sont présentés dans les Tableau III.A-1 et Tableau III.A-2.

Les classes de textures sont déterminées d'après un diagramme triangulaire, dont les trois côtés correspondent respectivement aux pourcentages de sable, de limon et d'argile. Ce diagramme est appelé triangle de Jammagne, du nom de l'auteur qui a établi les 14 domaines permettant de désigner la texture d'un prélèvement de sol (Figure III.A-1).

Les textures des sols de Saint Saturnin (bleu) et d'Auros (vert) sont respectivement de type sable argileux et limon sablo-argileux. Le sol de Brech (rouge) présente une texture à la limite entre le sable argileux, et le sable limoneux. La texture du sol de Compiègne ne peut être définie précisément compte-tenu des pourcentages mesurés de sable, de limon et d'argile. Il s'agissait de remblais.

Origine	Argile (%) [$-2\mu\text{m}$]	Limon fin (%) [$2\mu\text{m}$-$20\mu\text{m}$]	Limon grossier (%) [$20\mu\text{m}$-$50\mu\text{m}$]	Sable fin (%) [$50\mu\text{m}$-$0,2\text{mm}$]	Sable grossier (%) [$0,2\text{mm}$-2mm]	Refus (%) [2mm-]
Saint Saturnin	183,0	44,6	31,4	71,3	652,0	44
Brech	123,0	113,0	85,9	116,0	538,0	15
Compiègne	73,6	52,9	121	273	232	5,3
Auros	251,0	139,0	168,0	125,0	298,0	2,1

Tableau III.A-1 : Distribution des tailles de particules en (%) par rapport à la matière sèche sur un échantillon de terre pour chaque site

Origine	Teneur en eau (%)	Carbone organique (%)	Matière organique (%)
Saint Saturnin	5,2	0,7	1,3
Brech	13,0	5,9	10,3
Compiègne	4,0	24,6	42,5
Auros	13,2	1,3	2,2

Tableau III.A-2 : Analyses chimiques sur un échantillon de terre pour chaque site

Chaque sol comprend :

- une teneur en eau inférieure à 20% le jour du prélèvement (elle dépend bien entendu aussi de la météorologie), valeur limite au-dessus de laquelle un sol devient potentiellement agressif, vis-à-vis d'un acier ordinaire non protégé par un revêtement et/ou une protection cathodique [1].

- peu de matières organiques.

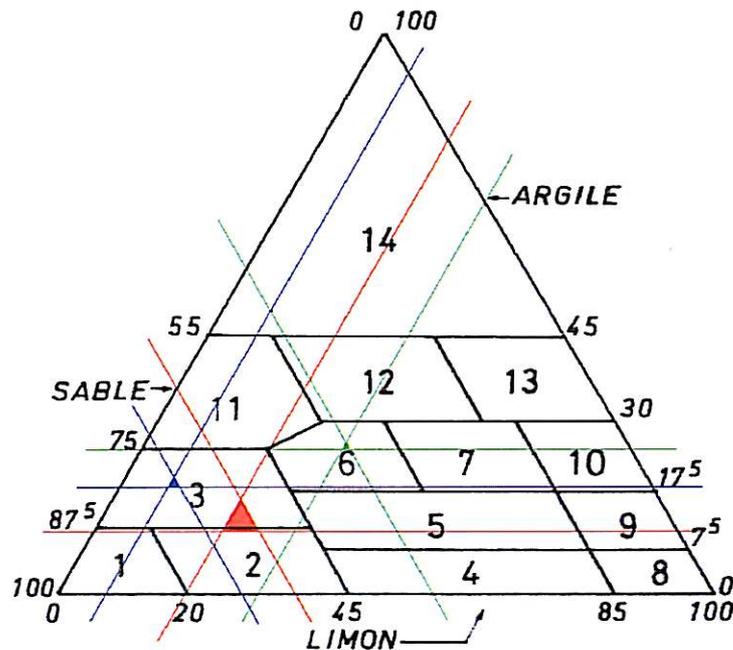


Figure III.A-1 : Diagramme de texture d'un sol [2]

1. Sable, 2. Sable limoneux, 3. Sable argileux, 4. Limon léger sableux, 5. Limon moyen sableux, 6. Limon sablo-argileux, 7. Limon argilo-sableux, 8. Limon léger, 9. Limon moyen, 10. Limon argileux, 11. Argile sableuse, 12. Argile, 13. Argile limoneuse, 14. Argile lourde.

III.B. Analyses sur un extrait aqueux d'échantillon de terre

Les résultats des analyses chimiques, effectuées sur un extrait aqueux d'échantillons de terre, pour chaque site, sont présentés dans le Tableau III.B-1.

Les extraits aqueux de Saint Saturnin, d'Auros et de Brech présentent une concentration en ions bicarbonates très faible par rapport aux eaux siliceuse et carbonatée, utilisées pour les expériences en laboratoire. Pour chaque site, le pH de l'extrait aqueux est acide. L'extrait aqueux de Compiègne contient beaucoup plus de bicarbonates que les autres, mais toujours en quantité inférieure à celle de l'eau siliceuse. Le pH correspondant est légèrement basique. Chaque extrait aqueux comprend une concentration en ions sulfates et chlorures élevée, par rapport aux eaux siliceuse et bi-

carbonatée utilisées en laboratoire. Toutefois les solides totaux dissous dans les extraits aqueux sont plutôt faibles, correspondant à des eaux « relativement diluées ».

Extrait aqueux 1/5 ^{ème}	pH	Composition chimique en mg.l ⁻¹						
		HCO ₃ ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Saint Saturnin	6,5	4,8	8,7	72,6	4,2	36	37	190
Brech	4,9	1,1	15,4	16,9	5,9	35	31	78
Compiègne	7,7	54,2	53,4	232	5,4	41	55	63
Auros	4,8	1,8	<5	3,1	<1,5	36	26	53

Extrait aqueux 1/5 ^{ème}	Composition chimique en mg.l ⁻¹		
	Fe	Mn	Fe II
Saint Saturnin	2,1	<0,04	0,38
Brech	28,2	0,8	0,51
Compiègne	2,6	<0,04	0,43
Auros	<0,35	<0,04	0,10

Tableau III.B-1 : Analyses chimiques sur un extrait aqueux issu d'un échantillon de terre pour chaque site (obtenu par lixiviation à l'aide d'un ajout d'eau déminéralisée dans une proportion 1/5 en poids par rapport à la prise d'échantillon)

La concentration en silice n'a pas été déterminée bien qu'elle se soit révélée très influente sur les essais en laboratoire. Les tests et analyses sur site ont été effectués avant que les premiers résultats des études en laboratoire soient disponibles.

IV. PRELEVEMENT ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Un des objectifs de la thèse était de mettre au point des méthodes de prélèvement et de conditionnement sur site, des produits de corrosion. Cette étape s'est avérée difficile, car les déplacements sur site à l'occasion d'ouvertures de fouilles n'ont en fait donné lieu à aucun cas concret de corrosion développée sur une canalisation, auquel pouvait s'appliquer les protocoles de prélèvement à évaluer. Les seules corrosions furent liées aux métabolismes bactériens ou aux interférences électriques, deux types de corrosion

qui sortent du cadre de cette étude. Sur la base de ces visites sur le terrain, une réflexion a néanmoins été possible et certains procédés ont été retenus, en prenant en compte les paramètres de sécurité, de manipulation et d'environnement. La mise en œuvre reste cependant à tester sur le terrain dans des conditions correctes. Les critères à respecter pour les protocoles à mettre au point sont les suivants :

- Prélèvement des produits de corrosion sans le substrat (l'acier de la canalisation !), qui peuvent être en faible quantité, à n'importe quelle position horaire sur la canalisation, et éventuellement sous un revêtement décollé.
- Les produits de corrosion sont humides.
- L'opération doit pouvoir être effectuée à terme, par un agent de chaque région.
- Il est difficile de disposer sur site de bouteilles de gaz et d'une source d'alimentation électrique.
- Et bien sûr, tout cela doit se faire sur un ouvrage enterré avec donc l'omniprésence de terre, parfois détrempée.

Les échantillons enterrés ont néanmoins constitué un banc d'essais pour l'évaluation et la mise au point de ces protocoles de prélèvements.

Ainsi, il s'est avéré très difficile d'effectuer un prélèvement délicat des coupons, car on ne connaissait pas leur position exacte dans la zone d'enfouissement. Les échantillons ont été déterrés, en gardant le maximum de terre, souvent très humide, au niveau des défauts de revêtement, afin d'éviter d'exposer trop violemment les produits de corrosion à l'atmosphère extérieure.

Les petits coupons, ne comprenant qu'un défaut lacunaire, ont été conditionnés tels quel, dans des jarres hermétiques portatives (*BD Gaspak*), sous atmosphère contrôlée CO_2 , H_2 avec un catalyseur au palladium. L'atmosphère était générée à partir de petits sachets, auxquels on ajoutait de l'eau dé-ionisée, et qui étaient placés dans la chambre, 30 minutes en moyenne avant l'introduction des échantillons.

Cependant, lorsque les jarres sont arrivées au laboratoire, il s'était formé beaucoup de condensation sur la paroi interne de certains récipients, traduisant une atmosphère très humide. L'idéal aurait été de conserver les échantillons dans un environnement inerte et « séchant » telle qu'une boîte à gants. Cependant, n'en ayant pas à disposition, et compte-tenu de la taille, de la présence de mastic et de revêtement, et du nombre des

échantillons, nous avons préféré exposer les coupons recouverts de terre (limitant probablement la diffusion de l'oxygène jusqu'à la couche de corrosion) à l'air atmosphérique (dans une pièce de 21 à 23°C avec 30 à 45% d'humidité relative) pour qu'ils sèchent, plutôt que de les laisser dans un environnement très humide contenant du CO₂, même anoxique (les jarres), et fort susceptible de modifier la nature des produits de corrosion. Ces mêmes processus ont été effectués sur tous les petits coupons afin que les résultats soient comparables.

Compte tenu de leur taille, les gros coupons ont été enroulés dans plusieurs couches serrées de papier cellophane pour tenter de limiter l'oxydation des produits de corrosion.

V. CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION

V.A. Introduction

Compte tenu de leur grand nombre, tous les échantillons n'ont pas été étudiés. Le Tableau V.A-1 présente, selon le site d'enfouissement, les types d'échantillon analysés et les techniques de caractérisation pratiquées, associées à la préparation nécessaire.

Les analyses Raman ont été effectuées sur des défauts lacunaires couplés à un décollement ouvert, dès le retour des échantillons, soit 2 à 4 jours après le déterrement. Le papier cellophane a été enlevé au moment du prélèvement des produits de corrosion, lors du découpage du revêtement décollé. Pour l'échantillon enterré (sous PC) à Saint Saturnin, la totalité des produits de corrosion prélevés a été conservée dans une petite fiole remplie d'acétone, pour limiter leur oxydation, en vue d'une analyse par diffraction des rayons X. Cette dernière a été effectuée 3 semaines plus tard, après évaporation de l'acétone.

Pour les analyses par diffraction des rayons X de la surface du coupon comprenant un défaut lacunaire, les échantillons ont été découpés sans eau, pour éviter de mouiller les produits de corrosion, et entraîner une transformation. La couche déposée à la surface de l'acier était généralement très épaisse, constituée d'un mélange de terre en surface, et

de produits de corrosion. La surface de l'échantillon a été analysée couche par couche, en enlevant à chaque fois une petite épaisseur, jusqu'à ce que le fer soit détecté. Les quantités grattées, conservées séparément, ont également été analysées, pour pouvoir faire la distinction entre les produits de corrosion et les composés présents dans la terre.

Site	Type d'échantillon	Condition de polarisation	Technique d'analyse	Préparation
Saint Saturnin	Défaut lacunaire couplé à un décollement ouvert	PC	Micro-spectrométrie Raman	Produits de corrosion prélevés sous le décollement, avec un scotch au carbone
			MEB	
		PC	Diffraction des rayons X	Produits de corrosion prélevés, avec une spatule, sous le décollement, et conditionnés dans l'acétone
	CL			
	Défaut lacunaire placé à 12h	PC	Diffraction des rayons X	Échantillon d'environ 2cm*2cm, découpé à sec, au centre du défaut lacunaire
		CL		
Compiègne	Défaut lacunaire couplé à un décollement ouvert	PC	Micro-spectrométrie Raman	Produits de corrosion prélevés sous le décollement avec un scotch au carbone
Brech	Défaut lacunaire placé à 12h	PC	Diffraction des rayons X	Échantillon d'environ 2cm*2cm, découpé à sec, au centre du défaut lacunaire
Auros		CL		
		PC		
		CL		

Tableau V.A-1 : Types d'échantillons analysés et techniques de caractérisation pratiquées, associées à la préparation nécessaire, selon le site d'enfouissement.

V.B. Analyses des produits de corrosion sous le décollement ouvert

V.B.1. Saint Saturnin

1.1. Polarisation cathodique continue

Les analyses par micro-spectrométrie Raman, des produits de corrosion formés sous le décollement ouvert, à la surface de l'échantillon d'acier polarisé cathodiquement, montrent la présence :

- de rouille verte carbonatée, Figure V.B-1 (pics à 205, 260, 425, 505, 840, 925, 1005 et 1055 cm^{-1}),
- de magnétite, Figure V.B-2 (pics à 310, 435, 535 et 665 cm^{-1}),
- et de lépidocrocite, Figure V.B-3, (pics à 245, 375, 530, 630 et 1290 cm^{-1}).

Les produits de corrosion étaient principalement noirs. La lépidocrocite de couleur orange vif se trouvait en très faible quantité, aux extrémités du décollement ouvert, et résultait probablement de l'oxydation rapide à l'air de la rouille verte, après l'excavation.

La rouille verte carbonatée a été enregistrée sur des plaquettes hexagonales. Leurs observations, au microscope du spectromètre Raman, ont été confirmées au microscope électronique à balayage (Figure V.B-4). L'analyse EDS correspondante (Figure V.B-5) indique, outre la présence d'oxygène et de fer, la présence en faible quantité de silicium et de manganèse.

L'analyse par diffraction X, 3 semaines après l'excavation, des produits de corrosion prélevés sous le décollement ouvert et conservés dans l'acétone, a montré la présence de magnétite principalement, et de goethite (Figure V.B-6). La rouille verte analysée par spectrométrie Raman n'a pas été détectée par diffraction des rayons X, car elle s'était probablement oxydée entre les deux analyses. La goethite peut résulter de l'oxydation de la rouille verte ou de la magnétite.

La lépidocrocite, analysée au spectromètre Raman, n'a pas été détectée par diffraction X car elle n'était présente qu'en très faible quantité.

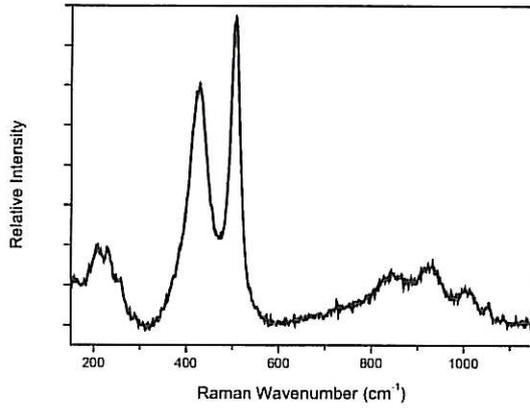


Figure V.B-1 : Spectre Raman ex-situ, enregistré sur une forme hexagonale. Saint Saturnin – PC permanente

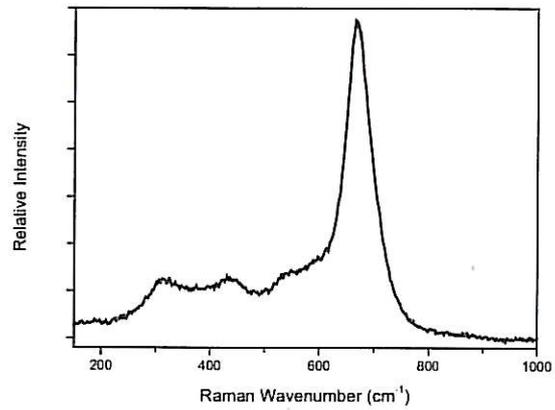


Figure V.B-2 : Spectre Raman ex-situ, enregistré sur des petits cristaux noirs. Saint Saturnin – PC permanente

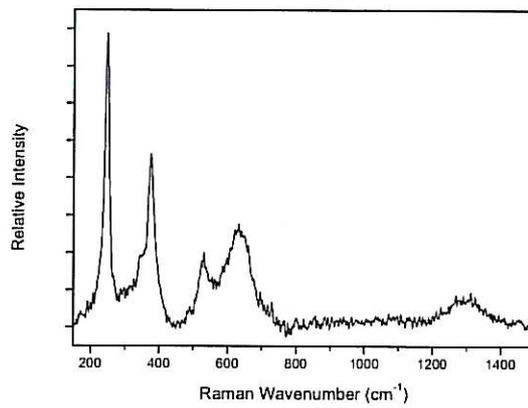


Figure V.B-3 : Spectre Raman ex-situ, enregistré sur des cristaux oranges. Saint Saturnin – PC permanente.



Figure V.B-4 : Image MEB de cristaux hexagonaux. Saint Saturnin – PC permanente

Element	Wt%	At%
O	26.87	56.06
Si	0.39	0.46
Fe	72.29	43.20
Mn	0.45	0.27

Figure V.B-5 : Analyse EDS d'un cristal hexagonal (Figure V.B-4).

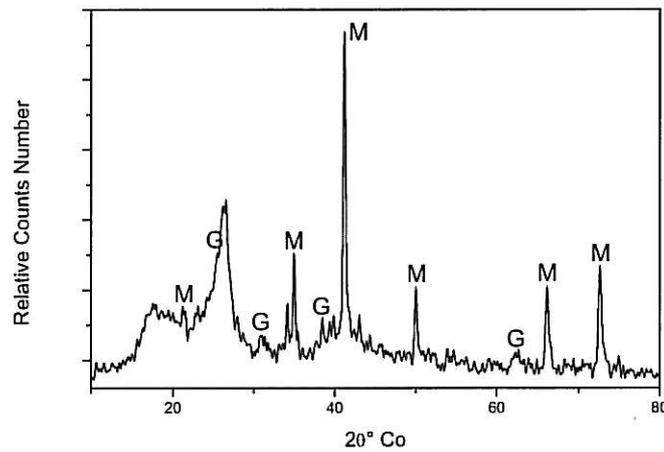


Figure V.B-6 : Diffractogramme X des produits de corrosion prélevés sous le décollement ouvert et conservés dans l'acétone. Saint Saturnin – PC permanente (M : magnétite, G : goethite)

1.2. Corrosion libre

L'analyse par diffraction X, également 3 semaines après excavation, des produits de corrosion prélevés sous le décollement ouvert et conservés dans l'acétone, a montré la présence de magnétite et de goethite (Figure V.B-7). Cette dernière est présente en quantité plus importante par rapport à la magnétite que dans le prélèvement de produits de corrosion effectué sur le coupon polarisé cathodiquement.

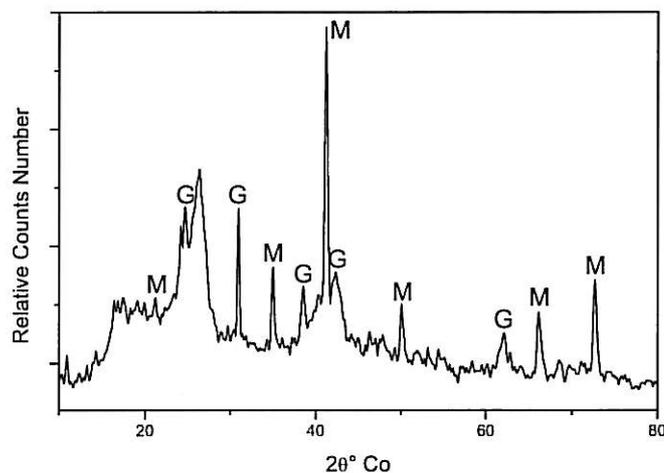


Figure V.B-7 : Diffractogramme X des produits de corrosion prélevés sous le décollement ouvert et conservés dans l'acétone. Saint Saturnin – CL (M : magnétite, G : goethite)

V.B.2. Compiègne

Polarisation cathodique

Les analyses par micro-spectrométrie Raman, des produits de corrosion formés sous le décollement ouvert, montrent la présence :

- de rouille verte sulfatée, Figure V.B-8 (pics à 205, 260, 425, 505, 840, 925, 1005 et 1055 cm^{-1})
- de ferrihydrite et de goethite, Figure V.B-9. Le spectre (a) présente un massif centré vers 380 cm^{-1} constitué d'au moins 3 bandes à 248, 299 et 395 cm^{-1} , une bande à 718 cm^{-1} , et un pic fin à 1000 cm^{-1} attribuable aux sulfates. Le spectre (b) est constitué de 6 pics ou bandes à 244, 299, 392, 477, 556, 691 et 1085 cm^{-1} . Le dernier pic est caractéristique des sels de carbonates ou de la sidérite.

La rouille verte carbonatée a été observée dans les mêmes circonstances, sur l'échantillon enterré à Saint Saturnin, où la terre présentait un ratio $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ de 40. La terre de Compiègne comportant un ratio $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ très faible, de 1,2, il est donc difficile d'expliquer la présence de rouille verte sulfatée, au regard des résultats obtenus par ailleurs dans les expériences en laboratoire.

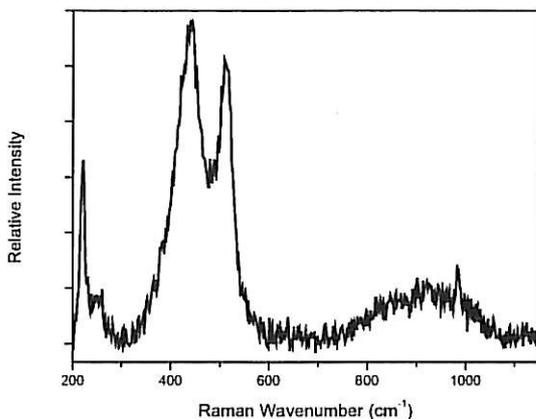


Figure V.B-8 : Spectre Raman ex-situ, enregistré sur un cristal verdâtre. Compiègne – PC permanente

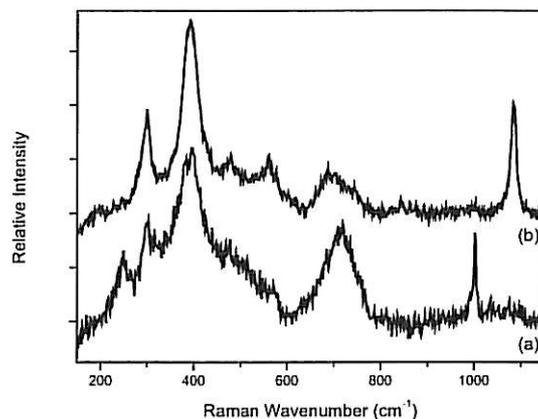


Figure V.B-9 : Spectre Raman ex-situ, enregistré (a) sur la face interne d'une couche grise, (b) sur un cristal noir. Compiègne – PC permanente

V.B.3. Analyses des produits de corrosion formés sur le défaut lacunaire positionné à 0h

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X, couche par couche, de la surface du défaut lacunaire positionné à 0h, sont résumés dans le Tableau V.B-1, pour chaque site. Le temps d'exposition à l'air atmosphérique après la sortie des coupons de la jarre est également mentionné.

Quel que soit le sol, le quartz est le seul composé cristallisé présent dans la terre et détecté par diffraction des rayons X. L'identification des produits de corrosion de l'acier est donc facilitée.

La magnétite et la goethite, analysées sur l'échantillon enterré à Saint Saturnin, ont également été détectées dans le prélèvement sous le décollement ouvert.

Cependant deux composés supplémentaires ont été détectés :

- la sidérite sur l'échantillon laissé au potentiel de corrosion libre ; sans que l'on puisse exclure sa présence sur l'échantillon placé sous polarisation cathodique, compte tenu de son instabilité et donc de sa possible oxydation, lors des 9 semaines d'exposition à l'air atmosphérique avant les analyses par diffraction des rayons X,
- la calcite quelle que soit la condition de polarisation.

Compte tenu :

- de la durée d'exposition post excavation (9 semaines) du coupons à l'air atmosphérique.
- du fait que la couche de calcite formée à la surface de l'acier a certainement isolé une partie de la surface de l'acier, de l'effet de la polarisation cathodique,

il est difficile de dire si la formation de la goethite a commencé dans le sol, ou après l'excavation du coupon.

	Condition de polarisation	Temps d'exposition à l'atmosphère (semaines)	Couche de corrosion	Terre	Diffractogramme
Saint Saturnin	PC	9	Magnétite Goethite Calcite	Quartz	Figure V.B-10
	CL	4	Magnétite Goethite Calcite Sidérite		Figure V.B-11
Brech	PC	5	Magnétite Goethite		Figure V.B-12
	CL	2	Magnétite Goethite Sidérite		Figure V.B-13
Auros	PC	2	Calcite Aragonite		Figure V.B-14
	CL	4	Goethite Sidérite		Figure V.B-15

Tableau V.B-1 : Résultats des analyses par diffraction des rayons X, couche par couche, de la surface du défaut lacunaire positionné à 0h.

Les produits de corrosion caractérisés pour le sol de Brech sont les mêmes que ceux formés dans le sol de Saint Saturnin. Le scénario de corrosion est donc similaire. Par contre, aucun carbonate de calcium n'a été détecté, quelle que soit la condition de polarisation. Cela est à relier à la composition du sol. Les teneurs comparativement faibles en calcium et carbonate, ainsi que le pH nettement plus acide, étaient en effet peu favorable à la précipitation de ce produit.

Aucun produit de corrosion n'a été caractérisé sur l'échantillon polarisé cathodiquement dans le sol d'Auros. Seuls de l'aragonite et de la calcite ont été détectés. Les produits de corrosion analysés sur l'échantillon, laissé au potentiel de corrosion libre, sont la goethite et la sidérite. Ne connaissant pas le taux de silice dans l'électrolyte au contact de l'acier, la présence possible de ferrihydrite n'est pas à exclure car cette dernière a pu ne pas être détectée par diffraction des rayons X, compte tenu de son caractère amorphe.

La sidérite signe les échantillons laissés au potentiel de circuit ouvert, quel que soit le sol. Dans les oxydes et oxyhydroxydes de fer, la goethite et la magnétite sont les seuls détectés.

La présence de calcite sur un échantillon laissé en permanence en corrosion libre confirme nos observations en laboratoire. Sa présence, dans des analyses de ce type, ne peut pas constituer un témoignage indubitable du fait que l'échantillon était, ou fut, polarisé cathodiquement. Cependant, en considérant les aspects quantitatifs, sa présence **massive** dans les produits de corrosion, dont l'extrait aqueux du sol n'est pas « naturellement » saturé en calcium, est un indice qu'il y a eu a minima polarisation cathodique à un niveau et pendant une durée significatifs.

La présence de magnétite sur les échantillons laissés en permanence en corrosion libre peut paraître surprenante du fait de la texture à dominante sable des sols concernés (et donc de capacités de drainage probablement assez bonnes). Elle est probablement due à l'occurrence locale de potentiels redox relativement bas pour des raisons non élucidées. La présence simultanée de goethite résulterait de l'oxydation de la magnétite ou de la rouille verte en présence de trace d'oxygène dans le sol, ou après avoir sorti les échantillons avant l'analyse par diffraction X.

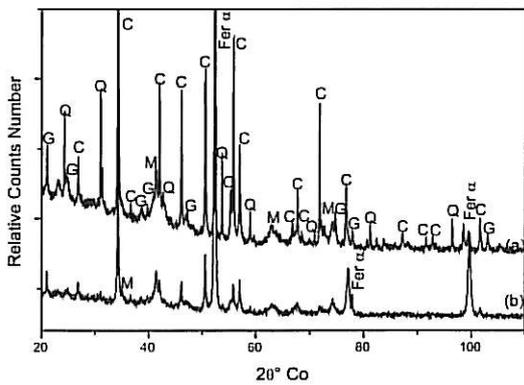


Figure V.B-10 : Diffraction X du défaut lacunaire après un 1^{er} grattage et un 2^{ème} grattage. Saint Saturnin – PC (Q : quartz, C : calcite, G : goethite, M : magnétite)

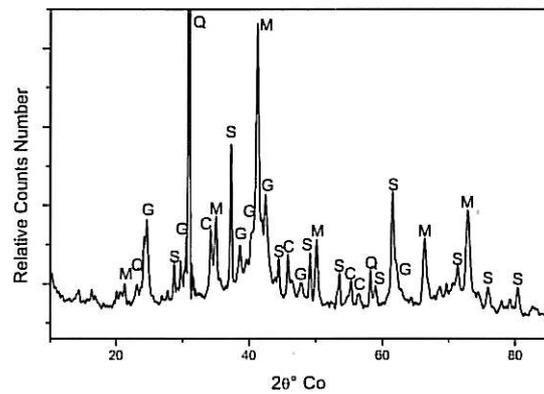


Figure V.B-11 : Diffraction X du défaut lacunaire après 3 grattages. Saint Saturnin – CL (Q : quartz, C : calcite, G : goethite, M : magnétite, S : sidérite)

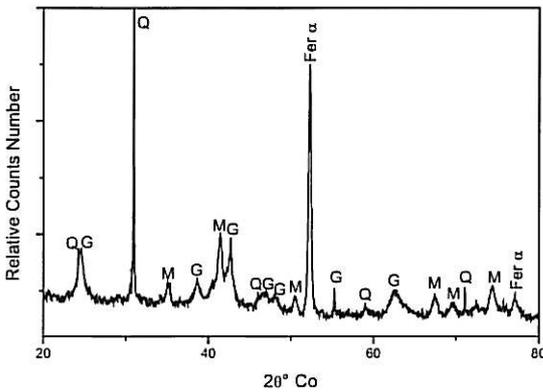


Figure V.B-12 : Diffraction X du défaut lacunaire après un grattage. Brech – PC (Q : quartz, G : goethite, M : magnétite).

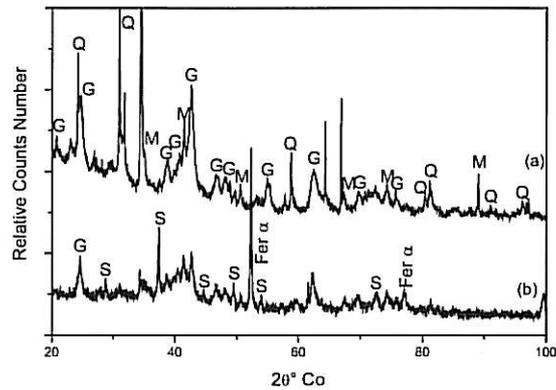


Figure V.B-13 : Diffraction X du défaut lacunaire après un 1^{er} et un 2^{ème} grattage. Brech – CL (Q : quartz, G : goethite, M : magnétite, S : sidérite).

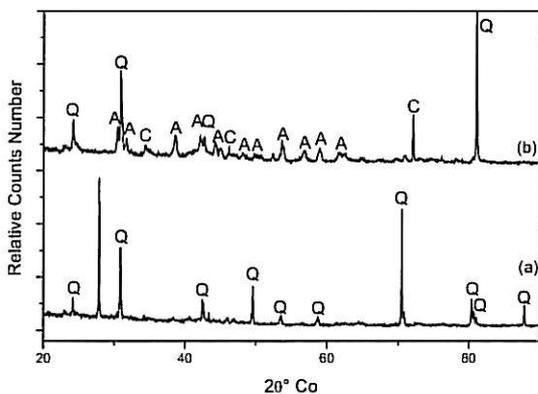


Figure V.B-14 : Diffraction X du défaut lacunaire après un 1^{er} et un 2^{ème} grattage. Auros – PC (Q : quartz, A : aragonite, C : calcite).

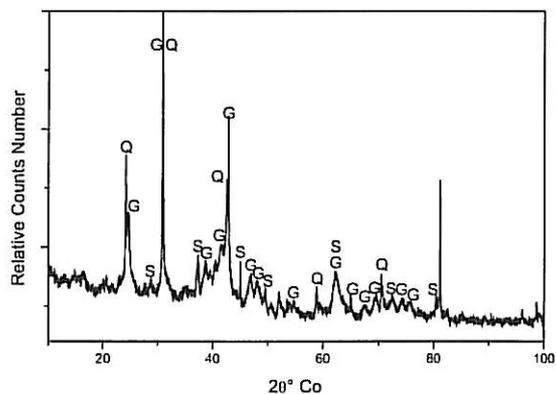


Figure V.B-15 : Diffraction X du défaut lacunaire après un grattage. Auros – CL (Q : quartz, G : goethite, S : sidérite).

VI. CONCLUSION

Il se développe des corrosions dans tous les cas, à l'exception de l'essai sous PC à Auros. Cette assertion doit cependant être nuancée car, n'ayant effectué que des analyses par diffraction X sur un échantillon de cet essai, il est possible qu'il y ait néanmoins eu des produits de corrosion formés, mais en quantité insuffisante pour être détectés par la technique de caractérisation utilisée. La sensibilité d'analyse de la diffraction des rayons X est très inférieure à celle de la spectrométrie Raman.

Dans tous les cas de corrosion libre avec des défauts de revêtement lacunaires, et uniquement ceux là, de la sidérite fut détectée.

Les différences dans la nature des produits de corrosion détectés sous un décollement ouvert, et à la surface d'un défaut lacunaire (Saint Saturnin), portent à penser que l'acier été exposé à deux électrolytes de compositions chimiques différentes. La solution sous le décollement n'était pas en contact direct avec la terre. Sa concentration en ions bicarbonates dissous devait être inférieure à celle de l'eau « fraîche » de lixiviation du sol (dans laquelle les minéraux du sol ont pu se dissoudre) parvenant au niveau du défaut lacunaire (et ce probablement du fait d'une consommation préalable de ces bicarbonates au niveau de l'embouchure des décollements), et donc insuffisante pour entraîner la précipitation de carbonates de fer ou de calcium.

Ces essais sur le terrain sont cohérents avec les résultats obtenus en laboratoire. Les analyses des échantillons ont mis en évidence des scénarios similaires :

- La formation de rouille verte qui s'oxyde probablement en ferrihydrite ou en goethite dans un milieu aéré et en magnétite dans un milieu non ou très faiblement aéré.
- La détection de carbonate de fer II qui signe une corrosion active.
- La possible formation de carbonate de calcium au potentiel de circuit ouvert.

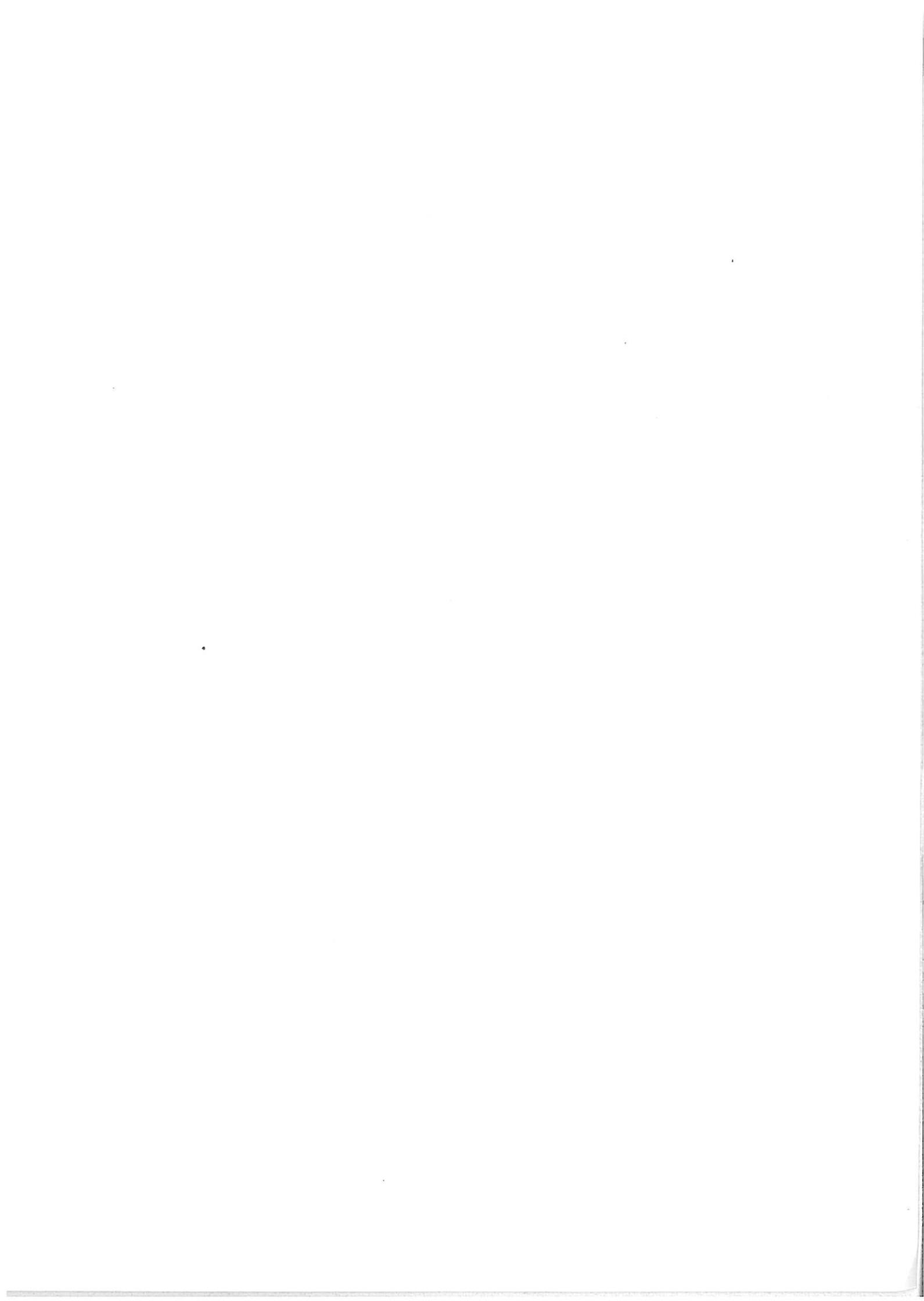
Il faut tout de même souligner que, faute de temps, ces expériences ne pouvaient constituer qu'une première tentative de vérification sur le terrain, des résultats et analyses effectués sur la base des essais de laboratoires. Les résultats présentés ici restent donc limités du fait d'une maîtrise limitée des conditions opératoires et d'une

métrologie que l'on peut juger insuffisante. Il faut aussi garder à l'esprit que certains produits de corrosion, en quantité insuffisante, amorphes ou déjà transformés entre le déterrement et les analyses de caractérisation, ont pu ne pas être détectés.

VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] G. H. Booth, A. W. Cooper and P. M. Cooper, *Br. Corros. J.* 1967; 2.

[2] Ph. Duchaufour, *Abrégé de pédologie, Sol, végétation, environnement*, 5^{ème} édition, Masson 1997.



Chapitre VII

Conclusion

La Figure 1 et la Figure 2 schématisent la nature des produits de corrosion formés à la surface de l'acier X70, en fonction du système électrolyte - potentiel traité dans cette étude, et selon le temps d'immersion.

Initiation de la corrosion

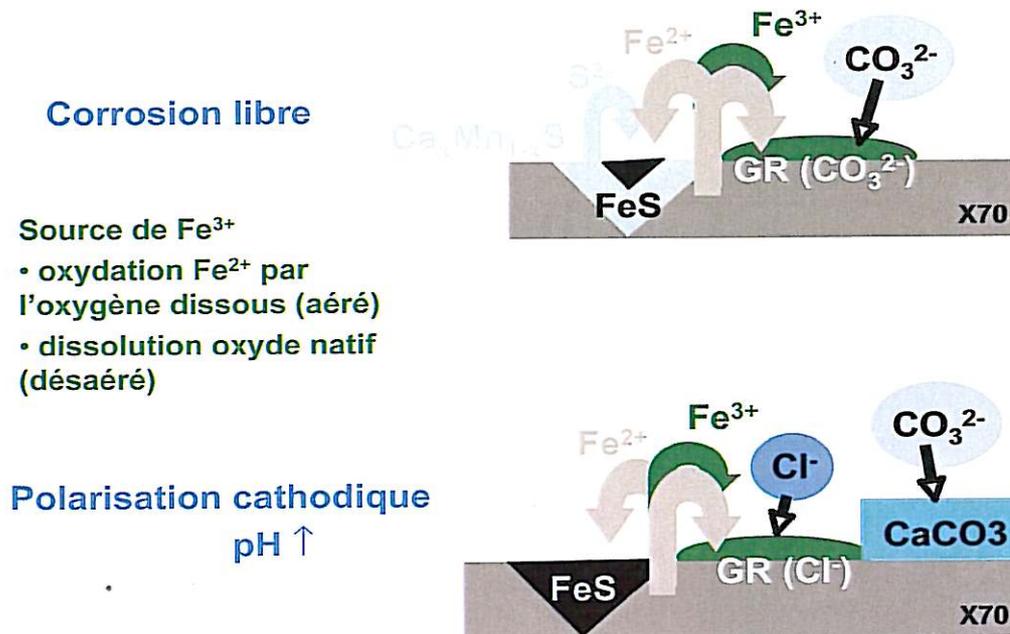


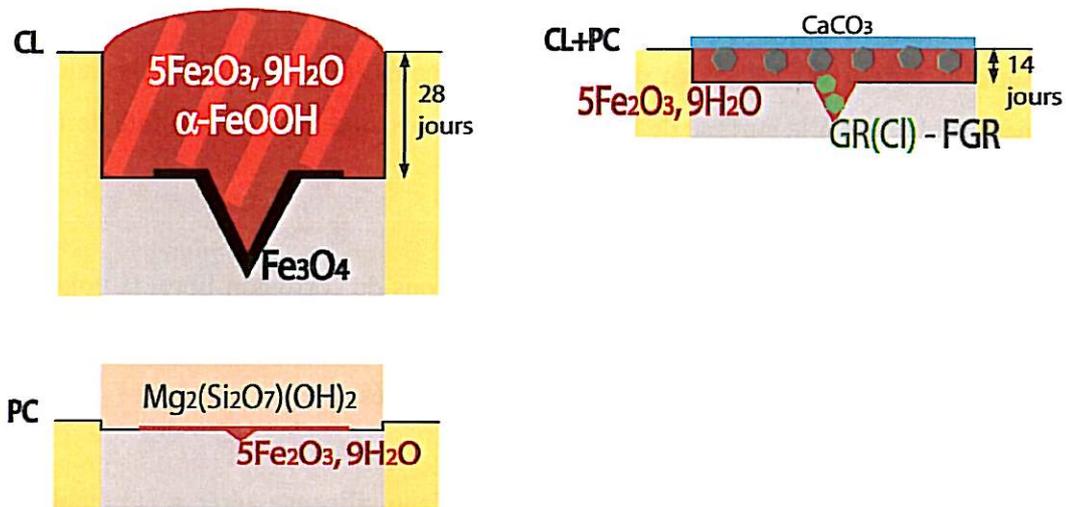
Figure 1 : Immersion de l'acier X70 à court terme, formation des premiers produits de corrosion

Quels que soient la nature de la solution aqueuse et le potentiel, les impuretés du métal sont à l'origine des premiers phénomènes de corrosion quasiment dès l'immersion dans le milieu et dans les heures qui suivent, entraînant la similitude des produits précocement observés, essentiellement des rouilles vertes. Toutefois le potentiel joue sur l'anion en insertion dans la rouille verte formée : chlorure sous polarisation cathodique ou carbonate au potentiel libre. Sa présence quelque soit le potentiel de l'acier ne permet donc pas de statuer sur l'activité de la corrosion.

Ensuite, dans les jours qui suivent l'immersion, la présence ou non d'oxygène va influencer la stabilisation de ces composés. En milieu oxygène, la rouille verte s'oxyde en ferrihydrite ou en rouille verte ferrique. En milieu anoxique la rouille verte est dans l'ensemble stable et peu de produits de corrosion solides se forment à la surface de

l'acier. Les ions Fe^{2+} , résultant de la dissolution de l'acier, passent rapidement en solution et restent à l'état dissous, sans former de précipités sur le métal.

Eau siliceuse aérée



Eau bi-carbonatée désaérée

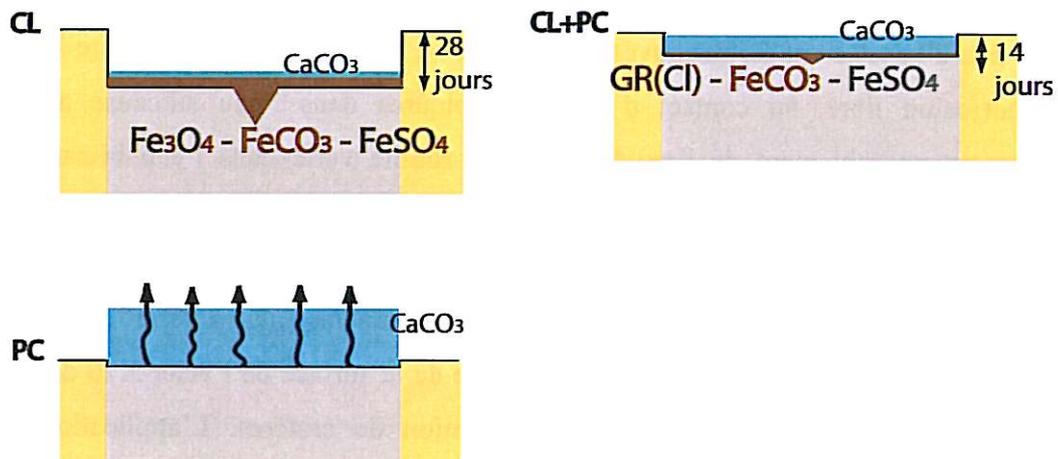


Figure 2 : Immersion de l'acier X70 à long terme, formation et évolution des produits de corrosion (FGR : ferric green rust)

L'action principale de la polarisation cathodique, outre le ralentissement attendu de la corrosion, est d'accélérer la formation d'une couche relativement isolante de carbonate de calcium ou de silicate magnésien.

Sous polarisation cathodique continue, l'oxydation du métal n'est pas totalement supprimée puisqu'on retrouve de la ferrihydrite sous cette couche barrière en milieu siliceux aéré, et des ions Fe^{2+} en solution en milieu bi-carbonaté désaéré.

Lorsque le milieu est saturé en composés carbonatés, des carbonates de calcium se forment également à la surface de l'acier X70 en corrosion libre. Du sulfate de fer a été identifié sous cette couche.

Sur une corrosion préalablement établie en conditions de corrosion libre, la polarisation cathodique re-stabilise la rouille verte en milieu aéré. En milieu bi-carbonaté désaéré, ceux sont la sidérite et le sulfate de fer qui sont stabilisés.

La formation de goethite au potentiel libre dans l'eau siliceuse aérée a été établie mais pas sa provenance. Elle peut résulter d'une transformation de la ferrihydrite (déshydratation) ou se former par une nouvelle oxydation de la rouille verte ou de la magnétite.

Très peu d'oxydes ont été retrouvés au cours de ce travail, seule la magnétite se forme en corrosion libre, au contact d'anciennes piqûres dans l'eau siliceuse aérée, et provenant probablement de l'oxydation de la rouille verte dans l'eau bi-carbonatée désaérée. Seule la magnétite formée en milieu aéré est stable.

Comme attendue, l'eau siliceuse aérée présente un caractère plus agressif que l'eau bi-carbonatée désaérée. La profondeur de l'attaque de la surface de l'acier X70 dans cette première est plus hétérogène, avec la formation de cratères. L'application de la protection cathodique a pour effet de limiter la profondeur d'attaque et la formation de cratères localisés.

Les essais terrain nous ont permis de vérifier que nos essais en laboratoire étaient représentatifs des situations étudiées. Les produits de corrosion détectés sont identiques et peu nombreux, parmi l'ensemble des composés du fer qui peuvent exister. Les

rouilles vertes ont été analysées lors des deux types d'essais (laboratoire et terrain), ainsi que la ferrihydrite, la magnétite, la goethite et la sidérite.

La difficulté de conservation des produits de corrosion entre le prélèvement et les analyses en laboratoire n'a pas permis de définir un mécanisme complet de formation et d'évolution des produits de corrosion (comme la goethite). Un problème non résolu est la possible humidité importante des échantillons et de la terre qui les recouvre. Cependant, en situation réelle, le revêtement et le substrat ne seront pas prélevés, réduisant la quantité à conditionner.

Nous avons également montré que la détection des produits dépend de la technique de caractérisation utilisée essentiellement par un effet de seuil. Il est donc nécessaire de pratiquer plusieurs techniques de caractérisation complémentaires pour obtenir un inventaire le plus précis possibles des produits de corrosion.

A l'origine de ce travail de thèse, Gaz de France souhaitait disposer de moyens pour discerner les corrosions actives de celles inactives rencontrées sur leur réseau de transport de gaz. Cette étude montre que la seule présence de rouille verte ne permet pas de faire cette distinction puisque celle-ci se forme même en présence d'une protection cathodique efficace. Par contre ce travail montre que la protection cathodique modifie la structure de la rouille verte. La différence est subtile, mais elle est réelle. Des études complémentaires sont donc nécessaires.

Perspectives

Compte tenu des résultats, de nombreuses perspectives sont envisageables, aussi bien en laboratoire que sur le terrain :

1. Études de laboratoire, en complément de ce qui a été fait :
 - L'étude de l'évaluation quantitative des produits de corrosion formés, notamment des diverses rouilles vertes pour éventuellement mieux discerner les corrosions actives des corrosion inactives. Une approche pourrait être de travailler sur des surfaces plus importantes, que ne le fait actuellement le spectromètre Raman. Cela semble cependant techniquement difficilement réalisable aujourd'hui. Peut-être faut-il envisager d'utiliser d'autres techniques d'analyse.
 - La ferrihydrite, formée lors de nos essais en laboratoire, étant très stable, il serait intéressant d'étudier sa réactivité à l'aide d'une micro-électrode à cavité. Cette dernière permet de polariser les produits même isolants (précipités ou particules filtrées) qu'elle contient et d'analyser les transformations de phases au micro-spectromètre Raman. Ces expériences permettraient de connaître à long terme, le comportement électrochimique de la ferrihydrite. De quels produits est-elle le précurseur, et est-elle réductible sous polarisation cathodique ?
 - L'étude en laboratoire (de la même façon que nous l'avons effectuée) de la nature, de la morphologie et de la « protectivité » des produits de corrosion en présence de phases humides et sèches ou oxiques et anoxiques, selon le potentiel de l'acier. Ces cycles sont fort susceptibles de se produire dans les sols, au contact d'une canalisation enterrée présentant un défaut de protection.
 - Les sels formés dans l'eau siliceuse aérée étaient différents selon le potentiel électrochimique de l'acier. De l'aragonite s'était formée, après l'application de la PC sur une surface préalablement laissée au potentiel libre alors que le dépôt de sel correspondait à des silicates magnésiens lorsque la PC était appliquée dès le début. L'étude de la nature des sels précipités à la surface de l'acier en solution aqueuse ou dans les sols, en modulant beaucoup plus que nous ne l'avons fait les rapports

Ca/Mg et $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$, serait intéressante au regard de l'influence de la polarisation cathodique.

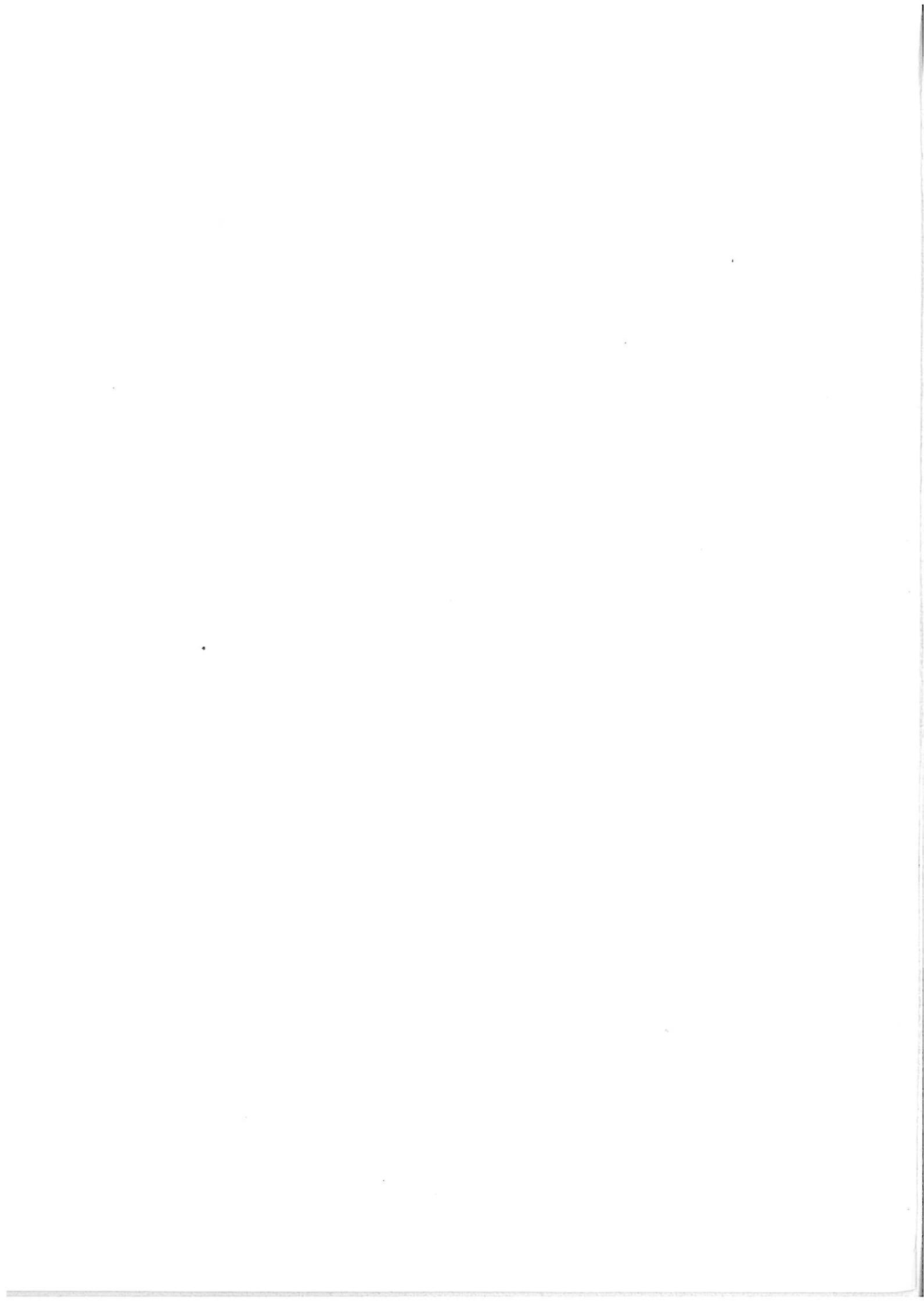
- Des études sur le caractère protecteur voire isolant de la couche de corrosion, à partir de mesures électrochimiques de courant (spectroscopie d'impédance locale). Par exemple, une couche de goethite est protectrice à la condition qu'elle recouvre totalement la surface exposée de l'acier. Ce travail a permis de statuer sur les produits de corrosion présents mais pas sur leur répartition.

2. Études de terrain pour valider les avancées proposées par ce travail :

- Des essais dans les sols, du même type que ceux que nous avons effectués, mais cependant :
 - en suivant beaucoup plus de paramètres et plus régulièrement, comme le potentiel redox, le taux d'humidité, l'acidité totale à proximité du défaut, la conductivité et la composition du sol,
 - sur des éprouvettes plus petites qui permettrait un conditionnement plus facile,
 - en envisageant l'utilisation d'un spectromètre Raman portatif.

Nos essais terrain nous ont permis d'avoir une idée sur la formation et l'évolution des produits de corrosion dans le sol, cependant la connaissance des variations des paramètres intrinsèques du sol nous permettrait de connaître leur influence sur les produits de corrosion.

- Des prélèvements, conditionnements et analyses des produits de corrosion formés sur des canalisations enterrées sur des sites sélectionnées, associés à un recoupement avec les données environnementales et les données historiques de protection cathodique propres aux sites concernés et à la capitalisation des résultats trouvés sous forme de base de données. Cette dernière étape pourra conduire, à plus long terme, à la consolidation des outils de diagnostic existants (fondés essentiellement sur les dires d'experts en corrosion et en protection cathodique), par la mise en place d'un système expert permettant le diagnostic des corrosions rencontrées sur une canalisation enterrée, revêtue et protégée cathodiquement.



Annexe du chapitre II : Caractéristiques intrinsèques des produits de corrosion de l'acier

Valence du fer	+3	+3	+3	+3	+3	+2,67	+2
Nom Formule chimique	Lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$	Goethite $\alpha\text{-FeOOH}$	Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Magnétite Fe_3O_4	Hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$	
Couleurs	Orange	Jaune marron	Rouge	Brun rougeatre	Noire	blanc	
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Hexagonal Rhomboédrique	Cubique - tétragonal	Cubique	Hexagonal	
Type de structure	Boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$	Diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$	Corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Spinelles de défaut	Spinelles inverse	Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$	
Paramètres de maille Å	a=3,072 b=12,516 c=3,873	a=9,95 b=3,01 c=4,62	a=5,034 c=13,75 - a=5,427 α=55,3°	a=8,34 - a=8,33 c=25,01	a=8,39	a=3,262 c=4,596	
Z nombre de molécules par maille	4	4	6 2	8	8	1	
Densité g.cm ⁻³	4,09	4,26	5,26	4,87	5,18		
Résistivité à T°C ambiante Ωcm	3.10 ⁵	1,37.10 ⁷	0,3	0,5	5,62.10 ⁻³		
ΔG _f kJ.mol ⁻¹	-477,7	-488,6	-742,7	-711,1	-1012,6	-486	
Produit de solubilité (pFe+3pOH)	≈ 42	40-44	42,2-43,3	40,4	[log(Fe ²⁺)/(H) ⁸] (e) ² 35,7	-14	

Valence du fer	+2,33	+2,25	*	+2,33	+3	+3	+2
Nom Formule chimique	GR2(SO4) $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	GR1(Cl) $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ferrihydrite $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $5\text{FeOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Akaganéite $\beta\text{-FeOOH}_{1-x}\text{Cl}_x$	Sidérite FeCO_3	
Couleurs				Rouge marron	Jaune marron	Brunâtre jaunâtre gris	
Système cristallin	Hexagonal	Rhomboédrique	Rhomboédrique	Hexagonal	Monoclinique	Rhomboédrique	
Type de structure	Pyroaurite $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$	Pyroaurite $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$	Pyroaurite $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$		Hollandite $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$		
Paramètres de maille Å	a=3,17 c=10,9	a=3,198 c=24,2	a=3,198 c=24,2	a=2,955 c=9,37	a=10,6 b=3,039 c=10,513 $\beta=90,24^\circ$	a=5,795 $\alpha=47^\circ 45'$	
Z nombre de molécules par maille				4	8	2	
Densité g.cm ⁻³				3,96	3,56	3,96	
Résistivité à T°C ambiante Ωcm					0,5		
ΔG°_f kJ.mol ⁻¹	-3795±15	-2146±5	-3590±10	-699	-752,7		
Produit de solubilité (pFe+3pOH)				38-39,5	(pFe+2,7pOH) 34,8	-11,3	

Annexe du chapitre III : Cycles temporels de polarisation de l'acier

L'ensemble des valeurs de potentiel est exprimé sans prendre en compte la chute ohmique, pour permettre la comparaison des résultats obtenus entre les deux cellules électrochimiques.

1. Cellule électrochimique classique

Étude de la nature des produits de corrosion

Expérience		Cycles temporels de polarisation potentiostatique (mV/ECS)	
Solution	N°	1	2
Eau siliceuse aérée (3%CO ₂ , 20%O ₂ , 77%N ₂)	1	14 jours de Corrosion Libre	14 jours à -475
	2	14 jours de CL	14 jours à -675
	3	14 jours de CL	14 jours à -775
	4 et 5	14 jours de CL	14 jours à -1125
	6 et 7	28 jours de CL	
	8	28 jours à -1125	
Eau carbonatée désaérée saturée en calcite (10%CO ₂ , 90%N ₂)	1	14 jours de CL	14 jours à -675
	2	14 jours de CL	14 jours à -775
	3	14 jours de CL	14 jours à -1125
	4 et 5	28 jours de CL	
	6	28 jours à -1125	
Eau carbonatée désaérée (10%CO ₂ , 90%N ₂)	1	14 jours de CL	14 jours à -1125
	2	28 jours de CL	
	3	28 jours à -1125	

Un échantillon, positionné verticalement, a été retiré après 14 jours de CL, lors des expériences :

- 1, 2, 3, 4 et 6 dans l'eau siliceuse aérée.
- 1 à 4 dans l'eau carbonatée désaérée, saturée en calcite.

Spectroscopie d'impédance électrochimique et cartographie topographique de surface

Expérience		Cycles temporels de polarisation potentiostatique (mV/ECS)	
Solution	N°	1	2
Eau siliceuse aérée (3%CO ₂ , 20%O ₂ , 77%N ₂)	1	14 jours de CL	14 jours à -1125
	2	28 jours de CL	
	3	28 jours à -1125	
Eau carbonatée désaérée (10%CO ₂ , 90%N ₂)	1	14 jours de CL	14 jours à -1125
	2	28 jours de CL	
	3	28 jours à -1125	

2. Cellule spectro-électrochimiqueAcier X70

Expérience					Cycles temporels de polarisation potentiostatique (mV/ECS)
Solution	N°	Diamètre Échantillon	Polissage final	CE	1
Eau carbonatée désaérée 10%CO ₂ , 90%N ₂	1	18,26mm	SiC 4000	2	7 jours de PC -1075
	2	5mm	SiC 2400	2	2 jours de CL ≈ -665
Eau carbonatée désaérée synthétique 10%CO ₂ , 90%N ₂	1	5mm	SiC 4000	2	27 heures de CL ≈ -665
Eau sulfatée désaérée 10%CO ₂ , 90%N ₂	1	18,26mm	SiC 2400	2	2 jours de CL ≈ -655

Expérience					Cycles temporels de polarisation potentiostatique (mV/ECS)		
Solution	N°	Diamètre Échantillon	Polissage final	CE ¹	1	2	3
Eau siliceuse aérée 3%CO ₂ , 20%O ₂ , 77%N ₂	1	18,26mm	SiC 2400	1	24 heures de CL ≈ -463		
	2	18,26mm	SiC 2400	1	3 jours de CL ≈ -569	11 jours à -783	
	3	18,26mm	SiC 2400	1	2 jours de CL -444 à -564	5 jours à -1075	
	4	18,26mm	SiC 2400	1	16 jours à -925		
	5	18,26mm	Pâte diamantée 6µm	1	7 jours à -925		
	6	18,26mm	SiC 2400	1	33 jours à -925		
	7	5mm	SiC 2400	2	6 heures de CL -435	3 heures à -1075	
Eau carbonatée désaérée saturée en calcite 10%CO ₂ , 90%N ₂	1	18,26mm	Pâte diamantée 6µm	1	2 jours de CL -603 à -618		
	2	18,26mm	Pâte diamantée 6µm	1	24 heures de CL ≈ -575	5 jours à -1025	2 jours de CL ≈ -685
	3	18,26mm	SiC 2400	2	24 heures de CL ≈ -665	9 jours à -1025	4 jours de CL

¹ Position de la contre électrode dans la cellule spectro-électrochimique (figure IV.C-1, chapitre III).

Fer pur

La contre électrode est toujours en position 2 dans la cellule spectro-électrochimique.

Expérience			Cycles temporels de polarisation potentiostatique (mV/CuCuSO ₄)	
Solution	N°	Polissage final	1	2
Eau siliceuse aérée 3%CO ₂ , 20%O ₂ , 77%N ₂	1	SiC 2400	12 jours à -1075	
	2	SiC 2400	3 heures de CL ≈ -410	3 heures à -1075
	3	SiC 4000	1 jour de CL ≈ -405	5 jours à -1075
	4	Pâte diamantée 6µm	3 jours à -925	
Eau carbonatée désaérée 10%CO ₂ , 90%N ₂	1	SiC 2400	29 heures de CL ≈ -660	3 heures à -1075
	2	SiC 4000	2 heures de CL -685	
	3	SiC 4000	1 jour à -1075	

**Annexe du chapitre IV : Données de références de
diffraction des rayons X
(radiation $\text{CoK}\alpha_1$)**

Fe_3O_4 JCPDS 89-0691				$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ JCPDS 25-1402			
$2\theta^\circ$	d (Å)	I	h k l	$2\theta^\circ$	d (Å)	I	h k l
21,290	4,8421	99	1 1 1	12,986	7,9098	1	1 0 1
35,113	2,9652	292	2 2 0	14,811	6,9396	2	1 0 2
41,429	2,5288	999	3 1 1	17,440	5,8998	6	1 0 3
43,362	2,4211	76	2 2 2	19,322	5,3299	1	1 1 2
50,503	2,0967	201	4 0 0	21,390	4,8197	6	1 1 3
55,403	1,9241	6	3 3 1	24,069	4,2899	2	1 0 5
62,995	1,7120	80	4 2 2	27,750	3,7299	6	2 0 3
67,305	1,6141	258	5 1 1	30,506	3,3999	7	1 1 6
74,212	1,4826	337	4 4 0	32,464	3,1999	3	2 0 5
78,239	1,4176	8	5 3 1	35,302	2,9499	30	2 0 6
79,567	1,3978	1	4 4 2	37,538	2,7799	3	2 1 6
84,830	1,3261	25	6 2 0	39,641	2,6379	4	1 0 9
88,747	1,2790	61	5 3 3	41,685	2,5139	100	1 1 9
90,051	1,2644	25	6 2 2	43,612	2,4079	2	2 2 6
95,272	1,2106	20	4 4 4	45,460	2,3149	2	2 0 9
99,213	1,1744	3	7 1 1	47,296	2,2299	2	3 1 6
105,894	1,1208	23	6 4 2	50,783	2,0859	15	0 0 12
110,00	1,0919	83	7 3 1	57,321	1,8649	1	4 0 6
				58,875	1,8199	3	2 1 12
				63,452	1,7009	9	2 2 12
				64,772	1,6699	2	5 0 0
				67,788	1,6039	20	1 1 15
				70,492	1,5499	2	2 0 15
				71,825	1,5249	3	2 1 15
				74,723	1,4739	40	4 0 12
				85,479	1,3180	6	2 0
				89,370	1,2720	8	3 3 15
				90,639	1,2579	3	6 2 6
				95,963	1,2040	5	4 4 12
				106,687	1,1150	6	6 2 12
				110,904	1,0860	10	3 1
				118,098	1,0430	7	0 0
				130,998	0,9830	5	2 2
				136,513	0,9630	8	5 1
				147,377	0,9320	4	8 4 1

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ JCPDS 33-0664				$\alpha\text{-FeOOH}$ JCPDS 81-0464			
$2\theta^\circ$	d (Å)	I	h k l	$2\theta^\circ$	d (Å)	I	h k l
28,104	3,6839	30	0 1 2	20,696	4,9795	144	0 2 0
38,694	2,6999	100	1 0 4	24,715	4,1795	999	1 1 0
41,599	2,5189	70	1 1 0	30,683	3,3807	102	1 2 0
45,942	2,2919	3	0 0 6	38,800	2,6928	390	1 3 0
47,819	2,2069	20	1 1 3	40,504	2,5840	213	0 2 1
50,995	2,0778	3	2 0 2	41,459	2,5270	47	1 0 1
58,153	1,8405	40	0 2 4	42,108	2,4898	128	0 4 0
63,741	1,6940	45	1 1 6	42,837	2,4494	618	1 1 1
66,257	1,6366	1	2 1 1	45,723	2,3023	24	2 0 0
67,822	1,6032	5	1 2 2	46,772	2,2535	96	1 2 1
68,019	1,5991	10	0 1 8	47,000	2,2431	34	2 1 0
74,024	1,4858	30	2 1 4	48,209	2,1901	147	1 4 0
75,944	1,4537	30	3 0 0	50,683	2,0898	12	2 2 0
78,496	1,4138	1	1 2 5	52,826	2,0107	31	1 3 1
83,017	1,3496	3	2 0 8	55,474	1,9218	51	0 4 1
86,005	1,3115	10	1 0 10	56,431	1,8919	5	2 3 0
86,423	1,3064	6	1 1 9	58,586	1,8281	6	1 5 0
90,528	1,2592	8	2 2 0	59,543	1,8014	82	2 1 1
93,546	1,2276	4	3 0 6	60,573	1,7736	21	1 4 1
94,910	1,2141	2	2 2 3	62,710	1,7190	282	2 2 1
97,514	1,1896	5	1 2 8	63,895	1,6904	81	2 4 0
100,526	1,1632	5	0 2 10	65,214	1,6599	26	0 6 0
103,234	1,1411	7	1 3 4	67,800	1,6037	57	2 3 1
108,307	1,1035	7	2 2 6	69,750	1,5643	173	1 5 1
112,339	1,0768	2	0 4 2	69,894	1,5615	94	1 6 0
115,836	1,0557	7	2 1 10	72,262	1,5170	7	3 1 0
118,135	1,0428	1	1 1 12	72,568	1,5114	81	0 0 2
118,782	1,0393	3	4 0 4	72,853	1,5063	54	2 5 0
129,445	0,9892	4	3 1 8	74,638	1,4754	23	2 4 1
134,065	0,9715	1	2 2 9	75,151	1,4668	36	3 2 0
137,237	0,9606	5	3 2 4	75,870	1,4549	80	0 6 1
138,007	0,9581	4	0 1 14	76,406	1,4463	6	0 2 2
140,096	0,9516	5	4 1 0	77,996	1,4214	42	1 1 2
147,461	0,9318	2	4 1 3	79,886	1,3932	32	3 3 0
152,640	0,9206	2	0 4 8	80,817	1,3798	8	1 2 2
160,132	0,9081	5	1 3 10	81,622	1,3686	28	3 0 1
167,539	0,8998	1	3 0 12	82,297	1,3593	39	1 7 0
174,819	0,8954	3	2 0 14	82,556	1,3558	34	3 1 1
				83,260	1,3464	16	2 6 0
				85,474	1,3180	50	1 3 2
				86,406	1,3066	1	3 4 0
				87,624	1,2920	18	0 4 2
				89,971	1,2653	15	3 3 1
				90,131	1,2635	8	2 0 2
				91,056	1,2534	5	2 1 2
				91,949	1,2440	19	1 4 2

δ-FeOOH JCPDS 13-0087				α-Fe JCPDS 06-0696			
2θ°	d (Å)	I	h k l	2θ°	d (Å)	I	h k l
22,376	4,6099	20		52,377	2,0267	100	1 1 0
41,154	2,5449	100	1 0 0	77,235	1,4331	20	2 0 0
46,740	2,2549	100	0 0 2	99,705	1,1702	30	2 1 1
64,126	1,6849	100	1 0 2	123,929	1,0134	10	2 2 0
74,902	1,4709	100	1 1 0	161,399	0,9064	12	3 1 0
89,460	1,2709	20	2 0 0				
94,005	1,2230	20	2 0 1				
108,235	1,1040	20					
135,922	0,9650	20					
143,083	0,9430	20					

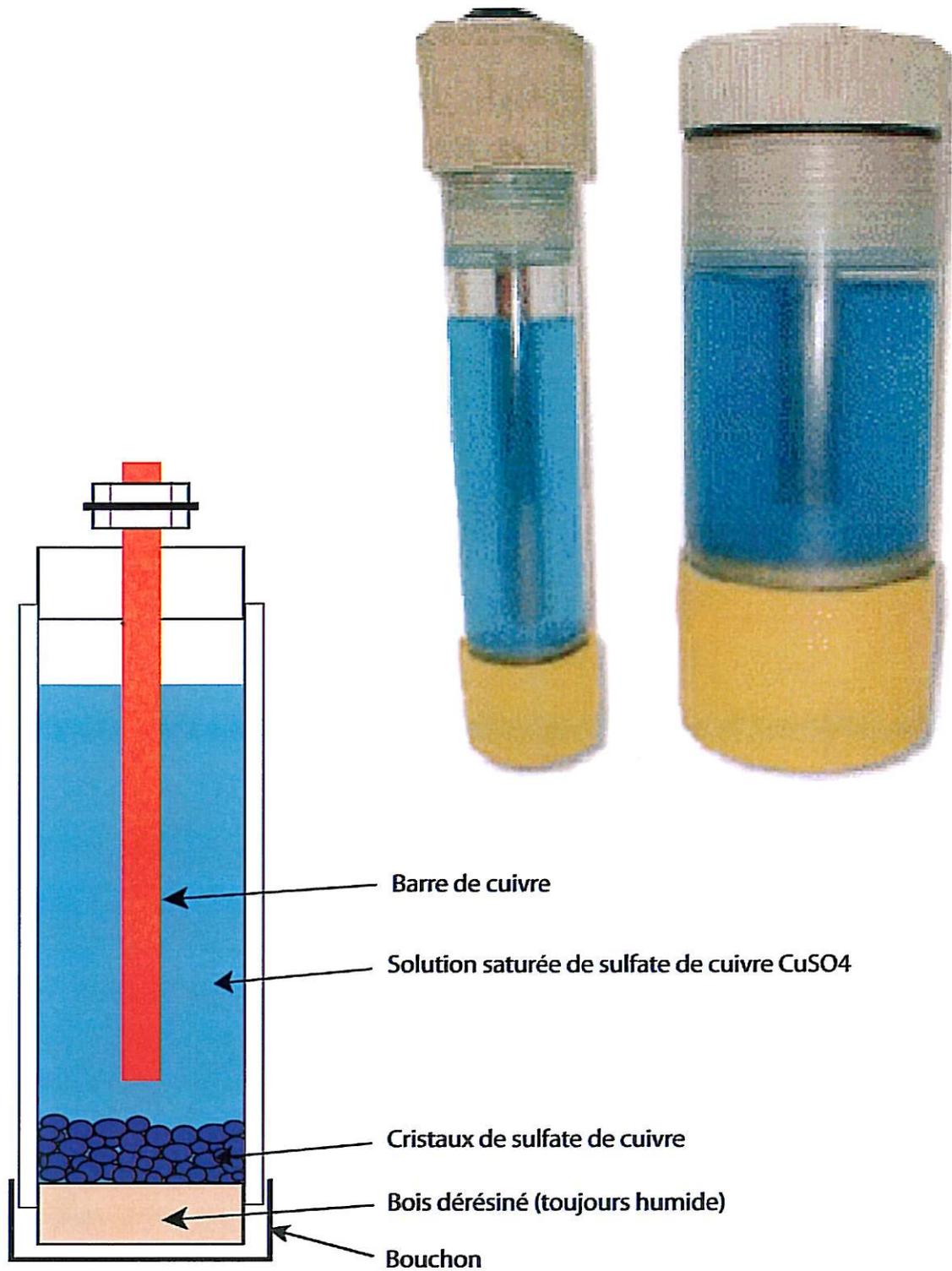
γ-FeOOH JCPDS 08-0098				5Fe₂O₃·9H₂O JCPDS 29-0712			
2θ°	d (Å)	I	h k l	2θ°	d (Å)	I	h k l
16,430	6,2598	100	0 2 0	41,930	2,4999	100	1 1 0
31,552	3,2899	90	1 2 0	47,750	2,2099	80	2 0 0
35,056	2,9699	10	0 1 1	54,306	1,9599	80	1 1 3
42,463	2,4699	80	0 3 1	62,671	1,7199	50	1 1 4
44,546	2,3599	20	1 1 1	72,651	1,5099	70	1 1 5
50,679	2,0899	20	0 6 0	74,369	1,4799	80	1 0 6
55,005	1,9369	70	2 0 0				
57,898	1,8479	20	2 2 0				
62,188	1,7319	40	1 5 1				
69,667	1,5659	20	0 8 0				
71,285	1,5349	20	0 0 2				
71,879	1,5239	40	2 3 1				
73,442	1,4959	10	0 2 2				
76,240	1,4489	10	1 8 0				
77,248	1,4329	20	1 7 1				
78,219	1,4180	10	2 6 0				
80,178	1,3889	10	1 2 2				
81,740	1,3669	30	2 5 1				
90,363	1,2610	10					
95,023	1,2130	10	2 7 1				
96,817	1,1960	20	3 4 0				
97,580	1,1890	20	3 1 1				
108,813	1,1000	20	3 6 0				
112,626	1,0750	40	3 5 1				

FeCO₃ JCPDS 83-1764				CaCO₃ calcite JCPDS 05-0586			
2θ°	d (Å)	I	h k l	2θ°	d (Å)	I	h k l
28,836	3,5923	360	0 1 2	26,798	3,8599	12	0 1 2
37,362	2,7925	999	1 0 4	34,282	3,0349	100	1 0 4
40,848	2,5632	4	0 0 6	36,650	2,8449	3	0 0 6
44,830	2,3457	192	1 1 0	42,018	2,4949	14	1 1 0
49,586	2,1330	175	1 1 3	46,091	2,2849	18	1 1 3
54,182	1,9641	180	2 0 2	50,550	2,0949	18	2 0 2
59,734	1,7961	92	0 2 0 2 4	55,315	1,9269	5	0 2 4
61,960	1,7377	179	0 1 8	55,755	1,9129	17	0 1 8
62,248	1,7304	271	1 1 6	56,987	1,8749	17	1 1 6
71,657	1,5280	19	2 1 1	66,750	1,6259	4	2 1 1
72,878	1,5059	107	1 2 2	67,788	1,6039	8	1 2 2
76,907	1,4383	22	1 0 10	68,615	1,5869	2	1 0 10
77,689	1,4261	79	2 1 4	71,825	1,5249	5	2 1 4
79,671	1,3963	33	2 0 8	72,208	1,5179	4	2 0 8
80,723	1,3812	21	1 1 9	72,651	1,5099	3	1 1 9
81,237	1,3739	11	1 2 5	74,782	1,4729	2	1 2 5
82,669	1,3543	82	3 0 0	76,803	1,4399	5	3 0 0
88,522	1,2816	29	0 0 12	77,958	1,4219	3	0 0 12
90,575	1,2586	7	2 1 7	82,546	1,3560	1	2 1 7
93,684	1,2262	23	0 2 10	83,830	1,3389	2	0 2 10
96,403	1,1998	38	1 2 8	87,206	1,2969	2	1 2 8
96,659	1,1974	24	3 0 6	88,316	1,2839	1	3 0 6
99,393	1,1729	13	2 2 0	91,666	1,2469	1	2 2 0
102,949	1,1433	2	2 2 3	92,818	1,2350	2	1 1 12
105,366	1,1247	23	1 1 12	97,812	1,1869	<1	3 1 2
106,690	1,1149	10	3 1 2	98,640	1,1795	3	2 1 10
				99,404	1,1728	<1	0 1 14
				101,656	1,1538	3	1 3 4
				103,057	1,1425	1	2 2 6
				105,409	1,1244	<1	1 2 11
				114,878	1,0613	1	2 0 14
				117,318	1,0473	3	4 0 4
				117,788	1,0447	4	3 1 8
				119,553	1,0352	2	1 0 16
				121,861	1,0234	<1	2 1 13
				124,271	1,0118	2	3 0 12
				129,372	0,9895	<1	3 2 1
				130,591	0,9846	1	2 3 2
				132,247	0,9782	1	1 3 10
				132,646	0,9767	3	1 2 14
				135,775	0,9655	2	3 2 4
				136,335	0,9636	4	0 4 8
				138,605	0,9562	<1	0 2 16
				143,119	0,9429	2	4 1 0
				145,114	0,9376	2	2 2 12

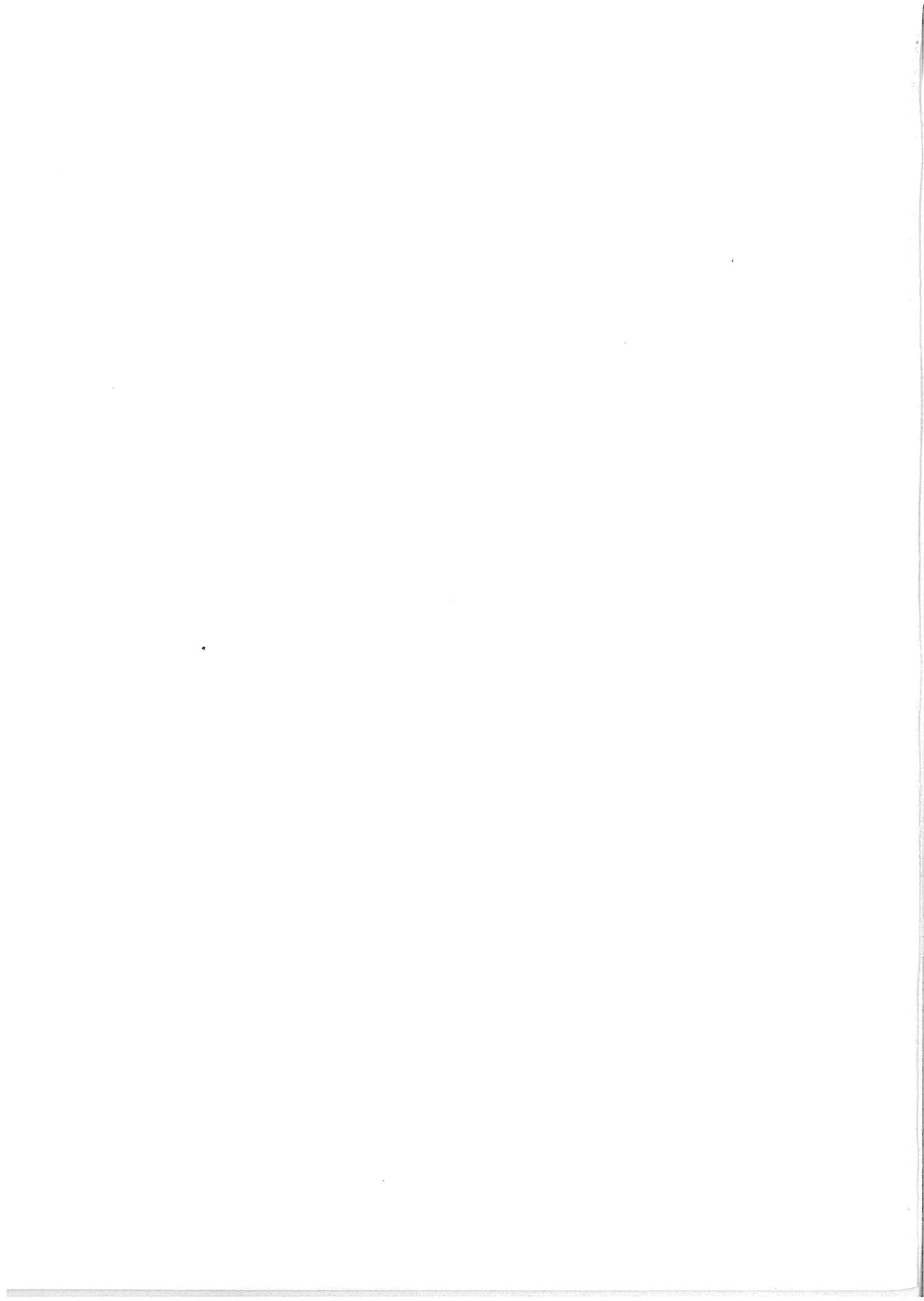
CaCO ₃ aragonite JCPDS 41-1475				SiO ₂ quartz JCPDS 46-1045			
2θ°	d (Å)	I	h k l	2θ°	d (Å)	I	h k l
24,522	4,2118	3	1 1 0	24,271	4,2547	16	1 0 0
25,949	3,9839	1	0 2 0	31,035	3,3433	100	1 0 1
30,534	3,3969	100	1 1 1	42,701	2,4568	9	1 1 0
31,711	3,2738	50	0 2 1	46,166	2,2814	8	1 0 2
36,293	2,8719	6	0 0 2	47,158	2,2361	4	1 1 1
38,209	2,7329	9	1 2 1	49,719	2,1276	6	2 0 0
38,664	2,7019	60	0 1 2	53,717	1,9798	4	2 0 1
42,266	2,4809	40	2 0 0	58,948	1,8179	13	1 1 2
43,555	2,4109	14	0 3 1	59,532	1,8017	1	0 0 3
44,289	2,3729	45	1 1 2	64,697	1,6717	4	2 0 2
44,907	2,3419	25	1 3 0	65,246	1,6591	2	1 0 3
45,151	2,3299	25	0 2 2	67,584	1,6082	1	2 1 0
48,214	2,1899	12	2 1 1	70,937	1,5415	9	2 1 1
48,735	2,1679	2	1 3 1	76,000	1,4528	2	1 1 3
50,216	2,1079	20	1 2 2	78,193	1,4183	1	3 0 0
50,216	2,1079	20	2 2 0	80,661	1,3820	6	2 1 2
53,790	1,9773	55	2 2 1	81,167	1,3749	7	2 0 3
54,608	1,9499	1	0 3 2	81,387	1,3718	5	3 0 1
56,752	1,8820	25	0 4 1	87,979	1,2879	2	1 0 4
56,904	1,8774	25	2 0 2	90,828	1,2559	3	3 0 2
57,435	1,8615	2	0 1 3	93,474	1,2283	1	2 2 0
58,610	1,8274	4	2 1 2	96,407	1,1998	2	2 1 3
59,057	1,8148	20	1 3 2	96,624	1,1977	1	2 2 1
61,100	1,7597	3	1 4 1	98,135	1,1839	2	1 1 4
61,753	1,7429	25	1 1 3	98,564	1,1801	2	3 1 0
62,308	1,7289	12	2 3 1	101,756	1,1529	1	3 1 1
62,441	1,7256	16	0 2 3	103,291	1,1406	1	2 0 4
63,561	1,6983	2	2 2 2	106,749	1,1145	1	3 0 3
66,248	1,6368	3	0 4 2	111,592	1,0815	2	3 1 2
66,564	1,6299	1	1 2 3	114,458	1,0638	1	4 0 0
67,039	1,6197	2	3 1 0	117,243	1,0477	1	1 0 5
70,035	1,5587	4	3 1 1	117,952	1,0438	1	4 0 1
71,248	1,5356	2	0 5 1	119,666	1,0346	1	2 1 4
73,254	1,4992	4	2 4 1	123,612	1,0149	1	2 2 3
73,838	1,4890	1	2 1 3	129,353	0,9895	1	1 1 5
74,581	1,4763	2	3 2 1	129,928	0,9872	1	3 1 3
75,129	1,4671	4	1 5 1	132,208	0,9783	1	3 0 4
77,056	1,4360	1	0 0 4	132,787	0,9761	1	3 2 0
78,305	1,4166	1	2 2 3	137,181	0,9607	1	3 2 1
78,536	1,4131	3	0 1 4	148,875	0,9285	1	4 1 0
78,702	1,4106	4	3 1 2	153,922	0,9181	1	3 2 2
79,151	1,4040	3	3 3 0	155,081	0,9160	2	4 0 3
80,780	1,3804	1	0 4 3	155,587	0,9151	2	4 1 1
81,790	1,3663	2	2 4 2	159,571	0,9089	1	2 2 4
81,965	1,3638	2	3 3 1	166,369	0,9008	1	0 0 6
82,310	1,3591	5	1 1 4	171,103	0,8972	1	2 1 5
82,942	1,3506	2	0 2 4				

83,092	1,3486	3	3 2 2
83,630	1,3416	2	1 5 2
84,606	1,3289	1	1 4 3
84,606	1,3289	1	0 6 0
86,473	1,3057	1	2 5 1
86,663	1,3034	1	1 2 4
90,318	1,2614	5	3 3 2
91,186	1,2521	1	1 6 1
92,075	1,2426	3	2 0 4
92,075	1,2426	3	3 4 1
92,276	1,2406	4	4 0 0
92,672	1,2365	6	3 1 3
93,855	1,2245	3	0 5 3
93,855	1,2245	3	1 3 4
94,828	1,2149	2	2 5 2
95,763	1,2058	4	2 4 3
95,763	1,2058	4	0 6 2
97,580	1,1890	3	1 5 3
97,867	1,1864	2	2 2 4
99,601	1,1711	3	1 6 2
99,601	1,1711	3	2 6 0
100,408	1,1642	1	0 4 4
100,408	1,1642	1	3 4 2
100,907	1,1600	2	4 2 1
103,514	1,1389	1	4 0 2
103,758	1,1370	1	0 1 5
104,366	1,1323	1	3 3 3
105,010	1,1274	1	4 1 2
105,249	1,1256	2	2 3 4
105,249	1,1256	2	3 5 1
107,538	1,1089	2	1 7 0
107,538	1,1089	2	1 1 5
108,307	1,1035	1	0 2 5
108,307	1,1035	1	4 3 1
109,548	1,0950	1	4 2 2

Annexe du chapitre VI : Electrode de référence au cuivre/sulfate de cuivre



$$\Delta\Phi_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4/s} = 316\text{mV/ENH} = 75\text{mV/ECS à } 20^\circ\text{C}$$



ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA POLARISATION CATHODIQUE SUR LA NATURE DES PRODUITS DE CORROSION D'UN ACIER BAS CARBONE DANS LE SOL

La formation et l'évolution des produits de corrosion à la surface d'un acier X70, au potentiel d'abandon ou sous polarisation cathodique (PC), dans des solutions caractéristiques des sols, ont été étudiés par spectrométrie Raman *in-situ* et *ex-situ*, MEB couplée à l'EDS et diffraction des rayons X. Le processus de corrosion n'est pas modifié quel que soit le système eau-potentiel. Les impuretés du métal sont à l'origine des amorces locales de corrosion qui conduisent à la formation de Rouille Verte. Par la suite, en présence d'oxygène (et de silice), cette dernière s'oxyde en Ferrihydrite. En milieu désaéré et particulièrement sous PC, la majorité des produits de corrosion de l'acier sont solubles. Cependant quelques différences demeurent selon le potentiel de l'acier, comme la nature de l'anion inséré dans la structure de la Rouille Verte et le ralentissement du processus de corrosion sous PC.

Mots clés : canalisation, acier bas carbone, polarisation cathodique, sol, produits de corrosion, spectroscopie Raman.

EFFET OF CATHODIC POLARIZATION ON CARBON STEEL UNDERGROUND CORROSION PRODUCTS

The corrosion products formation and evolution on the X70 steel surface, at the corrosion potential or under cathodic polarization (CP), in typical groundwater solutions, were studied by *in-situ* and *ex-situ* Raman spectroscopy, SEM coupled with EDS and x-rays diffraction. The global corrosion process is not modified whatever the water-potential system. The metal's impurities are at the origin of the localized corrosion associated with Green Rust formation. Thereafter, in the presence of oxygen (and of silica), the later oxidizes in Ferrihydrite. In deaerated medium and particularly under CP the majority of the steel corrosion products are soluble. However, according to the steel potential there are some differences, such as the nature of the anion inserted in the Green Rust structure and the slow down of the corrosion process under CP.

Key words: pipeline, low carbon steel, cathodic polarisation, soil, corrosion products, Raman spectroscopy.