



HAL
open science

Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral

Alaric Zanibellato

► **To cite this version:**

Alaric Zanibellato. Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral. Matériaux. Université de La Rochelle, 2016. Français. NNT : 2016LAROS005 . tel-01661402

HAL Id: tel-01661402

<https://theses.hal.science/tel-01661402>

Submitted on 11 Dec 2017

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.



Ecole doctorale
Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Université de La Rochelle

Laboratoire des Sciences de l'ingénieur pour l'Environnement (LaSIE)
UMR-CNRS 7356

Thèse de Doctorat
Présentée et soutenue le 29 mars 2016 par :

Alaric ZANIBELLATO

pour l'obtention du grade de Docteur de l'université de La Rochelle

Discipline : Chimie des matériaux

**Synthèse et études physico-chimiques
d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin :
un éco-matériau pour la protection du littoral.**

Jury

Pr. Anne NEVILLE

Professeur, Université de Leeds, Angleterre

Rapporteur

Pr. Xosé Ramón NÓVOA

Professeur, Université de Vigo, Espagne

Rapporteur

Pr. Daniel CHATEIGNER

Professeur, Université de Caen Basse-Normandie

Examineur

Pr. Otavio GIL

Professeur, Université de Caen Basse-Normandie

Examineur

Dr. Brahim BENAÏSSA

Expert Scientifique en corrosion marine

Examineur

Dr. Marc JEANNIN

Docteur, Université de La Rochelle

Directeur de thèse

Dr. René SABOT

Docteur, Université de La Rochelle

Directeur de thèse

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	4
1 Contexte	6
1.1 Erosion marine	6
1.1.1 Le littoral.....	6
1.1.2 Les techniques de protection	7
1.2 ANR Ecocorail	8
2 Protection cathodique en milieu marin	9
2.1 Eau de mer –Généralité	9
2.2 Définition	10
2.3 Principe	11
2.4 Méthodes d’application	12
2.4.1 Anode sacrificielle	12
2.4.2 Courant imposé.....	12
3 Dépôt calcomagnésien	13
3.1 Formation	13
3.2 Composés du dépôt calcomagnésien	15
3.2.1 Formes allotropiques du carbonate de calcium.....	15
3.2.2 Hydroxyde de magnésium.....	19
3.2.3 Nombre d’ondes et pics caractéristiques en spectroscopie Raman et DRX.....	20
4 Facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien	22
4.1 Influence des paramètres électrochimiques	22
4.1.1 Le potentiel imposé	22
4.1.2 Le courant imposé.....	23
4.1.3 Les pulses.....	24
4.2 Influence des paramètres métallurgiques	24
4.2.1 La nature du substrat.....	24
4.2.2 L’état de surface et/ou la prépolarisation	25
4.3 Influence du temps	27
4.4 Influence des paramètres du milieu environnant	28
4.4.1 L’agitation	28
4.4.2 La température	28
4.4.3 Le pH.....	29
4.5 Influence de la composition de l’eau de mer	31
4.5.1 Le magnésium	31
4.5.2 Le calcium.....	32
4.5.3 L’oxygène dissous.....	32
4.5.4 Le biofilm – les sédiments	33
4.6 Objectifs de la thèse	34

Chapitre II : Techniques expérimentales 42

1	Conditions expérimentales	44
1.1	Matériel	44
1.2	Electrolyte	45
1.2.1	La Rochelle.....	45
1.2.2	Station marine de Luc sur Mer.....	47
1.2.3	Laboratoire déporté d'Angoulins	47
1.3	Montage expérimental	50
2	Techniques analytiques	52
2.1	Mesures électrochimiques	52
2.1.1	Chronoampérométrie – Chronopotentiométrie.....	52
2.1.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	53
2.2	Analyses de surface	59
2.2.1	Spectrométrie de fluorescence-X	59
2.2.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB/EDS).....	60
2.2.3	Spectroscopie Raman	61
2.2.4	Diffraction des rayons X – Logiciel Maud.....	63
2.3	Analyses chimiques	69
2.3.1	Teneur en matière organique	69
2.3.2	Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)	70
3	Références.....	71

Chapitre III : Influence de différentes eaux de mers sur la formation du dépôt calcomagnésien par potentiel imposé 72

1	Mesures électrochimiques	75
1.1	Courbe de polarisation.....	75
1.2	Suivis chronoampérométriques	76
1.2.1	Courbes chronoampérométriques brutes	76
1.2.2	Courbes chronoampérométriques normalisées.....	80
2	Caractérisations.....	81
2.1	Potentiel imposé à $-0.8V$ et $-0.9V_{AgAgCl}$: plateau d'oxygène	82
2.1.1	Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde EDS (MEB-EDS).....	82
2.1.2	Spectroscopie Raman	84
2.2	Potentiel imposé à $-1.0V$ et $-1.1V_{AgAgCl}$: zone de transition	86
2.2.1	Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde EDS (MEB-EDS).....	86
2.2.2	Spectroscopie Raman	89
2.3	Potentiel imposé à $-1.2V_{AgAgCl}$: zone de réduction de l'eau.....	90
2.3.1	Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde EDS (MEB-EDS).....	90
2.3.2	Spectroscopie Raman	91

3	Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	92
3.1	Littérature : Circuits électriques équivalents.....	92
3.2	Spectres d'impédance entre -0.8V et $-1.2V_{AgAgCl}$	96
3.3	Choix du circuit électrique équivalent – Ajustement.....	108
4	Discussion/Synthèse	114
5	Références.....	117

Chapitre IV : Formation d'un agglomérat calcomagnésien par courant imposé.....	120
---	------------

Chapitre V : Mécanisme de « dissolution / précipitation »	122
--	------------

1	Expériences en volume	124
1.1	Dissolution de la brucite : Sans Agitation.....	125
1.1.1	Conditions expérimentales.....	125
1.1.2	Evolution du dépôt	125
1.2	Dissolution de la brucite : Avec Agitation	127
1.2.1	Conditions expérimentales.....	127
1.2.2	Suivi du pH	128
1.2.3	Evolution du dépôt : Composition - Masse.....	131
1.3	pH de précipitation.....	137
2	Discussion/Synthèse	140
3	Références.....	142

Conclusions.....	143
-------------------------	------------

Annexe :	147
-----------------------	------------

Introduction

Face aux phénomènes d'érosion côtière de plus en plus sévères ces dernières années, des solutions pérennes doivent être mises en place pour limiter le recul des dunes, plages, falaises et ainsi assurer la sécurité des résidents. Depuis plusieurs années, un nouveau procédé permet de fabriquer un matériau qui pourrait être une des solutions à cette problématique. Basé sur le principe de la protection cathodique des métaux, ce procédé innovant consiste à favoriser par électrolyse de l'eau de mer la formation d'un agglomérat minéral autour d'une structure métallique. Cette technique permet de stabiliser des profils de plage ou améliorer l'ancrage d'enrochements servant de brise-lames. Différentes expérimentations in-situ de ce procédé ont démontré ses potentialités mais en revanche, ses conditions d'application restent encore empiriques.

De nombreuses questions subsistent sur ce procédé : Comment le dépôt calcomagnésien, faisant office de liant entre les sédiments, peut-il se former à grande distance de la grille? Quelle est sa cinétique de croissance? La présence de sédiments de différentes granulométries a-t-elle un impact sur les conditions hydrodynamiques à l'interface métal-solution? Quels sont les facteurs instrumentaux et environnementaux qui permettraient d'améliorer le procédé ?

Dans ce contexte, le projet Ecocorail a pour objectif de comprendre les mécanismes de ce procédé, aussi bien fondamentaux (germination, croissance) qu'appliqués (porosités, tenue mécanique) dans le but d'un développement à grande échelle. Cette étude financée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), réunit trois universités (La Rochelle, Caen et Nouméa) et une jeune entreprise. Ce travail de thèse se concentre plus particulièrement sur l'étude et l'optimisation des paramètres physico-chimiques permettant la formation de cet agglomérat minéral.

Le procédé de formation du dépôt calcomagnésien sur une structure métallique polarisée cathodiquement est le suivant : en fonction du potentiel appliqué, la réduction de l'oxygène dissous et/ou la réduction de l'eau sur la surface du métal, conduisent à une augmentation du pH interfacial et à la précipitation des deux principaux composants du dépôt calcomagnésien : le carbonate de calcium et l'hydroxyde de magnésium. Dans les premiers instants, un gel très fin d'hydroxyde de magnésium (brucite) se forme à la surface du métal ainsi que quelques germes d'aragonite (forme allotropique du CaCO_3 la plus courante dans l'eau de mer). Il s'ensuit une croissance des grains d'aragonite au travers de la couche de brucite. L'aragonite finit par

recouvrir la surface de l'électrode, empêchant partiellement la diffusion de l'oxygène et réduisant la demande en courant.

Les mécanismes conduisant à la formation de ce dépôt calcomagnésien par voie électrochimique ont fait l'objet de très nombreuses études depuis les années 1950. Le rôle protecteur de ce dépôt contre les phénomènes de corrosion a particulièrement intéressé les compagnies pétrolières pour les structures offshore ou les pipelines, sévèrement touchés par l'agressivité du milieu marin. Ces études ont porté sur différents paramètres comme le potentiel imposé, les conditions hydrodynamiques, la température, la composition de l'eau de mer, le substrat, etc., afin d'optimiser la formation de cette couche protectrice. A l'heure actuelle, l'influence de ces divers paramètres est bien établie et référencée dans le domaine de la protection cathodique, au travers d'organismes comme le CEFACORR (Centre Français d'Anticorrosion).

Dans cette étude, nous avons utilisé les connaissances acquises sur le dépôt calcomagnésien au cours de ces dernières années, mais dans un but différent : former un dépôt calcomagnésien dense et volumineux faisant office de liant naturel entre coquillages, sables et sédiments marins. Dans ce dessein, il était nécessaire de travailler en courant imposé afin d'empêcher le blocage de l'électrode et permettre la précipitation calcomagnésienne à grande distance de l'électrode. La proportion d'aragonite formée au détriment de la brucite (plus friable ou gélatineuse) a été un paramètre important à contrôler afin d'optimiser les propriétés mécaniques du dépôt.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous présenterons le contexte de cette étude suivie d'un état de l'art sur la protection cathodique en milieu marin, les caractéristiques du dépôt calcomagnésien et les différents paramètres influant sa formation.

Les techniques d'analyses utilisées dans cette étude seront présentées dans une deuxième partie. Les mesures chronoampérométriques et d'impédance électrochimique ont permis de suivre l'évolution du dépôt in-situ. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la μ -spectroscopie Raman ont été utilisées pour caractériser les phases formées. Enfin, des analyses par Diffraction des Rayons-X suivies d'un affinement Rietveld avec le logiciel MAUD (open access) ont permis de déterminer précisément le pourcentage des phases constituant le dépôt.

La troisième partie est consacrée à l'influence de différents milieux (NaCl, eau de mer artificielle et naturelle) sur la formation du dépôt par potentiel imposé. Cette partie met en valeur le rôle non négligeable des produits de corrosion dans les mécanismes de protection cathodique ainsi que l'influence du milieu naturel sur la formation du dépôt calcomagnésien. Un nouveau circuit électrique a été proposé à partir des analyses de surface de nos échantillons et d'une étude

bibliographique de modèles de circuits équivalents représentant les mécanismes électrochimiques interfaciaux lors de mesures prises par SIE.

Le quatrième chapitre, se concentrera sur la formation d'un conglomérat calcomagnésien, à partir d'une grille nue immergée puis en présence de différents sédiments (sable, coquillages, graviers). Les expériences ont été conduites au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur (LaSIE) de l'Université de La Rochelle et sur deux sites en bord de mer : la station marine de Luc sur Mer (Université Caen Basse Normandie) et à Angoulins sur Mer (proche de La Rochelle), un site naturel permettant de se rapprocher des conditions réelles. Différentes densités de courant ont été testées dans chaque milieu et corrélées avec les pourcentages de carbonate de calcium formés. Afin de mettre en évidence l'influence du temps de polarisation sur la composition du dépôt calcomagnésien, des expériences sur 15, 30 et 60 jours ont été effectuées.

La présentation d'une série d'expériences en volume mettant en avant le mécanisme de « dissolution/précipitation » qui a lieu au sein du dépôt calcomagnésien clôturera ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

1	CONTEXTE	6
1.1	EROSION MARINE	6
1.1.1	LE LITTORAL	6
1.1.2	LES TECHNIQUES DE PROTECTION	8
1.2	ANR ECOCORAIL	8
2	PROTECTION CATHODIQUE EN MILIEU MARIN	9
2.1	EAU DE MER –GENERALITE	9
2.2	DEFINITION	11
2.3	PRINCIPE	11
2.4	METHODES D'APPLICATION	12
2.4.1	ANODE SACRIFICIELLE	12
2.4.2	COURANT IMPOSE	12
3	DEPOT CALCOMAGNESIEN	13
3.1	FORMATION	13
3.2	COMPOSES DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	15
3.2.1	FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONATE DE CALCIUM	15
3.2.2	HYDROXYDE DE MAGNESIUM	19
3.2.3	NOMBRE D'ONDES ET PICS CARACTERISTIQUES EN SPECTROSCOPIE RAMAN ET DRX	20
4	FACTEURS INFLUENÇANT LA FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	22
4.1	INFLUENCE DES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES	22
4.1.1	LE POTENTIEL IMPOSE	22
4.1.2	LE COURANT IMPOSE	23
4.1.3	LES PULSES	24
4.2	INFLUENCE DES PARAMETRES METALLURGIQUES	24
4.2.1	LA NATURE DU SUBSTRAT	24
4.2.2	L'ETAT DE SURFACE ET/OU LA PREPOLARISATION	25
4.3	INFLUENCE DU TEMPS	27
4.4	INFLUENCE DES PARAMETRES DU MILIEU ENVIRONNANT	28
4.4.1	L'AGITATION	28
4.4.2	LA TEMPERATURE	28
4.4.3	LE PH	29
4.5	INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'EAU DE MER	31
4.5.1	LE MAGNESIUM	31
4.5.2	LE CALCIUM	32
4.5.3	L'OXYGENE DISSOUS	32
4.5.4	LE BIOFILM – LES SEDIMENTS	33
4.6	OBJECTIFS DE LA THESE	34

Ce chapitre bibliographique est divisé en quatre parties. Dans la première, nous décrirons brièvement l'érosion marine et son impact sur le littoral, les techniques de protection mises en place et les enjeux économiques associés. Dans un second temps, nous aborderons le principe de protection cathodique (PC) en milieu marin qui consiste à protéger les métaux de la corrosion marine et accroître leur durée de vie. Cette PC effectuée en milieu immergé conduit à la formation d'un dépôt calcomagnésien sur la surface du métal qui fera l'objet de notre troisième volet. Une quatrième partie sera consacrée à l'influence des différents facteurs environnementaux et expérimentaux sur la formation de ce dépôt calcomagnésien.

1 Contexte

1.1 Erosion marine

A l'interface entre terre et mer se situe une zone appelée « trait de côte », dont la définition exacte est encore débattue. Généralement, le trait de côte est défini comme la limite des plus hautes eaux ou le pied de dune. Cette variabilité de définition provient du fait que le littoral est une zone en constante évolution et qui n'admet pas de limites fixes. La compréhension des mécanismes liés à l'évolution de cette zone côtière par les facteurs environnementaux (courant marins, vagues, vent, types de sédiments, tempêtes...) et anthropiques (déboisement, construction..) fait l'objet de nombreux travaux. Le but ici n'est pas de rentrer dans les détails de ces mécanismes mais de présenter de manière succincte l'érosion maritime, son impact, et les techniques de protection les plus courantes.

1.1.1 Le littoral

Le littoral est un espace fragile, soumis à des variations naturelles et des modifications anthropiques. Depuis les dernières décennies, la pression anthropique a considérablement augmenté avec l'activité socio-économique croissante dans cette zone. En France métropolitaine, le littoral représente en quelques chiffres [1] :

- 5500 km de côtes
- + de 6 millions de résidents dans les communes littorales
- 24% du littoral en recul
- Tourisme littoral: 50 % de l'économie maritime, près de 9 milliards d'euros de valeur ajoutée et 237000 emplois

Ces chiffres témoignent des enjeux économiques que représentent la gestion des risques dans cette frange côtière (inondation, affaissement de terrain...). Les événements épisodiques violents, comme en 2010 la tempête Xynthia qui a touché les côtes charentaises et vendéennes causant des pertes humaines et matérielles considérables, ou encore les tempêtes successives de Janvier 2014 sur la côte atlantique nous rappellent l'importance d'une bonne gestion territoriale de cette zone sensible. Les photos de la figure 1 (Gironde), largement médiatisées en début d'année 2014, témoignent très clairement des conséquences à court terme de l'érosion côtière dans certaines régions de France.

Le problème de la gestion du trait de côte provient de la grande diversité de paysages rencontrés. A chaque lieu correspond une singularité géologique, maritime et démographique et par conséquent un processus d'érosion unique.



Figure 1 : L'immeuble "Le Signal" à Soulac. Photographies prises en 1962 et 2014. Pierre Bournel, journal Sud Ouest.

De manière générale, trois types de littoraux peuvent être distingués sur la côte atlantique : les côtes sableuses (plage, dune), les côtes rocheuses (falaise) et les marais maritimes (estuaires, lagunes) [2]. Ces lieux évoluent naturellement dans le temps grâce aux phénomènes d'érosion ou d'accrétion. Cette évolution permanente est due aux effets combinés de facteurs subaériens (pluie, vent..), marins (houle, marée, courant..), continentaux (infiltration, apport de sédiments fluviaux..) ou encore biologiques (impact de la faune et de la flore). De par la multitude des facteurs intervenants dans ce processus d'érosion côtière, la prédiction de l'évolution des côtes est très complexe à mettre en place.

Depuis des siècles, différentes techniques ont été mises à l'épreuve pour protéger les zones côtières habitées. On parle actuellement de méthodes « dures » ou « douces » selon la technique utilisée.

1.1.2 Les techniques de protection

Pour préserver le littoral, il existe quatre grands types de mesures qui peuvent être prises :

- *La non-intervention* : si les enjeux ne présentent pas de raison d'intervenir, aucune action n'est envisagée. La maîtrise du foncier est alors essentielle pour préserver ces zones des futures constructions.
- *Le recul stratégique* : dans le cas où il s'agit de la seule option pour la protection des habitants
- *L'intervention limitée* : sur les plages par exemple, la mise en place de récifs artificiels, de drainage, de pieux etc. fait partie des méthodes « douces » et visent à accompagner les processus naturels. A chaque type de littoral (falaise, plage, dune, marais) correspond des méthodes douces adéquates.
- *Maintien du trait de côte* : intervention par des techniques de type « dures » (type enrochement) qui permettent de sauvegarder les structures situés en zone de risque.

Le choix d'une de ces techniques va dépendre du risque évalué (érosion, submersion marine, mouvement de terrain...), des enjeux socio-économiques, humains et environnementaux liés à l'endroit concerné. Le coût de mise en œuvre, la durée de vie de l'ouvrage, son coût d'entretien ou encore son impact environnemental seront des facteurs déterminants quant au choix d'une de ces méthodes. Une partie des travaux réalisés dans cette thèse a pour objectif d'apporter une nouvelle solution pour la protection du littoral.

1.2 ANR Ecocorail

L'ANR « Ecocorail », obtenue en Janvier 2014 pour une durée de 4 ans, regroupe des équipes provenant des universités de La Rochelle (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE)), Caen (Aliments Bioprocédés Toxicologie Environnements (ABTE) et CRISTalloraphie et Sciences des MATériaux (CRISMAT)), Nouméa en Nouvelle Calédonie (Pôle Pluridisciplinaire de la Matière et de l'Environnement (PPME)) et une jeune entreprise. Un des buts de cet ANR est de synthétiser et d'étudier les paramètres physico-chimiques permettant la formation d'un agglomérat calcomagnésien mécaniquement résistant. Le premier volet de ce projet financé par l'Agence National pour la Recherche (ANR) consiste à étudier les mécanismes de germination et de croissance en volume des concrétions minérales calcomagnésiennes, de déterminer ses propriétés (microstructure et composition) et d'établir les relations entre mécanismes de formation et propriétés. La compréhension de ces mécanismes permettrait de comprendre comment peut se former un conglomérat calcomagnésien dans le temps et comment optimiser les paramètres de croissance. En d'autres termes, comment un dépôt calcomagnésien

peut-il se former en volume (sur plusieurs centimètres d'épaisseurs), garder des caractéristiques mécaniques intéressantes et dans un temps optimal.

L'étude bibliographique qui va suivre permet de faire le point sur les notions de protection cathodique en milieu marin et sur les différents facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien.

2 Protection cathodique en milieu marin

2.1 Eau de mer –Généralité

Les océans recouvrent 70% de la surface du globe pour un volume estimé à $1350 \times 10^6 \text{ km}^3$. D'un endroit à l'autre la salinité de l'eau de mer peut varier, avec par exemple plus de 40g/kg de sels dissous en mer rouge et moins de 10g/kg dans certaines régions de la mer baltique [3]. Cette différence vient principalement des conditions atmosphériques. En zone aride et chaude, la température favorise l'évaporation avec un apport en eau limitée, augmentant la salinité de l'eau. En Mer Baltique, c'est l'effet inverse qui est observé. En revanche, d'après la loi de Dittmar, les proportions relatives des principaux ions restent sensiblement constantes, quelle que soit la salinité totale. Pour les océans, la norme ASTM D1141 (American Society for Testing Materials) comprend les dix principaux constituants de l'eau de mer (soit plus de 99% de la masse totale de sels) et sert de référence pour recréer une eau de mer artificielle (tableau 1).

De nombreux auteurs ne prennent en compte que les six premiers éléments pour la fabrication de l'eau de mer artificielle [4, 5]. Nous ferons de même lors des expériences menées en eau de mer artificielle (EDMA).

Sels	Concentrations (g/L)	Concentrations (mol/L)
NaCl	24.545	0.420
MgCl ₂ , 6H ₂ O	11.101	0.0546
Na ₂ SO ₄	4.091	0.0288
CaCl ₂ , 2H ₂ O	1.544	0.0105
KCl	0.695	0.0093
NaHCO ₃	0.235	0.0028
KBr	0.101	0.0009
H ₃ BO ₃	0.027	0.0005
SrCl ₂ , 6H ₂ O	0.042	0.00016
NaF	0.003	0.00007

Tableau 1 : Composition de l'eau de mer artificielle selon la norme ASTM D1141 [6]

Il est important de noter que malgré leur relative faible concentration, les ions hydrogénocarbonates et carbonates jouent un rôle essentiel dans la composition de l'eau de mer. L'équilibre entre le CO_2 atmosphérique et le CO_2 dissous stabilise le système carbonique, responsable des propriétés tampon de l'eau de mer, ce qui permet de maintenir un pH de l'ordre de 8,2 pour l'océan atlantique (fig. 4). Des valeurs différentes des constantes d'acidité (pK_{a1} et pK_{a2}) peuvent se rencontrer dans la littérature, dépendant du milieu considéré, eau douce ou eau de mer (fig.4 a et b). Dans cette thèse, nous nous sommes basés sur les valeurs proposés par Stumm et al. avec $\text{pK}_{a1} = 6.1$ et $\text{pK}_{a2} = 9.3$ [7].

L'océan, par son volume considérable et son effet tampon, joue un rôle majeur dans l'adsorption des gaz à effet de serre. Mais l'augmentation permanente de ces gaz dans l'atmosphère entraîne un phénomène « d'acidification des océans » et engendre un impact désastreux sur la faune (le corail par exemple) et la flore [8-10]. Dans notre cas, cet équilibre carbonique va jouer un rôle essentiel sur la formation du dépôt calcomagnésien (voir partie 3).

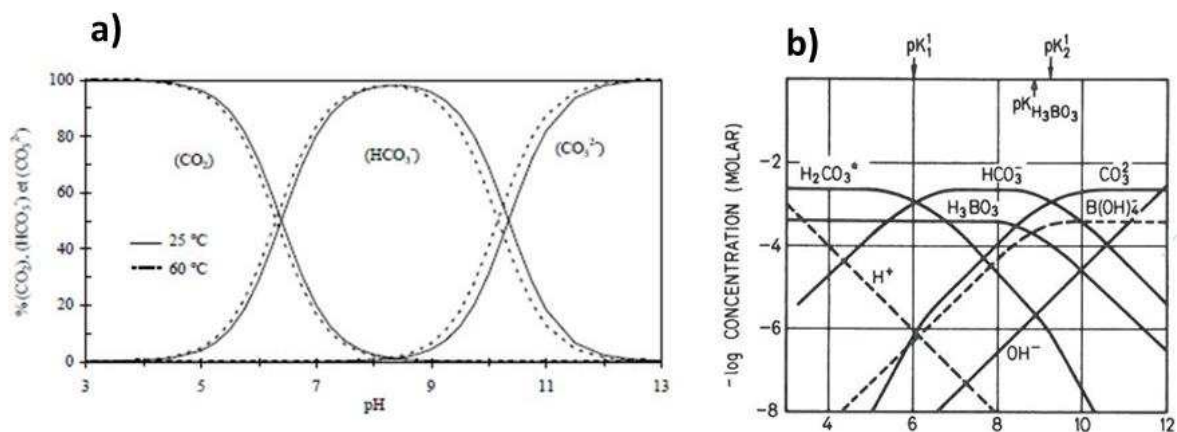


Figure 2 : Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH dans l'eau douce [11] (a) et dans l'eau de mer (b) [7]

D'un point de vue de la corrosion marine, l'agressivité de l'eau de mer vient principalement de la quantité des ions chlorures. Cette concentration élevée a deux conséquences. D'une part, une conductivité élevée qui facilite le couplage galvanique sur de plus grandes distances que dans une eau douce. D'autre part, les ions chlorures accélèrent les processus de corrosion par piqure ou crevasse, notamment pour les aciers inoxydables. La protection cathodique permet protéger les structures métalliques immergées en milieu marin.

2.2 Définition

La protection cathodique est une méthode électrochimique utilisée pour protéger les métaux contre la corrosion. Elle vise à ralentir la vitesse de corrosion afin d'augmenter la durée de vie des matériaux exposés à un environnement corrosif. D'autres techniques, comme l'ajout d'inhibiteurs de corrosion ou les traitements et revêtements de surface, sont également employées pour protéger les structures métalliques mais nous ne décrivons ici que la protection cathodique.

2.3 Principe

Le but de la protection cathodique est de placer le métal à protéger dans son domaine d'immunité. Le diagramme de Pourbaix (figure 5) permet de prévoir les différents domaines de stabilité de l'élément métallique en fonction du pH et du potentiel dans de l'eau pure à 25°C. Sous protection cathodique, la réduction de l'oxygène engendre la production d'ions hydroxydes (voir paragraphe suivant) et la surface du métal se retrouve dans un environnement basique. C'est pourquoi nous présentons ici le diagramme de Pourbaix avec les espèces hydroxydées.

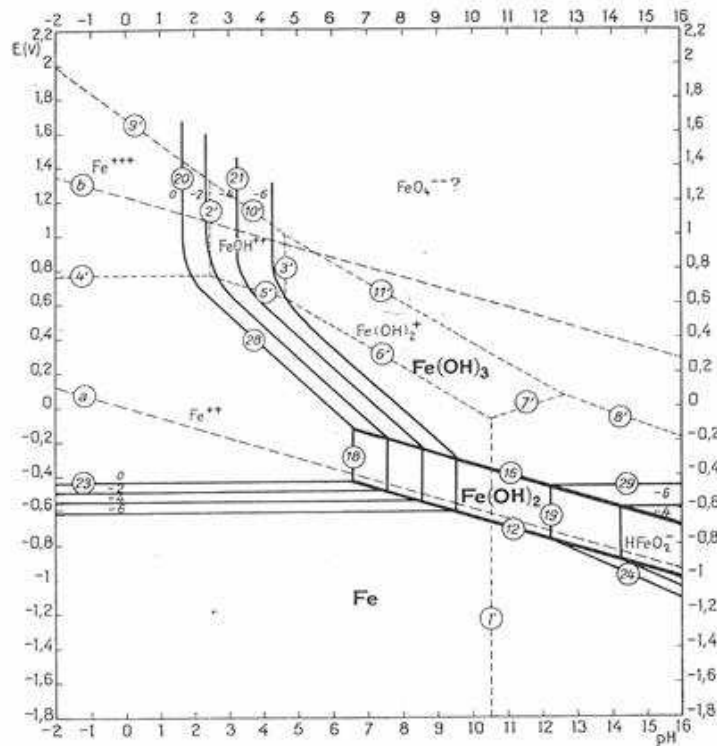


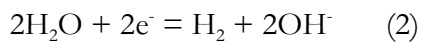
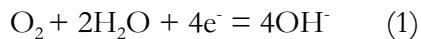
Figure 3 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système fer-eau à 25°C

Par exemple dans le cas du fer, pour diminuer le potentiel du métal et le placer dans son domaine d'immunité, il existe deux solutions : l'utilisation d'une anode sacrificielle ou l'application d'un courant cathodique.

2.4 Méthodes d'application

2.4.1 Anode sacrificielle

Un couplage galvanique entre deux métaux plongés dans un électrolyte conducteur conduit à la formation d'une pile électrochimique. Le métal le plus noble (potentiel plus élevé) fait office de cathode et reste protégé alors que le moins noble s'oxyde (anode). La surface de la cathode se charge en électrons. A l'interface métal/solution, l'oxygène dissous se réduit en ions hydroxydes suivant la réaction 1, et si la charge dépasse un certain seuil, l'eau se réduit à son tour (réaction 2) :



Du côté de l'anode, le métal se dissout:



La vitesse d'oxydation de l'anode dépend de sa composition, du milieu et du métal avec lequel elle est couplée. Pour protéger l'acier en milieu marin, des anodes sacrificielles en base, Zinc, Aluminium ou leurs alliages sont couramment utilisées. L'inconvénient de cette méthode de protection est la pollution marine causée par la dissolution de ces barreaux métalliques.

2.4.2 Courant imposé

Une protection par courant imposé nécessite la présence d'une anode inerte (graphite, titane..), d'un générateur de courant et de câbles électriques reliant l'anode et la cathode à la source de courant. Les réactions cathodiques associées au passage du courant sont les mêmes que celle citées précédemment. Sur l'anode, il y a formation de dichlore (figure 6) et de dioxygène si la densité de courant est importante. Cette méthode est plus propre d'un point de vue environnemental et permet de régler le courant débité en fonction des besoins. L'inconvénient majeur au niveau industriel vient de l'installation, de la maintenance et du risque de courants vagabonds pouvant causer des corrosions extrêmes.

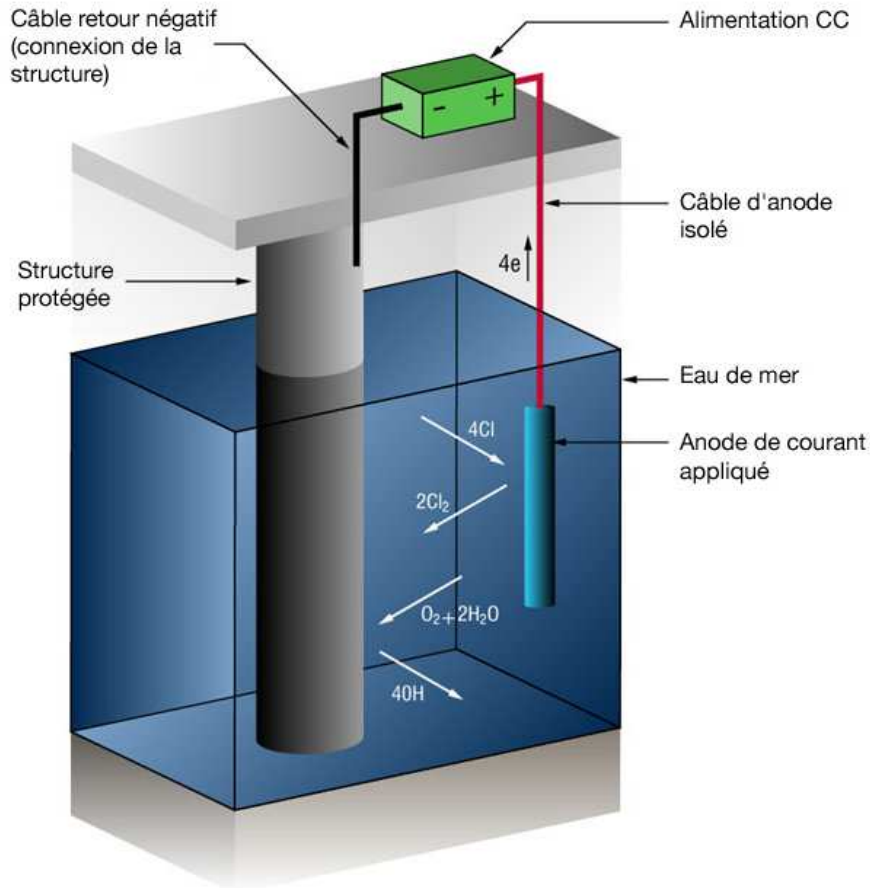


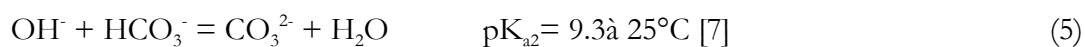
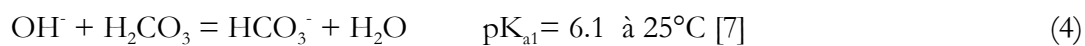
Figure 4 : Protection par courant imposé d'une structure métallique immergée dans l'eau de mer

Nous tenons à rappeler que notre but principal n'est pas de protéger une structure métallique en la plaçant sous protection cathodique mais d'utiliser cette technique pour former un dépôt calcomagnésien en volume.

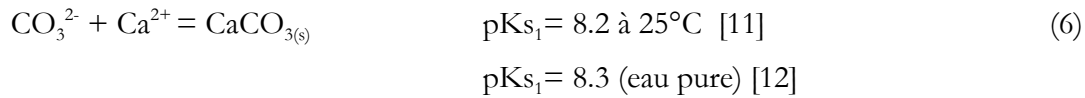
3 Dépôt calcomagnésien

3.1 Formation

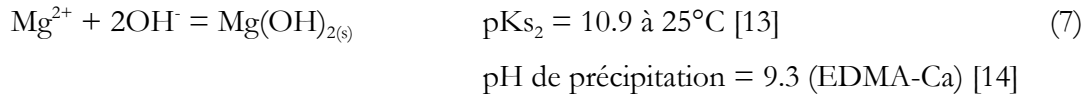
La formation du dépôt calcomagnésien est une conséquence de la protection cathodique en milieu marin. La réduction de l'oxygène et de l'eau sur la cathode entraîne la production d'ions hydroxydes et l'augmentation du pH interfacial. Ce changement de pH va engendrer le déplacement de l'équilibre calcocarbonique de l'eau de mer (réactions 4 et 5 et voir partie 2.1),



qui permet la précipitation du carbonate de calcium selon la réaction 6 :



Pour des pH supérieurs à 9.3, il y a précipitation d'hydroxyde de magnésium selon la réaction 7 ci-dessous :



Du fait de l'augmentation du pH interfacial sur la cathode suite à la réduction de O_2 et de H_2O , un dépôt formé d'hydroxyde de magnésium et de carbonate de calcium appelé dépôt calcomagnésien, précipite à la surface du métal. Selon la valeur du pH interfacial, le dépôt peut être majoritairement composé de carbonate de calcium ou d'hydroxyde de magnésium. En effet, la précipitation de l'hydroxyde de magnésium présente une cinétique beaucoup plus rapide que celle du carbonate de calcium qui nécessite le déplacement de l'équilibre hydrogénocarbonate (figure 7). C'est donc cette valeur de pH, influencée par de nombreux paramètres que nous développerons plus tard, qui détermine la composition du dépôt calcomagnésien.

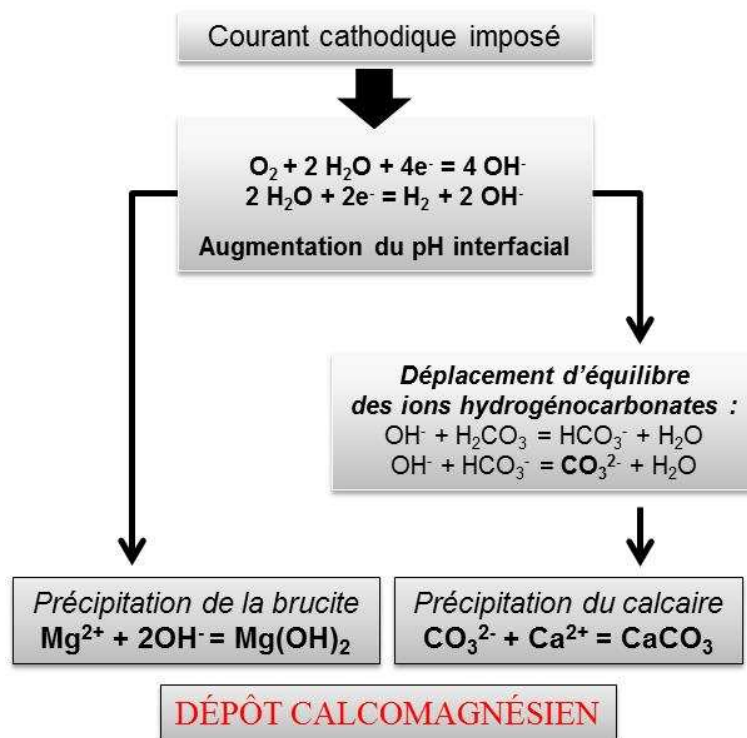


Figure 5 : Réactions électrochimiques conduisant à la formation de dépôt calcomagnésien par courant imposé

3.2 Composés du dépôt calcomagnésien

Le dépôt calcomagnésien est constitué de carbonate de calcium (qui peut se présenter sous différentes formes) et d'hydroxyde de magnésium (ou brucite). Nous allons décrire plus précisément ces différentes phases dans les paragraphes suivants.

3.2.1 Formes allotropiques du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium existe sous diverses formes que l'on peut distinguer en deux groupes :

- Les formes anhydres (calcite, vaterite et aragonite), stables, peu solubles, dont la cristallographie est connue [15]
- Les formes hydratées, (carbonate de calcium amorphe, hexahydraté et monohydraté) instables ou métastables thermodynamiquement selon les conditions [16].

Les formes anhydres correspondent à la formule XCO_3 où X est un cation métallique bivalent (Ca, Mg, Fe, Zn...). Ce type de composé cristallise dans des systèmes rhomboédrique ou orthorhombique selon la taille du cation. Pour des cations de petite taille (Mg, Zn, Co), la structure sera plutôt rhomboédrique alors qu'elle adoptera l'autre forme pour des cations plus gros (Sr, Ba, Pb). Le calcium peut satisfaire les deux critères, d'où la variété de formes du carbonate de calcium existantes à l'état naturel.

3.2.1.1 La calcite

Il s'agit de la forme allotropique du carbonate de calcium la plus stable à pression et température ambiante. La calcite est un minéral qui appartient au réseau cristallin rhomboédrique. Les paramètres de maille sont $a=4.99 \text{ \AA}$ et $c=17.06 \text{ \AA}$ [17]. La calcite est reconnaissable le plus souvent en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) grâce à sa forme cubique déformée bien définie (figure 8).

Dans certaines conditions, les ions Mg^{2+} peuvent se substituer partiellement aux ions Ca^{2+} , donnant lieu à ce qu'on appelle la « calcite magnésienne », de formule $Ca_{(1-x)}Mg_xCO_3$.

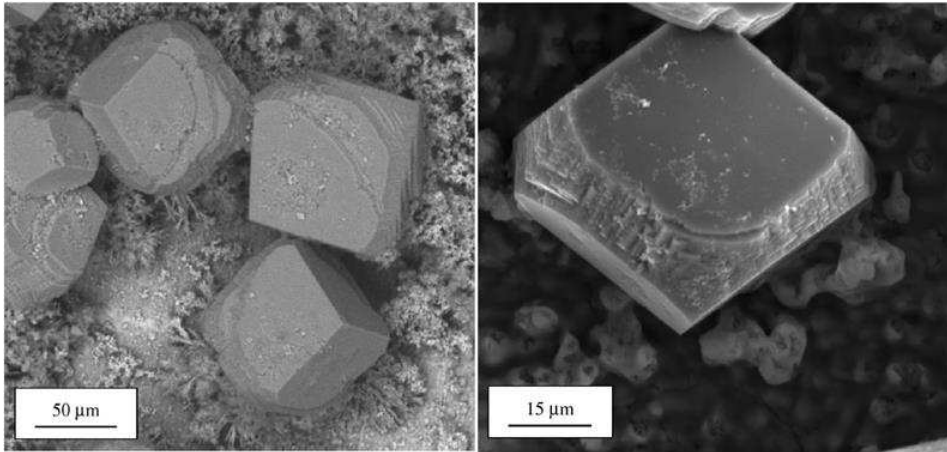


Figure 6 : Images MEB de cristaux de calcite [22]

3.2.1.2 La vatérite

La vatérite est thermodynamiquement la forme la moins stable des carbonates de calcium anhydres. Elle est quasiment inexistante à l'état naturel, sauf dans certains cas de biominéralisation par des espèces marines ou dans les coquilles d'œufs de certains oiseaux [18]. Cette forme de carbonate de calcium est souvent rencontrée sous 3 formes différentes : le faciès dit « lentille », en « rose des sables » ou « fleur » [19] (figure 9 a, b et c). La vatérite cristallise dans une structure hexagonale, avec pour paramètres de maille $a=4.13\text{Å}$, $c=8.49\text{Å}$ [17].

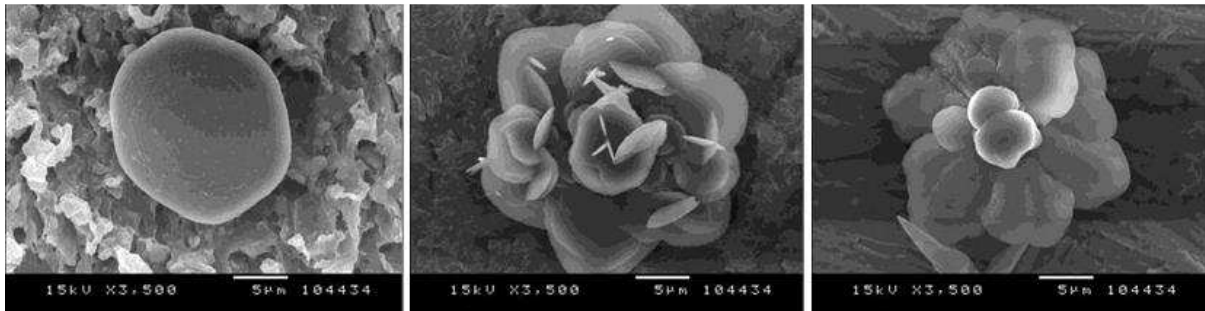


Figure 7 : Images MEB de cristaux de vatérite en lentilles, rose des sables et fleur (de gauche à droite) [24]

3.2.1.3 L'aragonite

L'aragonite a une structure orthorhombique, caractéristique du groupe XCO_3 avec un cation divalent plus volumineux. Les paramètres de maille sont $a=4.95\text{Å}$, $b=7.968\text{Å}$, $c=5.741\text{Å}$ [17]. Moins stable que la calcite, l'aragonite peut se retrouver dans les roches métamorphiques, formées à haute pression et basse température [18]. Dans l'eau de mer, la présence importante d'ions Mg^{2+} favorise cette forme allotropique comme en témoigne le graphique publié par Morse et al. [12] (fig. 10).

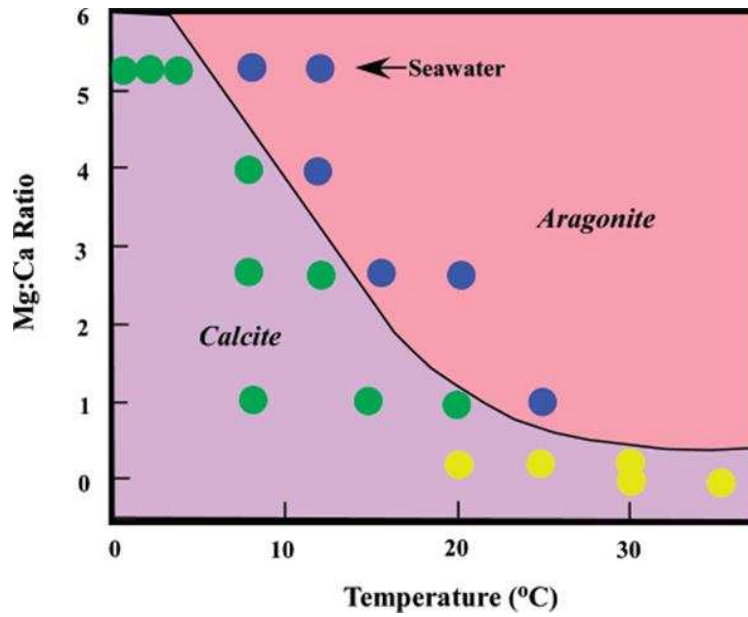


Figure 8 : Influence du ration Mg/Ca en fonction de la température sur la nucléation du carbonate de calcium. Les cercles bleus représentent l'aragonite, les jaunes la calcite et les verts de la calcite recouverte d'aragonite [15].

Au MEB, l'aragonite est le plus souvent reconnaissable à sa forme d'aiguilles ou de « chou-fleur » (fig. 11).

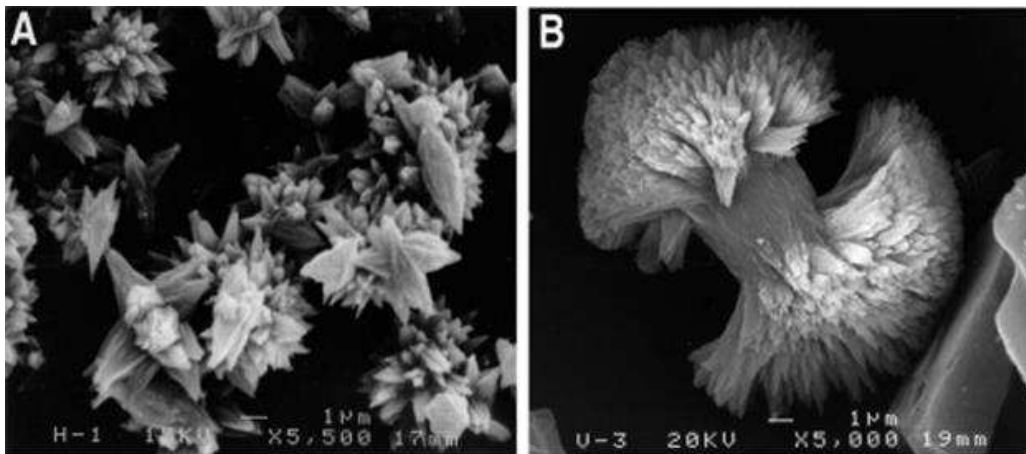


Figure 9 : Images MEB de cristaux d'aragonite sous forme d'aiguilles (a) ou de chou-fleur (b) [15]

3.2.1.4 Le carbonate de calcium amorphe

Le carbonate de calcium amorphe (CCA) est la phase la moins stable thermodynamiquement mais elle joue un rôle primordial dans la germination des phases anhydres [16]. Le CCA est un précurseur du CaCO_3 qui se transforme très rapidement en phase anhydre dès que son produit de solubilité est atteint. Cette phase est le plus souvent représentée par des sphères inférieures à $1\mu\text{m}$ de diamètre. [20]

3.2.1.5 *Le carbonate de calcium monohydraté*

Le $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, connu aussi sous le nom de monohydrocalcite, fait parti des formes de carbonate de calcium hydratés, métastable thermodynamiquement. La monohydrocalcite, favorisée en présence de Magnésium, a été observé par synthèse en volume en laboratoire par Loste et al. [16] mais également sur acier sous protection cathodique en milieu naturel par Rousseau et al. [21] C'est un précurseur de l'aragonite qui cristallise dans le système hexagonal. Sa morphologie sphérique est bien reconnaissable (fig. 12).

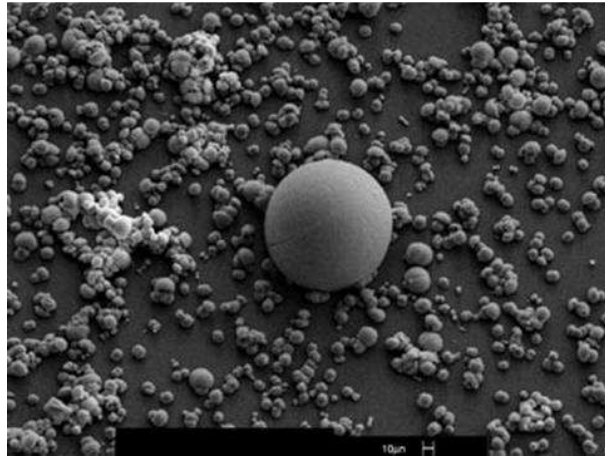


Figure 10 : Image MEB d'une sphérulite de monohydrocalcite [27]

3.2.1.6 *Le carbonate de calcium hexahydraté*

Le $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, connu également sous le nom d'ikaïte est très instable thermodynamiquement. Mise en évidence en laboratoire par Loste et al. [16], cette forme (fig 13) s'obtient généralement dans des conditions très spécifiques (basse température, eau de mer simplifiée...).

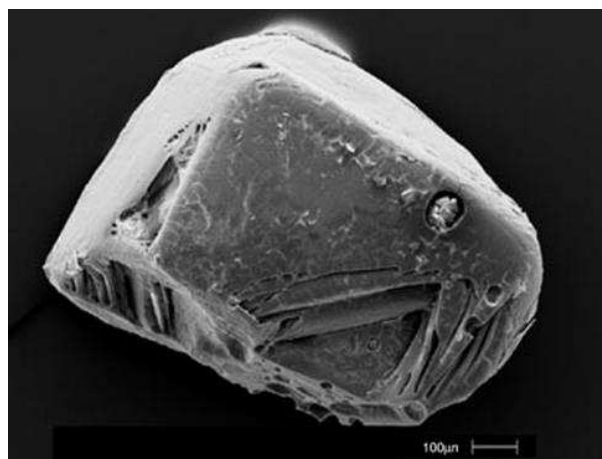


Figure 11 : Image MEB d'un cristal de $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [26]

3.2.1.7 Zones de métastabilité

D'un point de vue thermodynamique, le graphique de la figure 14 présente les courbes de stabilité de chaque forme du carbonate de calcium. L'influence des formes hydratées en tant que précurseur est essentielle dans le processus de germination spontanée (on parle aussi de forme primaire). Sans présence de précurseurs, le système reste dans un état de sursaturation et aucune cristallisation ne se produit. Dans le cas d'une nucléation hétérogène (ou germination secondaire), l'état de métastabilité peut être rompu par la présence de germes sur une surface. Il est important de noter que ces valeurs sont valables pour une eau pure mais évoluent en présence d'agents extérieurs, comme nous le verrons par exemple avec l'influence du magnésium (partie 4.2.5).

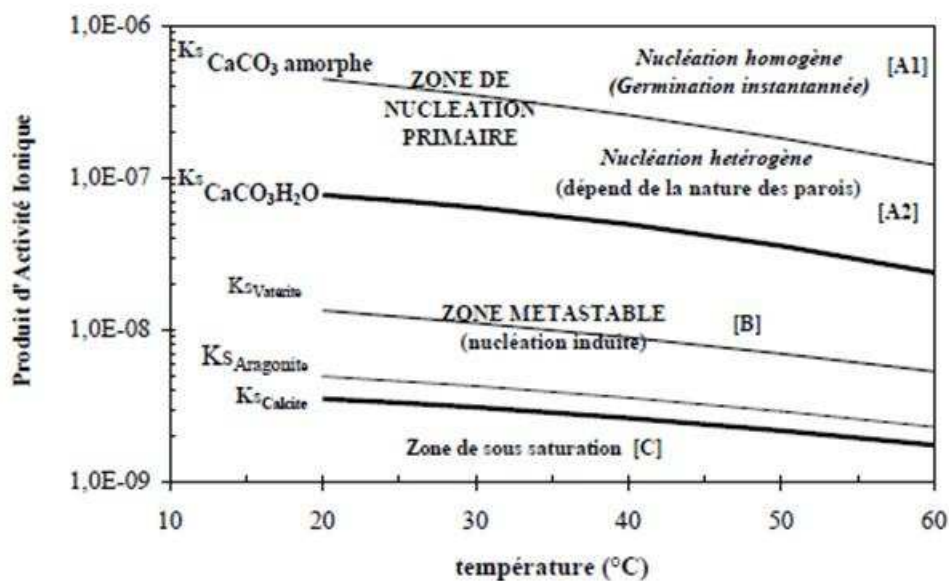


Figure 12 : Diagramme de métastabilité et de nucléation primaire dans le système calco-carbonique [16]

3.2.2 Hydroxyde de magnésium

L'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ne cristallise que dans une seule forme cristallographique, la brucite, de structure hexagonale, avec pour paramètres de maille $a=3.15 \text{ \AA}$ et $c=4.77 \text{ \AA}$. Elle est composée en feuillets (figure 15) dans lequel chaque espèce d'atome occupe un plan parallèle, de type ABCA [22].

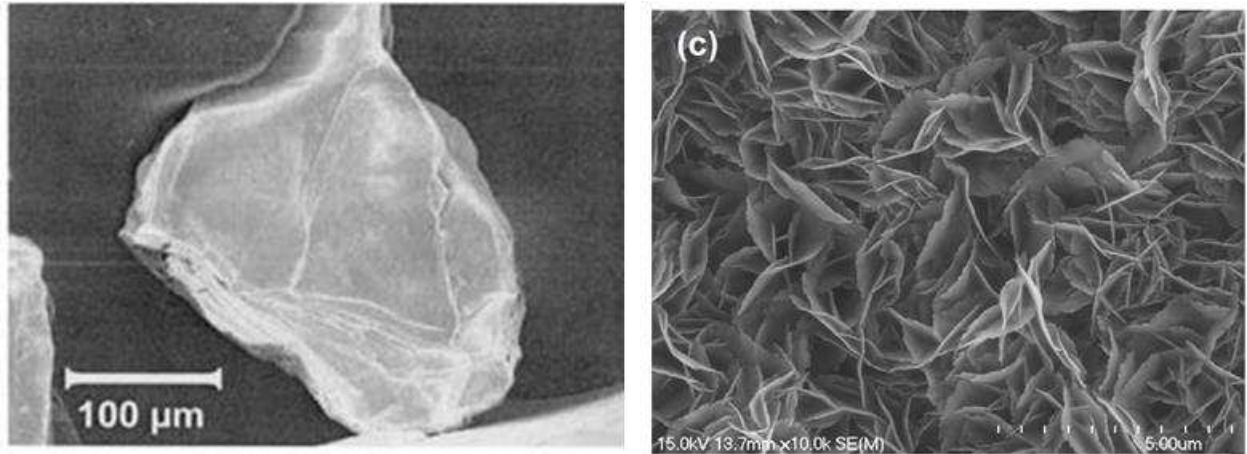


Figure 13 : Image MEB de la surface de la brucite à différents grossissements [29] [28]

3.2.3 Nombre d'ondes et pics caractéristiques en spectroscopie Raman et DRX

Les deux techniques les plus courantes pour identifier ces différents composés, que nous avons également utilisé au cours de ce travail, sont la spectrométrie Raman et la diffraction des rayons X (voir détail de ces techniques au chapitre 2). En spectrométrie Raman, les modes de vibrations des différentes structures ont été clairement identifiés. Le tableau 2 regroupe la position des bandes de vibration pour les différentes structures présentées précédemment. Pour la DRX, le tableau 3 regroupe la position des pics caractéristiques des phases cristallographiques, avec leur intensité relative et les plans hkl correspondants pour une source au cuivre.

	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)	ν_4 (cm ⁻¹)	ν_5 (cm ⁻¹)
CaCO ₃ calcite [23]	1086		1434	712	284
CaCO ₃ aragonite[23]	1085	853,910	1460,1570	701,704	151, 206, 275
CaCO ₃ vaterite[23]	1074,1090	874	1445,1485	668,682	267, 300, 325
CaCO ₃ .H ₂ O [24]	1066	873	1403,1480	694,719	220
CaCO ₃ .6H ₂ O [24]	1070		1410	718	
Mg(OH) ₂ [25]	3654			444	280

Tableau 2 : Nombres d'onde des différentes formes du carbonate de calcium et de la brucite en spectroscopie Raman

	2θ (°)	Intensité (u.a.)	indices h k l
CaCO ₃ calcite	29,405	999	104
	39,420	175	113
	47,509	184	018
	48,514	190	116
CaCO ₃ aragonite	26,233	999	111
	27,238	562	021
	33,164	486	012
	45,881	624	221
CaCO ₃ vatérite	24,877	414	110
	32,740	999	112
	43,821	496	200
	49,972	403	114
CaCO ₃ .H ₂ O	20,523	999	101
	29,075	729	012
	41,744	469	022
	47,093	537	211
CaCO ₃ .6H ₂ O	17,169	999	002
	32,195	397	202
	33,892	632	221
	34,384	459	310
Mg(OH) ₂	18,586	719	001
	37,967	999	011
	50,809	444	012
	58,564	249	110

Tableau 3 : Angles 2θ les plus intenses en DRX pour les formes allotropiques du CaCO₃ et pour Mg(OH)₂, selon International Center for Diffraction Data (source au Cuivre)

4 Facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien

Comme nous l'avons vu précédemment, la composition du dépôt calcomagnésien est principalement contrôlée par le pH à l'interface métal/solution. Or, cette valeur du pH dépend de nombreux paramètres, tels que le potentiel ou le courant imposé, mais aussi la nature du substrat, la température, l'agitation au voisinage de l'électrode, la composition de l'eau de mer... De nombreux travaux ont été menés depuis les années 1950 pour comprendre l'influence de chaque paramètre sur la formation et la composition du dépôt calcomagnésien. Nous allons rappeler dans cette section le rôle des différents paramètres intervenant dans la formation de dépôts calcaires, magnésien ou calcomagnésien.

4.1 Influence des paramètres électrochimiques

Les paramètres de protection cathodique, choisis en fonction de l'environnement, sont les paramètres les plus facilement modulables par l'opérateur, et vont jouer un rôle majeur sur la cinétique et la composition du dépôt calcomagnésien formé.

4.1.1 Le potentiel imposé

Le potentiel imposé est responsable des réactions électrochimiques qui se produisent à l'interface métal/solution. En effet, la valeur du potentiel choisie va influencer sur la réaction cathodique se déroulant sur le substrat. Si ce potentiel est faiblement cathodique, seule la réduction de l'oxygène aura lieu à la surface du métal, limitée par le transport de matière. Si le potentiel est suffisamment cathodique, la réduction de l'eau entraîne un dégagement de dihydrogène et une forte augmentation en ions OH⁻. De fait, le ratio CaCO₃/Mg(OH)₂ du dépôt formé sur l'électrode dépend de ce potentiel imposé.

Gil et al. [26] montrent que sur une électrode d'acier E24 polie, à faible potentiel (-0.9V_{ECS}), le dépôt calcomagnésien est majoritairement composé d'aragonite alors qu'il est composé pratiquement que de brucite à -1.3V_{ECS}. A -1.1V_{ECS}, les résultats diffèrent selon le milieu, avec l'obtention de plus d'aragonite en laboratoire qu'en milieu naturel. L'influence de la température ou des sédiments (que nous aborderons par la suite) est en question. Barchiche et al. [5] et Karoui et al. [27] confirment qu'il y a un changement dans la formation du dépôt et dans sa structure dans une zone de potentiel comprise entre -1.1V_{ECS} et -1.3V_{ECS}. Cette zone correspond au passage d'un dépôt majoritairement calcaire à un dépôt constitué essentiellement de brucite. Rousseau [28] schématise les différentes phases présentes et l'aspect du dépôt selon le potentiel imposé dans le tableau 4. Dans ce tableau, Rousseau indique que la cinétique de formation du dépôt est de plus en plus rapide de -0.7V à -1.1V_{ECS}, puis devient perturbée par le dégagement de dihydrogène à plus fort potentiel cathodique. Le courant résiduel, c'est-à-dire le courant

nécessaire pour maintenir un potentiel donné après formation du dépôt calcomagnésien, est très faible entre $-0.9V$ et $-1.1V_{ECS}$. Cette valeur de courant résiduel est directement liée au taux de recouvrement de la surface par le dépôt calcomagnésien et à sa compacité. Plus il est dense, plus la diffusion de l'oxygène à travers du dépôt sera lente et plus le courant résiduel sera faible.


	E (V/ECS)		
	← 0,7	- 0,9	- 1
Formation du dépôt (Wolfson, 1981) (Luo, 1991) (Barchiche, 2003)	de plus en plus rapide →		généralisée par le dégagement de H ₂ →
Courant résiduel (Wolfson, 1981) (Barchiche, 2003)	faible	très faible	élevé
Aspect du dépôt (Luo, 1991) (Gil, 2000)	dépôt incomplet	dépôt dense	dépôt compact mais craquelé
Forme allotropiques dominantes (Philiponneau, 1982) (Gil, 2000) (Barchiche, 2003)	Valérite Aragonite Aragonite secondaire	Aragonite	Aragonite Brucite Brucite
 réduction du dioxygène dissous (réaction [5]) réduction du dioxygène dissous et de l'eau (réactions [5] et [6])			

Tableau 4: Principales caractéristiques des dépôts calcomagnésiens formés en eau de mer artificielles (EDMA) ou naturelles (EDMN) sur acier carbone selon le potentiel appliqué [28]

4.1.2 Le courant imposé

Travailler en courant imposé permet de contrôler la cinétique des réactions électrochimiques se produisant à la surface du métal. A la différence du potentiel imposé où le courant diminue au fur et à mesure que le dépôt calcomagnésien se forme, un courant imposé correspond au transfert d'un nombre d'électrons déterminé et stable tout au long de la polarisation. Le courant imposé permet ainsi de maintenir une croissance stable du dépôt calcomagnésien sur du long terme. Par exemple, Goreau, partenaire de Hilbertz sur le projet Biorock®, affirme qu'une vitesse de croissance de 1 à 2cm/an est recommandée pour une dureté optimale [29]. Dans les années 1950, Humble pionnier dans le domaine, s'était déjà intéressé à l'évolution de la composition du dépôt calcomagnésien sur acier en eau de mer naturelle, pour des valeurs de courant imposé allant de $-55\mu A/cm^2$ à $-431\mu A/cm^2$ [30]. Au plus faible courant imposé, le ratio Ca/Mg est de 6:1. Au plus

fort, ce ratio est inversé (1:6). Un ratio de 1:1 est obtenu pour un courant d'environ $-190 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Malheureusement, aucune information sur la durée des expériences n'est publiée dans cette étude. Luo et al. [31] forment une couche de dépôt calcomagnésien hétérogène (riche en brucite en interne, riche en carbonate de calcium en externe) sur un acier A710 en 5 jours, en EDMN, pour des densités de courant de l'ordre de $-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Yang et al. [32] obtiennent également une fine couche de dépôt sur acier doux après 7 jours de polarisation en EDMA à $-15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pour ces deux derniers travaux, nous n'avons pas de précision sur le rapport Ca/Mg.

Akamine et al. [33] se sont quant à eux intéressés à la valeur de courant optimal pour une quantité de dépôt maximum. Selon leurs travaux, le carbonate de calcium atteint un maximum de précipitation pour $i = -50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et la brucite pour $i = -700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

4.1.3 Les pulses

Le courant pulsé fournit des paramètres supplémentaires par rapport au courant continu : forme, amplitude, fréquence. Ces paramètres peuvent influencer sur le phénomène de germination et de croissance des grains ou encore sur la diffusion des cations dans la double couche. Zamanzade et al. [34] montrent que pour des pulses de potentiel de $-1.0V_{\text{ECS}}$, en EDMA sur électrode d'acier tournante à 600tr/min, une augmentation de fréquence de 10 à 1000Hz favorise l'aragonite et fait diminuer la taille des grains. D'après l'auteur, l'augmentation de la fréquence permet de ne pas activer la réduction de l'eau et par conséquent de conserver un pH favorisant l'aragonite. Ils obtiennent ainsi un recouvrement du substrat plus protecteur à haute fréquence. Tu et al. [35], lors de travaux menés sur acier doux en EDMA et sous faible agitation obtiennent une fréquence optimale plus faible, de l'ordre de 100Hz, pour un rapport cyclique de 50% et un courant moyen de $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (soit $i_{\text{on}} = -1 \text{mA}/\text{cm}^2$ et $t_{\text{on}} = t_{\text{off}} = 4 \text{ms}$). Aucun travail ne présente de résultats concernant des « pulses » ou cycles de l'ordre de la minute ou de l'heure.

Cette technique des pulses à haute fréquence est intéressante d'un point de vue fondamental sur la compréhension des phénomènes de diffusion et sur la germination du dépôt calcomagnésien mais n'est pas encore applicable à l'échelle industrielle.

4.2 Influence des paramètres métallurgiques

4.2.1 La nature du substrat

Chaque métal possède un potentiel d'oxydo-réduction qui lui est propre. Les courbes de polarisation permettent alors de comparer les comportements de différents substrats dans un même domaine de potentiel. Salvago et al. [36] se sont intéressés aux dépôts formés sur acier galvanisé et sur aluminium, en EDMA et EDMN pour des potentiels de $-1.0V$ à $-1.5V_{\text{AgAgCl}}$. Ils

remarquent que les dépôts sur acier galvanisés à $-1.1V_{ECS}$ sont composés de brucite et d'aragonite en EDMA, et d'hydroxychlorure de Zinc en EDMN. L'aluminium se comporte de manière différente et le dépôt calcomagnésien ne commence que pour des potentiels plus cathodiques. A $-1.1V_{Ag/AgCl}$ en EDMA, Salvago et al. ont trouvé que le dépôt était exclusivement formé d'oxyde d'aluminium $Mg_4Al_2(OH)_{14}2H_2O$ puis de brucite et d'aragonite pour des potentiels plus cathodiques. En EDMN, quel que soit le potentiel appliqué, le dépôt se composait de l'oxyde d'aluminium $Mg_6Al_2(OH)_{18}4H_2O$ et d'aragonite. En fait, il est probable que l'identification du composé Mg-Al soit erronée. Comme nous le montrerons au chapitre III de ce manuscrit, la phase la plus probable qui peut se former en milieu alcalin est de l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), un composé à valence mixte Mg(II)-Al(III). Ce composé précipite sous forme de feuillet et maintient sa neutralité en incorporant un anion carbonate dans sa structure. Le diffractogramme d'hydrotalcite (base de donnée JCPDS) présente des raies de diffraction très proches de l'hydroxyde de magnésium et d'aluminium proposé par Salvago, pouvant prêter à confusion.

Certains auteurs, comme Euvrard et al. [37], après des études sur cuivre, acier doux et acier dur, à $-1V_{Ag/AgCl}$, concluent que le substrat n'a pas d'effet direct sur les phases présentes ni sur la croissance. Ces deux facteurs sont contrôlés par la diffusion dans ces conditions expérimentales. Par contre, le substrat joue un rôle important sur le nombre de sites actifs et le taux de nucléation. Les résultats de Mantel et al. concordent avec ceux de Euvrard. Sur quatre aciers différents (1018, HY80, A710 et A537) polarisés à $-0.9V_{ECS}$ en EDMN, la composition du dépôt calcomagnésien obtenue et les valeurs de courant sont sensiblement les mêmes [38].

4.2.2 L'état de surface et/ou la prépolarisation

L'état de surface semble avoir peu d'influence sur la formation du dépôt calcomagnésien. Barchiche [39] a constaté par chronoampérométrie que le polissage (du grade 80 à 4000) sur un acier E24, à $-1.0V_{ECS}$, 600tr/min et $20^\circ C$ n'a pas d'influence sur la formation du dépôt calcomagnésien. Touzain [40] avait déduit les mêmes conclusions sur électrode d'or, ainsi que Mantel et al. sur électrode d'acier en eau de mer naturelle [38]. Cependant, si l'on considère des états de surface plus grossiers, alors l'état initial peut jouer un rôle sur la formation du dépôt. Nisancioglu et al. [41] ont montré qu'un acier poli se comportait différemment qu'un acier corrodé en eau de mer ou dans l'air. A courant imposé ($-50\mu A/cm^2$), l'état initial influait sur le temps de blocage de l'électrode, déterminé par l'obtention d'un potentiel inférieur à $-1.0V_{ECS}$. L'acier poli mettait environ 7 jours pour atteindre ce potentiel, l'acier corrodé en eau de mer plus de 10 jours et l'acier corrodé en atmosphère marine plus de 40 jours.

La prépolarisation a pour but de nettoyer la surface en réduisant les espèces présentes sur l'échantillon et d'augmenter ainsi le nombre de sites de nucléations libres (fig. 16a). Des tests ont été réalisés par Beaunier et al. [42] sur électrode d'or, à $-1.2V_{ECS}$, dans une solution d'ions Ca^{2+} et HCO_3^- , avec un flux de 300mL/min. Dans leur cas, la prépolarisation consiste à polariser l'électrode à $-2.5V_{SCE}$ pendant 5min juste avant de lancer l'expérience. Ce traitement a un effet évident sur le nombre de sites actifs disponibles lors du lancement de l'expérience, mais après 25min la surface recouverte globale par le dépôt est sensiblement identique (fig. 16b).

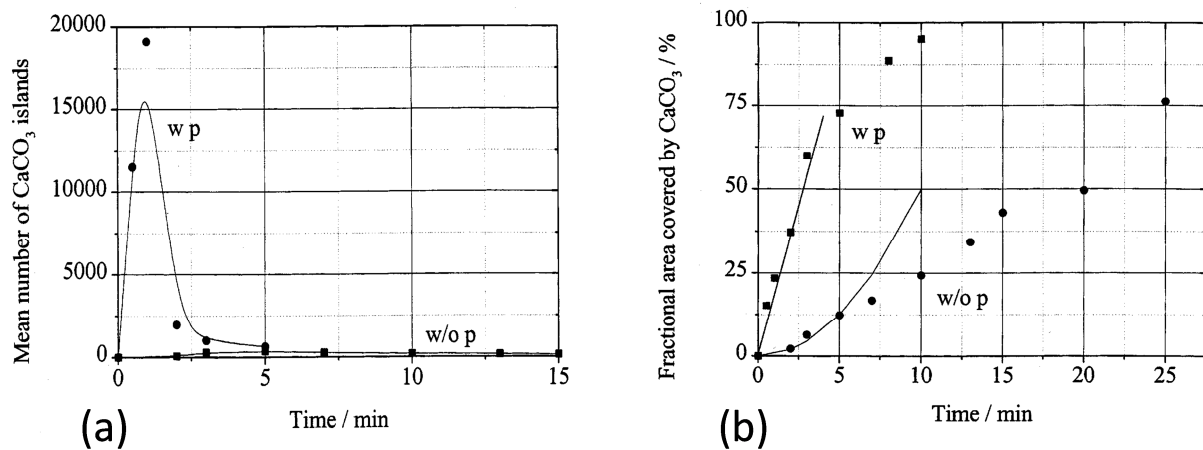


Figure 14 : (a) Nombre moyen de nucléus et (b) pourcentage de surface recouverte

Gabrielli et al. [43] ont aussi étudié l'effet de la prépolarisation, dans les mêmes conditions expérimentales (potentiel imposé). Leurs résultats concordent avec ceux de Beaunier et al. auxquels ils ajoutent un autre concept, celui de croissance verticale et horizontale du dépôt. Si le nombre de sites actifs est très élevé, les nucléus se forment simultanément, coalescent et bloquent rapidement la surface d'une couche fine et dense. Au contraire, si le nombre de sites actifs est moins grand, les nucléus tendent vers une croissance verticale. La surface de l'électrode se bloque moins vite et on observe la formation d'une couche poreuse. Cette porosité permet la diffusion de l'oxygène au travers de la couche et le dépôt grandit alors en trois dimensions. La prépolarisation a donc des effets sur les premiers instants de l'expérience et peut jouer sur un blocage plus ou moins rapide de l'électrode. Dans notre cas, voulant favoriser un dépôt volumineux, la prépolarisation ne présente pas d'intérêt. Il est important de souligner que ce phénomène est marquant à potentiel imposé car la formation d'une couche 2D fait rapidement diminuer le courant. Mais à courant imposé, même si une couche uniforme recouvre le substrat, la réaction cathodique va être maintenue et une croissance verticale va s'amorcer.

4.3 Influence du temps

Bien que peu d'études aient été menées sur l'influence du temps, c'est un facteur non négligeable pour la formation du dépôt calcomagnésien. Akamine et al. [44] estiment, dans des études faites sur acier polarisé pendant 10 jours à $-50\mu\text{A}/\text{cm}^2$, dans 2.4L d'EDMN et sans agitation, que la composition du dépôt n'est pas fonction de la durée d'expérience mais que seule la masse de dépôt formée dépend du temps. Ils mettent également en évidence que la couche interne est plus riche en Mg et la couche externe en Ca, et à l'aide de l'isotope ^{45}Ca , démontrent qu'il y a une mobilité des cations au sein même du dépôt pendant la croissance. Barchiche et al. [45] ont montré (sur électrode tournante d'acier à 600tr/min, dans EDMA) qu'un composé de type rouille verte, présent dans les premières heures de polarisation à $-1.0V_{\text{ECS}}$ n'était plus identifiable après 5 jours d'expérience. Selon eux, le composé était soit recouvert, soit transformé.

Neville et al [46] ont proposé en 2002 (sur électrode tournante d'acier, en EDMA) un modèle pour les premiers stades de développement du dépôt calcomagnésien. Une couche riche en magnésium viendrait se déposer dans les premières minutes de la polarisation, sous forme d'un composé amorphe et contenant des carbonates. S'ensuit un mode de germination-croissance par « ilots », riche en Mg ou Ca, qui par phénomène de coalescence, amène à la formation d'une couche supérieure majoritairement composée d'aragonite et une couche interne toujours riche en magnésium.

Encore une fois, le facteur temps va être plus ou moins influent selon les paramètres cathodiques imposés et le milieu environnant. Goreau suppose que le ratio Ca/Mg augmente au sein du dépôt au fur et mesure du temps par un phénomène de dissolution/précipitation [29]. Lorsque la brucite formée se retrouve dans des conditions de pH défavorables (baisse du courant, éloignement de la surface), elle a tendance à se dissoudre libérant ainsi des ions hydroxydes. Localement, les conditions sont alors favorables pour la précipitation du carbonate de calcium. Ce phénomène que nous détaillerons plus loin dépend essentiellement du temps et de la valeur du pH.

4.4 Influence des paramètres du milieu environnant

Les critères de protection cathodique sont déterminés en fonction du milieu dans lequel la structure se trouve. Une pièce métallique immergée en mer arctique ou en eau chaude, en profondeur ou en surface, dans un milieu agité ou calme, ne sera pas protégée de la même manière.

4.4.1 L'agitation

L'agitation au voisinage de l'électrode a pour conséquence principale d'augmenter l'apport en oxygène dissous sur la surface de l'électrode. La réaction de réduction de l'oxygène n'est plus limitée par le transport de matière et dépend du débit [38], ou de la vitesse de l'électrode tournante. Deslouis et al. ont expérimenté l'influence de la vitesse de rotation d'une électrode d'or tournante, à $E = -1.2V_{ECS}$ en EDMA(-Mg) [47] et EDMA(-Ca) [14]. Deux phénomènes différents sont observés suivant l'électrolyte utilisé. Dans l'EDMA exempt de magnésium, le dépôt calcaire est contrôlé par le transfert de matière pour une vitesse inférieure à 360 tr/min. Pour des vitesses supérieures, la vitesse de dépôt n'augmente plus, la cinétique de cristallisation devenant le facteur limitant. Pour le dépôt magnésien, la valeur du courant initial et final est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode. Quand la vitesse de rotation augmente, la réaction de réduction de l'oxygène augmente et le courant est plus élevé. Mais en même temps, la couche de diffusion diminue, le gradient de pH augmente et par conséquent, le dépôt reste très fin.

Barchiche et al. [39] ont démontré que, sur une électrode d'acier tournante, dans de l'EDMA, à 20°C et pour des potentiels de $E = -1.0V_{ECS}$ (pendant 60h) et $E = -1.2V_{ECS}$ (pendant 100h), la vitesse de rotation n'avait pas d'effet sur le dépôt calcomagnésien. Les courbes de chronoampérométrie et de capacité à haute fréquence sont similaires à 120, 360, 600 et 1200 tr/min. Cependant, à $-1.2V_{ECS}$, le dépôt est essentiellement composé de brucite à 120tr/min et d'aragonite à 1200tr/min. Ceci est dû à l'éjection des ions hydroxydes causés par la vitesse de rotation élevée. Hartt et al. [48] sont en accord avec l'idée qu'un milieu agité favorise plus l'aragonite qu'un milieu statique, et que le film protecteur obtenu est plus fin en milieu agité.

4.4.2 La température

La concentration et les coefficients de diffusion des espèces présentes dans l'eau de mer sont affectés par les changements de température. Les cinétiques des réactions de précipitation dépendent donc également de la température. Par exemple, l'oxygène est en plus grande quantité à basse température (2.11×10^{-7} mol/mL à 25°C et 3.17×10^{-7} mol/mL à 5°C), mais le coefficient de diffusion est plus faible (2.9×10^{-5} cm²/s à 25°C et 1.61×10^{-5} cm²/s à 5°C) [49]. La cinétique de

réduction de l'eau est également influencée par la température car la réaction est thermiquement activée. De manière générale, la température modifie les courbes voltamétriques : un échantillon donné, polarisé dans la zone de réduction de l'oxygène à une température donnée, peut se retrouver dans la zone de réduction de l'eau si la température est plus élevée.

La température joue également un rôle en modifiant la solubilité des composés du dépôt calcomagnésien. La solubilité du carbonate de calcium, contrairement à de nombreux solides (comme la brucite par exemple), diminue avec la température [50]. Cette particularité implique que, pour un même potentiel imposé, le rapport Ca/Mg augmente avec la température et un dépôt calcaire se formera plus rapidement en eau tropicale qu'en eau froide.

Lin et Dexter [50], lors d'expériences menées sur électrodes d'acier, à $E = -0.906V_{ECS}$, en EDMN, sur des durées de 80h à 400h, et pour des températures de 0, 10 et 25°C, confirment que l'élévation de la température favorise la formation du dépôt calcaire et sa compacité. De plus, d'après leurs calculs, le pH interfacial est plus élevé à basse température et donc le rapport Ca/Mg diminue. La brucite serait alors présente en plus grande quantité à basse température. Cependant, Barchiche et al. [51] nuancent cet effet en démontrant que l'influence de la température dépend du potentiel imposé. Ainsi, leurs résultats concordent avec ceux de Lin et Dexter pour un potentiel de $-1V_{ECS}$, mais à $-1,2V_{ECS}$, la température n'a plus d'influence sur le dépôt. Il est à noter que les expériences ont été menées dans des conditions différentes, Barchiche et al. polarisant leurs électrodes d'acier dans de l'EDMA à 600tr/min, et Dexter dans de l'EDMN à 50tr/min. Ces résultats témoignent encore une fois de l'interdépendance des facteurs liés à la formation du dépôt calcomagnésien.

4.4.3 Le pH

Comme nous venons de le voir, le pH est régulé par les réactions électrochimiques qui se passent à la surface du métal. Tlili et al. [52] ont étudié l'évolution du pH interfacial en fonction du potentiel imposé, sur électrode d'or. D'après leurs résultats, le pH interfacial atteint 9.5 pour un potentiel d'environ $-1.0V_{ECS}$. Dans l'EDMN, ce potentiel peut être légèrement différent car il peut se former un biofilm à la surface qui perturbe les échanges ioniques (voir partie biofilm/sédiment). Il est important de savoir jusqu'à quelle distance de l'électrode de travail cette zone de pH interfacial est valable. Tlili et al. ont publié dans le même article des courbes schématisant l'évolution de la concentration des ions OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} et Ca^{2+} en fonction de la distance à l'électrode. D'après leur calcul, cette zone est limitée à une épaisseur de $5\mu m$. Cette valeur est différente de celle proposée par Pathmanaban et al. [53] qui estiment à $50\mu m$ l'épaisseur de la couche de diffusion des ions OH^- en milieu agité et à $500\mu m$ en eau stagnante.

Un modèle numérique, publié par Dexter et al. [54] leur a permis de tracer un graphique du pH en fonction de la densité de courant (le modèle n'est valable que dans le cas où la réduction de l'eau ne rentre pas en jeu, le dépôt est uniforme et le taux de carbonates reste constant). Dans ces conditions, le pH augmente proportionnellement en fonction de l'intensité (échelle logarithmique) jusqu'à atteindre un palier à $\text{pH}=9.8$ à partir d'environ $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Selon eux, des valeurs de pH interfacial plus élevées ne sont possibles qu'avec la réduction de l'eau.

Une courbe expérimentale $\text{pH}=\text{f}(\text{E})$ a été proposée plus tard par Deslouis et al. [55], grâce à un montage spécifique permettant la mesure du pH à la surface du substrat (électrode d'or immergée dans une solution de K_2SO_4 à 0.5M, avec ou sans carbonate). D'après ces auteurs la variation du pH avec la diminution du potentiel n'est pas linéaire et, par exemple en présence de carbonate, ils observent un premier plateau de pH à 9.3 et un deuxième plateau à $\text{pH}=9.6$ aux environs de $\text{E}=-0.6\text{V}_{\text{ECS}}$ et de $\text{E}=-1.05\text{V}_{\text{ECS}}$ respectivement.

Au niveau de la composition du dépôt calcomagnésien, Neville et al. [46] ont publié un tableau présentant le pH de saturation des différentes espèces potentiellement présentes dans le dépôt calcomagnésien ainsi que leurs produits de solubilité (tableau 6). Ces résultats ont été obtenus à partir des coefficients d'activité de chaque ion. En EDMN, le carbonate de calcium se trouve dans des conditions de sursaturation alors que la brucite ne peut précipiter que si le pH augmente jusqu'à 9,5 ou plus.

Compound	pH_s	$\text{pK}_{s,\text{MX}}$
MgCO_3	7.7	7.46
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9.5	10.86
$\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8.2	29.5
CaCO_3 (calcite)	7.4	8.03
CaCO_3 (aragonite)	7.5	8.22
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	12.7	5.2
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	7.2	16.7

Tableau 5 : pH de saturation pour les composés formés de Ca ou Mg et leur produit de solubilité [5]

L'influence du pH peut être également regardée sous un autre angle. Akamine et al. [33] se sont intéressés au potentiel Zeta des particules colloïdales des différentes espèces constituant un dépôt calcomagnésien formé sur électrode d'acier. De leur point de vue, la précipitation du dépôt sur la surface est générée par les forces électrostatiques entre la cathode chargée négativement et les particules : le carbonate de calcium et la brucite sont respectivement chargés positivement pour un $\text{pH}<8,7$ et $\text{pH}<11$. Pokrovsky et al. [56] ont trouvé les mêmes valeurs pour la brucite dans NaCl 1M à 25°C . Akamine et al. en concluent que la force motrice du dépôt calcomagnésien dépend des forces électrostatiques entre la cathode et les particules colloïdales. De manière

générale, d'un point de vu thermodynamique ou électrostatique, la composition du dépôt formé dépend donc du pH, véritable moteur de la formation du dépôt calcomagnésien.

4.5 Influence de la composition de l'eau de mer

La composition de l'eau de mer peut varier selon les zones géographiques mais le pourcentage relatif des éléments reste sensiblement identique (voir partie 2.1). Nous nous intéresserons dans cette partie à l'influence des ions participant à la formation du dépôt calcomagnésien ainsi qu'à la présence de sédiment et/ou de biofilm.

4.5.1 Le magnésium

L'effet du magnésium sur le dépôt calcomagnésien a été étudié à de nombreuses reprises. Barchiche et al. [5] ont récemment établi qu'un retard sur la formation du dépôt calcomagnésien était lié à l'augmentation de la concentration en magnésium pour un potentiel de $-1.0V_{ECS}$ (électrode tournante, acier, EDMA). Ils ont également montré, par analyse en Microscopie Electronique à Balayage, que la forme de carbonate de calcium, dans ces conditions expérimentales, variait en fonction de la concentration en magnésium. Sans magnésium, la calcite est la seule phase présente dans le dépôt. A 25% de la concentration de référence EDMA donnée par la norme ASTM, la calcite reste majoritaire mais la taille des cristaux diminue et l'aragonite apparait. Dès 50%, la calcite a disparu pour laisser place à l'aragonite. Les cristaux d'aragonite sont de plus en plus gros avec l'augmentation en Mg^{2+} , confirmant que le magnésium inhibe la nucléation et non la croissance de l'aragonite. D'après Morse et al. [57], le magnésium a une affinité environ dix fois plus faible sur la surface des grains d'aragonite que de calcite, ce qui pourrait expliquer cette différence d'effet inhibiteur entre les deux formes de carbonate de calcium. Les travaux de Berner et al [58] confirment cette hypothèse.

Grâce à des analyses par microscopie *in-situ*, Devos et al. [59] constatent que la surface occupée par la calcite et la vatérite diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration en magnésium (tests effectués à $-1.0V_{ECS}$, sur électrode d'or, dans une solution de $[Ca^{2+}]=160mg/L$, $pH=6.6$ et une vitesse de flux de $94mL/min$). L'aragonite a une cinétique de nucléation lente mais la surface finale occupée reste constante, ce qui confirme le fait que le magnésium inhibe la nucléation des trois formes allotropiques mais n'inhibe pas la croissance de l'aragonite. Cette théorie avait déjà été avancée par Lin et al. [50].

Il est intéressant de constater que même si le magnésium n'est pas présent dans le dépôt, il a une influence certaine sur la nature de celui-ci. Möller [60] a constaté qu'en absence de magnésium, dans une EDMA simplifiée, un dépôt de calcite se formait à la surface de l'acier alors que

l'aragonite est obtenue en présence de magnésium. Il démontre également que l'aragonite recouvre plus uniformément la surface et que la corrosion est ainsi limitée.

4.5.2 Le calcium

L'influence du calcium sur le dépôt calcaire est facilement interprétable. Plus la concentration en calcium est élevée, plus le dépôt composé de carbonate de calcium croît rapidement à la surface du métal [42, 43, 61]. D'après Nancollas et al. [62], la vitesse de croissance des cristaux serait proportionnelle à la concentration en calcium et en carbonate selon la formule :

$$\frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial t} \propto ((k_2([Ca^{2+}][CO_3^{2-}]^{1/2} - (K_2)^{1/3})^2$$

Avec k_2 : la constante apparente de vitesse et K_2 : le produit de solubilité apparente.

4.5.3 L'oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous dans l'eau de mer est directement liée à la température et à la profondeur (Figure 17). Dans le cas d'une protection cathodique où seule la réduction de l'oxygène est prise en compte, la teneur en oxygène est directement responsable de la quantité d'ions hydroxydes produits. Gabrielli et al. [43] et Beaunier et al. [42] ont montré que l'augmentation de la concentration en oxygène dissous accélérerait la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien. De la même manière, l'augmentation de la profondeur jusqu'à un certain seuil diminue l'intensité de courant initial (moins d'oxygène disponible) et ralentit la formation du dépôt [49]. En ce qui concerne notre étude, les systèmes seront immergés en eau de mer peu profonde (bord de mer), ce qui limite l'influence de ce paramètre. Néanmoins, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, d'autres facteurs (comme le biofilm, les sédiments, la vase...) peuvent jouer un rôle non négligeable sur la teneur en oxygène dissous présent à proximité de notre électrode.

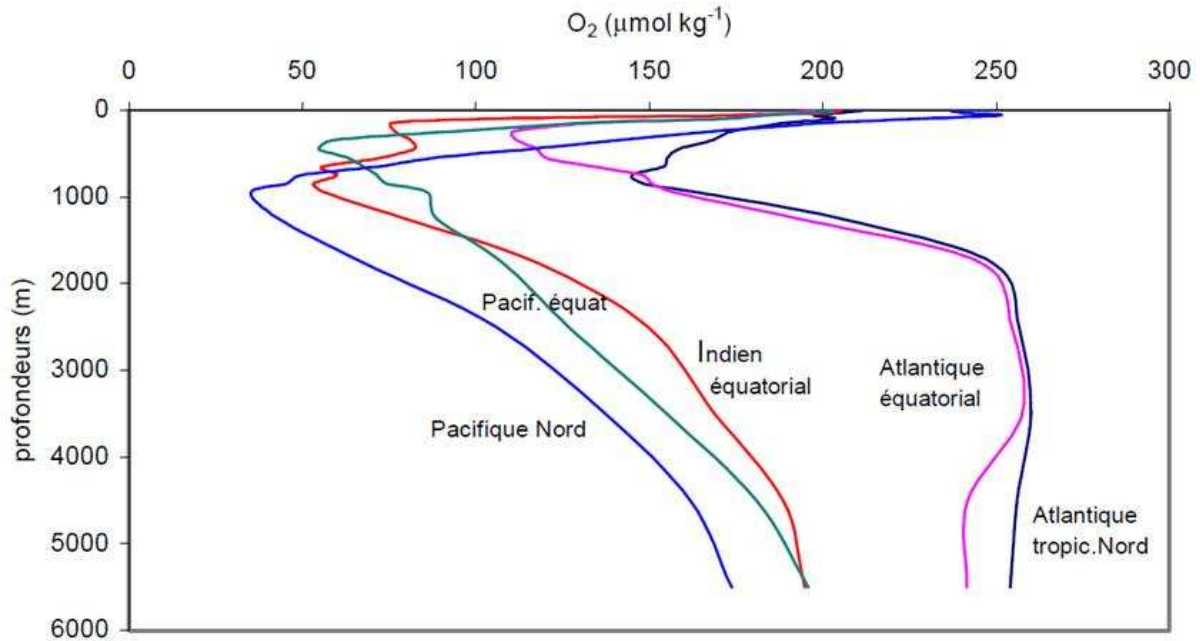


Figure 17: Profils verticaux types en O_2 dans différentes régions océaniques. [63]

4.5.4 Le biofilm – les sédiments

L'interaction entre la formation du dépôt calcomagnésien et les sédiments, matière organique ou bactéries est extrêmement difficile à définir. Cette problématique, de par sa diversité biologique complexe, fait l'objet de nombreuses études actuelles. Nous n'en citerons que quelques-unes qui nous paraissent pertinentes dans ce paragraphe.

Tout d'abord, bien que la calcite et l'aragonite se trouvent dans un état de sursaturation à la surface de la mer, il n'y a pas de précipitation spontanée. Ce décalage avec les calculs thermodynamiques théoriques est partiellement attribué à la présence de matière organique qui, d'une part inhibe la nucléation en recouvrant la surface des réactifs concernés, et d'autre part s'adsorbe à la surface des sites où la nucléation a été amorcée [12].

Au niveau du dépôt calcomagnésien, Godart et al [64] ont démontré que la matière organique renforçait l'effet barrière de diffusion de l'oxygène dans le dépôt, réduisant le courant final plus rapidement. Kitano et al. [65] ont référencé l'influence de différents composés organiques sur la formation et le taux de précipitation des formes allotropiques du carbonate de calcium. Certains de ces composés organiques (citrate, malate, glutamate, glycogène) sont censés favoriser la formation de la calcite. En protection cathodique, pour une densité de $-100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur un alliage Ni-Cr-Mo, le film bactérien ne se détache pas du substrat mais l'effet combiné du biofilm et du dépôt calcomagnésien rend la couche protectrice plus efficace que sans biofilm [66]. Pour un courant de $-20\mu\text{A}/\text{cm}^2$, l'effet inverse est observé et la protection calcomagnésienne devient

inefficace. Edyvean et al. [67] ont également noté cet effet « positif » du biofilm qui engendre une baisse de courant plus rapide à court terme. Mais à long terme, le dépôt est moins protecteur et des corrosions locales sont observées. D'après Edyvean encore, le processus de colonisation bactérienne s'effectue en deux étapes. Une première étape dite « réversible » où les cellules forment des « ponts » ioniques avec Ca^{2+} et Mg^{2+} et adhèrent par forces électrostatiques à la surface chargée négativement. Puis une deuxième étape de production de polymères extracellulaires qui renforcent l'adhésion au substrat. Les dépôts provenant des tests menés sur 90 jours en EDMN sont formés de calcite et de magnésite, alors que ceux menés en EDMA ont 25% d'aragonite. L'absence d'aragonite pourrait être corrélée avec les propriétés inhibitrices provoquées par certains composés organiques présents en EDMN.

Deslouis et al. [68] ont quant à eux étudié l'influence des argiles, plus précisément de la Montmorillonite et de la Kaolinite. Les argiles ont pour effet principal de retarder le temps de formation du dépôt calcomagnésien et ce, proportionnellement à la concentration en argile. Le dépôt calcomagnésien se forme d'abord à la surface de ces particules avant de coalescer sur la surface du substrat. Le retardement du dépôt est proportionnel à la surface spécifique des particules d'argile. Les essais menés par C. Rousseau et al. [21] sur l'influence de l'argile pendant un an en milieu naturel ont permis de révéler la complexité des mécanismes en milieu naturel. Le dépôt est très largement retardé par rapport aux conditions de laboratoire (3 à 6 mois) et la forme allotropique principale du dépôt formé est la monohydrocalcite, phase peu courante en protection cathodique.

4.6 Objectifs de la thèse

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à étudier la formation du dépôt calcomagnésien en volume et à optimiser les paramètres expérimentaux permettant la croissance d'un dépôt volumineux et dont le ratio Ca/Mg reste le plus élevé possible. Pour cela, une première partie à potentiel imposé a été menée afin d'établir une relation entre le potentiel de l'électrode de travail et la composition du dépôt calcomagnésien dans un milieu faiblement agité. Cette étude a été effectuée dans différents milieux (eau de mer artificielle et naturelle) dans le but de mettre en évidence un éventuel impact des matières organiques et des bactéries présentes en milieu naturel. Dans un deuxième temps, soucieux de se rapprocher des conditions naturelles, nous avons cherché à optimiser les paramètres expérimentaux permettant la formation d'un conglomérat calcomagnésien résistant mécaniquement, en laboratoire et en milieu naturel. Une première approche sur l'influence des sédiments a également été réalisée.

Suite à l'étude bibliographique, différents paramètres expérimentaux ont été retenus au vu des objectifs fixés. Les expériences menées à potentiel imposé ont été faites dans des conditions de laboratoires classiques afin de comparer nos résultats avec les travaux antérieurs. Nous avons choisi de travailler sur un seul type de substrat, à température ambiante, faible agitation, à temps fixe et dans différents milieux afin de comparer l'influence de l'électrolyte. Pour les dépôts volumineux formés par courant imposé, nous avons travaillé en eau de mer naturelle à température ambiante, en faisant varier la densité de courant, la présence de sédiments marins et la durée des expériences.

1. *La gestion du trait de côte*. Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer, , 2010.
http://www.developpementdurable.gouv.fr/IMG/pdf/Gestion_du_trait_de_cote.pdf.
2. *Panorama des solutions douces de protection des côtes, projet européen ANCORIM*.
3. Copin-Montégut, G., *Le sel de la mer*.
4. Memet, J.B., P. Girault, R. Sabot, C. Compere, and C. Deslouis, *Electrochemical impedance spectroscopy of free-standing oxide film*. *Electrochimica Acta*, 2002. **47**: p. 1043-1053.
5. Barchiche, C., C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II)*. *Electrochimica Acta*, 2003. **48**(12): p. 1645-1654.
6. *Standard specification for substitute ocean water*. Corrosion testing procedures, 1992.
7. Stumm, W. and J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, ed. T. Edition. 1995.
8. Garrard, S.L. and N.J. Beaumont, *The effect of ocean acidification on carbon storage and sequestration in seagrass beds; a global and UK context*. *Marine Pollution Bulletin*, 2014. **86**(1–2): p. 138-146.
9. Branch, T.A., B.M. DeJoseph, L.J. Ray, and C.A. Wagner, *Impacts of ocean acidification on marine seafood*. *Trends in Ecology & Evolution*, 2013. **28**(3): p. 178-186.
10. Rodrigues, L.C., J.C.J.M. van den Bergh, and A. Ghermandi, *Socio-economic impacts of ocean acidification in the Mediterranean Sea*. *Marine Policy*, 2013. **38**(0): p. 447-456.
11. Roches, M., J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy, and D. Bauer, *Chimie des solutions*. Lavoisier, 1990.
12. Morse, J.W., R.S. Arvidson, and A. Lüttge, *Calcium carbonate formation and dissolution*. *Chem. Rev.*, 2007. **107**: p. 342-381.
13. Chungcheng, C. and G.H. Nancollas, *The crystallization of magnesium hydroxyde*. *Desalination*, 1973: p. 75-84.
14. Deslouis, C., D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(11): p. 1837-1845.

15. Roques, H., *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*. Techniques et documentations- Lavoisiers, Paris, 1990.
16. Loste, E., R.M. Wilson, R. Seshadri, and F.C. Meldrum, *The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies*. Journal of Crystal Growth, 2003. **254**(1–2): p. 206-218.
17. Gražulis, S., D. Chateigner, D.R. T., L. L., and B.A. L., *Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures*. Journal of Applied Crystallography, 2009. **42**(1-4).
18. Krauss, C., *Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique*. Université de Caen, 2009.
19. Elfil, H., *Contribution à l'étude des Eaux Géothermales du Sud Tunisien : Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage*. Thèse I.N.S.A Toulouse, 1999.
20. Elfil, H. and H. Roques, *Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon*. Desalination, 2001. **137**(1–3): p. 177-186.
21. Rousseau, C., F. Baraud, L. Leleyter, M. Jeannin, and O. Gil, *Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment*. Corrosion Science, 2010. **52**(6): p. 2206-2218.
22. Zhang, D., P. Zhang, S. Song, Q. Yuan, P. Yang, and X. Ren, *Simulation of magnesium hydroxide surface and interface*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **612**(0): p. 315-322.
23. Gabrielli, C., R. Jaouhari, S. Joiret, G. Maurin, and P. Rousseau, *Study of the electrochemical deposition of CaCO₃ by in situ Raman spectroscopy. I. Influence of the substrate*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(7): p. C478-C484.
24. Tlili, M., M. Ben Amor, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin, and P. Rousseau, *Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2001. **33**: p. 10-16.
25. BRATERMAN P and C. R.T, *Vibrational spectroscopy of brucite: A molecular simulation investigation*. American Mineralogist, 2006. **91**: p. 1188-1196.
26. Gil, O., P. Refait, J.B. Memet, and L. Seguy, *Étude des dépôts calcomagnésiens formés sur acier lors de la protection cathodique : dépôts naturels et dépôts préparés en laboratoire*. Journal européen d'hydrologie 2000. **31**: p. 167-182.

27. Karoui, H., B. Riffault, M. Jeannin, A. Kahoul, O. Gil, M. Ben Amor, and M.M. Tlili, *Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on CaCO₃ and Mg(OH)₂ formation*. Desalination, 2013. **311**(0): p. 234-240.
28. Rousseau, C., *Etude du depot calco-magnésien forme sous protection cathodique*. 2008, Université de Caen: Caen.
29. Goreau, T.J., *Marine Electrolysis for Building Materials and Environmental Restoration*. INTECH open science, 2012(Chapter 13): p. 273-290.
30. Humble, H.A., *Cathodic protection of steel in sea water with Magnesium anodes*. Corrosion, 1948. **4**: p. 358.
31. J. S. Luo, R.U.L., T. Y. Chen, W. H. Hartt, and S. W. Smith *Formation of Calcareous Deposits Under Different Modes of Cathodic Polarization*. National Association of Corrosion Engineers, 1991. **Vol. 47. No. 3**: p. 189-195.
32. Yang, Y.F., J.D. Scantlebury, and E. Koroleva, *Underprotection of mild steel in seawater and the role of the calcareous film*. Corrosion, 2012. **42**: p. 432-440.
33. Akamine, K. and I. Kashiki, *Corrosion protection of steel by calcareous electrodeposition in seawater (Part 1) - Mechanism of electrodeposition*. Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering, 2002. **51**(11): p. 496-501.
34. Zamanzade, M., *Improvement of corrosion protection properties of calcareous deposits on carbon steel by pulse cathodic protection in artificial seawater*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2007. **54**: p. 74-81.
35. Tu, K. and R.A. Cottis, *Controlling the components of calcareous deposit to protect steel structures from ALWC with DC and pulse current*. National Association of Corrosion Engineers, 2009.
36. Salvago, G., S. Maffi, A. Benedetti, and L. Magagnin, *Coating electroaccretion on galvanized iron and aluminum in seawater*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(1): p. 169-178.
37. Euvrard, M., F. Membrey, C. Filiatre, C. Pignolet, and A. Foissy, *Kinetic study of the electrocrystallization of calcium carbonate on metallic substrates*. Journal of Crystal Growth, 2006. **291**(2): p. 428-435.
38. Mantel, K.E., W.H. Hartt, and T.-Y. Chen, *Substrate, surface finish, and flow rate influences on calcareous deposit structure*. Corrosion, 1992. **48**: p. 489-500.

39. Barchiche, C., *Caracterisation et cinetique de formation des depots calcomagnesiens sur acier en eau de mer artificielle*. 2004: La Rochelle.
40. Touzain, S., *Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présences d'écoulements. Application à la protection cathodique en milieu marin*. 1996: La Rochelle.
41. Nisancioglu, K., P.O. Gartland, T. Dahl, and E. Sander, *Role of Surface Structure and Flow Rate on the Polarization of Cathodically Protected Steel in Seawater*. *Corrosion*, 1987. **43**(12): p. 710-718.
42. Beaunier, L., C. Gabrielli, G. Poindessous, G. Maurin, and R. Rosset, *Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. **501**(1–2): p. 41-53.
43. Gabrielli, C., G. Maurin, H. Perrot, G. Poindessous, and R. Rosset, *Investigation of electrochemical calcareous scaling: Potentiostatic current– and mass–time transients*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002. **538–539**(0): p. 133-143.
44. Akamine, K. and I. Kashiki, *Corrosion protection of stell by calcareous electrodeposition in seawater (Part 2): Mecanism of growth*. *Corrosion Engineering*, 2003. **52**: p. 543-552.
45. Barchiche, C., C. Deslouis, O. Gil, S. Joiret, P. Refait, and B. Tribollet, *Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater; the formation of Green Rust compounds during cathodic protection*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(13): p. 3580-3588.
46. Neville, A. and A.P. Morizot, *Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics*. *Journal of Crystal Growth*, 2002. **243**(3–4): p. 490-502.
47. Deslouis, C., D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of CaCO₃ without Mg(OH)₂*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(12–13): p. 1891-1901.
48. Hartt, W.H., C.H. Culberson, and S.W. Smith, *Calcareous deposit on metal surfaces in seawater- a critical review*. *National Association of Corrosion Engineers*, 1983. **40**(11): p. 609-618.
49. Yan, J.-F., R. White, E., and R. Griffin, B., *Parametric Studies of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater*. *Journal of Electrochemical Society*, 1993: p. 1275-1280.
50. Lin, S.H. and S.C. Dexter, *Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition*. *Corrosion*, 1988. **44**(9): p. 615-622.

51. Barchiche, C., C. Deslouis, O. Gil, P. Refait, and B. Tribollet, *Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(17–18): p. 2833-2839.
52. Tlili, M.M., M. Ben Amor, C. Gabrielli, H. Perrot, and B. Tribollet, *Influence of the Interfacial pH on Electrochemical CaCO₃ Precipitation*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003. **150**(11): p. C765-C771.
53. Pathmanaban, S. and B.S. Phull. *CALCAREOUS DEPOSITS ON CATHODICALLY PROTECTED STRUCTURES IN SEA WATER*. 1982.
54. Dexter, S.C. and S.H. Lin, *Calculation of Seawater pH at Polarized Metal Surfaces in the Presence of Surface Films*. *Corrosion*, 1992. **48**(1): p. 50-60.
55. C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, and B. Tribollet, *Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell*. *Journal of applied electrochemistry* 1996. **27**: p. 482-492.
56. Pokrovsky, O.S. and J. Schott, *Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004. **68**(1): p. 31-45.
57. Mucci, A. and J.W. Morse, *The solubility of calcite in seawater solutions of various magnesium concentration, It = 0.697 m at 25 °C and one atmosphere total pressure*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984. **48**(4): p. 815-822.
58. Berner, R.A., *The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975. **39**(4): p. 489-504.
59. Devos, O., S. Jakab, C. Gabrielli, S. Joiret, B. Tribollet, and S. Picart, *Nucleation-growth process of scale electrodeposition – influence of the magnesium ions*. *Journal of Crystal Growth*, 2009. **311**(18): p. 4334-4342.
60. Möller, H., *The influence of Mg²⁺ on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater*. *Corrosion Science*, 2007. **49**(4): p. 1992-2001.
61. Zamanzade, M., T. Shahrabi, and E.A. Gharacheh, *Application of Taguchi method for the characterization of calcareous deposits formed by pulse cathodic protection*. *Materials and Corrosion*, 2007. **58**: p. 710-715.

62. Nancollas, G.H., T.F. Kazmierczak, and E. Schuttringer, *A Controlled Composition Study of Calcium Carbonate Crystal Growth: The Influence of Scale Inhibitors*. Corrosion, 1981. **37**(2): p. 76-81.
63. Copin-Montégut, G., *L'oxygène dissous*. Physique et Chimie Marines.
64. Godart, C. and C. Dagbert, *Impact de l'environnement marin sur la formation du dépôt calco-magnésien: rôle de la matière organique*. Matériaux et techniques, 2004. **92**: p. 27-32.
65. Kitano, Y. and D.W. Hood, *The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1965. **29**(1): p. 29-41.
66. Dexter, S.C. and S.H. Lin, *Effect of Marine Biofilms on Cathodic Protection*. International Biodeterioration & Biodegradation, 1995. **29**: p. 231-249.
67. Edyvean, R.G.J., A.D. Maines, C.J. Hutchinson, N.J. Silk, and L.V. Evans, *Interactions between cathodic protection and bacterial settlement on steel in seawater*. International Biodeterioration & Biodegradation, 1992. **29**(3-4): p. 251-271.
68. Deslouis, C., P. Falaras, O. Gil, M. Jeannin, V. Maillot, and B. Tribollet, *Influence of clay on calcareous deposit in natural and artificial sea water*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(15): p. 3173-3180.

Chapitre II

Techniques expérimentales

1	CONDITIONS EXPERIMENTALES	44
1.1	MATERIEL	44
1.2	ELECTROLYTE	45
1.2.1	LA ROCHELLE	45
1.2.2	STATION MARINE DE LUC SUR MER	47
1.2.3	LABORATOIRE DEPORTE D'ANGOULINS	47
1.3	MONTAGE EXPERIMENTAL	50
2	TECHNIQUES ANALYTIQUES	52
2.1	MESURES ELECTROCHIMIQUES	52
2.1.1	CHRONOAMPEROMETRIE – CHRONOPOTENTIOMETRIE	52
2.1.2	SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)	53
2.2	ANALYSES DE SURFACE	59
2.2.1	SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE-X	59
2.2.2	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB/EDS)	60
2.2.3	SPECTROSCOPIE RAMAN	61
2.2.4	DIFFRACTION DES RAYONS X – LOGICIEL MAUD	63
2.3	ANALYSES CHIMIQUES	69
2.3.1	TENEUR EN MATIERE ORGANIQUE	69
2.3.2	SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE PAR PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES)	70
3	REFERENCES	73

Les expériences menées au cours de cette thèse ont été réalisées pour la majeure partie au laboratoire LaSIE de la Rochelle, soit dans ses locaux, soit sur un site déporté dans le marais du Chay à Angoulins sur mer. Une série de tests a également été effectuée à la station marine de Luc sur Mer, laboratoire déporté de l'université de Caen. Nous allons décrire dans ce chapitre les conditions expérimentales propres à chaque lieu et les techniques d'analyses utilisées.

1 Conditions expérimentales

1.1 Matériel

Les expériences en laboratoire ont été lancées sur deux types d'électrodes (fig.1). Des échantillons cylindriques provenant d'un barreau d'acier E24 (S235) et des grilles d'acier brut (maillage 25x25 mm, section 3 mm) ont été découpés, pour une surface respective de 2 et 10 cm². A Luc sur mer et à Angoulins, le même type de grille était utilisé mais avec une surface de l'ordre de 100 cm². Les deux électrodes choisies sont en acier au carbone avec une composition chimique très proche (tableau 1). Les connexions électriques étaient soudées puis enrobées dans une résine AXSON afin d'assurer l'étanchéité de la liaison. Les échantillons d'acier E24 étaient polis au papier abrasif de carbure de silicium, du grade 80 jusqu'au grade 600 (granulométrie de 46 µm à 25 µm).

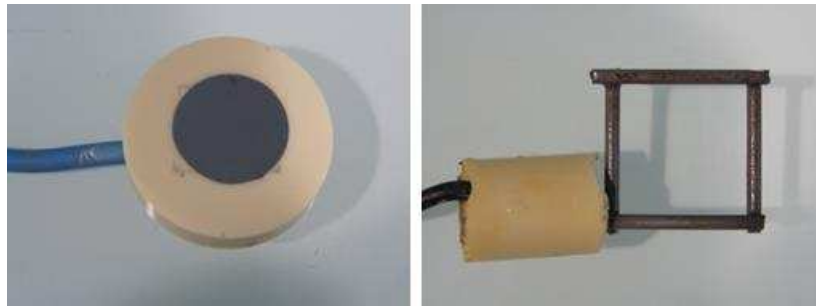


Figure 1 : photographies des deux types d'électrodes utilisées

Type	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
E24	98.2	0.122	0.206	0.641	0.016	0.031	0.118	0.020	0.105	0.451
Grille	98.8	0.057	0.190	0.470	0.018	0.020	0.092	0.016	0.091	0.230

Tableau 1: Composition de l'acier E24, de la tige et de la grille (% massique) déterminées par spectroscopie étincelle

1.2 Electrolyte

1.2.1 La Rochelle

Quatre types d'eau de mer et un témoin NaCl ont été utilisés au cours de ces travaux:

- *Témoin* : eau milli-Q avec une concentration de 35g/L de NaCl
- *Eau de mer artificielle* : synthétisée en respectant les concentrations présentées dans le premier chapitre, (suivant la norme ASTM D1141) et en ajustant le pH à 8,2.
- *Eau de mer naturelle du Laboratoire LIENSs* (Littoral Environnement et Sociétés) de biologie marine de l'université de La Rochelle: pompée dans une claire ostréicole au Nord de La Rochelle et stockée dans une cuve en béton au laboratoire du LIENS, avec un renouvellement mensuel. L'eau est filtrée à 50 μm puis stérilisée par passage sous une lampe à Ultra-Violet avant utilisation.
- *Eau de mer naturelle de La Rochelle* : prélevée directement à la plage, sans aucun traitement
- *Eau de mer naturelle de Luc sur Mer* : pompée à 380 m de la côte et déversée dans plusieurs bassins en continu.

Les eaux de mer naturelles ont été analysées par spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES) et les concentrations des différentes espèces sont présentées dans le tableau 2.

	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K
EDMA	0.02	436.83	0.00	0.01	0.00	293.70
EDMN La Rochelle	0.02	413.18	0.00	0.01	0.00	293.48
EDMN LIENS	0.05	399.49	0.00	0.02	0.00	250.33
EDMN Luc Sur Mer	0.02	425.91	0.00	0.01	0.00	305.06

	Mg	Ni	S	Sn	Sr	Zn
EDMA	1335.49	0.00	1014.31	0.01	0.14	0.00
EDMN La Rochelle	1250.19	0.00	976.74	0.00	8.23	0.00
EDMN LIENS	1148.90	0.01	899.97	0.00	7.85	0.07
EDMN Luc Sur Mer	1287.60	0.00	994.05	0.01	8.39	0.00

Tableau 2 : analyses par spectrométrie par torche à plasma des différentes eaux de mer utilisées lors des expériences, concentrations en mg/L

Les différentes eaux de mer présentent des concentrations très proches pour les éléments principaux (Mg, S, Ca, K) ainsi que pour les éléments traces (Al, Cu). Nous pouvons noter la présence de Zn et de Ni présents uniquement dans l'EDMN du LIENS, probablement due à une

pollution dans la cuve de stockage. Le strontium a une concentration non négligeable dans l'eau de mer naturelle.

Des analyses complémentaires effectuées par chromatographie ionique dans un laboratoire d'analyse (le LaSAT – La Rochelle) (tableau 3) donnent des concentrations inférieures en Ca et Mg. Le TAC, titre alcalimétrique complet, a été obtenu par un dosage pH à l'acide sulfurique. Le TOC, Total Organic Carbon, a également été réalisé au laboratoire d'analyse LaSAT à La Rochelle. Ces différentes techniques d'analyse d'eau sont détaillées à la fin du chapitre dans la partie Analyses chimiques.

	Ca	Mg	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	TOC
EDMN La Rochelle	296.5	1074.5	179.3	1.4
EDMN LIENS	316.4	1111.2	183.0	1.7
EDMA	Non dosé	Non dosé	181.8	<0.5

Tableau 3 : dosage du Ca, du Mg, TAC et TOC de différentes eaux de mer utilisées lors des expériences, concentrations en mg/L

L'EDMA et les eaux de mer naturelles ont été utilisées pour les expériences menées à potentiel imposé (chapitre III). Les tests étaient réalisés dans des béciers de 1L sur des courtes durées (4 jours). En courant imposé (chapitre IV), les électrodes étaient immergées dans des aquariums de 15L, alimentés en continu (débit d'environ 5L/min) à partir d'un bac réservoir de 40L (fig.2). La totalité de l'eau était renouvelée tous les 5 à 10 jours afin d'éviter un appauvrissement ionique (dû à la consommation du Ca ou du Mg par le dépôt) ou un enrichissement (dû à l'évaporation de l'eau). L'eau était à température ambiante, allant de 14°C en hiver jusqu'à 24°C en été.

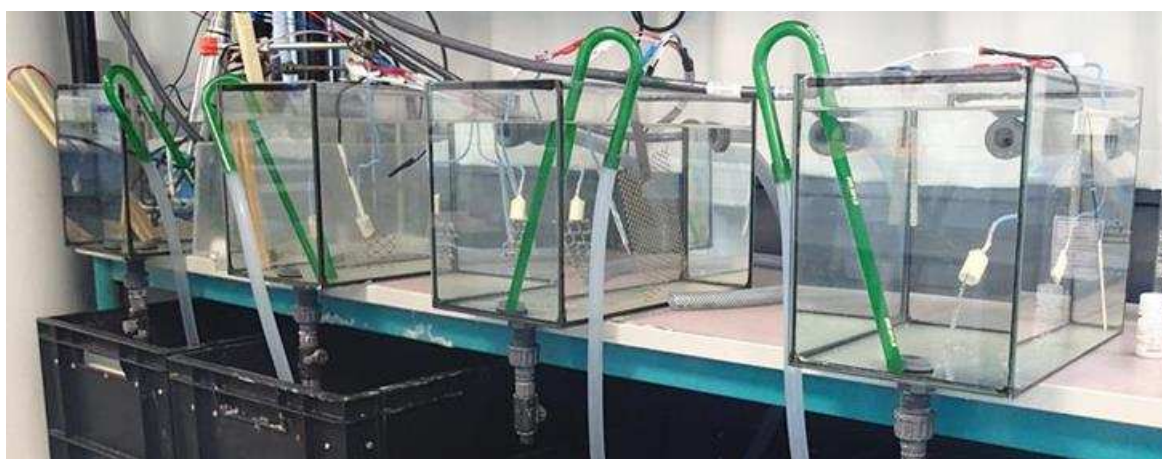


Figure 2 : Montage expérimental à La Rochelle

1.2.2 Station marine de Luc sur Mer

A la station marine de Luc sur Mer, l'eau de mer est pompée 2 fois par jour à 380m de la côte. Cette eau décante dans des bassins de rétention et passe ensuite dans notre bassin de 860L, assurant un renouvellement continu en eau fraîche. La température varie de 10°C en hiver jusqu'à 20°C en été. Les tests étaient menés sur des temps relativement longs, 1 ou 2 mois, en relevant les valeurs de potentiel manuellement. Dans les bacs, la hauteur d'eau ne dépasse pas 15 cm et les électrodes étaient soit posées sur le fond, soit enterrées sous un amas de sable d'une cinquantaine de cm de hauteur pour l'étude de l'influence des sédiments. Le sable était directement prélevé sur la plage de Luc sur Mer.

1.2.3 Laboratoire déporté d'Angoulins

Grâce au financement de l'ANR Ecocorail, nous avons mis sur pied une plateforme expérimentale dans le marais d'Angoulins, à 10km au sud de La Rochelle (fig.3a). Ce laboratoire déporté se situe dans un des chenaux alimentant les fermes ostréicoles de la zone (fig.3b). Le niveau d'eau et les courants y varient périodiquement en fonction des marées. L'élaboration de cette plateforme, entièrement réalisée par notre équipe et un technicien du laboratoire, s'est faite en deux étapes. L'étape de construction, avec l'ancrage des pieux, le plancher, l'élaboration des portes échantillons (fig.4a) et l'étape de conception du boîtier électrique (fig.4b), comprenant sept générateurs de courant, un boîtier contrôle les sondes pH, température, oxygène dissous et niveau d'eau et un système d'acquisition des données et d'envoi par GPRS. Nous allons détailler plus précisément la plateforme et les composants de ce boîtier électrique dans la partie suivante.

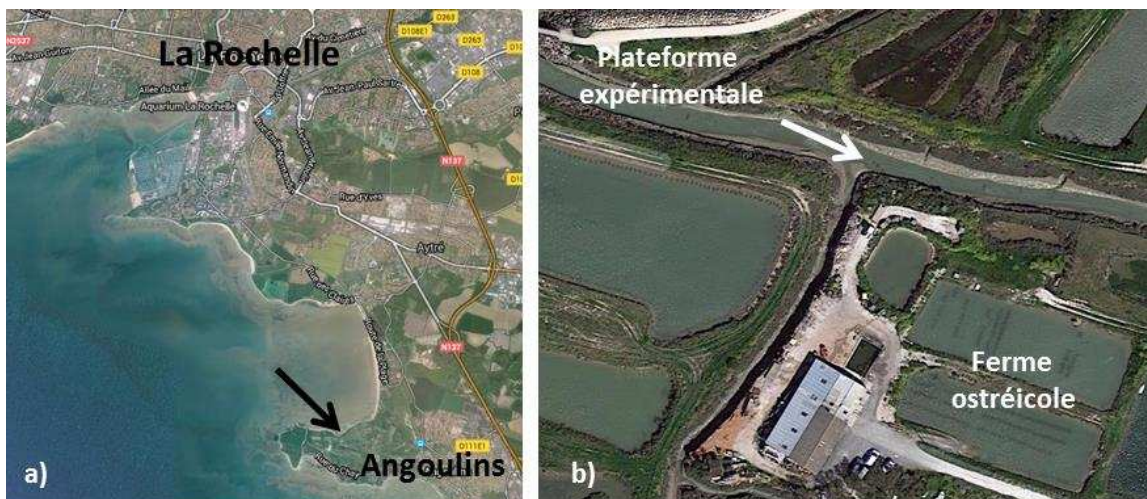


Figure 3 : Vue aérienne du site de la plateforme expérimentale du marais d'Angoulins

1.2.3.1 Plateforme d'essais

La station est composée d'une structure en bois immergée à marée haute (fig.4a), d'un tableau de pilotage (fig.4b) imposant le courant aux échantillons, de 7 boîtiers relais, d'une sonde de niveau d'eau, d'une sonde pH et d'une sonde de turbidité.



Figure 4 : photos de la plateforme d'angoulines et du boîtier électrique

Les échantillons sont fixés sur des cadres en PVC, boulonnés à des planches amovibles, elles-mêmes fixées à la structure bois de la plateforme. La cathode est entourée de deux anodes en titane platiné afin de limiter les effets de courant vagabond et l'électrode de référence est positionnée à une dizaine de centimètres, comme le montre les photos de la figure 8. Le positionnement des échantillons et des boîtiers relais est présenté sur la figure 5. Les boîtiers relais permettent de brancher ou débrancher chaque échantillon indépendamment. Toutes les électrodes de référence sont reliées à un boîtier sur lequel nous pouvons connecter un voltmètre et une électrode de référence calibrée afin de vérifier une éventuelle dérive.

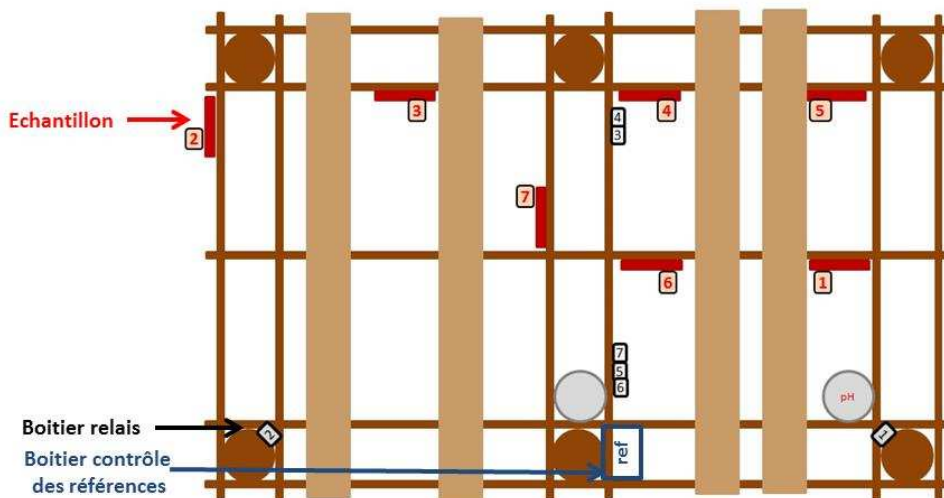


Figure 5 : Schéma du positionnement des échantillons et des boîtiers relais sur la structure bois de la plateforme

1.2.3.2 Tableau électrique

Les différents composants du tableau électrique sont présentés sur la figure 6, dont certains ont été construits sur mesure pour satisfaire les besoins spécifiques liés aux expériences :

- **la carte d'acquisition** a été réalisée par la société Capacité basée à Nantes, elle utilise un processeur SB-RIO de chez National Instrument. Cette carte permet de piloter les 7 générateurs de courant et d'acquérir l'ensemble des paramètres des 7 voies. Trois valeurs sont enregistrées en parallèle : la différence de potentiel entre l'anode et la cathode, entre la cathode et l'électrode de référence, et la commande du courant (elle aussi traduit en volt).
- **le modem GPRS**, de la marque Erco et Gener, permet d'envoyer toutes les 24 h les données acquises sur le serveur de l'université. Il permet de plus le contrôle des fonctionnalités à distance.
- les sondes sont gérées par une carte de la marque Endress + Hauser, en 4-20 mA, et permet de transmettre les informations recueillies à la carte.
- **le logiciel de commande** a été réalisé sur mesure par la société Phalanx, une société spécialisée dans le test, la mesure et l'automatisation pour l'industrie et la recherche. Ils travaillent essentiellement sur la base des produits National Instruments et notamment le logiciel de programmation LabVIEW.
- **les 7 générateurs** ont été réalisés par la société Elecddan et tropicalisés pour travailler en milieu agressif. Les générateurs de courant sont pilotés par une tension d'entrée comprise entre 0 et 10 V, permettant de générer un courant continu en sortie variant de 0 à 2A, avec une sensibilité de 0.01V. Par exemple, pour des essais sur des cathodes de 125 cm², en souhaitant -150µA/cm², soit 125 x 0,150=18,750 mA à imposer, il faut (10/2000) x 18,750 = 0,09375 soit 0,094 V de consigne de pilotage. Ces générateurs comportent une entrée pilotage, en Volt, commandé par la carte, deux sorties image, permettant de suivre le courant et la tension générée, reliées à la carte, et une sortie courant, alimentant les échantillons.

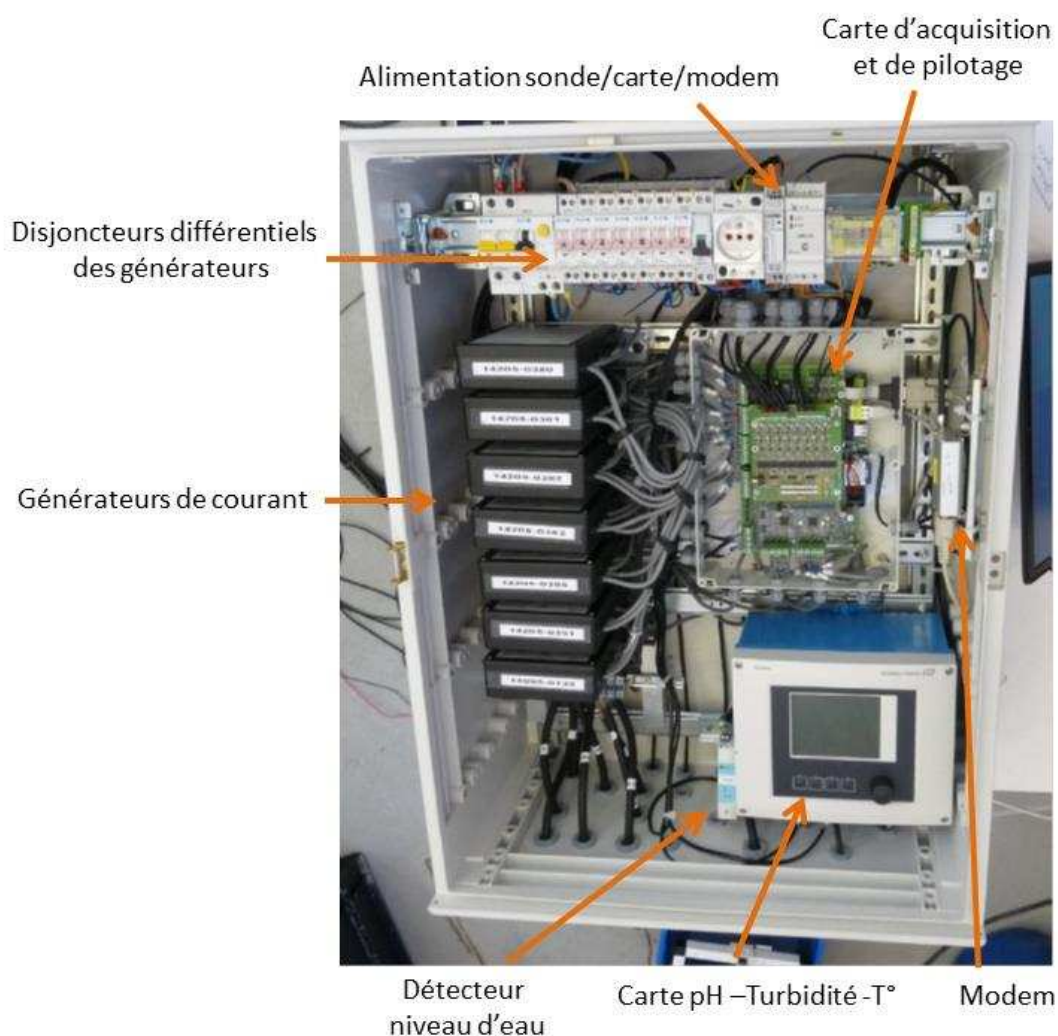


Figure 6 : Tableau électrique et ses composants respectifs, situé sur le site d'Angoulins

L'installation de cette plateforme présente plusieurs avantages : cela permet de se rapprocher des conditions réelles, de comparer les résultats de laboratoire et de terrain, d'augmenter la surface de nos cathodes ou encore d'étudier l'influence du marnage et la présence de sédiments. Le marais d'Angoulins présente un environnement très vaseux, propice à l'étude de l'influence de la vase in situ, mais afin d'étudier l'effet d'autres types de sédiments sur le dépôt calcomagnésien, des grilles étaient enfouies dans des manchons remplis de coquillages ou de graviers (fig.8). Ces manchons étaient découpés dans des sacs à huitre, très résistants, permettant de garder les sédiments à proximité de l'électrode tout en laissant l'eau circuler de part et d'autre du manchon.

1.3 Montage expérimental

Dans tous les cas, le comportement électrochimique des électrodes a été étudié à travers un montage classique à trois électrodes (fig.7), composé d'une électrode de travail, d'une contre électrode en titane platiné et d'une électrode de référence Ag/AgCl eau de mer (+0.250 V/ESH),

soit commerciale (Tacussel) soit « faite maison ». Ces dernières sont élaborées à partir d'un fil d'argent brut sur lequel est déposé électrochimiquement une couche d'AgAgCl stable. Ces références sont contrôlées avant chaque expérience afin de repérer une éventuelle dérive. Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat VSP Bio Logic pour les expériences en laboratoire. Pour les sites déportés, le montage et le système d'acquisition de Luc sur mer était très proche de celui du laboratoire de La Rochelle. Pour la plateforme d'Angoulins, un porte-échantillon amovible a été élaboré afin de faciliter le lancement et l'arrêt des expériences sur terrain (fig.8). La méthode d'acquisition a déjà été décrite dans le paragraphe précédent. Les valeurs d'intensités sont exprimées en mA/cm² et les potentiels par rapport à la référence Ag/AgCl eau de mer.

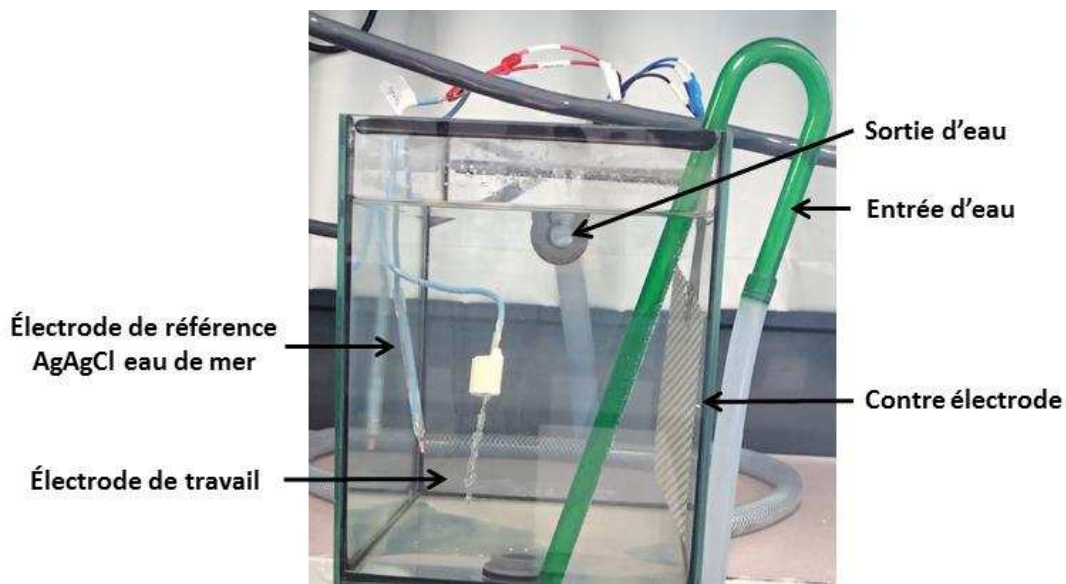


Figure 7 : Schéma du montage expérimental utilisé pour les expériences menées dans les aquariums



Figure 8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences menées sur la plateforme d'Angoulins, avec ou sans manchon de sédiments

2 Techniques analytiques

Les expériences ont été suivies par chronopotentiométrie et chronoampérométrie. En potentiel imposé, des mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la croissance du dépôt. Une fois les échantillons sortis de l'eau et séchés, des analyses microstructurales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la μ -spectroscopie Raman, la μ -fluorescence X et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à des analyses EDS ont été effectuées. Les analyses par μ -fluorescence-X et les analyses EDS nous ont permis de déterminer la composition chimique du dépôt. Ces différentes méthodes vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

2.1 Mesures électrochimiques

2.1.1 Chronoampérométrie – Chronopotentiométrie

A courant imposé, le suivi du potentiel est un moyen de contrôle très utilisé en protection cathodique afin de savoir si la structure est bien protégée. Dans notre cas, les courbes chronopotentiométriques sont utiles pour savoir si le métal polarisé se trouve dans la zone de réduction de l'oxygène ou de l'eau et pour comparer les différentes densités de courant testées.

A potentiel imposé, le suivi de l'intensité en fonction du temps donne une information sur la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien et une estimation du taux de recouvrement de la surface. Au fur et à mesure que le dépôt recouvre la surface active de l'électrode, le nombre de sites de réduction de l'oxygène diminue et entraîne une diminution de la demande en courant. C'est le principe de la protection cathodique. Les courbes chronoampérométriques peuvent être utilisées brutes ou normalisées selon I/I_0 , avec I_0 l'intensité du courant à t_0 . Dans ce cas, plus les valeurs de I/I_0 sont proches de 0, plus le dépôt est bloquant. Les courbes de la figure 9 sont un exemple de cette technique [1]. Ce graphique met en évidence que le blocage est rapide et quasi-total pour les potentiels faiblement cathodiques et, plus long et moins efficace pour les potentiels plus cathodiques. A partir d'environ $-1.2V_{ECS}$, la réduction de l'eau entraîne un dégagement de dihydrogène qui fragilise la couche et favorise la formation de brucite, moins bloquante. La valeur du courant final dépend ainsi de la nature du dépôt formé : l'aragonite précipite sous forme de cristaux bloquant la surface alors que la brucite précipite dans un premier temps sous forme de gel moins bloquant.

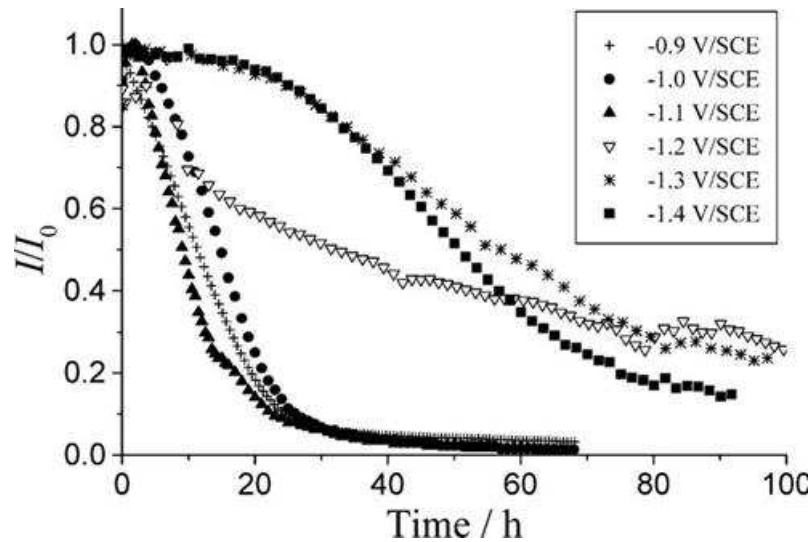


Figure 9 : Courbes chronoampérométriques montrant l'influence du potentiel sur le blocage d'une électrode tournante d'acier à 600tr/min en EDMA, d'après Barchiche et al. [1]

Le suivi de la demande en courant donne ainsi une information rapide et globale sur l'état de recouvrement de l'électrode. Une faible valeur de I/I_0 indique que la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous est fortement réduite. Or ce phénomène peut être lié à la formation du dépôt calcomagnésien, mais également à un appauvrissement en oxygène dû aux conditions hydrodynamiques ou à la formation d'un autre composé bloquant. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) permet alors d'étudier plus finement les réactions électrochimiques se déroulant à l'interface métal-solution.

2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La SIE permet de séparer les différentes réactions se produisant sur l'électrode grâce au large domaine de fréquence utilisée. Les réactions rapides de types transfert de charge seront visible à haute fréquence et les phénomènes lents de type transport de matière à basse fréquence. Il est ainsi possible de séparer les différents mécanismes réactionnels intervenant à la surface du métal tant que les constantes de temps sont suffisamment distinctes.

2.1.2.1 Principe instrumental [2]

En mode potentiostatique, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude est superposée autour de la valeur du potentiel appliqué telle que :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t)$$

avec

$$\Delta E(t) = \Delta E \cdot \sin(\omega t)$$

Avec ΔE l'oscillation du potentiel, et ω la pulsation (rad.s^{-1}) : $\omega=2\pi f$. L'oscillation doit être suffisamment faible pour ne pas perturber le système électrochimique étudié. La réponse en courant est également sinusoïdale mais déphasée d'un angle ϕ :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t)$$

avec

$$\Delta I(t) = \Delta I \cdot \sin(\omega t + \phi)$$

Avec ΔI l'amplitude maximale de l'intensité et ϕ le déphasage entre l'intensité et la tension. L'impédance du système peut s'écrire comme une expression analogue à la loi d'Ohm et s'exprime en terme de module $|Z|$ et de déphasage ϕ tel que :

$$|Z| = \frac{TF(\Delta E(t))}{TF(\Delta I(t))}$$

et

$$\arg(Z) = \phi$$

avec TF la Transformée de Fourier et $|Z|$ le module de l'impédance. Le signal de l'excitation de la réponse peut être représenté sous la forme de vecteurs, somme d'une composante réelle et d'une composante imaginaire, selon la formule :

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j \sin(\phi)$$

avec $j^2=-1$

L'impédance est ainsi représentée sous la forme complexe :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|\exp(j\phi) = |Z(\omega)| (\cos(\phi) + j \sin(\phi))$$

Pour une fréquence donnée, l'impédance $Z(\omega)$ peut être représentée dans un plan complexe par un vecteur :

$$Z(\omega) = Z_{re} + j Z_{im}$$

dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement la partie réelle et imaginaire de $Z(\omega)$. Les relations entre les expressions sont les suivantes :

$$Z_{re} = |Z(\omega)|\cos \phi$$

$$Z_{im} = |Z(\omega)| \sin \Phi$$

$$|Z(\omega)| = [(Z_{re})^2 + (Z_{im})^2]^{1/2}$$

$$\Phi = \arctg\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right)$$

2.1.2.2 Analyse de données

L'impédance est généralement représentée graphiquement sur des diagrammes de Nyquist, avec l'opposé de la partie imaginaire ($-Z_{im}$) en ordonnée et la partie réelle (Z_r) en abscisse, ou sur des diagrammes de Bode, en portant le logarithme du module d'impédance $Z(\omega)$ et l'angle de déphasage Φ en fonction du logarithme de la fréquence.

Pour faire le lien entre les diagrammes obtenus expérimentalement et leur signification physico-chimique, on s'appuie sur un circuit électrique équivalent qui se rapproche le plus possible du cas étudié. En effet, dans les cas simplifiés, les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par des circuits électriques comprenant essentiellement des résistances et des capacités. Il convient donc de rappeler brièvement quelles sont les principales réactions se déroulant à la surface d'une électrode immergée dans un électrolyte.

Dès l'immersion de l'électrode, il se crée une séparation de charges électriques à l'interface électrode/électrolyte pour former ce que l'on appelle la double couche reprise dans le modèle de Stern (fig.10). Ce modèle tient compte de la différence de potentiel $\Delta\phi_H$ lié à la couche compacte de type Helmholtz et de $\Delta\phi_{GC}$ lié à la couche diffuse de type Gouy-Chapman.

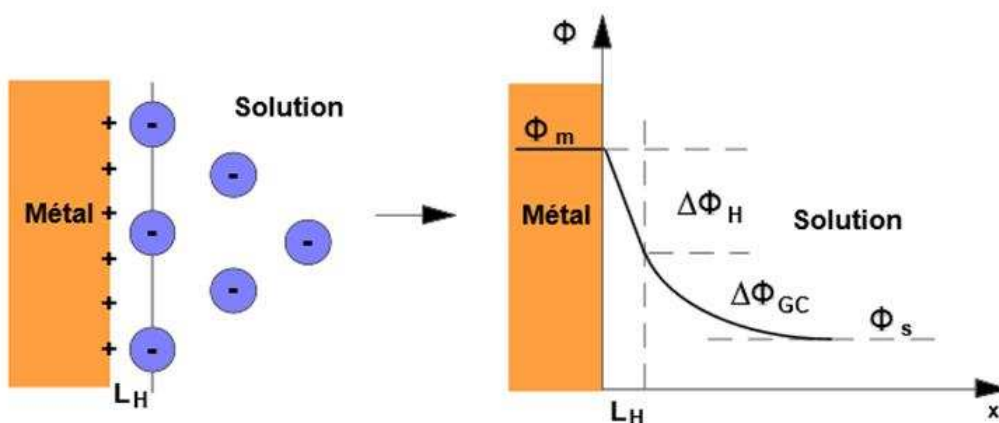


Figure 10 : modèle de Stern de la double couche

Cette double couche électrochimique peut être associée à un condensateur électrique qui se charge et se décharge avec la perturbation sinusoïdale appliquée. Le courant à l'interface se décompose en deux parties :

- Le courant capacitif I_{dc} qui dépend de la variation de charges emmagasinées dans la double couche (et donc indirectement de la fréquence de la perturbation appliquée)
- Le courant faradique I_f qui dépend des réactions d'oxydo-réduction se déroulant à l'interface

Le courant total instantané est donc la somme des courants faradiques, liés aux réactions électrochimiques (contrôlés par le transfert de charge et/ou la diffusion), et des courants capacitifs, liés aux propriétés diélectriques du substrat. A ces courants correspond leur impédance associée :

- Impédance de double couche $Z_{dc} = \frac{-j}{C_{dc} \omega}$ (avec $C_{dc} = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{e}$)
- Impédance faradique : Z_f

C_{dc} est la capacité de double couche, ϵ la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur de réaction.

Les processus faradiques peuvent être contrôlés cinétiquement soit par le transfert de charge, soit par un processus mixte d'activation-diffusion. Dans le 1^{er} cas, la contribution faradique est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. Dans le 2^{ème} cas, il faut ajouter ce que l'on appelle une impédance de diffusion, connue sous le nom d'impédance de Warburg. Dans des cas simples, l'interface électrochimique peut alors se modéliser grâce à ces composantes. Vient s'ajouter à cela la résistance d'électrolyte R_e qui est une valeur propre au milieu étudié et qui se lit directement à haute fréquence sur l'axe des abscisses sur un diagramme Nyquist.

Dans le cas simplifié d'une réaction strictement limitée par le transfert de charge, l'interface électrochimique peut se modéliser avec un circuit RC et une résistance d'électrolyte en série (fig. 11a). Dans le cas d'une cinétique mixte d'activation et de diffusion, les phénomènes de transport de masse jouent alors un rôle limitant sur les réactions d'oxydo-réduction se produisant à l'interface. Une impédance de diffusion Z_D est alors ajoutée en série avec la résistance de transfert R_t . Selon l'épaisseur de cette couche de diffusion, elle peut être considérée comme semi-infinie (impédance de Warburg Z_w) ou finie (fig.11b). Le contrôle par diffusion fait intervenir des phénomènes lents visibles à basse fréquence sur le diagramme de Nyquist.

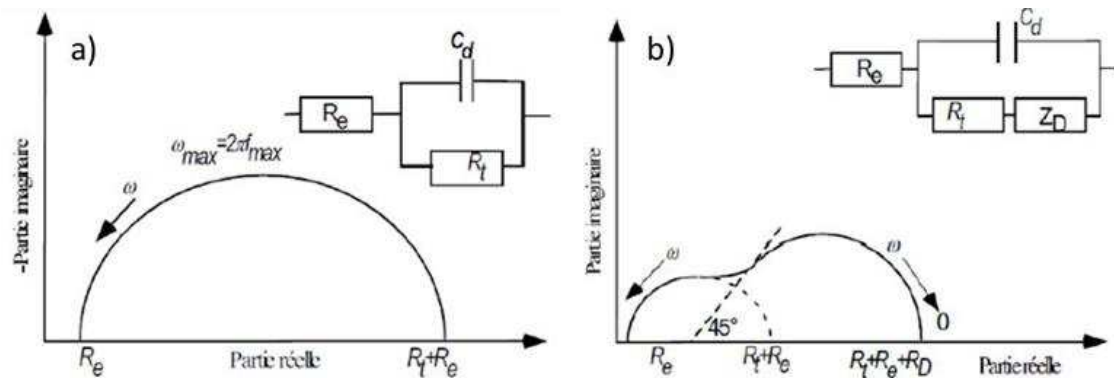


Figure 11 : Impédance électrochimique dans le plan de Nyquist et circuit équivalent dans le cas d'une cinétique d'activation (a) ou de diffusion dans une couche d'épaisseur finie [3]

Sur le diagramme de la fig.11b, il est possible d'extraire la résistance d'électrolyte R_e , intersection de la partie réelle et de la courbe expérimentale à haute fréquence, la résistance de transfert de charge R_t , obtenu par extrapolation du $\frac{1}{2}$ cercle à haute fréquence et de l'axe des abscisses, la résistance R_D associée à l'impédance de diffusion finie et la capacité de double couche C_d , calculée à partir de la fréquence se situant au sommet du cercle haute fréquence.

Dans le cas de la formation d'un dépôt calcomagnésien sur un substrat métallique, l'interface se recouvre progressivement d'une couche poreuse non conductrice. Pour simplifier, cette couche peut être assimilée à un film uniforme, capable également d'accumuler des charges. Le courant capacitif global est alors composé du courant capacitif de double couche C_{dc} et du courant capacitif du film C_f .

Maintenant, si l'on tient compte des réactions de réduction se produisant à la surface de l'électrode pour des potentiels correspondant au plateau d'oxygène, il apparaît que :

- Dans les premiers instants, l'oxygène est limité par le transport de masse. La résistance de transfert de charge (R_{tO_2}) est faible et l'impédance de diffusion (Z_{O_2}) est plus ou moins élevée selon les conditions hydrodynamiques. En parallèle, la résistance de transfert de charge de l'eau (R_{tH_2O}) est encore plus faible.
- Lorsque le film calcomagnésien se forme, la surface active de l'électrode diminue progressivement et les résistances de transfert de charge du dioxygène et de l'eau augmentent.

Devos et al. [4] ont proposé en 2006 un circuit équivalent mettant en jeu ces différents paramètres (fig. 12a), en y ajoutant R_p la résistance des pores et C_f la capacité du film. D'autres

circuits équivalents (que nous détaillerons dans le chapitre III), ont également été proposés afin de représenter au mieux les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface métal/électrolyte dans le cas d'une croissance d'un dépôt calcomagnésien :

- celui de Deslouis et al. [5] en 1998 (fig. 12b), similaire à celui de Devos et al. mais ne prenant pas en compte la réduction de l'eau et du dioxygène. C_{df} , Z_f et R_f représentent les pores du dépôt, en parallèle avec C_f qui reflète la nature diélectrique du $CaCO_3$. Z et C_d représentent la double couche sur une partie non recouverte par le dépôt.
- celui de Tu et al. [6] (fig. 12c), dont les termes sont facilement identifiables
- celui de [7] Yang et al. (fig.12d), avec C_{outer} et R_{outer} la couche externe du dépôt riche en Ca, C_{inner} et R_{inner} la couche interne riche en Mg et W_c , R_a , C_{dl} l'interface caractérisée par une capacité de double couche C_{dl} , une résistance de transfert de charge anodique R_a et une impédance de diffusion finie W_c

Il est important de noter que les circuits équivalents a) et b) ont été établis sur un substrat d'or dans une eau de mer exempte de magnésium alors que les c) et d) sur acier doux dans une eau de mer artificielle complète.

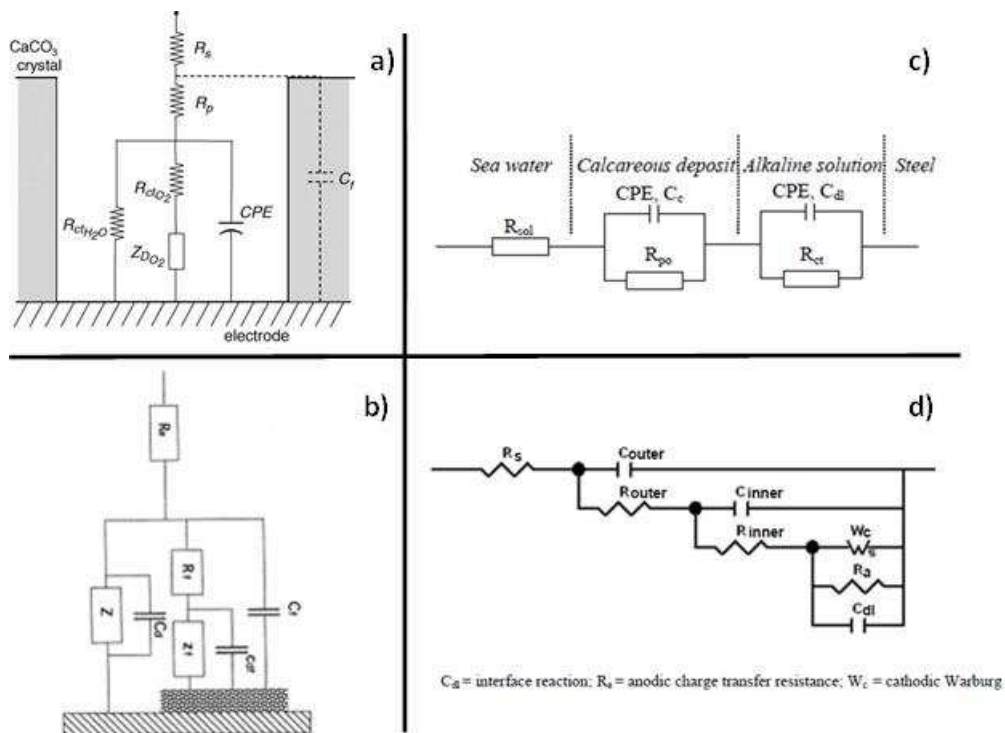


Figure 12 : Différents exemples de circuits équivalents correspondant à la formation du dépôt calcomagnésien

2.1.2.3 Mesure d'impédance

Les impédances ont été réalisées avec un montage classique à 3 électrodes dans le cas de l'étude en mode potentiostatique (chapitre III), allant de $-0.8V_{Ag/AgCl}$ à $-1.3V_{Ag/AgCl}$. Les mesures ont été effectuées entre 10kHz et 100mHz, avec une amplitude de signal de 10mV et 7 points par décade sur un potentiostat Biologic/VSP au laboratoire LaSIE de l'Université de La Rochelle.

2.2 Analyses de surface

Les échantillons ont été analysés par des techniques d'analyse élémentaires et structurales, apportant des informations complémentaires tant au niveau local que global, que nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent.

2.2.1 Spectrométrie de fluorescence-X

La spectrométrie de fluorescence est une méthode spectroscopique d'émission non destructive basée sur l'état électronique des espèces étudiées. Cette technique permet d'effectuer rapidement une analyse élémentaire des éléments « lourds » (dont le poids atomique est supérieur au Fluor en général) mais ne donne aucune information sur la structure cristallographique des phases présentes.

Le principe de la fluorescence X est le suivant : un électron des couches internes est excité par un photon du rayonnement incident, laissant une lacune. Un électron d'un niveau supérieur se désexcite pour remplir la lacune en émettant une énergie caractéristique (raie K ou L), propre à chaque atome. Cette technique permet de détecter les éléments du sodium à l'uranium avec une précision d'environ 10 ppm selon les éléments analysés. Les échantillons sont positionnés sur une platine mobile de grande dimension et la mise au point est réalisée par l'intermédiaire de deux caméras optiques (x10 et x100). Le temps d'accumulation est fixé de façon à atteindre un signal suffisant (1 million de coups) pour assurer une bonne déconvolution des pics caractéristiques des éléments.

Dans notre cas, cette technique d'analyse n'a été utilisée que ponctuellement à l'aide d'un Bruker M4 Tornado avec une source Rhodium, équipé d'une pompe à vide permettant de travailler à une pression de 20mbar et calibré à 35 kV et 200 μ A. La zone d'analyse, liée à la dimension du faisceau, est de 25 à 30 μ m² avec une profondeur de pénétration qui dépend du matériau et des conditions d'analyses (courant et tension).

2.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB/EDS)

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images liées à la morphologie et à la composition des échantillons analysés avec une résolution spatiale de l'ordre de 5-10nm et une profondeur de champ d'environ 1 nm.

Cette technique s'avère très utile pour observer le dépôt formé dans les premiers instants au contact du substrat, évaluer le recouvrement de la surface et connaître la composition du dépôt grâce au type de morphologie. Deux modes d'imagerie peuvent être effectués selon l'information recherchée :

- Par *réémission d'électron secondaire*, de faible énergie (mode SEI), donnant une information topographique de l'échantillon (fig.13a)
- Par *réémission d'électrons rétrodiffusés*, d'énergie plus élevée (mode BEI), permettant d'augmenter le contraste selon le poids atomique des espèces en présence et donnant ainsi une information de « composition chimique ». Les éléments lourds seront plus clairs sur l'image obtenue (fig.13b).

Par exemple, la figure 13a montre qu'une sorte de cheminée s'est formée sur la surface d'un dépôt calcomagnésien et la figure 13b nous informe que cette cheminée a une densité chimique beaucoup plus légère que le reste du dépôt, composée majoritairement de magnésium en l'occurrence.

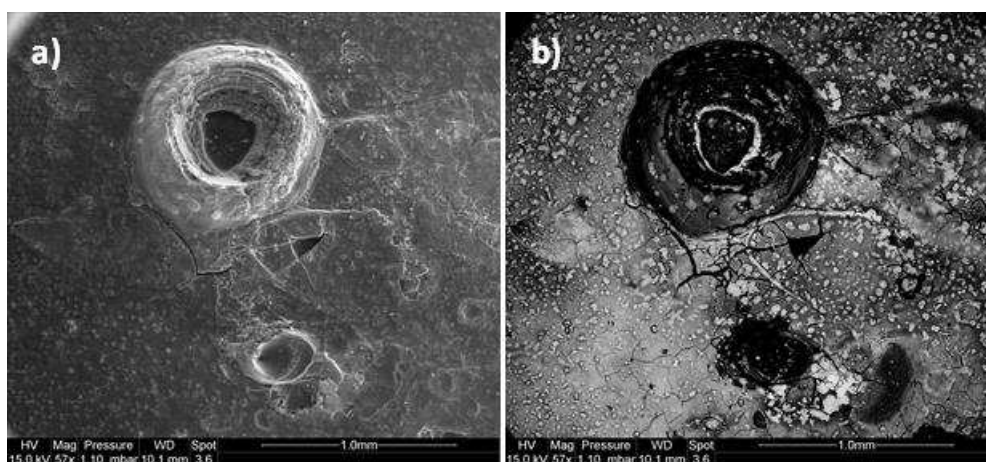


Figure 13 : Exemple d'images MEB de la surface d'un dépôt calcomagnésien en mode SEI (a) et BEI (b)

Le couplage avec l'analyse par Spectrométrie Dispersive d'Énergie (EDS), technique de micro-diffraction des rayons X, permet de quantifier la composition chimique élémentaire du volume analysé.

Durant cette étude, les échantillons ont été analysés à l'aide d'un microscope environnemental FEI Quanta 200F, avec une source alimentée à 15kV et une pression d'eau dans la chambre de 1,1 mbar afin d'éviter les phénomènes de charge surfacique sur le dépôt calcomagnésien peu conducteur. L'EDS était réalisée grâce au système EDAX.

2.2.3 Spectroscopie Raman

La μ -spectroscopie Raman est une méthode non destructive qui permet de caractériser la composition moléculaire et la structure cristalline d'un matériau non métallique. Cette technique de caractérisation présente l'avantage d'être relativement rapide et de pouvoir pointer sur une zone de l'ordre du μm^3 afin d'analyser très localement les phases en présence.

La technique repose sur le principe d'interaction photon-matière. Une source laser monochromatique de fréquence ν_0 est focalisée sur l'échantillon. Les photons alors absorbés par le matériau sont diffusés soit de façon élastique (diffusion Rayleigh de fréquence ν_0), soit inélastique (diffusion Raman de fréquence ν_d). La diffusion inélastique résulte d'une transition énergétique entre les photons incidents et la molécule, causant une transition entre niveaux vibrationnels. Cette diffusion Raman est qualifiée de diffusion Stokes ou Anti-Stokes selon la différence de fréquence entre ν_0 et ν_d (fig.14).

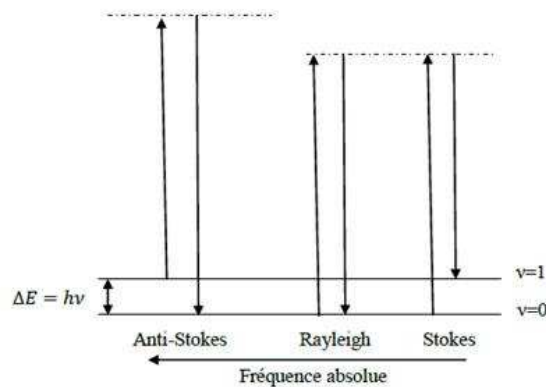


Figure 14 : Représentation schématique de la diffusion des photons

Il est d'usage d'utiliser le nombre d'onde sur les spectres Raman, et non pas la fréquence :

$$\text{Nombre d'ondes} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

A titre d'exemple, les nombres d'ondes caractéristiques et les spectres Raman des trois formes allotropiques du carbonate de calcium sont présentés respectivement dans le tableau 4 et sur la

figure 15. Un zoom dans la zone comprise entre 100 et 400 cm^{-1} permet de distinguer très clairement ces trois phases.

Dans cette étude, les échantillons ont été analysés avec un spectromètre Raman Jobin Yvon High Resolution (LabRAM HR) équipé avec un microscope (Olympus BX 41) et utilisant un capteur CCD refroidi par effet Peltier. Travaillant principalement avec du carbonate de calcium et de la brucite, la plage d'analyse a été définie de 100 à 1300 cm^{-1} et de 3200 à 3800 cm^{-1} . L'excitation a été produite par un laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). L'analyse est réalisée via un microscope confocal équipé d'un objectif x 50 et la zone sondée est d'environ 3 μm de diamètre. La résolution spectrale de l'appareil est de 0.5 cm^{-1} .

	ν_{calcite}	$\nu_{\text{aragonite}}$	ν_{vaterite}
Réseau	285, 151	151, 206, (275)	267, 300, 325
ν_1 élongation symétrique	1086	1085	1047, 1090
ν_2 Déformation du plan		853, 910	874
ν_3 élongation anti-symétrique	1434	1460, 1570	1445, 1485, 1550, 1595
ν_4 Déformation hors le plan	712	701, 704	668, 682, 740, 750

Tableau 4 : Modes actifs en spectroscopie Raman pour les 3 formes allotropiques du carbonate de calcium (valeurs données en cm^{-1}) [7]

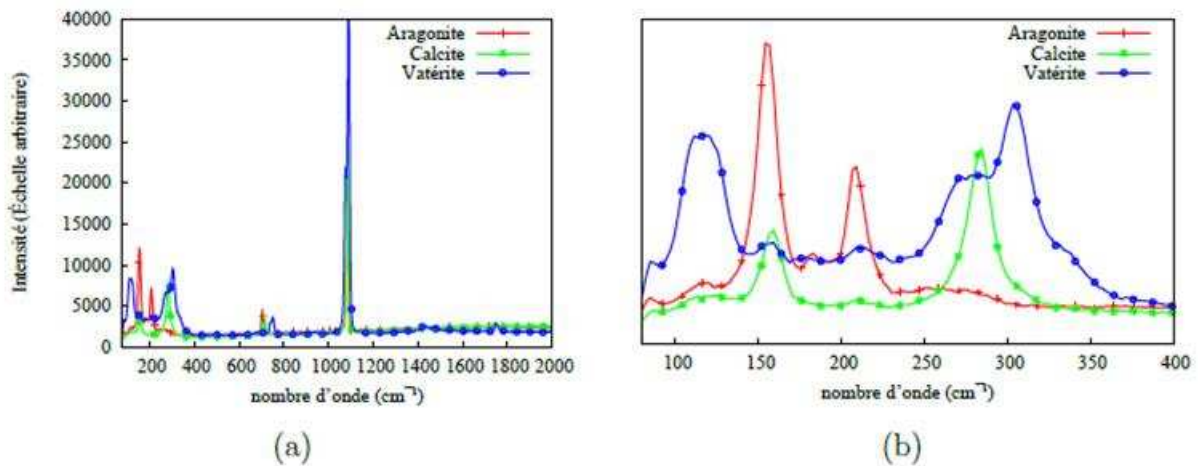


Figure 15 : Fréquences correspondant au spectre complet, en spectroscopie Raman, des trois polymorphes cristallins du carbonate de calcium (a) et leur bande caractéristique (b) [7]

2.2.4 Diffraction des rayons X – Logiciel Maud

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse performante pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle permet de déterminer la structure cristallographique des phases présentes dans l'échantillon analysé, ainsi que des informations liées à la microstructure (estimation de la taille des grains, effet de texturation,...). Le schéma conventionnel d'un diffractomètre est donné en figure 16a. La largeur du faisceau est contrôlée par la taille des fentes utilisées afin d'obtenir une résolution optimale.

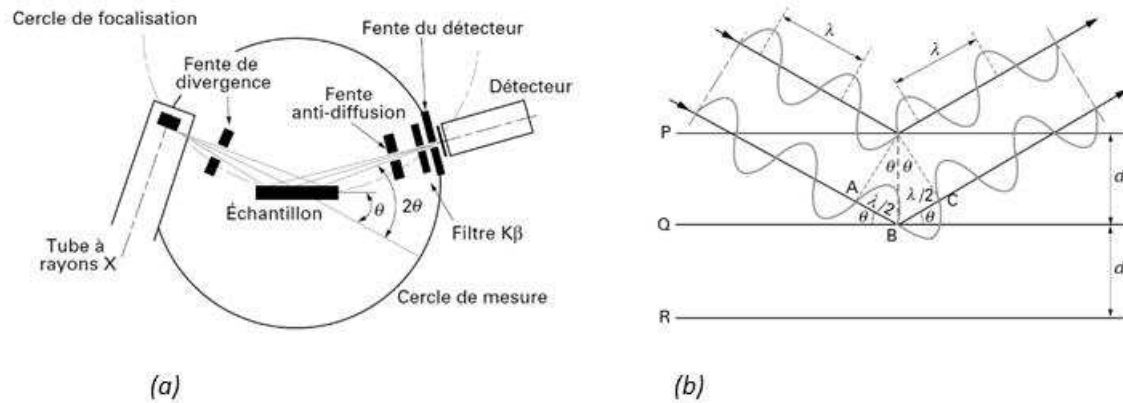


Figure 16 : Schéma d'un diffractomètre (a) et représentation de la Loi de Bragg (b) dans le cas d'échantillon en poudres des cristaux non texturés d'après Broll [8]

Le principe de diffraction par cette technique peut être décrit par la loi de diffraction de Bragg (figure 16b), selon laquelle les rayons parallèles du faisceau généré par la source arrivent à la surface de l'échantillon sous un angle incidence de Bragg θ . Ce faisceau est réfléchi ensuite sous le même angle sur une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$ (h , k et l indices de Miller) de distance réticulaire d_{hkl} . La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs vaut $2d_{hkl} \cdot \sin\theta$ et se généralise pour une interférence additive selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Avec : d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans (hkl) du réseau cristallin

θ : angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon

n : ordre de diffraction, généralement égal à 1

λ : longueur d'onde du rayonnement X incident

Dans notre cas, les analyses ont été effectuées avec un diffractomètre Inel EQUINOX 6000, en utilisant un détecteur incurvé (CPS 590) et une source de rayonnement au Cobalt ($\lambda_{Co-K\alpha 1} =$

0,17903 nm), alimenté sous 40kV et 40mA. Le détecteur courbe est conçu pour la détection simultanée des photons diffractés sur une plage 2θ de 90° . L'acquisition a été réalisée avec un angle d'incidence constant de 5° , pour des durées d'acquisition de 30 à 60min selon les échantillons et avec une rotation continue en ϕ afin de limiter d'éventuels effets d'orientation préférentielle dus au compactage de la poudre.

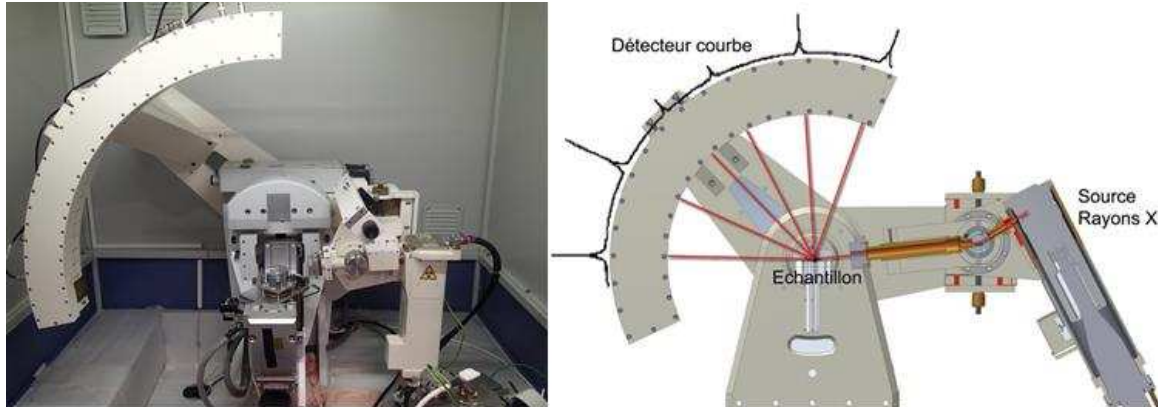


Figure 17 : photo et schéma du diffractomètre INEL 6000

Un exemple de diffractogrammes obtenus sur des poudres de dépôt calcomagnésien est présenté sur la figure 18. Les pics relatifs aux différentes phases présentes peuvent être identifiés grâce à la base de données J.C.P.D.S (Joint Committee for Powder Diffraction Standard), ou avec les références de la base C.O.D (Crystallographic Open Database). Une évolution de l'intensité relative des pics caractéristiques de chaque phase est visible sur la figure 18 et témoigne d'un changement de proportions des phases au sein du dépôt.

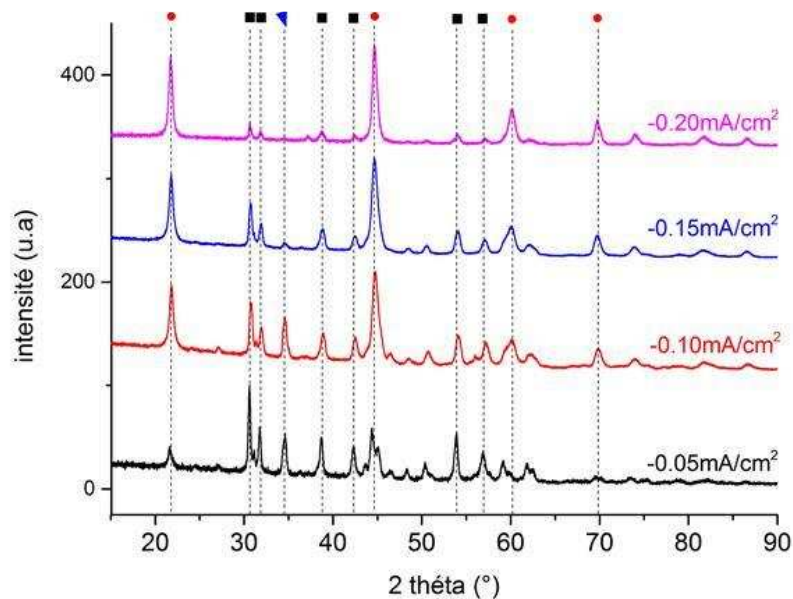


Figure 18 : Exemple de diffractogrammes X de différents échantillons polarisés de -0.05 à -0.20 mA/cm^2 avec les pics caractéristiques de chaque phase (point rouge = brucite, carré noir = aragonite et triangle bleu = calcite)

L'utilisation du logiciel open source MAUD (Material Analysis Using Diffraction) nous a permis de quantifier les différentes phases présentes dans notre dépôt. Cette quantification par affinement Rietveld s'est avérée essentielle tout au long de cette thèse afin de déterminer les proportions de carbonate de calcium, de brucite et autres composés formés dans les différentes conditions expérimentales.

La description qui va suivre, traitant du principe général de la diffraction et de la méthode d'affinement par le logiciel MAUD est extraite de la thèse de C. Krauss [9], encadré par le professeur D. Chateigner, co-créateur du logiciel MAUD.

2.2.4.1 Principe général

Dans le cas d'une poudre idéale (sans microdistortions, contraintes résiduelles, orientation préférentielle des cristallites qui peut être due au compactage de la poudre sur le porte-échantillon, etc...), il est possible d'aborder simplement le problème d'un point de vue purement géométrique. Pour simplifier, le vecteur d'onde \vec{k} du faisceau incident est diffusé élastiquement par les atomes de la maille du cristal. On considère alors le vecteur d'onde \vec{k}' , porté par l'onde diffusée, tel que $\|\vec{k}\| = \|\vec{k}'\|$ et pouvant prendre toutes les directions de l'espace. L'extrémité de ce vecteur décrit une sphère de rayon $\frac{1}{\lambda}$ appelé sphère d'*Ewald* (fig. 19). On introduit alors le vecteur de diffusion $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$. Ce vecteur est tel que s'il correspond à un vecteur du réseau réciproque, il y a diffraction dans la direction \vec{k}' . Cette condition est réalisée par les conditions de Laue:

$$\exists (h, k, l) \text{ tel que } \vec{K} = \vec{K}_{hkl}$$

L'extrémité des vecteurs \vec{K} possibles décrit une sphère de rayon \vec{K} dont le centre est situé en C sur la sphère d'Ewald. Cette sphère est appelée sphère des *pôles*. L'intersection de la sphère d'Ewald avec la sphère des *pôles* forme des anneaux, appelés anneaux de *Debye-Scherrer* (fig. 19).

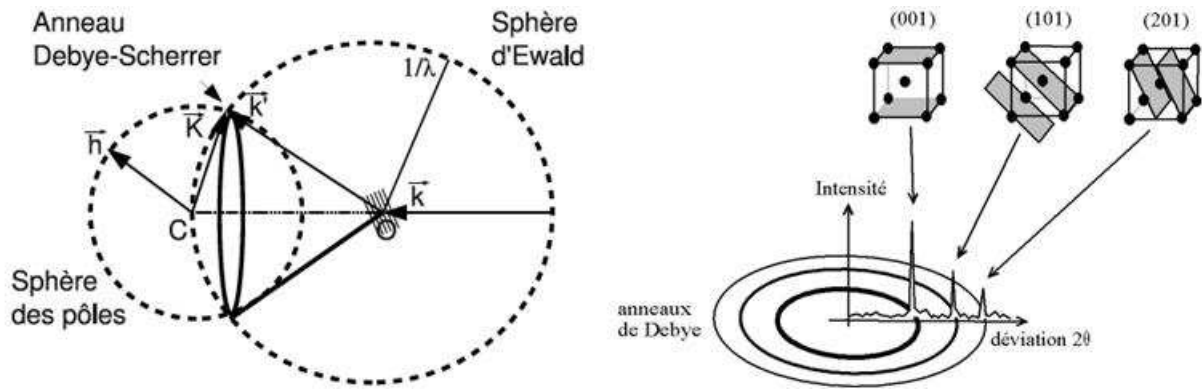


Figure 19 : Schéma de construction des anneaux de Debye-Scherrer et corrélation avec différents plans hkl

Cette théorie est néanmoins basée sur plusieurs hypothèses:

- la taille des cristallites est infinie et régulière
- les cristallites présentent un ordre cristallin parfait en 3 dimensions
- la source de rayons X est parfaitement monochromatique et la dimension du faisceau est très inférieure à la taille de l'échantillon.

Or, dans tous les cas expérimentaux, ces hypothèses ne sont jamais vérifiées pour différentes raisons:

- la taille des cristallites est souvent très petite dans les matériaux ($\square 300nm$) en raison des défauts intrinsèques: dislocations, fautes d'empilement, macles.
- le cristal considéré n'est souvent pas parfait: des microcontraintes dues aux effets cités précédemment apparaissent dans l'échantillon.
- chaque diffractomètre présente ses propres aberrations qui influencent directement le faisceau de rayons X. Une source de rayons X possède une largeur spécifique d'émission ainsi qu'une monochromatisation imparfaite due à l'optique instrumentale. Par ailleurs, les cristaux sont souvent orientés, même dans une poudre, à cause par exemple du tassement de la poudre dans le porte échantillon. Le vecteur \vec{k} prendra alors un nombre fini de directions privilégiées le long de l'anneau Debye-Scherrer, dont les intensités ne seront plus homogènes. En raison de tous ces effets, il convient de modéliser, afin de pouvoir interpréter les profils des pics de diffraction dans l'étude des matériaux. On peut interpréter le profil de chaque pic observé par une contribution de l'échantillon, avec ses effets intrinsèques, et de l'instrument, par une convolution :

$$h(x) = f(x) \otimes g(x)$$

$g(x)$ est la fonction de résolution de l'instrument utilisé et $h(x)$ le profil mesuré. $g(x)$ dépend des imperfections instrumentales: la divergence du faisceau incident, les dimensions du faisceau, la

punctualité de la source, du profil de raie de la radiation incidente... Cette fonction est généralement approximée par la demi-largeur à mi-hauteur des raies diffractées (*Half-Width at Half-Maximum, HWHM*) par la relation [10]

$$HWHM^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

où U, V et W sont des paramètres à déterminer. Afin de pouvoir déterminer cette fonction, on utilise une poudre que l'on peut considérer comme parfaite dans la résolution instrumentale utilisée. La poudre *LaB6* (standard *SRM660* du NIST) présente une forte homogénéité en taille, forme, et structure de cristaux, qui permet de l'utiliser comme échantillon standard pour calibrer l'instrument. $f(x)$ est la fonction recherchée liée à l'échantillon. La taille finie des cristallites, les microdéformations (variation de distance interréticulaire) dues aux contraintes internes ou aux dislocations par exemple, vont donner lieu à un élargissement des pics. Le logiciel MAUD prend en compte ces paramètres avec le modèle de Popa [11] qui permet par ailleurs de considérer l'anisotropie des cristallites.

2.2.4.2 Affinement de structure par ajustement du profil de diffraction

Afin d'extraire les informations contenues dans les pics de diffraction, on peut utiliser différentes méthodes d'analyse. Celles-ci diffèrent par la manière dont on approche le diagramme de diffraction. Il est possible d'analyser chaque pic séparément en tenant compte de leur position afin de révéler les phases présentes. En effet, ces positions reflètent les distances inter-réticulaires des cristallites du matériau par la loi de Bragg. On cherche à minimiser par la technique des moindres carrés la différence (M) entre les pics observés (y_{io}) et calculés (y_{ic}) (les phases sont connues):

$$M = \sum_i \frac{1}{y_{ic}} (y_{io} - y_{ic})^2$$

Par cette méthode, il faut *à priori* introduire la prise en compte de l'intensité de tous les pics \vec{k} contribuant à l'intensité du pic y_{io} considérée:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_i I_k \Omega_k$$

où y_{ib} est l'intensité du bruit de fond, $\Omega_k = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ est la fonction de profil du $k^{\text{ème}}$ pic et I_k est l'intégrale du $k^{\text{ème}}$ pic.

La méthode, consistant à analyser chaque pic séparément, présente des imperfections car elle ne tient pas compte des rapports des intensités entre différents pics de diffraction, liés à la structure ou à la texture du matériau, et aux phases en présence. Au contraire, la méthode de Rietveld

considère le diagramme mesuré dans son intégralité. L'affinement d'un modèle de structure se base alors sur sa capacité à reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme, soit la ou les phases avec leur structure cristalline propre, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon. Par ce biais, au cours de la procédure d'affinement, une interaction permanente aura lieu entre nos connaissances a priori sur la structure et l'attribution des profils d'intensités individuelles de Bragg qui se chevauchent partiellement ou totalement. Par minimisation du terme M basé sur le principe des moindres carrés entre les points observés et calculés, cette méthode modélise le diagramme de diffraction par l'expression suivante [12] :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\phi=1}^{N\phi} S_{\phi} \sum_{k=K1}^K j_{\phi k} L_{p\phi k} P_{\phi k} F^2_{\phi k} \Omega_{\phi k}$$

où:

- S_{ϕ} est un facteur d'échelle proportionnel au volume de chaque phase ϕ dans l'échantillon. Ce terme permet d'obtenir l'information sur le pourcentage de chaque phase dans le matériau étudié.
- $j_{\phi k}$ est le facteur de multiplicité de chaque pic pour une phase ϕ .
- $L_{p\phi k}$ est le facteur de Lorentz et/ou de polarisation.
- $P_{\phi k}$ est le facteur d'orientation préférentielle
- $F^2_{\phi k}$ est le facteur de structure de la phase ϕ
- $\Omega_{\phi k}$ est la fonction de profil de chaque pic k de la phase ϕ qui inclut les élargissements des raies dus à l'instrument et à la géométrie de diffraction utilisée.
- y_{ib} représente le bruit de fond. Il peut être approximé dans le logiciel MAUD par une fonction polynomiale proposant différents paramètres d'ajustement.

2.2.4.3 Facteur de fiabilité

Différents facteurs de fiabilité sont intégrés dans le logiciel afin de contrôler la qualité des affinements Rietveld. Ces facteurs sont construits de manière à pouvoir obtenir une comparaison statistique entre les modèles calculés et la mesure. Durant cette étude, les trois facteurs suivants ont systématiquement été contrôlés pour la quantification des phases :

$$R_{\text{weighted profile}}: R_{\omega p} = \sqrt{\frac{\sum_i w_{i_o} (y_{i_o} - y_{i_c})^2}{\sum_i w_{i_o} y_i^2}}$$

facteur comparant le modèle calculé (y_{i_c}) et la mesure (y_{i_o}) pondérés par le poids statistique de l'intensité observée y_{i_o} au $i^{\text{ème}}$ point mesuré ($w_{i_o} = \frac{1}{y_{i_o}}$).

Afin de contrôler la qualité de l'affinement, le facteur R_{exp} permet d'avoir un indice sur le meilleur affinement possible en fonction des mesures et de l'affinement appliqué:

$$R_{\text{expected}}: R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_{i_o} y_i^2}}$$

où N est le nombre d'informations (y_i) utilisées, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes appliquées entre les différents paramètres.

Enfin, l'estimateur le plus utilisé pour quantifier la valeur de l'affinement Rietveld est le facteur χ^2 (Goodness-of-Fit) défini par la relation :

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_i w_{i_o} (y_{i_o} - y_{i_c} - y_{ib})^2}{N - P + C}} = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}}\right)^2$$

La valeur de χ^2 peut atteindre la valeur 1 pour un affinement parfait, mais dans nos conditions expérimentales, cette valeur est comprise en général entre 1 et 2.

2.3 Analyses chimiques

Des analyses chimiques ont été réalisées afin de doser les différentes eaux de mer utilisées au cours de cette thèse et de suivre l'évolution de la concentration des principaux ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) en fonction du pH.

2.3.1 Teneur en matière organique

Le dosage de la teneur en matière organique contenue dans les différentes eaux de mer, ou Total Organic Carbon (TOC), a été effectué au laboratoire LASAT (Laboratoire d'Analyses Sèvres Atlantique). L'eau de mer est chauffée à 70°C sous atmosphère azotée après ajout d'une solution d'acide phosphorique diluée. Une purge à chaud par barbotage sous azote permet d'éliminer dans un premier temps le gaz carbonique provenant de la fraction inorganique (Total Inorganic Carbon (TIC) : Carbonates, Bicarbonates,...). Ensuite, un ajout de peroxydisulfate de sodium dans l'eau portée à 98°C oxyde alors toutes les molécules organiques. Le gaz carbonique formé, véhiculé par l'azote, est débarrassé des vapeurs d'eau par passages successifs dans un

condensateur et un bain de perméation puis dosé sur un détecteur Infra-Rouge Non-Dispersif (NDIR) préalablement calibré.

Le taux de carbonate et d'hydrogénocarbonate a également été mesuré au LASAT par Titration Alcalimétrique Complet (TAC), permettant une analyse plus précise que le TIC. De l'acide sulfurique est ajoutée à l'eau de mer en présence de phénolphtaléine et de méthylorange, deux indicateurs colorés qui apparaissent respectivement pour des pH inférieurs à 8.3 et 4.5. L'acide sulfurique est d'abord consommé par les carbonates de calcium qui se transforment en sulfate de sodium et en acide carbonique ($\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$), avant d'acidifier le milieu. Le dosage de l'acide sulfurique ajouté permet ainsi de remonter à la valeur exacte de carbone inorganique présent dans l'échantillon.

2.3.2 Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif est une technique analytique qualitative et quantitative basée sur l'émission de radiations lumineuses par une population d'atomes à l'état vapeur. Cette technique permet d'obtenir une analyse chimique élémentaire rapide des différentes eaux de mer, avec une limite de détection et une concentration maximale présentée dans le tableau 5.

Le spectromètre utilisé était un Vista-MPX Varian, avec une source d'excitation par torche à plasma alimentée par un flux d'argon. L'étalonnage était réalisé à partir de solutions standards commerciales. Avant les dosages, chaque échantillon d'eau de mer était dilué par deux et acidifié avec une goutte d'acide diluée.

Elément	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Lmite de détection (mg/L)	0.036	0.101	0.300	0.002	0.006	0.006	0.002	0.050	0.033	0.064	0.002
Max (mg/L)	5	5	100	5	5	5	5	100	50	1000	5
Elément	Mo	Ni	P	Pb	S	Sc	Se	Si	Sn	Sr	Zn
Lmite de détection (mg/L)	0.006	0.006	0.034	0.012	0.085	0.001	0.009	0.224	0.040	0.005	0.014
Max (mg/L)	5	5	10	5	10	10	5	100	10	5	5

Tableau 5 : Limite de détection et maximum des gammes d'étalonnage des échantillons d'eau de mer

3 Références

1. Barchiche, C., C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II)*. *Electrochimica Acta*, 2003. **48**(12): p. 1645-1654.
2. Rousseau, C., *Etude du depot calco-magnésien forme sous protection cathodique*. 2008, Université de Caen: Caen.
3. Teghidet, H., *Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation croissance de la calcite*. 2012.
4. Devos, O., C. Gabrielli, and B. Tribollet, *Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(8–9): p. 1413-1422.
5. Deslouis, C., D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of CaCO₃ without Mg(OH)₂*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(12–13): p. 1891-1901.
6. Tu, K., *Enhancing the performance of pulsed current applied coatings for corrosion protection*. Thesis, Manchester University, 2010.
7. Yang, Y.F., J.D. Scantlebury, and E. Koroleva, *Underprotection of mild steel in seawater and the role of the calcareous film*. *Corrosion*, 2012. **42**: p. 432-440.
8. Broll, N., *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X* *Techniques de l'Ingénieur*, 1996. **PE1080**.
9. Krauss, C., *Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique*. Université de Caen, 2009.
10. Caglioti, G., F. Ricci, and A. Paoletti, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. *Nuclear Instruments*. **3**: p. 223-228.
11. Popa, N., *The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all laue groups in rietveld refinement*. *Journal of Applied Crystallography*, 1998. **31**: p. 176-180.
12. Rietveld, H., *Line profile of neutrons powder diffraction peak for structural refinement*. *Acta Crystallographica* 1967. **22**: p. 151-152.

Chapitre III

Influence de différentes eaux de mers sur la formation du dépôt calcomagnésien par potentiel imposé

1	<u>MESURES ELECTROCHIMIQUES</u>	75
1.1	COURBE DE POLARISATION	75
1.2	SUIVIS CHRONOAMPEROMETRIQUES	76
1.2.1	COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES BRUTES	76
1.2.2	COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES NORMALISEES	80
2	<u>CARACTERISATIONS</u>	81
2.1	POTENTIEL IMPOSE A $-0.8V$ ET $-0.9V_{AgAgCl}$: PLATEAU D'OXYGENE	82
2.1.1	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLEE A UNE SONDE EDS (MEB-EDS)	82
2.1.2	SPECTROSCOPIE RAMAN	84
2.2	POTENTIEL IMPOSE A $-1.0V$ ET $-1.1V_{AgAgCl}$: ZONE DE TRANSITION	86
2.2.1	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLEE A UNE SONDE EDS (MEB-EDS)	86
2.2.2	SPECTROSCOPIE RAMAN	89
2.3	POTENTIEL IMPOSE A $-1.2V_{AgAgCl}$: ZONE DE REDUCTION DE L'EAU	90
2.3.1	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLEE A UNE SONDE EDS (MEB-EDS)	90
2.3.2	SPECTROSCOPIE RAMAN	91
3	<u>MESURES DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)</u>	92
3.1	LITTERATURE : CIRCUITS ELECTRIQUES EQUIVALENTS	92
3.2	SPECTRES D'IMPEDANCE ENTRE $-0.8V$ ET $-1.2V_{AgAgCl}$	96
3.3	CHOIX DU CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT – AJUSTEMENT	107
4	<u>DISCUSSION/SYNTHESE</u>	113
5	<u>REFERENCES</u>	116

La littérature traitant de la formation du dépôt calcomagnésien est abondante. De nombreuses études ont été menées sur différents substrats (or [1, 2], acier carbone [3, 4], acier inoxydable [5], ...) et dans différents milieux (eau de mer artificielle [6], eau de mer artificielle sans magnésium ou sans calcium [7], eau de mer naturelle filtrée ou non filtrée [8], ...) comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit. Par contre, suivant le protocole expérimental suivi, de nombreuses interprétations des mécanismes réactionnels se produisant à la surface du métal et conduisant à la croissance du dépôt calcomagnésien ont été proposées ces dernières années. Les modèles de circuits équivalents, couplés ou non, à des observations visuelles et des analyses de surface permettent ainsi d'interpréter les mesures d'impédances électrochimiques. Nous nous proposons dans ce chapitre de reprendre ces expériences et de mettre en lumière le rôle de la corrosion résiduelle et du dépôt calcomagnésien dans différents milieux :

- NaCl 35g/L : utilisé comme référence
- EDMA norme ASTM : concentration des espèces contrôlées, aucune matière organique
- EDMN Liens : eau de mer provenant d'une claire ostréicole située au Nord de la Rochelle, stockée dans une cuve en béton au laboratoire du Liens (Institut du littoral environnement..), filtrée à 2 μ m pour éliminer les grosses particules et passée sous une lampe à UV.
- EDMN LR (La Rochelle) : prélevée directement en bord de mer, sans aucun traitement

Ces expériences ont été réalisées, comme dans la littérature, par potentiel imposé allant de $-0.8V_{AgAgCl}$ à $-1.2V_{AgAgCl}$ sous faible agitation hydrodynamique et sur des durées permettant d'observer clairement la formation du dépôt. L'objectif étant ici d'identifier l'influence de la matière organique et des organismes vivants naturellement présents en milieu naturel sur la cinétique de croissance du dépôt calcomagnésien. En effet, l'objectif final de l'ensemble de ces études est de faire croître en volume un dépôt calcomagnésien en eau de mer naturelle. Cette croissance pouvant être modifiée suivant la « richesse » de l'eau de mer dans laquelle sera appliqué le processus in fine.

Les concentrations ioniques des différentes eaux de mer ont été présentées dans le chapitre II. La formation de dépôt calcomagnésien a été suivie par chronoampérométrie et par mesure d'impédance électrochimique. Ex-situ, les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage, et selon le cas par μ -spectroscopie Raman ou diffraction des rayons X.

Dans un souci de synthèse, nous commencerons par comparer les analyses électrochimiques obtenues dans chaque milieu ainsi que les différentes caractérisations effectuées sur les échantillons. Ensuite, une réflexion basée sur différents circuits équivalents proposés dans littérature couplée avec les analyses de surface nous a permis de discuter des spectres d'impédance électrochimique obtenus et d'établir un modèle cohérent avec nos conditions expérimentales.

1 Mesures électrochimiques

Les expériences ont été menées en laboratoire dans des béchers de 1L agités avec un barreau aimanté à 200tr/min, à température ambiante (comprise entre 12 et 20°C pour les variations maximales) et pendant 4 jours. Nous rappelons que nous utilisons une électrode de référence Ag/AgCl eau de mer (+248mV/ESH).

1.1 Courbe de polarisation

Des essais potentiodynamiques avec une vitesse de balayage de 1mV/s ont été effectués dans les différents milieux avant de réaliser les expériences à potentiel imposé (fig.1). Les courbes obtenues se décomposent en trois parties distinctes. Premièrement, une augmentation brutale du courant sur une plage de 10 à 30mV en partant du potentiel d'abandon. Cette augmentation est suivie d'un palier relativement stable jusqu'à $-1.0V_{AgAgCl}$ correspondant à la réduction de l'oxygène dissous sur la surface du substrat et dépendante du transport de matière. Compte tenu de l'agitation utilisée au cours de nos expériences, ce palier a une faible valeur de courant limite (compris entre -120 et $-180\mu A/cm^2$), prouvant que nous sommes dans des conditions de faible agitation. Par exemple, pour un même substrat et sur électrode tournante à 600tr/min, ce palier se situe à des valeurs de courant comprises entre -500 et $-800\mu A/cm^2$ [9]. Au-delà de $-1 V_{AgAgCl}$, le courant augmente nettement avec la réduction de l'eau. Cette réaction est indépendante du transport de matière et dépend de la nature du substrat utilisé.

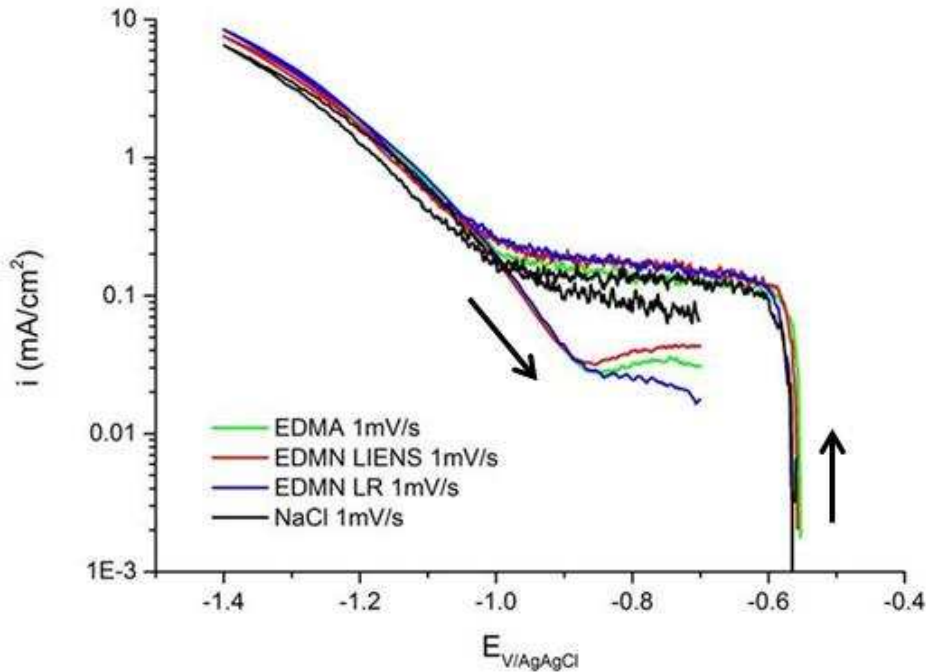


Figure 1 : Courbes potentiodynamiques réalisées sur acier E24 poli au grade 600, dans 4 milieux différents agités à 200tr/min

Au cours du balayage aller (potentiels décroissants) la densité de courant sur le palier d'oxygène est similaire quel que soit le milieu considéré et dans le domaine de réduction de l'eau les courbes aller et retour sont quasiment superposables. Par contre, dans le domaine de réduction du dioxygène au retour, à l'exception de NaCl, les valeurs de densité de courant sur le palier d'oxygène sont nettement plus faibles (5 à 10 fois selon le milieu). Sur la courbe NaCl, cette différence est également visible mais moins prononcée. Dans l'eau de mer, artificielle ou naturelle, le dépôt calcaire mais aussi le gel de brucite qui se forment respectivement au cours de la réduction de O_2 puis pour des potentiels plus cathodiques limitent fortement la diffusion du dioxygène. Ces courbes de balayage montrent que le comportement électrochimique des électrodes d'acier E24 est similaire dans les 4 milieux testés. Les différences observées entre NaCl et les eaux de mer viennent du dépôt calcomagnésien qui se forme à fort potentiel cathodique et limite la réduction du dioxygène lors du balayage retour.

1.2 Suivis chronoampérométriques

1.2.1 Courbes chronoampérométriques brutes

Dans ces essais, des potentiels de $-0.8V$ à $-1.2V_{AgAgCl}$ ont été appliqués sur les échantillons à l'aide d'un montage potentiostatique classique à trois électrodes dans 4 électrolytes différents. Le milieu NaCl sert de témoin et l'EDMA de référence d'eau de mer sans organisme vivant ou matière organique ni particules en suspension. L'EDMN Liens est en position intermédiaire vers

un milieu naturel (eau filtrée et passée sous UV), puis l'EDMN LR est représentative d'un milieu naturel. Rappelons que le pH des solutions NaCl et EDMA était ajusté à 8.1 avant chaque expérience.

Les courbes chronoampérométriques obtenues pour chaque milieu sont présentées dans la figure 2. D'un point de vue général, le courant, en valeur absolue, chute très vite dans les différentes eaux de mer pour les potentiels compris entre $-0.8V_{AgAgCl}$ et $-1.0V_{AgAgCl}$. Cette baisse du courant se déroule en deux étapes. Premièrement, une chute de la concentration en oxygène dissous à proximité de l'électrode entraîne une baisse de courant dans les premières minutes, effet d'autant plus marqué que l'agitation de notre milieu est faible. Deuxièmement, la formation d'une fine couche de dépôt calcomagnésien limite la diffusion de l'oxygène vers le substrat et entraîne une baisse du courant de réduction. Pour $-1.1V_{AgAgCl}$, la décroissance du courant est plus lente mais finit, au bout de 4 jours, par rejoindre les valeurs de courant des potentiels moins cathodiques. Ce potentiel, comme nous venons de le voir sur les courbes de voltamétrie, correspond à la transition entre la réduction du dioxygène et de l'eau. Le courant initial est par conséquent plus élevé et il faut attendre la formation d'une couche de dépôt calcomagnésien uniforme pour faire chuter le courant. A $-1.2V_{AgAgCl}$, le courant reste très élevé sur toute la durée de l'expérience. Des sauts brusques de courant sont attribués au décollement du dépôt par le bullage de dihydrogène provenant de la réduction de l'eau. Ces premières observations sont en accord avec la littérature [10].

Dans NaCl, à $-0.8V_{AgAgCl}$ le courant est stable, uniquement contrôlé par la diffusion de l'oxygène. A $-1.0V_{AgAgCl}$, le courant diminue en 48h pour atteindre la même limite qu'à $-0.8V_{AgAgCl}$. Ce phénomène peut être lié à une transformation de la couche d'oxyde qui limite la réduction du dioxygène sur la surface. Nous reviendrons sur cette hypothèse avec les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique. A $-1.1V_{AgAgCl}$, le courant chute très vite (consommation du dioxygène dissous) puis tend à réaugmenter dans le temps. Il se peut qu'il y ait ici une réduction progressive de la couche d'oxyde qui tend à augmenter la surface active de l'échantillon. Ce phénomène est particulièrement visible à $-1.2V_{AgAgCl}$, avec une augmentation du courant dès les premiers instants. On parle également de « nettoyage cathodique ».

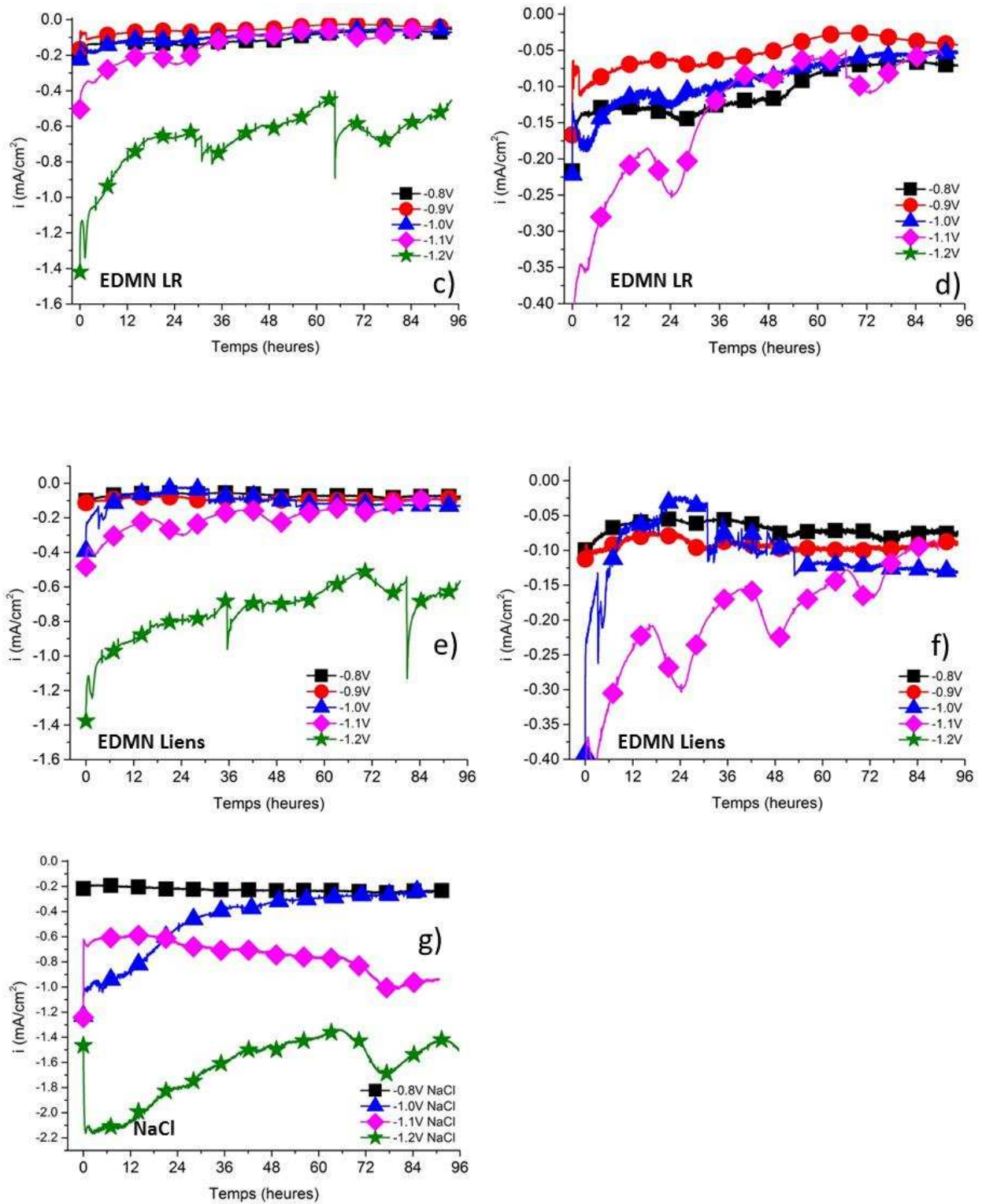


Figure 2 : Courbes chronoampérométriques brutes (gauche) et zoomées (droite) des aciers E24 polarisés de -0.8V à -1.2V_{AgAgCl} dans EDMA (a,b), EDMN LR (c,d), EDMN Liens (e,f) et NaCl (g)

Maintenant, si nous regardons plus attentivement les valeurs de densité de courant finales (tableau 1), des différences apparaissent entre les eaux de mer. Entre -0.8V et -1.1V_{AgAgCl}, la densité de courant finale dans EDMA et EDMN LR est en moyenne comprise entre -10 et

$-50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (excepté pour $-0.8V_{\text{AgAgCl}}$ dans EDMN LR qui présente une valeur absolue supérieure). En revanche, les valeurs absolues de densité de courant final dans EDMN Liens sont toutes supérieures à $-75\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui est inattendu.

Les photos prises à la fin des expériences (fig. 3) montrent qu'un dépôt blanchâtre se forme sur les électrodes polarisées dans EDMA et EDMN LR entre $-0.8V$ et $-1.0V_{\text{AgAgCl}}$. Par contre, pour les mêmes potentiels dans EDMN Liens, le dépôt n'est pas clairement identifiable. La formation du dépôt dans ce dernier milieu semble donc défavorisée pour les faibles potentiels, ce qui concorde avec les valeurs de courant final.

	-0.8V	-0.9V	-1.0V	-1.1V	-1.2V
NaCl	-237		-247	-944	-1448
EDMA	-33	-36	-7	-47	-658
EDMN LR	-70	-40	-52	-54	-458
EDMN LIENS	-76	-90	-132	-95	-570

Tableau 1 : Valeurs des densités de courant, exprimées en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, relevées à la fin de chaque expérience à potentiel imposé (référence AgAgCl)

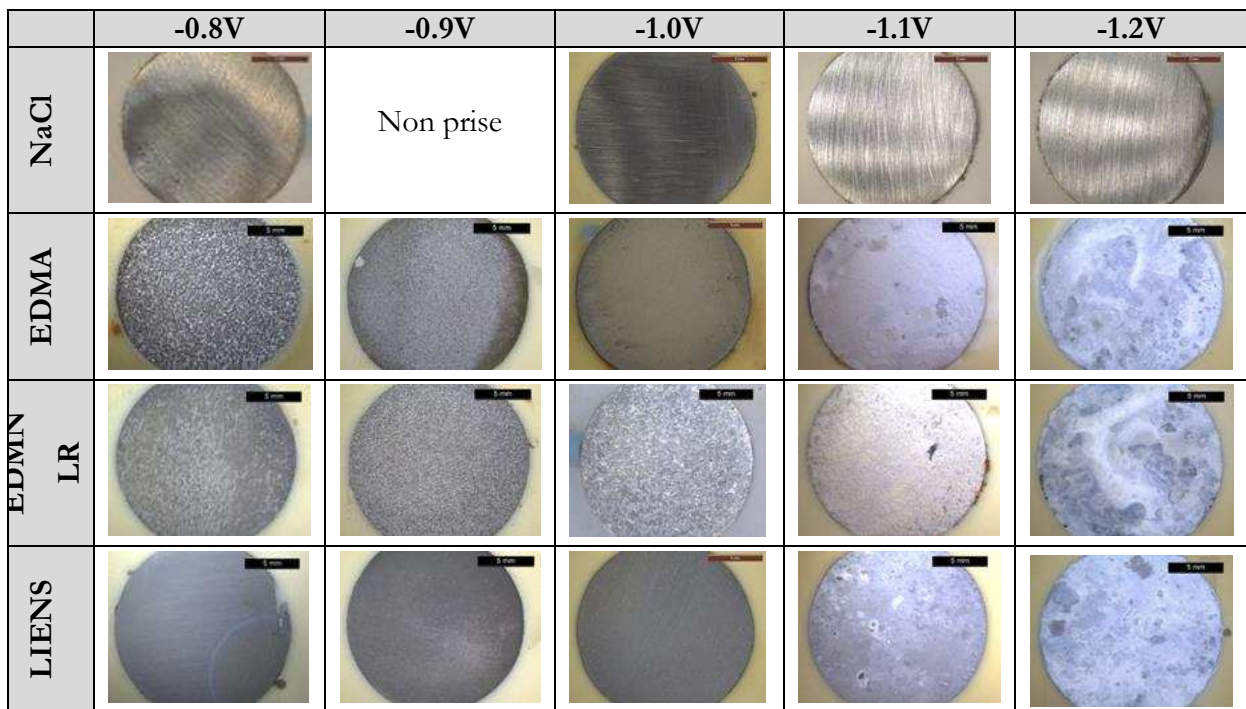


Figure 3 : Photographies des échantillons polarisés de $-0.8V$ à $-1.2V_{\text{AgAgCl}}$ dans les différents milieux

1.2.2 Courbes chronoampérométriques normalisées

Il est également possible de comparer les polarisations dans les différents milieux grâce aux courbes chronoampérométriques normalisées (fig. 4). Pour EDMA, quel que soit le potentiel (excepté $-1.2V_{AgAgCl}$), la diminution rapide du rapport I/I_0 témoigne du blocage de la surface par le dépôt calcomagnésien. Le même phénomène est observable dans EDMN LR, avec néanmoins un rapport final légèrement supérieur. Il se peut que la matière organique ou les organismes vivants présents dans l'EDMN aient un effet retardateur sur la formation du dépôt calcomagnésien [11]. Par contre, ce qui est marquant sur dans cette figure, c'est le rapport I/I_0 très élevé dans l'EDMN Liens pour les potentiels de $-0.8V$ et $-0.9V_{AgAgCl}$, significatif d'un non blocage des électrodes.

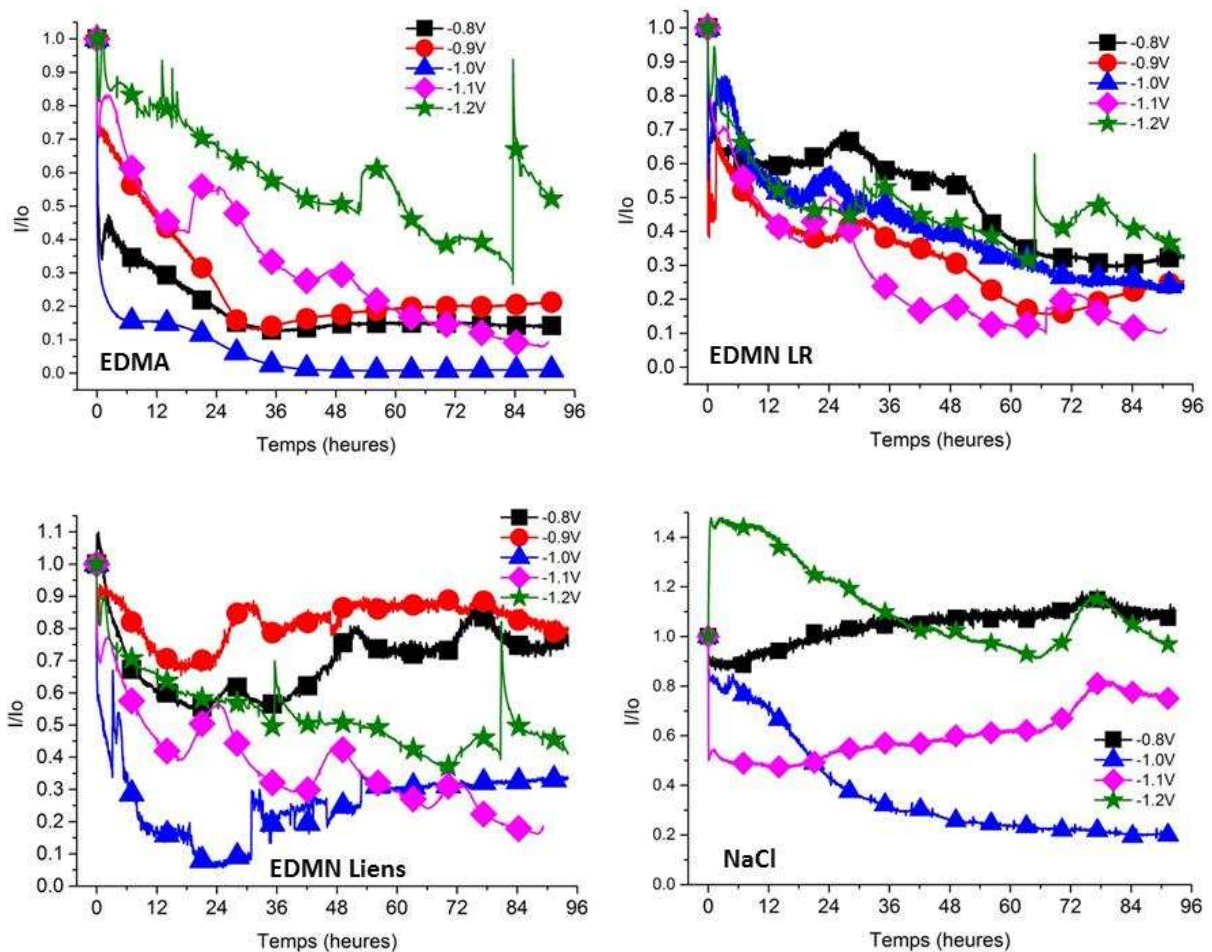


Figure 4 : Courbes chronoampérométriques normalisées des aciers E24 polarisés de $-0.8V$ à $-1.2V_{AgAgCl}$ dans les différentes eaux de mers

Au vu des courbes chronoampérométriques (brutes et normalisées) et de l'observation visuelle, il semblerait que la formation du dépôt calcomagnésien par potentiel imposé soit similaire dans l'EDMA et les EDMN LR. Dans l'EDMN Liens, les résultats diffèrent particulièrement pour les potentiels de $-0.8V$, $-0.9V$ et $-1.0V_{AgAgCl}$. Le point le plus surprenant est la diminution du courant

normalisé dans le cas de la solution NaCl. Cette décroissance est surtout marquée pour le potentiel $-1V_{AgAgCl}$. Cet effet pourrait être du, comme nous le verrons par la suite, à la précipitation d'un oxyhydroxyde de fer ou oxyde de fer bloquant partiellement la surface. Cette précipitation semble favorisée pour des potentiels moyennement cathodiques où la réduction de l'oxygène favorise l'augmentation du pH interfacial mais n'inhibe pas totalement la corrosion résiduelle.

Afin d'identifier la nature des phases formées sur nos échantillons et de pouvoir interpréter au mieux les résultats électrochimiques, des analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et μ -spectroscopie Raman ont été effectuées. L'ensemble des résultats obtenus par mesure électrochimique et par caractérisation structurale sera discutée à la fin de ce chapitre.

2 Caractérisations

Les échantillons ont été analysés ex-situ par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et μ -spectroscopie Raman. Nous rappelons que pour limiter les problèmes d'effet de charge, les observations de microscopie ont été effectuées en utilisant un appareil FEI Quanta 200 en mode environnemental (tension 15KV, pression 1.1mbar) selon un protocole mis au point à l'université [12].

Comme nous pouvons le voir sur les photos des échantillons à la fin de l'expérience (fig. 5), les images MEB montrent que la surface des aciers polarisés dans EDMA et EDMN LR est entièrement recouverte alors que dans EDMN LIENS le substrat est encore nettement visible. Les analyses EDS (tableau 2) des zones 1, 2, 3 et 4 indiquent que la couche recouvrante est formée de carbonate de calcium, incorporant un très faible taux de magnésium.

2.1 Potentiel imposé à $-0.8V$ et $-0.9V_{AgAgCl}$: plateau d'oxygène

2.1.1 Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde EDS (MEB-EDS)

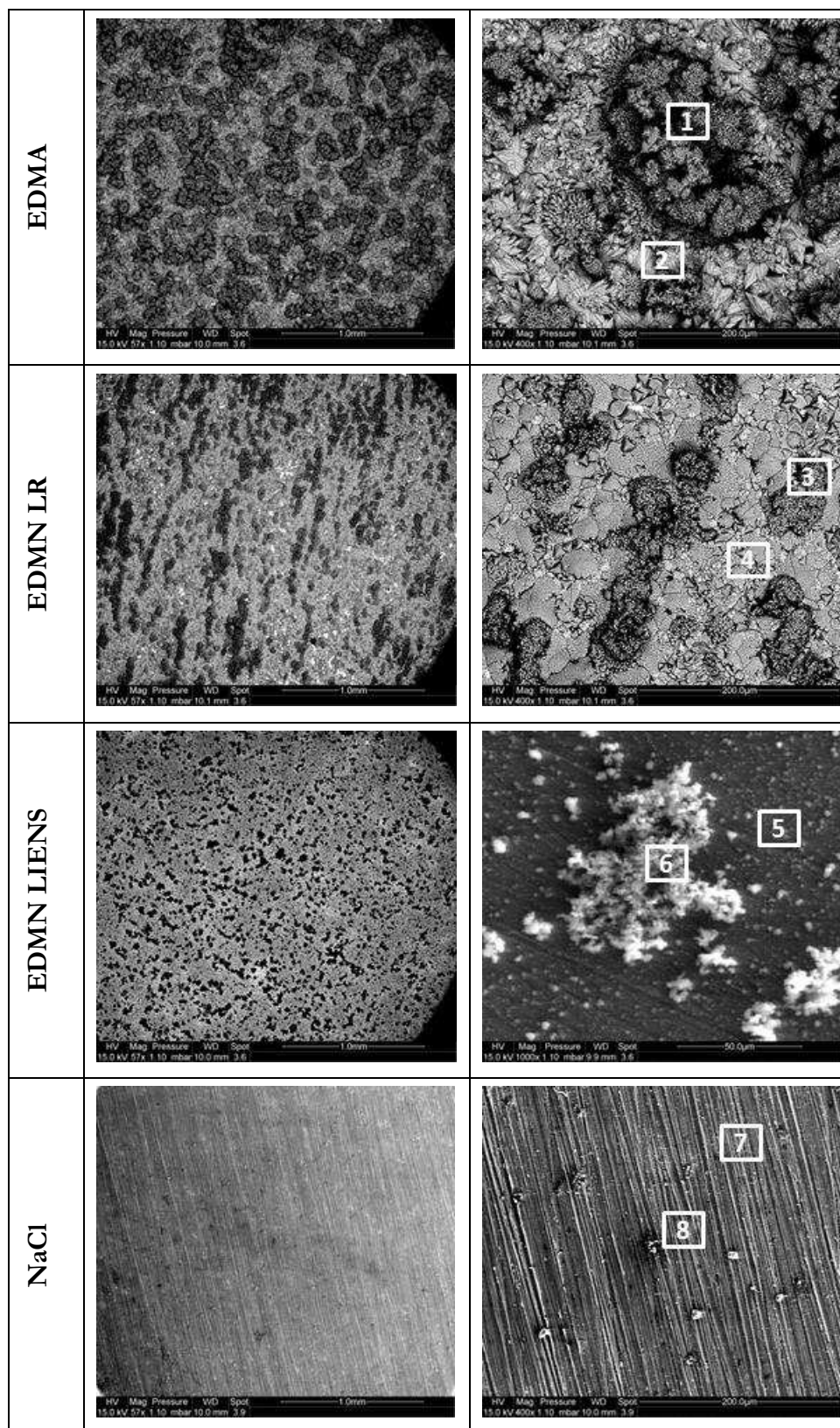


Figure 5 : Images MEB de type électrons rétrodiffusés (excepté l'image contenant les zones 5 et 6, de type électrons secondaires) de la surface des échantillons polarisés à $-0.8V_{AgAgCl}$

Pour l'acier polarisé dans EDMN Liens, la zone 5 comprend 45.8% de fer, 34.8% d'oxygène et 10.2% de magnésium, ce qui pourrait correspondre à un produit de corrosion du fer incorporant du magnésium. Yang et al ont également remarqué la co-précipitation de magnésium et d'hydroxyde de fer sur un acier en condition de sous protection cathodique [13]. La zone 6 contient aussi de l'oxygène, du magnésium et du fer comme éléments principaux avec une quantité non négligeable d'aluminium (3.72%) et de zinc (1.14%), mais le calcium est totalement absent. Il est à noter la présence surprenante d'argent sur cet échantillon qui vient de l'utilisation de références AgAgCl fabriquées au laboratoire. Ces électrodes d'argent sont élaborées à partir d'un fil d'argent brut sur lequel on forme électrochimiquement une couche d'AgAgCl stable. Les références sont contrôlées avant chaque expérience afin de repérer une éventuelle dérive mais il se peut qu'elles se dissolvent légèrement. L'argent n'est pas détecté sur les zones de 1 à 4 car le dépôt recouvre totalement la surface du métal mais il se peut qu'il y en ait au contact de l'acier. Les expériences menées dans NaCl ont été réalisées avec une électrode AgAgCl commerciale, ce qui explique l'absence d'argent sur les analyses des zones 7 et 8. Le fer (substrat) est l'élément largement majoritaire, avec l'oxygène et le carbone.

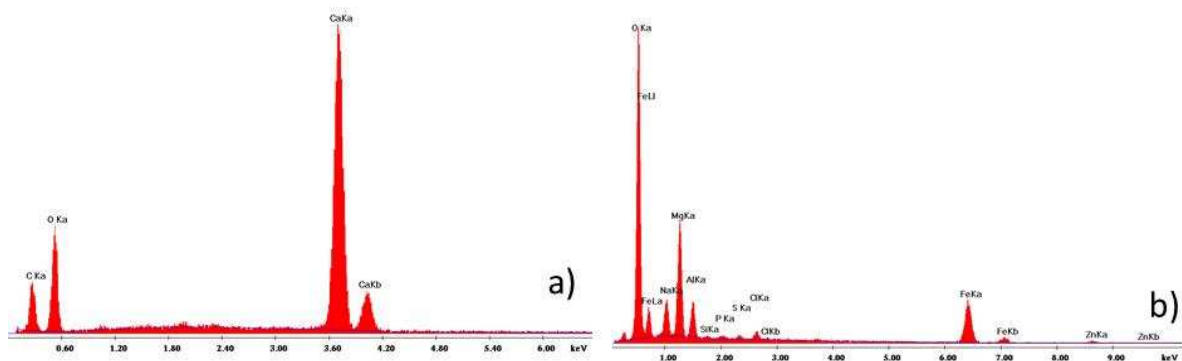


Figure 6 : spectres EDS obtenus sur les zones 1 (spectre a) et 7 (spectre b) des images MEB ci-dessus

	O	C	Ca	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Sr	Fe	Zn	Ag
1	50.9	19.9	29.2											
2	48.6	16.2	34.2	0.7					0.3					
3	51.3	23.0	23.6		1.9				0.3					
4	49.9	21.7	27.0		0.6		0.2		0.2		0.3			
5	32.0	8.2		3.8	9.2	1.7	0.2	0.3	0.3	0.5		41.4	1.7	0.8
6	55.3	9.5		5.2	13.5	3.7	0.2	0.3	0.3	0.6		8.1	1.1	2.1
7	20.6	6.0					0.3		0.2	0.5		73.4		
8	8.9	6.6					0.4		0.2	0.1		81.2		

Tableau 2 : % atomique obtenu par analyse EDS des zones pointées sur les images MEB des surfaces polarisées à -0.8V/AgAgCl

Les images MEB effectuées sur les échantillons polarisés à $-0.9V_{AgAgCl}$ sont très similaires à celles présentées pour $-0.8V_{AgAgCl}$. Nous ne présenterons donc que les analyses EDS, représentatives de l'ensemble de l'échantillon. Les zones analysées sur les aciers polarisés dans EDMA et EDMN LR (zone de 1 à 4 dans le tableau 3) sont composées majoritairement de $CaCO_3$. Le pourcentage de silicium et d'aluminium est notable dans EDMN LR (zone 3), ce qui n'a rien d'étonnant car cette eau de mer n'est pas filtrée. Il se peut qu'il y ait des grains de sable ou des alumino-silicates qui soient pris dans le dépôt.

Comme dans le cas précédent, le calcium est complètement absent de l'échantillon polarisé dans l'EDMN Liens. La zone 5 contient plus de 50% d'oxygène, 9.83% de magnésium, 12.19% de fer et un pourcentage élevé de zinc (3.55%), déjà présent à $-0.8V_{AgAgCl}$, qui pourrait être attribué à une pollution de l'EDMN Liens. La zone 6 contient de l'oxygène (56.58%), du fer (26.17%) mais très peu de magnésium, ce qui témoigne d'une certaine hétérogénéité de surface.

	O	C	Ca	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Fe	Zn	Ag	K
1	48.7	20.4	29.6	0.5				0.2	0.4	0.2				
2	55.9	27.6	15.4	0.6				0.1		0.1				
3	57.7	17.8	16.9	0.4	0.9	1.6	3.1		0.3	0.2	0.8			0.3
4	55.3	24.8	17.9	0.6	0.2	0.2	0.4		0.1	0.1	0.3			0.1
5	56.9	11.5			9.8	2.2	0.3	0.5	0.6	0.7	12.2	3.6	1.8	
6	56.6	11.7			1.4	0.3	0.3		0.3	0.2	26.2	1.1		

Tableau 3: % atomique obtenu par analyse EDS des zones pointées sur les images MEB des surfaces polarisées à $-0.9V_{AgAgCl}$ (1-2 EDMA ; 3-4 EDMN LR et 5-6 EDMN Liens)

2.1.2 Spectroscopie Raman

La surface des échantillons a été analysée par μ -spectroscopie Raman afin de déterminer la forme allotropique des phases de $CaCO_3$ formées et la nature des oxydes présents en surface. Pour les échantillons polarisés à $-0.8V_{AgAgCl}$ dans EDMA, l'aragonite est la phase que nous observons systématiquement, dont les bandes caractéristiques situées à 153, 208, 704 et 1086cm^{-1} sont nettement visibles sur la figure 7a. Dans EDMN LR, Le spectre de la figure 7b indique encore la présence d'aragonite ainsi que des bandes d'intensité plus faible à 231, 460, 537, 825cm^{-1} et une bande plus large située dans le domaine des vibrations des liaisons OH^- à 3650cm^{-1} . Les 3 premières bandes, bien que légèrement décalées par rapport à la littérature, pourraient être attribuées à un composé de type pyroaurite, un oxyhydroxycarbonate ou oxyhydroxysulfate de fer incorporant du magnésium en proportion variable en remplacement du Fe^{2+} [14]. Mais l'absence de bande aux alentours de 1060cm^{-1} sur le spectre de la figure 7b, attribuée aux carbonates [15], nous empêche de conclure sur le type d'anions qui s'intègrent dans la structure. Refait et al. avaient déjà constaté la difficulté d'observer des bandes de sulfates et de carbonates s'incorporant dans la structure des rouilles vertes par spectroscopie Raman [15, 16].

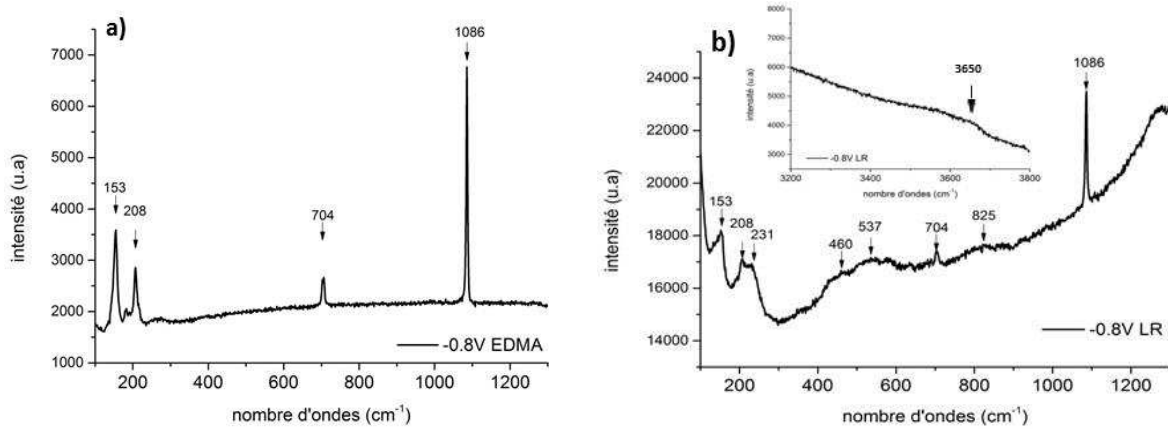


Figure 7 : Analyse par μ -spectroscopie Raman des phases présentes sur la surface des dépôts formés en EDMA (a), EDMN LR (b) polarisés 96h à $-0.8V_{AgAgCl}$

Les analyses faites sur les échantillons polarisés à $-0.9V_{AgAgCl}$ confirment la présence d'aragonite dans EDMA et de pyroaurite (fig. 8a). Étonnamment, les analyses EDS n'indiquent pas de Mg ni de Fe dans le cas de l'EDMA. Il se peut que l'analyse Raman ait été réalisée sur une couche de dépôt plus fine et que la pyroaurite, présente uniquement en surface de l'échantillon, ait ainsi pu être détectée. D'ailleurs, les pics de pyroaurite sont clairement identifiables sur l'échantillon polarisé dans EDMN Liens sur lequel aucun dépôt calcaire ne s'est déposé (figure 8b). Une bande supplémentaire est nettement visible à 3638cm^{-1} . Celle-ci diffère de celle de la brucite située à 3650cm^{-1} . Enfin, une bande visible à 1070cm^{-1} dans la figure 8b, caractéristique des groupes carbonate, nous fait pencher pour une pyroaurite de type carbonatée, de formule chimique $Mg_{4-x}^{II}Fe_x^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12+x}CO_3 \cdot 4H_2O$. De la pyroaurite carbonatée a également été identifiée par diffraction des rayons X sur un acier doux polarisé une semaine dans de l'EDMA à $-15\mu\text{A}/\text{cm}^2$, et dont le potentiel final était de $-0.9V_{ECS}$. [17].

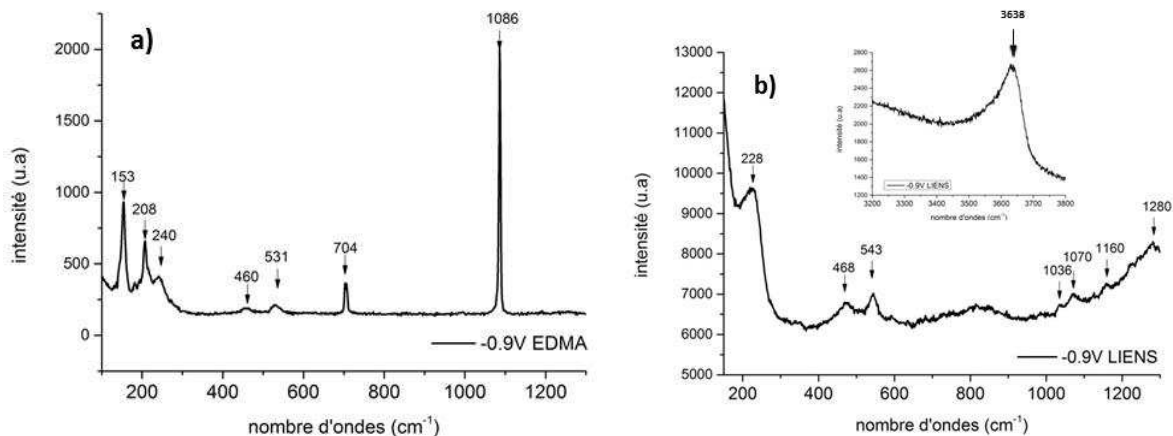


Figure 8 : Analyse par μ -spectroscopie Raman des phases présentes sur la surface des dépôts formés en EDMA (a) et EDMN LIENS (b) polarisés 96h à $-0.9V_{AgAgCl}$

2.2 Potentiel imposé à $-1.0V$ et $-1.1V_{AgAgCl}$: zone de transition

2.2.1 Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde EDS (MEB-EDS)

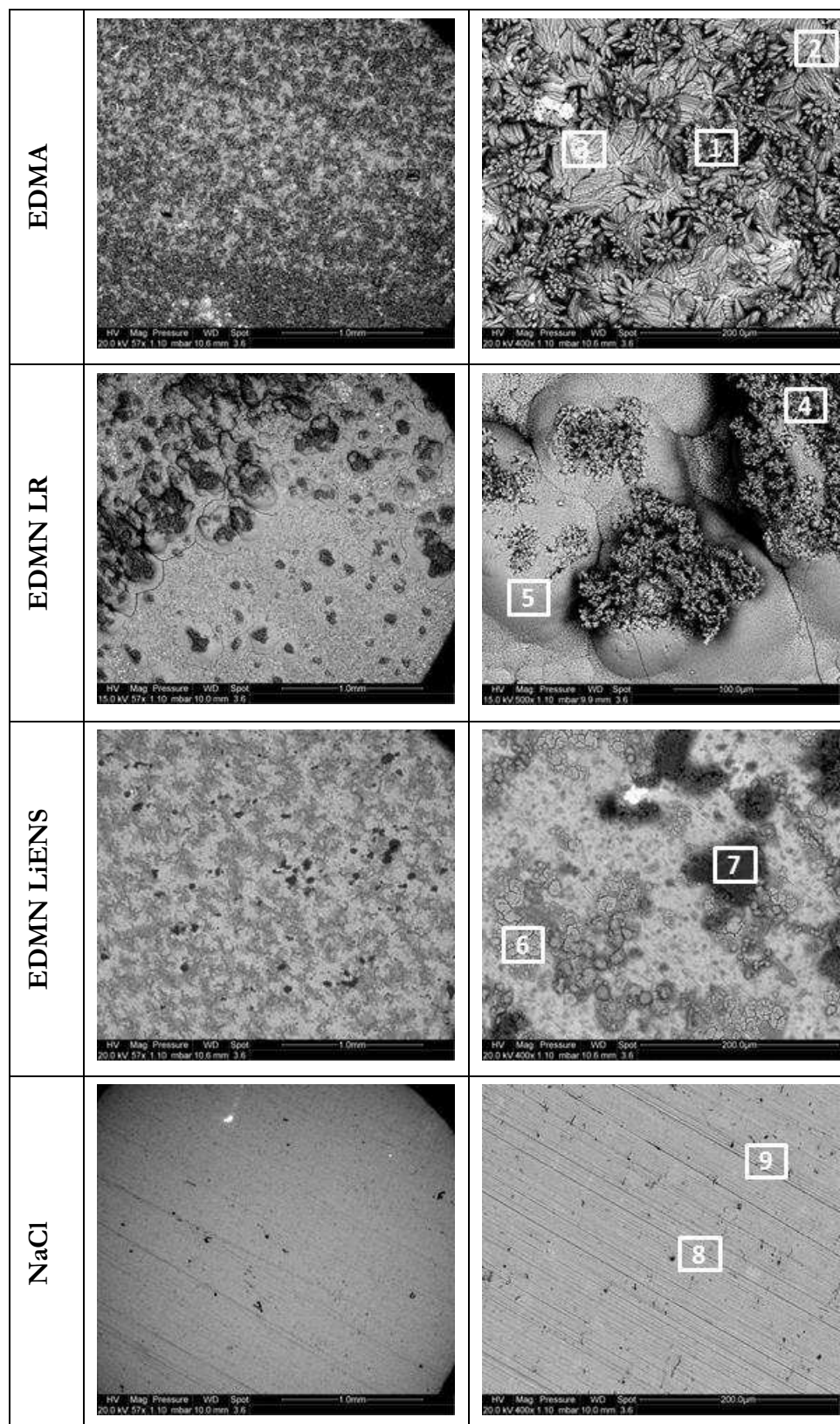


Figure 9 : Images MEB de type électrons rétrodiffusés de la surface des échantillons polarisés à $-1.0V_{AgAgCl}$

	O	C	Ca	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Sr	Fe	Zn	Mn
1	56.9	27.1	15.1	0.5					0.2			0.2		
2	48.9	20.8	29.1	0.5					0.3			0.4		
3	53.0	16.2	16.9	0.3					0.2	1.6		11.8		
4	48.3	22.0	26.7		1.9		0.5	0.3	0.4					
5	53.2	27.3	17.9	0.7	0.2			0.2	0.2		0.3			
6	58.7	4.7	0.1	0.8	4.6				0.1	0.1		29.2		0.2
7	56.8	5.5	0.2	0.3	2.1	0.9	27.3		0.1	0.1		6.7		0.2
8	8.5	7.3								0.3		83.1		0.7
9	7.0	6.8		0.4						0.3		85.0		0.5

Tableau 4 : % atomique obtenu par analyse EDS des zones pointées sur les images MEB des surfaces polarisées à $-1.0V_{AgAgCl}$

Là encore, le carbonate de calcium recouvre quasi intégralement la surface des échantillons polarisés dans EDMA et EDMN LR alors que dans EDMN Liens, la surface n'est toujours pas recouverte de dépôt. La présence élevée d'oxygène indique que le substrat est recouvert d'une couche d'oxyde de fer, avec des grains de silicium présent dans certaines zones (zone 7). Dans NaCl, l'oxygène est dans de faibles proportions (<10% at.).

Certaines images MEB présentées ci-dessous (concernant la série à $-1.1V_{AgAgCl}$) ont des grossissements différents afin d'observer le mieux possible les zones caractéristiques. Les 2 images de EDMN Liens montrent la même zone mais en mettant soit le contraste chimique en avant (image de gauche, électrons rétrodiffusés), soit la topographie (image de droite, électrons secondaires).

La surface de l'échantillon polarisé en EDMA est très homogène et recouverte de $CaCO_3$. Le « dôme » blanc en haut à droite de la zone 1 est un grain de NaCl séché. La couche recouvrant l'acier polarisé dans EDMN LR est également très homogène, composée majoritairement de carbonate de calcium, même si l'image qui comprend les zones 2 et 3 nous a attiré par son hétérogénéité. Cette image permet de se rendre compte que sous le dépôt calcaire se trouve une couche principalement composée de magnésium et d'oxygène (tableau 5, zone 3).

La surface de l'échantillon immergé dans EDMN Liens est plus hétérogène et comprend notamment un grand nombre de « cheminées » que l'on peut voir clairement sur le pointé 4. L'image de gauche, reflétant le contraste chimique, témoigne de la différence de composition de cette « cheminée » avec le reste du dépôt. Les analyses EDS confirment ce contraste chimique avec la zone 4 plus riche en Mg et la zone 5 en Ca. Ces « cheminées » sont probablement créées par le dégagement de dihydrogène dû à la réduction de l'eau, qui entraîne une augmentation du pH local dans cette zone là et favorise la brucite. Il est à noter que ces « cheminées n'apparaissent

que dans EDMN Liens. Enfin pour NaCl, le fer est majoritaire. Une légère pollution d'argent est due à l'utilisation d'une de nos électrodes d'argent « maison » dans cette expérience.

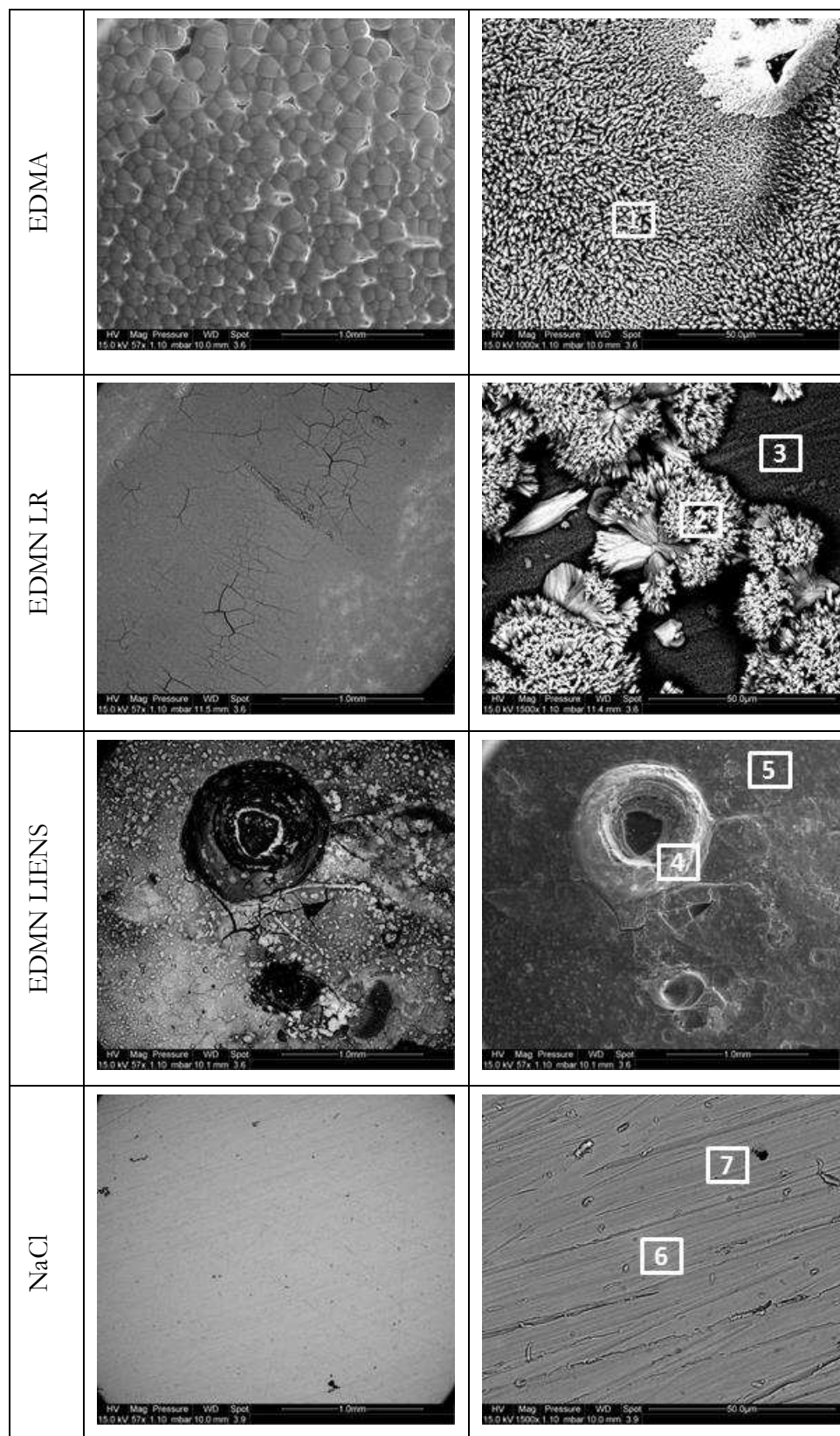


Figure 10 : Images MEB de type électrons rétrodiffusés (excepté l'image contenant les zones 4 et 5, de type électrons secondaires) de la surface des échantillons polarisés à $-1.1V_{AgAgCl}$

	O	C	Ca	Na	Mg	Al	Si	Mn	S	Cl	Fe	Zn	Ag
1	51.7	27.7	17.1	1.9	0.1	0.0	0.1		0.2	0.9	0.1	0.2	
2	50.6	17.7	20.3		5.9	5.0	0.0		0.2	0.2			0.2
3	63.1	4.7	0.1		31.3		0.3		0.2	0.3			
4	60.6	6.3	1.3	1.2	28.4	0.2	0.1		0.2	0.8	0.2	0.6	
5	62.0	7.6	8.4	3.9	14.0	0.5	0.1		0.2	0.9	0.4	2.1	
6	6.4	7.8		0.6			0.5	0.6	0.1		83.1		0.8
7	6.4	4.3					0.7	0.5	0.2		86.8		0.6

Tableau 5 : % atomique obtenu par analyse EDS des zones pointées sur les images MEB des surfaces polarisées à $-1.1V_{AgAgCl}$

2.2.2 Spectroscopie Raman

A $-1.0V_{AgAgCl}$, les analyses Raman indiquent de nouveau la présence d'aragonite et de pyroaurite sur les échantillons polarisés dans EDMA et EDMN LR et seulement de pyroaurite dans l'EDMN Liens (non montré ici). A $-1.1V_{AgAgCl}$, les analyses faites sur les dépôts obtenus dans EDMA, EDMN LR et Liens confirment les résultats de l'analyse EDS. Dans les trois cas, les bandes caractéristiques de l'aragonite et de la brucite, à 280 et 443 cm^{-1} [18], ont été identifiées (fig. 11). La pyroaurite n'est plus détectée à partir de ce potentiel mais les analyses n'ont été effectuées que sur la surface des dépôts.

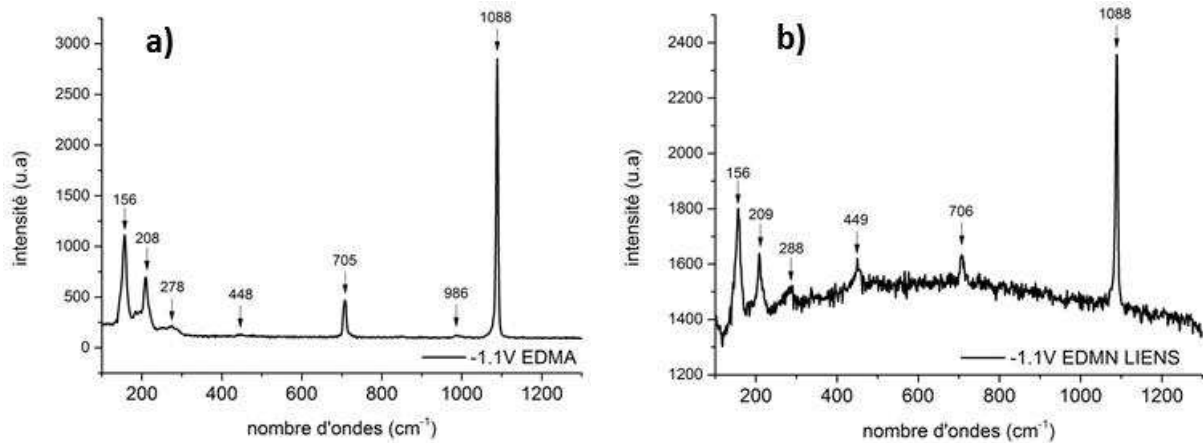


Figure 11 : Analyse par μ -spectroscopie Raman des phases présentes sur la surface des dépôts formés en EDMA (a) et EDMN LIENS (b) polarisés 96h à $-1.1V_{AgAgCl}$

2.3 Potentiel imposé à $-1.2V_{AgAgCl}$: zone de réduction de l'eau

2.3.1 Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde EDS (MEB-EDS)

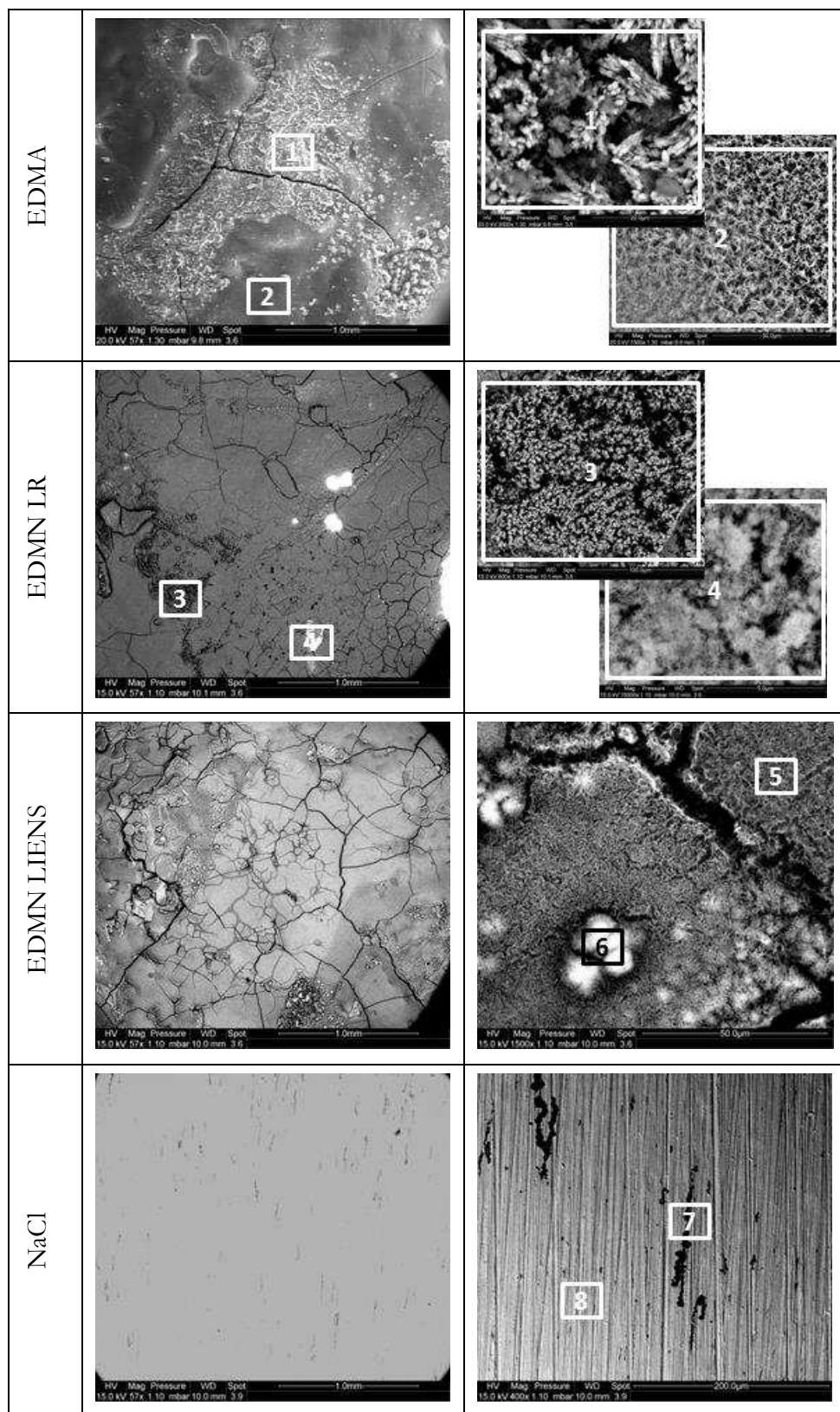


Figure 12 : Images MEB de type électrons rétrodiffusés (excepté pour EDMN Liens) de la surface des échantillons polarisés à $-1.2V_{AgAgCl}$

	O	C	Ca	Na	Mg	Al	Si	Mn	S	Cl	Fe	Zn	Ag
1	60.5	16.6	8.2	0.5	13.8					0.2	0.2		
2	59.7	3.6	0.2	1.0	33.9				0.2	1.2	0.2		
3	65.3		0.3		32.5		0.3			0.5	0.2		
4	8.2	4.7			10.6		0.5				74.2		
5	61.6		0.4		34.4	0.3	0.2			2.5	0.2	0.4	
6	58.1	6.3	0.3	1.5	29.2	0.2	0.2			1.5			
7	51.2	7.0		0.3			0.2	0.3	0.1	0.2	40.5		0.2
8	8.0	6.8					0.6	0.6	0.4	0.3	82.9		0.4

Tableau 6 : % atomique obtenu par analyse EDS des zones pointées sur les images MEB des surfaces polarisées à $-1.2V_{AgAgCl}$

La surface des échantillons polarisés dans les 3 types d'eaux de mer est craquelée et présente de nombreuses fissures (fig. 12). La brucite devient la phase dominante, comme en témoignent les quantifications EDS des zones 2, 3, 5 et 6 (tableau 6). Cependant, des zones riches en $CaCO_3$ sont encore visibles, comme sur la surface externe du dépôt obtenu dans EDMA (zone 1). Enfin, certains endroits du dépôt ont été arrachés pendant la préparation et le substrat apparaît dessous, comme sur la zone 4.

La surface du substrat polarisé dans NaCl présente des zones « sombres », de plus faible densité chimique, dans certaines rayures. Ces zones présentent un taux d'oxygène élevé (zone 7) et semblent être des oxydes de fer. Cependant, nous ne savons pas si ces oxydes se sont formés avant ou après la sortie des échantillons. Le reste de la surface est homogène et majoritairement composé de fer.

2.3.2 Spectroscopie Raman

Les analyses Raman confirment la présence d'aragonite et de brucite sur la surface externe de l'échantillon polarisé dans l'EDMA (fig. 13a). Pour ceux polarisés dans l'EDMN LR et Liens, seule la brucite a été détectée. L'allure du spectre de la figure 13b est liée à la fluorescence engendrée par la matière organique.

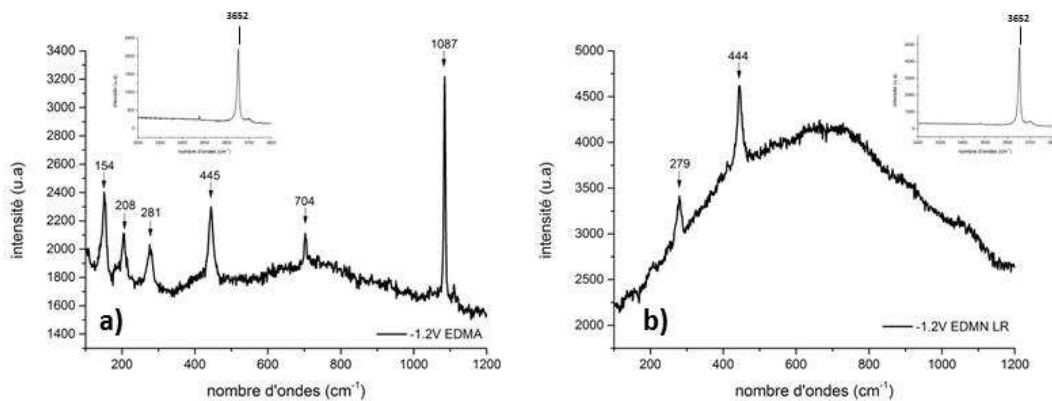


Figure 13 : Analyse par μ -spectroscopie Raman des phases présentes sur la surface des dépôts formés en EDMA (a) et EDMN LR (b) polarisés 96h à $-1.2V/AgAgCl$

La nature variée des composés ayant précipité à la surface de l'acier pour les différents potentiels sont des éléments qui vont alors nous permettre d'interpréter les mesures d'impédances électrochimiques réalisées au cours de la polarisation cathodique.

3 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée lors de nos expériences à potentiel imposé dans les différents milieux. Une mesure effectuée toutes les 4h, de 10kHz à 0.1Hz avec une amplitude de signal de 10mV, nous a permis de suivre l'évolution des réactions électrochimiques au cours du temps.

Depuis les travaux de Deslouis et al. en 1999 [1] portant sur le dépôt calcomagnésien, il est devenu courant de s'appuyer sur la valeur de la capacité haute fréquence (C_{HF}) pour caractériser le recouvrement de la surface. Plus exactement, la valeur de la C_{HF} est associée à la surface active de l'électrode et permet de suivre indirectement l'évolution du dépôt (voir calcul chapitre II). Dans notre étude, nous avons choisi de comparer les circuits électriques équivalents proposés dans la littérature, que nous discuterons dans le paragraphe suivant, et de calculer les valeurs de capacité et de résistance associés avec le logiciel EC-lab.

3.1 Littérature : Circuits électriques équivalents

Deslouis et al. [1] proposent en 1999 un circuit équivalent correspondant à la formation du dépôt calcaire (fig. 14). Ils travaillent alors sur une électrode tournante d'or, à potentiel imposé, dans une eau de mer artificielle sans magnésium et pour des courtes durées (3h30). Le circuit équivalent de la figure 14 se compose de deux parties : la partie « basse », correspondant à la réduction du dioxygène sur le substrat et la partie « haute » qui prend en compte le dépôt calcomagnésien. De fait, selon les auteurs, Z et Z_b , C_d et C_{df} respectivement ont le même sens physico-chimique mais pour deux zones différentes. La combinaison Z_f et C_{df} (impédance faradique dans les pores et capacité de double couche au fond des pores) est mise en série avec une résistance R_f due à la conductivité finie de la solution dans les pores. L'ensemble est placé en parallèle avec une capacité C_f attribuée à la nature diélectrique du film de $CaCO_3$ formé.

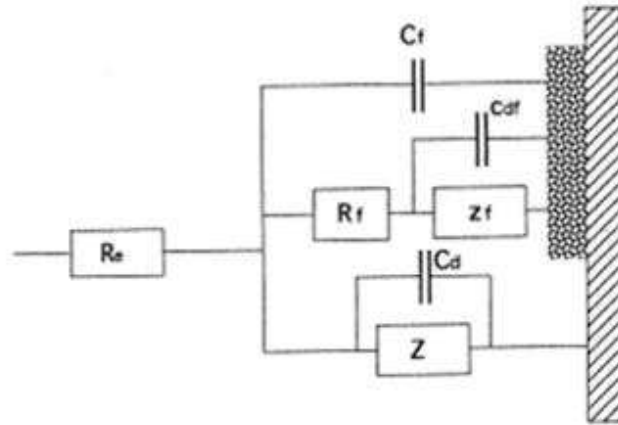


Figure 14 : Schéma d'une interface partiellement recouverte de CaCO_3 et le circuit équivalent proposé [1]

La capacité du film peut être estimée grâce à la formule :

$$C_f = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{e} \quad (\text{eq.1})$$

avec ε la permittivité de CaCO_3 ($\varepsilon \approx 5$), ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 9 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$) et e l'épaisseur du film. Devos et al. estiment dans leur publication [19] que pour une surface totale $S_a = 0.4 \text{ cm}^2$ et une épaisseur de dépôt $d \approx 10 \mu\text{m}$, la capacité du film est de l'ordre de $C_f \approx 180 \text{ pF}$. Par conséquent, pour des blocages modérés, C_f étant plus petit que C_d de plusieurs ordres de grandeurs, seul C_d est pris en compte. Quand les îlots de carbonate de calcium coalescent, la branche Z / C_d disparaît peu à peu et une deuxième boucle capacitive est alors nettement visible à haute fréquence.

Deslouis et al. ont ensuite étudié un dépôt purement magnésien, dans les mêmes conditions que citées précédemment mais dans une eau de mer artificielle sans Calcium. Dans le cas d'un film de type gel, les auteurs décrivent l'impédance par un circuit Randles modifié, avec une résistance correspondant à la résistance de transfert de charge en série avec une impédance de diffusion qui comprend à la fois les phénomènes de convection et de diffusion en solution et la diffusion moléculaire dans le gel de brucite [2].

Enfin, cette même équipe a travaillé dans une eau de mer artificielle standard afin d'étudier la formation du dépôt calcomagnésien [3]. Cette étude se rapproche plus de nos expériences car elle a été réalisée sur électrode d'acier, pour des durées similaires aux nôtres (3 à 4 jours), et pour des potentiels de -1.0V et $-1.2\text{V}_{\text{ECS}}$. Dans cette étude, les auteurs ne considèrent que l'évolution de la capacité haute fréquence C_{HF} et ne donnent aucune valeur des autres paramètres du circuit. Ils observent dans leur étude que la boucle capacitive correspondant à la polarisation à $-1.2\text{V}_{\text{ECS}}$ est

environ dix fois plus petite que pour $-1.0V_{ECS}$ car la réduction de l'eau devient la réaction principale et n'est pas limitée par le transfert de matière. Les auteurs observent par ailleurs un décalage de la résistance haute fréquence R_{HF} (de quelques ohms), usuellement attribuée à la résistance d'électrolyte. Selon eux, cette variation est due à une corrosion résiduelle, même pour une électrode polarisée cathodiquement, et ajoutent une résistance R_0 selon :

$$R_{HF} = R_c + R_0$$

Plus récemment, dans une étude concernant l'effet du magnésium sur la formation du carbonate de calcium, Ben Amor et al. ont proposé un nouveau circuit équivalent (fig. 15), proche de celui de Deslouis et al. (fig. 14) [20]. Ces travaux ont été menés sur électrode tournante en acier, à $-0.95V_{ECS}$, dans une eau douce chargée en calcium et pour une durée de 3h. Deux boucles capacitatives sont clairement visibles sur les diagrammes de la figure 15 et sont attribuées en haute fréquence à la porosité de la couche de dépôt calcaire et à basse fréquence à la diffusion de l'oxygène. Les composés R_e , R_f , C_f , C_d et Z_d ont le même sens physico-chimique que dans le circuit de Deslouis et al. Cependant, dans leur description de Z_{pore} , Ben Amor et al. précisent que l'oxygène diffuse selon l'axe x (perpendiculaire au métal) mais également selon l'axe y (parallèle au métal), sous les cristaux de carbonate de calcium (fig. 15c). Ce concept a déjà été évoqué par Gabrielli et al. en 1997 dans lequel l'impédance Z_{pore} peut être schématisée par une ligne de transmission [21, 22]. Cette diffusion selon y, dépendant de la taille L des cristaux, pourrait être responsable de l'aplatissement des boucles hautes fréquences constatés dans les travaux de Ben Amor mais également sur nos propres résultats.

Ben Amor et al. démontrent également que la capacité C_f du film calcaire n'est pas identifiable dans la fenêtre de fréquence couramment utilisée. Toujours selon l'équation 1, pour une épaisseur de film de $40\mu m$, la capacité C_f est de $112pF/cm^2$. De plus, par extrapolation de la boucle haute fréquence, la résistance R_{HF} obtenue est proche de la valeur de résistance d'électrolyte, ce qui prouve que la résistance R_f est petite. De ce fait, le domaine de fréquence de réponse du film calcaire est estimé dans la fenêtre du MHz. La valeur de capacité du film n'est donc pas accessible dans leurs conditions de travail. Selon eux, la résistance haute fréquence s'exprime par :

$$R_{HF} = R_e + R_f$$

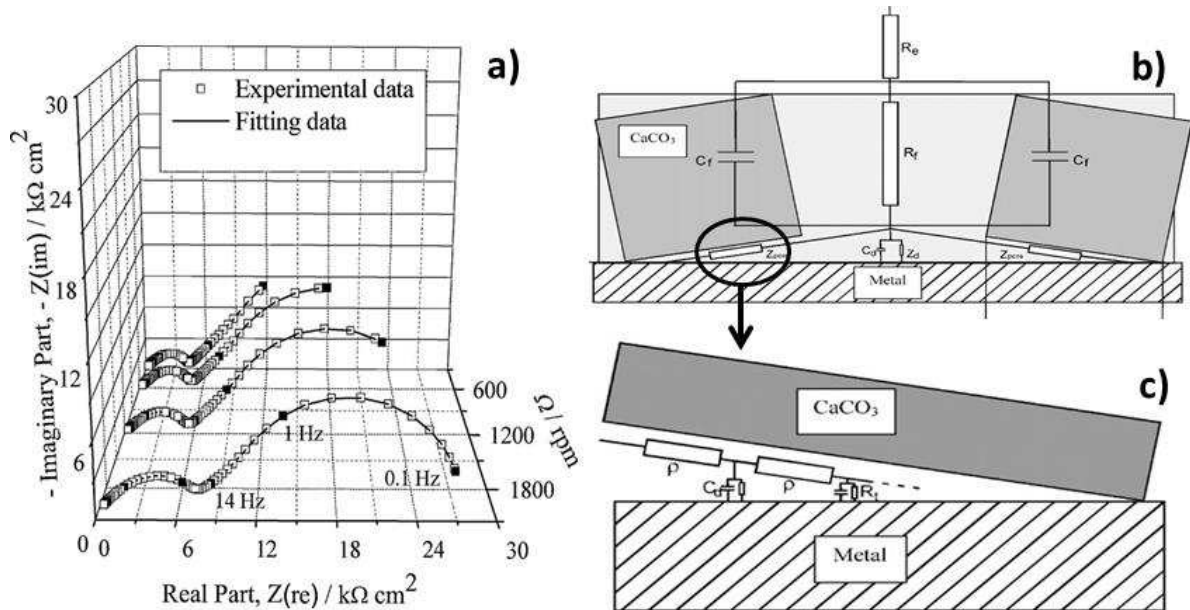


Figure 15 :Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist tracés après 180 min d'immersion à -0.95VECS, pour différentes vitesses de rotation, avec $[Mg^{2+}] = 2.91 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (a), le circuit électrique équivalent (b) et le schéma de ligne de transmission associé à Z_{pore} (c) [20].

Enfin, de l'autre côté de la manche, des travaux récents concernant le rôle du dépôt calcomagnésien sur acier doux ont été menés à l'université de Manchester par Yang et al. [13, 23]. Les expériences ont été effectuées dans une eau de mer artificielle, sur une semaine et pour des faibles courants imposés allant de -5 à $-40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dans leurs conditions de sous-protection cathodique, les auteurs ont alors proposé un nouveau circuit équivalent, basé sur des analyses MEB-EDX et leurs spectres d'impédance obtenus entre 10kHz et 0.1Hz (fig. 16).

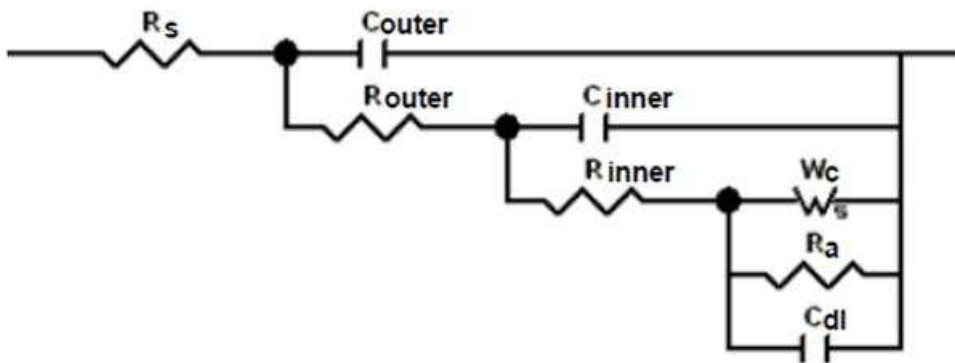


Figure 16 : Circuit équivalent pour un acier doux sous protection cathodique en eau de mer artificielle [23]

La combinaison C_{outer}/R_{outer} est attribuée à la couche externe du dépôt calcomagnésien, riche en Calcium; C_{inner}/R_{inner} à la couche interne riche en Magnésium; et l'interface caractérisée par W_c , une impédance de diffusion finie qui représente le processus cathodique, R_a la résistance de transfert de charge anodique et C_{dl} la capacité de double couche. Ce circuit présente

L'avantage et la nouveauté de pouvoir suivre l'influence des deux phases majoritaires du dépôt calcomagnésien. Maintenant, si nous regardons les valeurs obtenues par ajustement pour l'échantillon polarisé à $-15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant une semaine (tableau 7), nous nous rendons compte que les valeurs de capacité et de résistance de ces couches sont très proches. En pratique, cela semble difficile de pouvoir séparer ces deux couches. Notons également que la valeur de R_s varie au cours du temps, ce qui laisse supposer qu'un autre phénomène intervient.

Immersion Time/h	6	24	48	72	96	120	144	168
$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	12.3	13.6	12.1	9	10.5	9.8	10.8	11.8
$C_{outer}/\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	2.1×10^{-6}	1.1×10^{-6}	0.6×10^{-6}	2.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	2.6×10^{-6}	3.2×10^{-6}	1.3×10^{-6}
$R_{outer}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	7.4	10.7	14.6	6	5.4	6.8	6.3	9.8
$C_{inner}/\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	43×10^{-6}	52×10^{-6}	45×10^{-6}	43×10^{-6}	35×10^{-6}	37×10^{-6}	34×10^{-6}	36×10^{-6}
$R_{inner}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	58	55	67	28	34	48	41	61
$W_{C-R}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	7400	7400	8900	7900	9000	10,000	8800	7800
$W_{C-T}/\text{s}^{-0.5}$	2.8	4.4	4.6	3.6	4.3	5	5	3.5
$R_a/\Omega \cdot \text{cm}^2$	100,400	130,000	15,400	14,900	13,800	14,600	22,200	14,300
$C_{dl}/\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	26×10^{-6}	37×10^{-6}	28×10^{-6}	32×10^{-6}	24×10^{-6}	25×10^{-6}	25×10^{-6}	23×10^{-6}

Tableau 7 : Meilleurs ajustements obtenus pour une densité de courant de $-15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [23]

Nous terminerons cette liste non exhaustive de circuits équivalents par une version beaucoup plus minimaliste proposée dans la thèse de Tu [24]. Il s'agit d'un circuit de Randles classique qui ne tient compte que de la résistance d'électrolyte R_e , et de la combinaison de la capacité de double couche C_{dl} avec la résistance du transfert de charge R_{ct} . Dans ses conditions expérimentales, la partie liée au dépôt calcomagnésien est négligeable selon Tu.

Comme nous venons de le voir, la formation du dépôt calcomagnésien peut être modélisable par plusieurs circuits équivalents en fonction des conditions expérimentales. Dans notre cas, nous avons balayé en potentiel de -0.8V à $-1.2\text{V}_{\text{AgAgCl}}$, dans des milieux différents, et par conséquent des phénomènes distincts se déroulent à la surface de notre substrat. Regardons alors pour chaque potentiel les spectres obtenus afin de choisir un circuit équivalent cohérent dans nos conditions expérimentales.

3.2 Spectres d'impédance entre -0.8V et $-1.2\text{V}_{\text{AgAgCl}}$

Dans ce paragraphe, nous allons discuter des spectres d'impédance obtenus dans chaque milieu en nous appuyant sur les analyses de surfaces. Le but est de déterminer les mécanismes conduisant à l'évolution (temps et potentiel) des impédances de notre système dans les 4 eaux de mers. Nous rappelons que les mesures ont été effectuées entre 10 kHz et 100 mHz, avec une amplitude de signal de 10mV et 7 points par décade, correspondant à une durée totale de mesure

comprise entre 3 et 4min. On peut alors supposer que le système est quasi-stationnaire durant la mesure. La surface des échantillons était de 2cm^2 . Nous commencerons par présenter les résultats obtenus dans NaCl (le milieu témoin), puis dans EDMA, EDMN LR et EDMN Liens.

Dans NaCl, entre $-0.8V_{\text{AgAgCl}}$ et $-1V_{\text{AgAgCl}}$, les spectres d'impédance présentent une seule boucle aplatie (fig. 17). Celles-ci augmentent avec le temps (voir discussion plus loin). Au faible potentiel cathodique de $-0,8V_{\text{AgAgCl}}$, cette impédance est très élevée, suggérant la formation d'un film d'oxyde bloquant partiellement la surface qui se renforce avec les temps d'immersion. Ce film est vraisemblablement très fin compte tenu qu'il n'a pu être observé par microscopie Raman et que les rayures de polissage sont toujours visibles (voir fig. 9). A $-1V_{\text{AgAgCl}}$ l'impédance chute fortement suggérant que le transfert de charge correspondant à la réduction de l'oxygène dissous se produit directement sur la surface métallique rugueuse. Le potentiel est ici suffisamment cathodique et limite partiellement la formation d'une couche d'oxyde (l'impédance augmente légèrement avec le temps). Pour les potentiels très cathodiques ($-1,2V_{\text{AgAgCl}}$), les deux réactions cathodiques sont alors possibles (fig. 1) et le spectre d'impédances présentes 2 boucles imbriquées correspondant à ces deux processus.

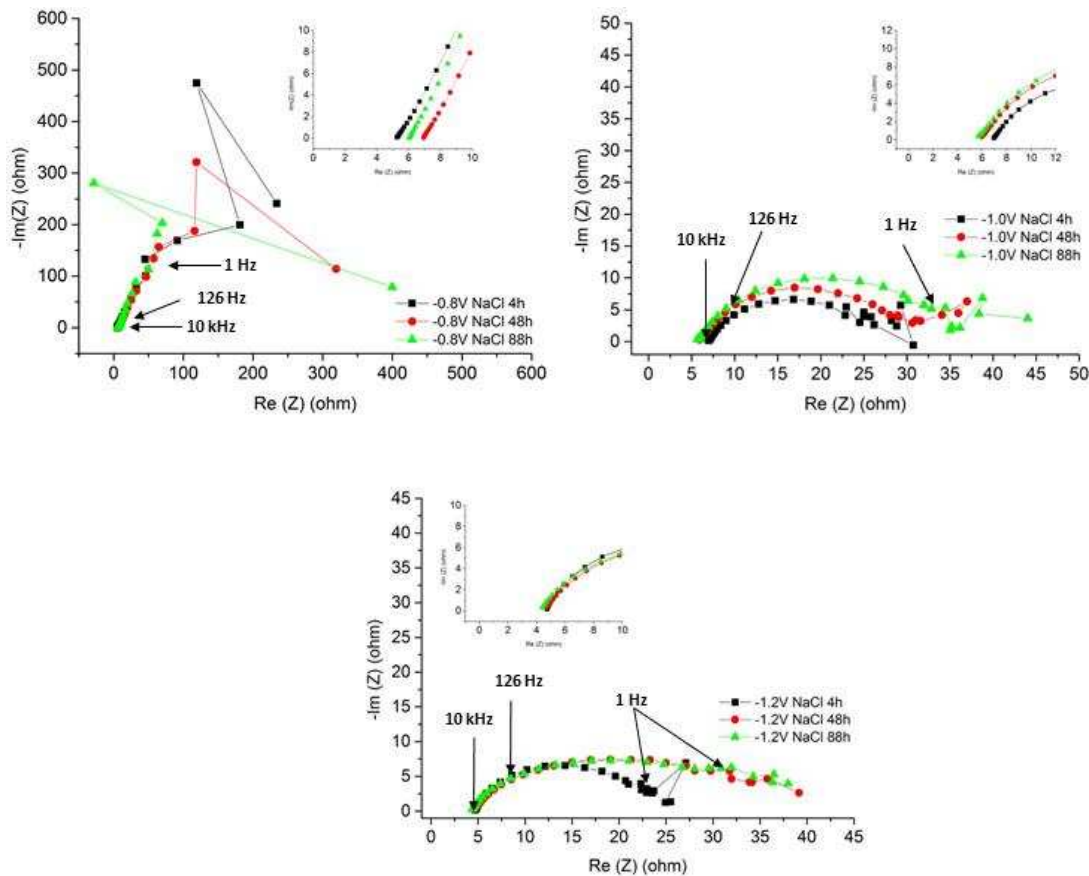


Figure 17 : Diagrammes d'impédance obtenus dans NaCl à $-0.8V$, $-1.0V$ et $-1.2V_{\text{AgAgCl}}$.

A $-0.8V_{AgAgCl}$ dans EDMA, après 4h d'immersion une seule boucle capacitive aplatie est observée (fig. 18). Cette boucle présente une allure typique d'un transfert de charge au travers d'une couche poreuse [20]. Après 24h à 48h d'immersion, une boucle haute fréquence très aplatie de faible amplitude apparaît. Un comportement analogue est observé pour -0.9 et $-1V_{AgAgCl}$. Le diamètre de cette boucle HF augmente au cours du temps. Ce phénomène est particulièrement bien visible sur la figure 19a, correspondant à un zoom de la partie HF obtenue à $-1.0V_{AgAgCl}$ avec un spectre pris toutes les 4h. Par contre, la boucle BF présente une amplitude similaire à celle observée après 4h, comme si celle-ci était translatée vers les plus basses fréquences. A $-1.1V_{AgAgCl}$, la boucle HF n'apparaît que plus tardivement (après 72h) et est beaucoup plus faible. Elle est trop aplatie pour être ajustable (fig. 19b), mais nous pouvons néanmoins extrapoler graphiquement la valeur de la résistance associée à cette boucle HF.

A $-1.2V_{AgAgCl}$, une seule boucle légèrement aplatie est visible et de faible amplitude, comme précédemment observé dans NaCl. Ici encore, la réduction de l'eau sur une surface rugueuse semble dominer la réponse en impédance. L'augmentation du diamètre de cette boucle avec le temps pourrait être liée à la formation d'un gel de brucite. Rappelons que seule la brucite était présente à la fin de la polarisation.

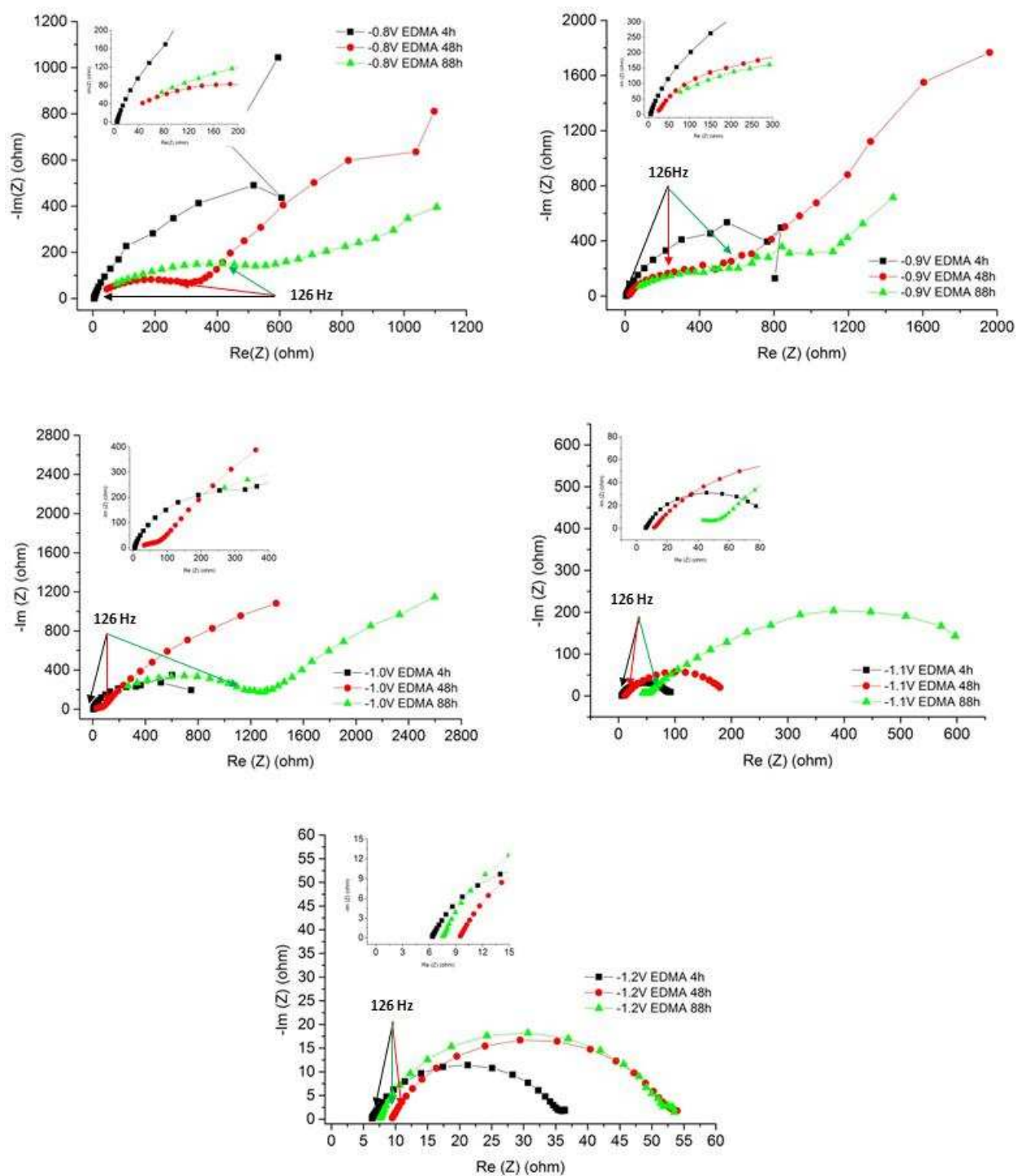


Figure 18 : Diagrammes d'impédance obtenus dans EDMA de -0.8V à -1.2V_{AgAgCl}

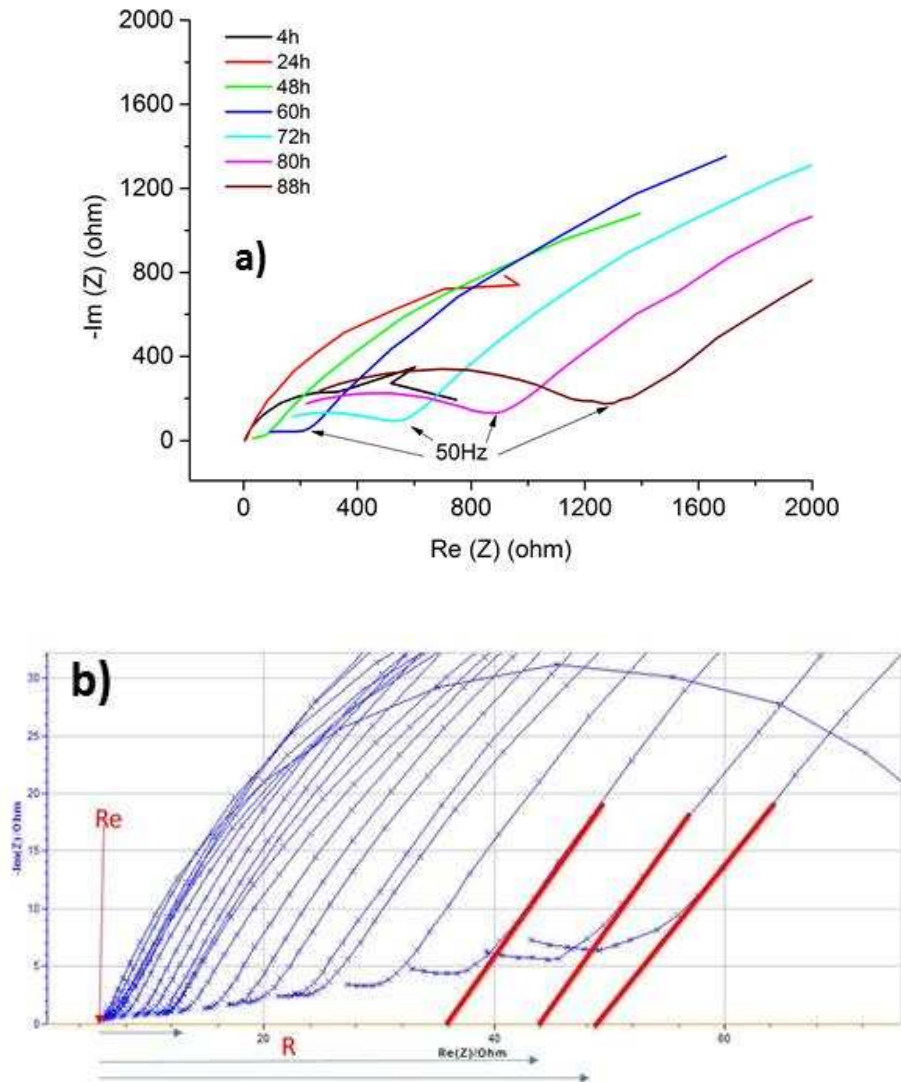


Figure 19 : Evolution de la boucle haute fréquence en fonction du temps pour l'acier polarisé dans EDMA à $-1.0V_{AgAgCl}$ (a), $-1.1V_{AgAgCl}$ (b) et détermination graphique de la résistance R

Dans l'EDMN LR et EDMN Liens, l'allure des spectres d'impédance est similaire à celle obtenue dans EDMA. En effet, une seule boucle est visible à $t=4h$ et une seconde boucle HF apparaît au cours du temps, excepté pour $-1.2V_{AgAgCl}$ (fig. 20 et 21). Nous constatons tout de même certaines différences. La boucle HF apparaît plus tardivement dans les EDMN et son diamètre est nettement plus petit. Cependant, même si cette boucle HF est plus petite que dans EDMA, elle est tout de même bien présente. Or, d'après nos analyses EDS et Raman, aucun dépôt calcomagnésien n'a précipité dans EDMN Liens entre $-0.8V$ et $-1V_{AgAgCl}$, ce qui indique que nous ne pouvons attribuer la boucle HF au dépôt calcomagnésien. D'ailleurs, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, Ben Amor et al. signalaient que le film calcomagnésien n'était pas visible par impédance électrochimique dans la fenêtre de fréquence étudiée [20]. Dans sa thèse, Yang fait également part d'une incohérence entre ses valeurs d'épaisseur de couche calcomagnésienne théorique (calculées selon l'équation 1) et expérimentales déterminées par

MEB [17]. En effet, selon la valeur de capacité « Cinner » obtenue après affinement (tableau 7), l'épaisseur du dépôt correspondant devrait être d'ordre nanométrique alors que la couche interne est estimable à une cinquantaine de microns. Cette boucle HF est par conséquent due à un autre phénomène physico-chimique que nous allons expliquer en nous appuyant sur les analyses de surface.

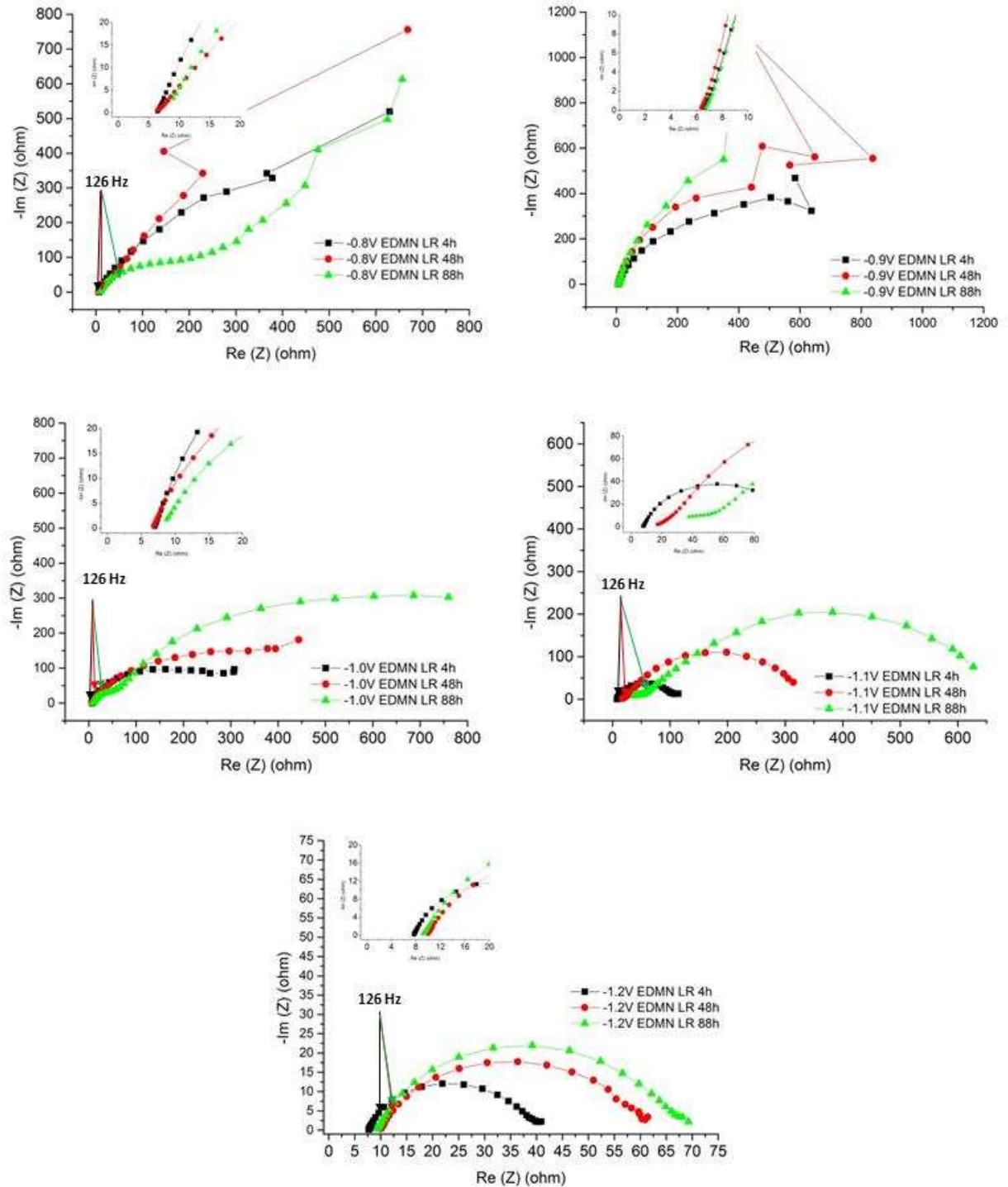


Figure 20 : Diagrammes d'impédance obtenus dans EDMN LR de -0.8V à -1.2VAgAgCl

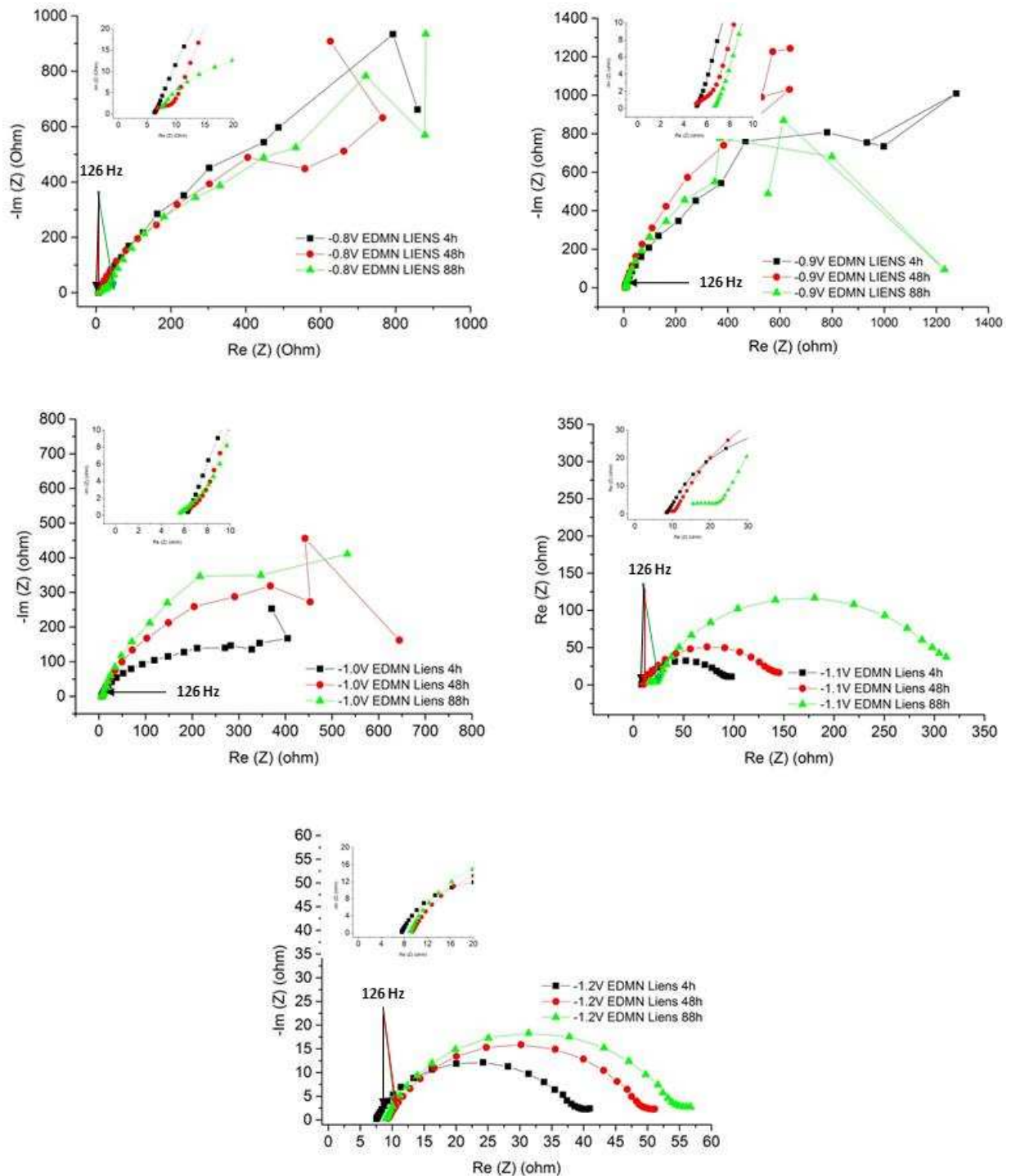


Figure 21 : Diagrammes d'impédance obtenus dans EDMN Liens de -0.8V à -1.2V AgAgCl

Les analyses Raman réalisées sur les échantillons polarisés dans les eaux de mers artificielle et naturelles ont permis de mettre en évidence une couche de type pyroaurite (un oxyhydroxycarbonate de fer $Mg_{4-x}Fe_x^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12}CO_3 \cdot 4H_2O$). La pyroaurite étant favorisée en milieu alcalin contenant des ions Fe(II) Fe(III) et Mg(II), la présence de cette couche indique qu'il

Il y a de la corrosion résiduelle sur nos échantillons d'aciers, même pour des potentiels de $-1.0V_{AgAgCl}$. Barchiche et al. ont d'ailleurs déjà identifié de la rouille verte sur une électrode d'acier tournante polarisée à $-1.0V_{ECS}$ [25]. Ainsi en l'absence ou sous faible agitation, la corrosion résiduelle (même faible) favorise l'accumulation de Fe(II). Cela conduit à la formation d'une couche d'oxyhydroxyde poreuse et micrométrique (car visible en μ scopie Raman) se formant rapidement sur la surface de l'acier immergé en eau de mer (fig. 22). C'est alors cette couche de pyroaurite (composé non conducteur) qui serait responsable de la première diminution de courant observée sur les courbes chronoampérométriques de la figure 2. La formation de cette couche de produit de corrosion pourrait être également responsable de la diminution de courant observée par Barchiche et al. [3] lors de ces expériences de déposition calcomagnésienne dans une EDMA contenant un excès de magnésium. Les observations MEB de leur échantillon ne montraient que très peu de dépôt calcomagnésien sur la surface de l'acier malgré une forte diminution de courant cathodique ($I/I_0=0.1$ après 48h). Ce résultat est en contradiction avec la relation directe liant le recouvrement de l'acier par un dépôt calcomagnésien et la chute du courant. Le même phénomène a été observé à $-1.0V_{ECS}$ dans EDMA-(Ca) [2]. Ces résultats suggèrent comme dans notre cas le rôle prépondérant de la couche d'oxyhydroxyde se formant sous protection cathodique à la surface de l'acier. L'oxygène vient alors se réduire sur la surface de l'électrode après avoir traversé la couche poreuse d'oxyhydroxyde et les OH^- résultants peuvent alors diffuser vers l'extérieur pour permettre la précipitation du carbonate de calcium.

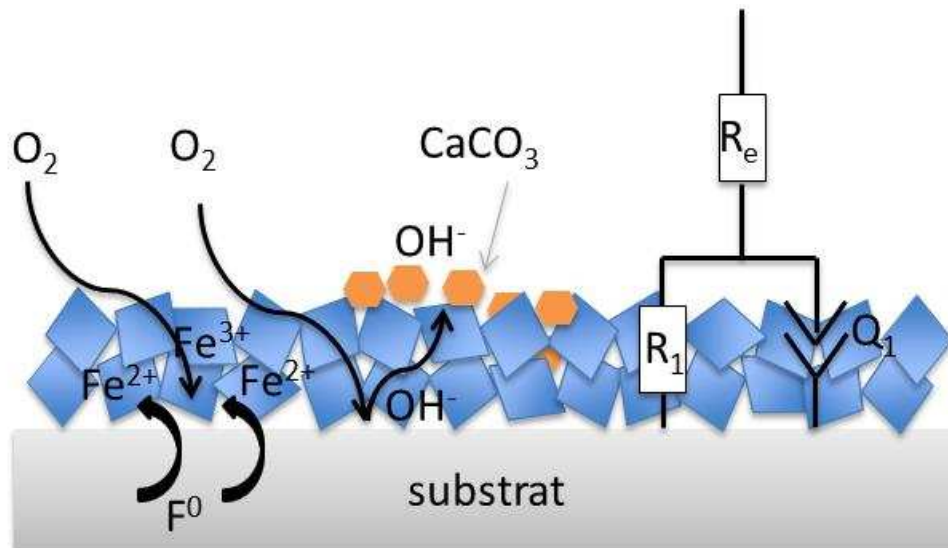


Figure 22 : étape 1/recouvrement de la surface de l'acier par une couche de pyroaurite

En revanche, la seconde chute de courant, visible sur les courbes de la figure 2 entre 24 et 48h selon les milieux, est liée à la précipitation du dépôt calcomagnésien qui vient progressivement

recouvrir la majeure partie de la surface (fig. 23). Les analyses MEB-EDS confirment qu'une couche relativement dense et épaisse, majoritairement composée de CaCO_3 , recouvre la surface des échantillons polarisés dans EDMA et EDMN LR. L'aragonite (parfois mélangée à la pyroaurite) a également été identifiée à de nombreuses reprises par μ -spectroscopie Raman. La couche calcomagnésienne joue alors le rôle d'un film limitant la diffusion de l'oxygène jusqu'au substrat, et engendre la diminution du courant cathodique (principe de protection cathodique en milieu marin). Par contre, dans EDMN Liens, entre -0.8V et $-1\text{V}_{\text{AgAgCl}}$, aucun dépôt calcaire ne s'est formé et les valeurs de I/I_0 restent très élevées en fin d'expérience.

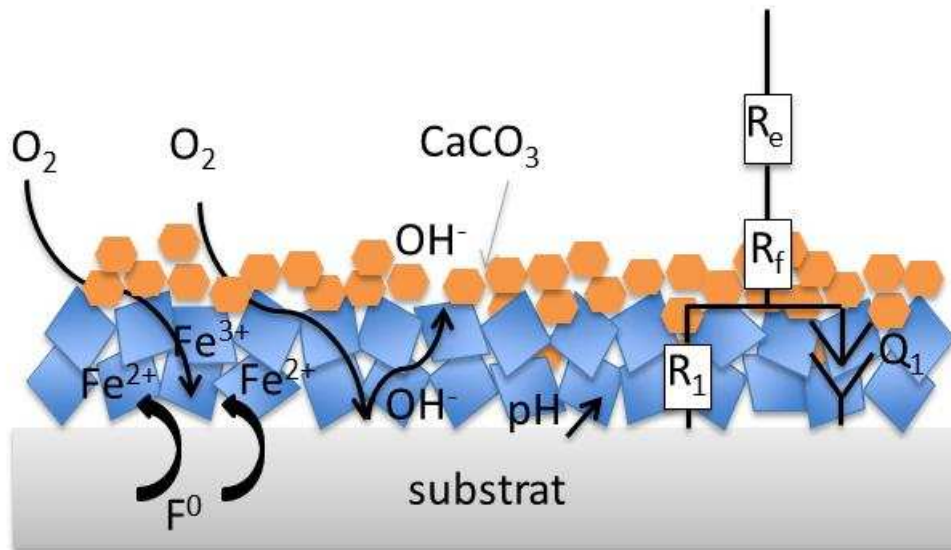


Figure 23 : étape 2/précipitation du dépôt calcomagnésien au travers et par-dessus la couche de pyroaurite

Le recouvrement de la surface métallique par un dépôt calcomagnésien crée une zone de confinement qui ralentit la diffusion des OH^- produits à l'interface métal-milieu et engendre une augmentation du pH interfacial. Les ions Fe(II) et Fe(III) (résultant de l'oxydation de Fe(II) par l'oxygène), issus de la corrosion résiduelle, précipitent alors sous forme de magnétite Fe_3O_4 . Lors d'études en volume sur la précipitation de la rouille verte, Refait et al. mettaient également en avant que la proportion de magnétite augmentait avec le pH et qu'elle devenait la phase la plus thermodynamiquement stable à partir de $\text{pH}=12.1$ [26]. De plus une étude récente réalisée au laboratoire sur des aciers au carbone ayant séjourné 6 à 8 ans dans l'eau de mer a mis en évidence que la formation de la magnétite est favorisée dans les zones cathodiques, au détriment de la rouille verte (publication [27]). Or sur les zones cathodiques se produit la réaction de réduction du dioxygène qui provoque l'augmentation de pH. Dans notre cas, cette magnétite va recouvrir la surface de l'acier et croître avec le temps (fig. 24). Malheureusement, les analyses Raman et MEB-EDS n'ont été réalisées que sur la surface des dépôts formés, et non à l'interface métal-dépôt.

Cette magnétite n'a été identifiée qu'une seule fois par μ -spectroscopie Raman sur un échantillon polarisé dans EDMN Liens à $-1.1V_{AgAgCl}$, recouvert d'une fine couche de dépôt calcomagnésien. Sur le spectre Raman de la figure 25, nous pouvons voir le pic caractéristique de la magnétite à 672cm^{-1} [28], ainsi que les pics de la brucite (280 et 448cm^{-1}) et du carbonate de calcium (1086cm^{-1}). La présence de cette couche a par ailleurs été clairement mise en évidence lors d'analyse de coupons d'acier placés sous protection cathodique par anode sacrificielle durant plusieurs années dans une eau de mer naturelle [29, 30]. En fait, la magnétite a essentiellement été observée sur les coupons placés en zone de marnage et non sur les coupons immergés à plus d'un mètre sous la surface de l'eau. Ce résultat montre le rôle essentiel que joue l'oxygène sur le pH interfacial. Pour les échantillons totalement immergés, la faible concentration en oxygène et la présence du dépôt calcomagnésien ne permettent pas une augmentation du pH interfacial suffisante pour permettre à la magnétite de précipiter. Seule la Rouille Verte et des sulfures de fer ont été observés sous le dépôt. Par contre, dans le cas des échantillons en zone de marnage, l'apport important en oxygène, lors des périodes de basses eaux, a permis une augmentation importante du pH interfacial. Ainsi, une couche épaisse de magnétite a pu se former sous la couche calcomagnésienne. Dans notre cas, les expériences étant réalisées en laboratoire et dans un milieu agité, l'apport en oxygène n'est pas ou peu limité par la colonne d'eau. C'est la raison pour laquelle, nous suggérons qu'il se forme une couche de magnétite à l'interface metal/oxyhydroxyde-calcomagnésien.

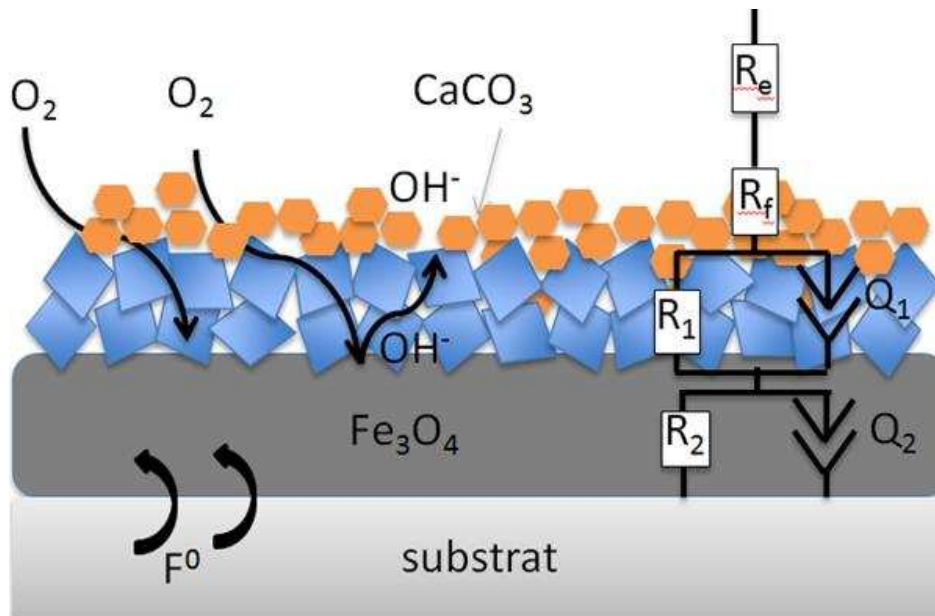


Figure 24 : étape 3/formation d'une couche de magnétite semi-conductrice favorisée par l'élévation du pH

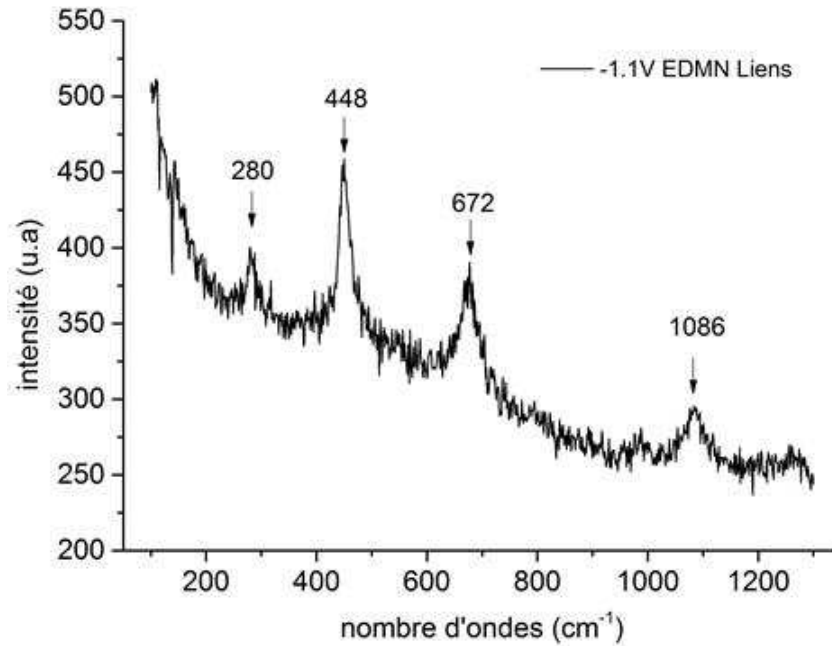


Figure 25 : analyse par μ -spectroscopie Raman de l'échantillon polarisé à $-1.1V_{AgAgCl}$ dans EDMN Liens

Cette magnétite étant semi-conductrice, le processus de transfert de charge de la réduction de l'oxygène se traduit alors pas l'apparition de la boucle HF observée après 24 à 48h. C'est également après ce temps d'immersion que le courant cathodique décroît vers sa valeur de courant résiduel final. Par exemple, à $-1.0V_{AgAgCl}$ et $-1.1V_{AgAgCl}$ dans EDMA, les boucles HF deviennent clairement visibles après 24 et 48h respectivement, correspondant au moment où le courant chute une 2^{ème} fois (fig. 2b -courbe bleue et rose)

Pour les échantillons polarisés à $-0.9V_{AgAgCl}$ en eau de mer naturelle (La Rochelle et Liens) cette boucle HF n'est pas observée, alors qu'elle est présente à $-0.8V_{AgAgCl}$ et $-1V_{AgAgCl}$. Nous n'avons pas pour l'instant d'explication claire sur ce résultat mais compte tenu du mécanisme proposé, nous pouvons supposer que la magnétite ne précipite pas à ce potentiel. D'après notre raisonnement, nous pourrions suggérer que soit le pH interfacial n'augmente pas suffisamment, soit la corrosion résiduelle reste trop faible. Dans EDMA, la boucle HF est bien présente à $-0.9V_{AgAgCl}$, et de manière générale, cette boucle HF est plus importante dans EDMA que dans les EDMN. Il semblerait donc que la matière organique ou les bactéries présentes en milieu naturel inhibent plus ou moins la formation du dépôt calcomagnésien et ne favorisent pas l'augmentation du pH interfacial permettant à la magnétite de se former.

3.3 Choix du circuit électrique équivalent – Ajustement

Le choix du circuit équivalent proposé dans cette thèse découle des analyses de surface et des mesures d'impédance électrochimique réalisées dans les différents milieux. L'utilisation d'un circuit série 2RQ se justifie par le raisonnement précédent, illustré par le schéma de la figure 26. Nous nous retrouvons donc avec un circuit électrique équivalent similaire à celui proposé par Tu [24], mais dont les composants représentent des phénomènes physico-chimiques différents (fig. 24).

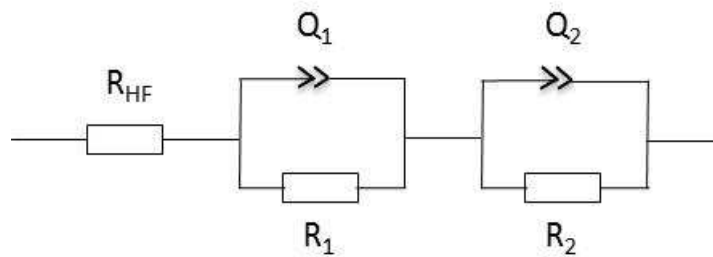


Figure 26 : circuit équivalent proposé correspondant au schéma de la figure 19

Ce circuit est composé des termes suivants :

- R_{HF} : somme de la résistance d'électrolyte (R_e) et de la résistance du film calcomagnésien R_f quand celui-ci se forme [20]. R_e étant supposée fixe dans nos conditions expérimentales, la variation de R_{HF} sera représentative du dépôt formé.
- La 1^{ère} boucle Q_1/R_1 est liée aux réactions de réductions à travers une couche poreuse d'oxyhydroxyde de type Pyroaurite.
- La 2^{ème} boucle Q_2/R_2 n'est présente que dans certains cas et représente la réaction de transfert de charge de l'oxygène ou de l'eau sur la couche de magnétite.

Trois exemples d'ajustements obtenus dans EDMA sont présentés sur la figure 27. L'ajustement du spectre après 4h de polarisation n'a été réalisé qu'avec une seule boucle et les deux suivants (48 et 88h) avec le circuit complet. Nous pouvons voir sur ces figures que les ajustements correspondent parfaitement aux valeurs expérimentales, même pour les boucles HF. Pour les temps courts, les points basse fréquence (<1Hz) ne sont pas représentatifs, preuve d'une instabilité du système. Plus généralement, ces figures témoignent de l'adéquation entre les mesures expérimentales et le circuit équivalent proposé. L'ensemble des ajustements obtenus pour chaque milieu et chaque potentiel est présenté dans les tableaux de l'annexe 1.

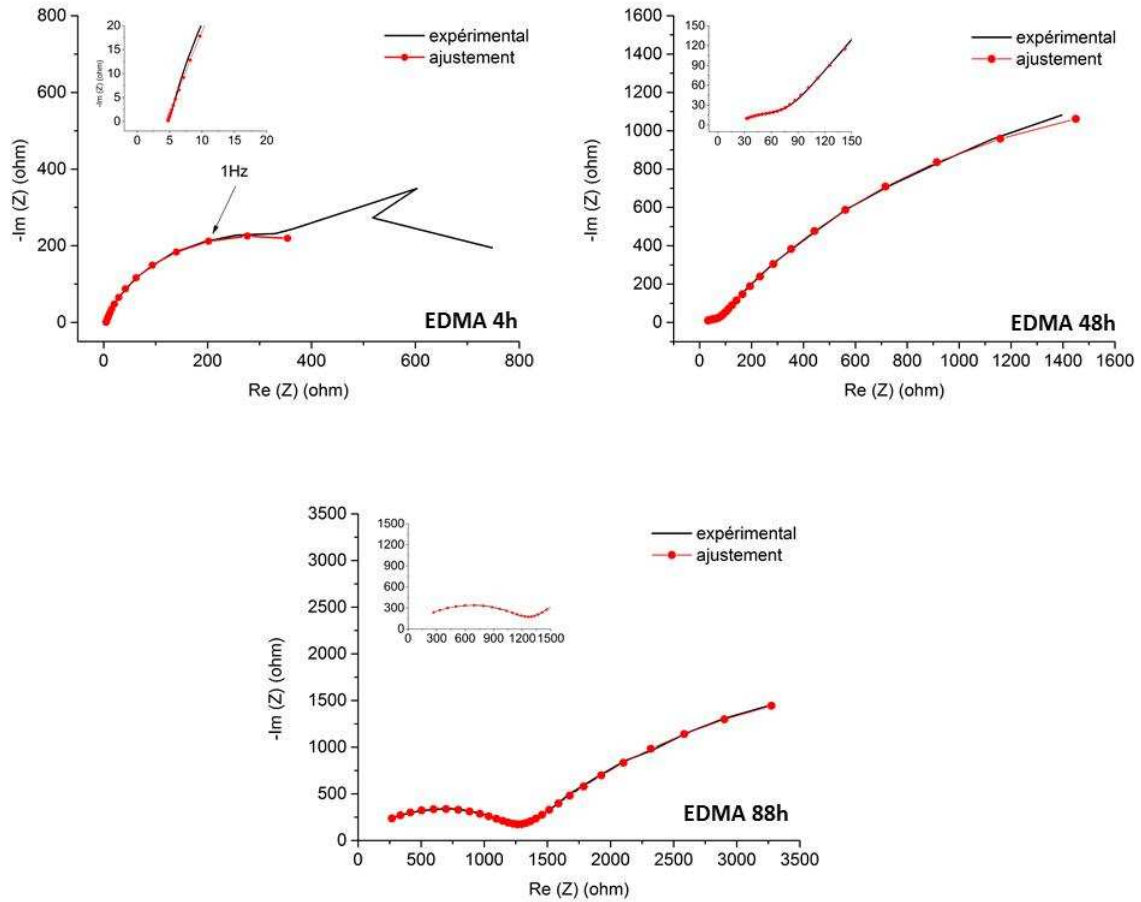


Figure 27 : exemple d'ajustements obtenus avec le circuit équivalent proposé figure 21 pour l'échantillon d'acier polarisé dans EDM à $-1.0V_{AgAgCl}$ après 4h, 48h et 88h

La valeur de la résistance R_{HF} s'est avérée complexe à suivre à cause de l'allure des boucles HF. En effet, avant l'apparition de la boucle HF, notre domaine de fréquence utilisée est suffisant pour ajuster avec précision la valeur de R_{HF} . Après l'apparition de cette deuxième constante de temps, les mesures HF ne coupent plus l'axe des réels et la détermination de R_{HF} devient plus imprécise. Cette imprécision est probablement liée à l'allure très aplatie des boucles HF, rendant l'ajustement de R_{HF} plus aléatoire. De fait, nous avons décidé de fixer arbitrairement une valeur maximale de R_{HF} à 10 ohms. Des mesures d'impédance avec des fréquences allant jusqu'à 100kHz auraient peut-être permis d'affiner ces résultats, mais ces mesures risquaient d'être perturbées par le comportement inductif des câbles et de l'électrode de référence. Cependant, les résultats présentés sur la figure 24 sont suffisants pour discuter de l'évolution de cette résistance R_{HF} .

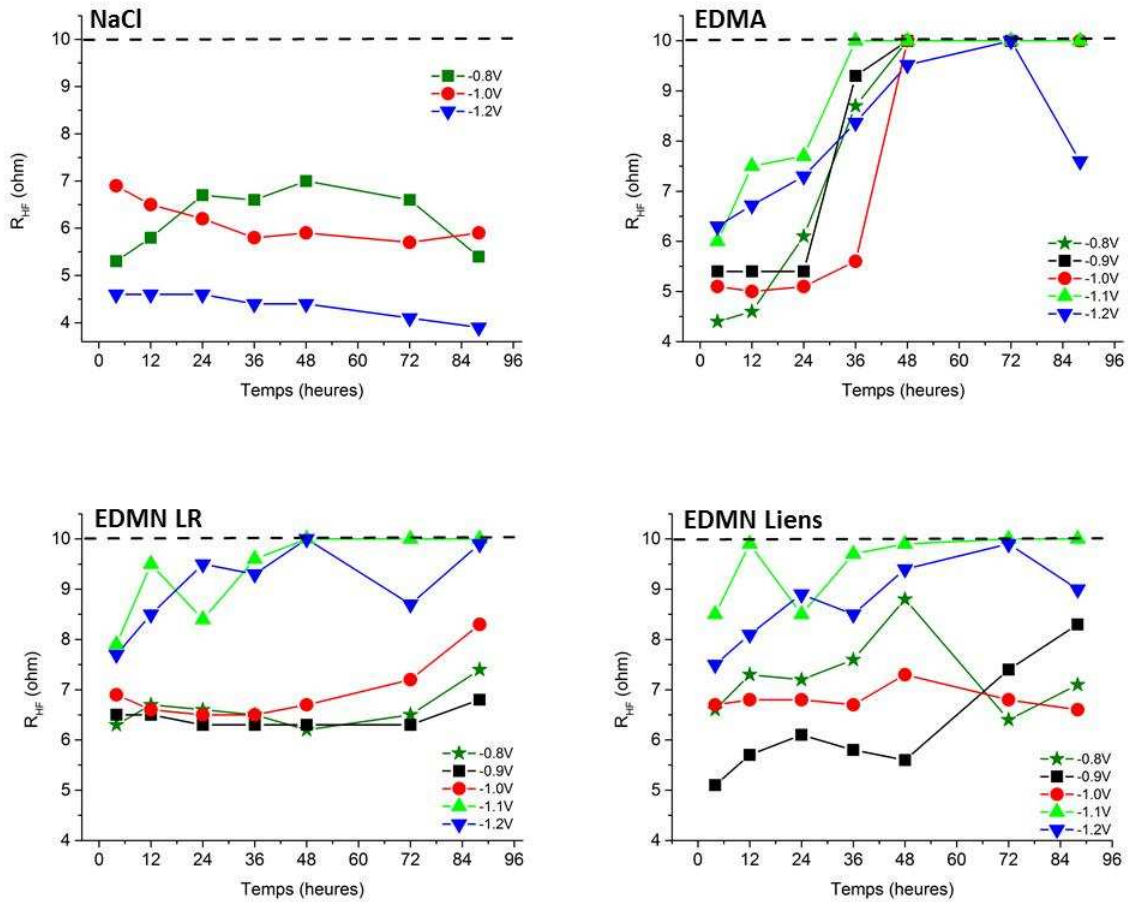


Figure 28 : Evolution de la résistance haute fréquence R_{HF} en fonction des milieux et des potentiels

Tout d'abord, nous pouvons voir sur la figure 28 que R_{HF} fluctue très peu dans NaCl, confirmant l'absence du film calcomagnésien. Dans les 3 eaux de mer (artificielle et naturelles), nous constatons que R_{HF} est d'autant plus élevée que le potentiel est cathodique, ce qui conduit à penser que cette valeur est proportionnelle à l'épaisseur du film formé. D'autre part, les fluctuations de R_{HF} à $-1.2V_{Ag/AgCl}$ sont probablement dues au décollement du dépôt par le dégagement de dihydrogène. Ces résultats confirment que la résistance R_{HF} est en partie liée au film calcomagnésien qui n'est visible qu'à très haute fréquence.

Il est à noter que R_{HF} augmente plus rapidement dans EDMA que dans EDMN LR. Cet effet pourrait être lié à aux matières organiques présentes dans l'eau de mer naturelle. Un délai de croissance du dépôt calcomagnésien a déjà été remarqué par Deslouis et al. dans des expériences en présence d'argile [7]. Par ailleurs, l'augmentation de R_{HF} à $-0.9V$ dans EDMN Liens laisse supposer qu'un autre composé, que nous n'avons pas encore identifié, influe sur la R_{HF} .

Maintenant, si nous regardons l'évolution du couple Q_1/R_1 , nous voyons que la CPE Q_1 est relativement stable quels que soient le milieu et le potentiel considérés, avec une valeur d'environ

$500 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot s^\alpha$ (voir annexe 1). Il est à noter que dans NaCl, Q_1 a une valeur deux fois plus élevée (de l'ordre de $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot s^\alpha$ probablement liée au fait qu'une plus grande partie de la surface est active dans NaCl. Ces ajustements révèlent par ailleurs une augmentation de R_1 dans le temps, illustrée dans les graphiques de la figure 29.

A $-0.8V_{AgAgCl}$ dans NaCl, l'augmentation de R_1 laisse suggérer que la surface du métal évolue au cours du temps et que la réduction du dioxygène en est affectée. En effet, à ce potentiel la corrosion résiduelle n'est pas négligeable et une couche de produit de corrosion de type Rouille Verte Chlorurée non conductrice peut précipiter sur la surface. Dès $-1.0V_{AgAgCl}$, la corrosion résiduelle devient très faible et l'absence de dépôt calcomagnésien confinant l'interface ne permet pas la précipitation d'oxyhydroxyde et/ou d'oxyde. La réaction de réduction de l'oxygène se produit alors sur la surface du métal nu et la résistance reste très faible (de l'ordre de 20 ohms).

Dans l'EDMA, R_1 augmente considérablement pour les potentiels faiblement cathodiques, de $-0.8V$, $-0.9V$ et $-1.0V_{AgAgCl}$, signifiant que la résistance à travers la couche poreuse augmente avec le temps. Pour les potentiels plus négatifs, il semble logique que cette couche d'oxyhydroxyde soit moins favorisée et que la résistance associée diminue. Cette remarque est également valable pour les eaux de mer naturelles mais avec des valeurs de R_1 beaucoup plus faibles. Il est à noter que dans les premières 24h, les valeurs de R_1 sont similaires pour les potentiels moins cathodiques dans EDMA, EDMN LR et EDMN Liens (comprises respectivement entre 500 - 2500 ohms). La première couche de dépôt formé doit donc être sensiblement la même dans EDMA et EDMN, mais évolue différemment après la première journée.

Il se pourrait que la précipitation du carbonate de calcium dans la couche de type Pyroaurite forme une couche mixte d'oxyhydroxyde – $CaCO_3$, relativement dense, qui limite fortement la diffusion de l'oxygène. Dans le cas d'EDMA, la boucle BF a tendance à s'aplatir au cours du temps, atteignant des valeurs de α comprises entre 0.8 et 0.5 pour les potentiels de $-0.8V$, $-1.0V$ et $-1.1V_{AgAgCl}$ (voir annexe 1). La gamme de coefficient α obtenue selon les potentiels indique le caractère mixte de la diffusion de l'oxygène à la surface : une diffusion en solution et une diffusion à travers les pores de la couche formée [31]. Dans EDMN LR, cet aplatissement de boucle BF est également observé à $-0.8V$, se traduisant par une augmentation importante de R_1 . En revanche, les coefficients α de Q_1 dans EDMN Liens restent toujours supérieurs à 0.8, ce qui coïncide avec l'absence de carbonate de calcium sur la surface des échantillons.

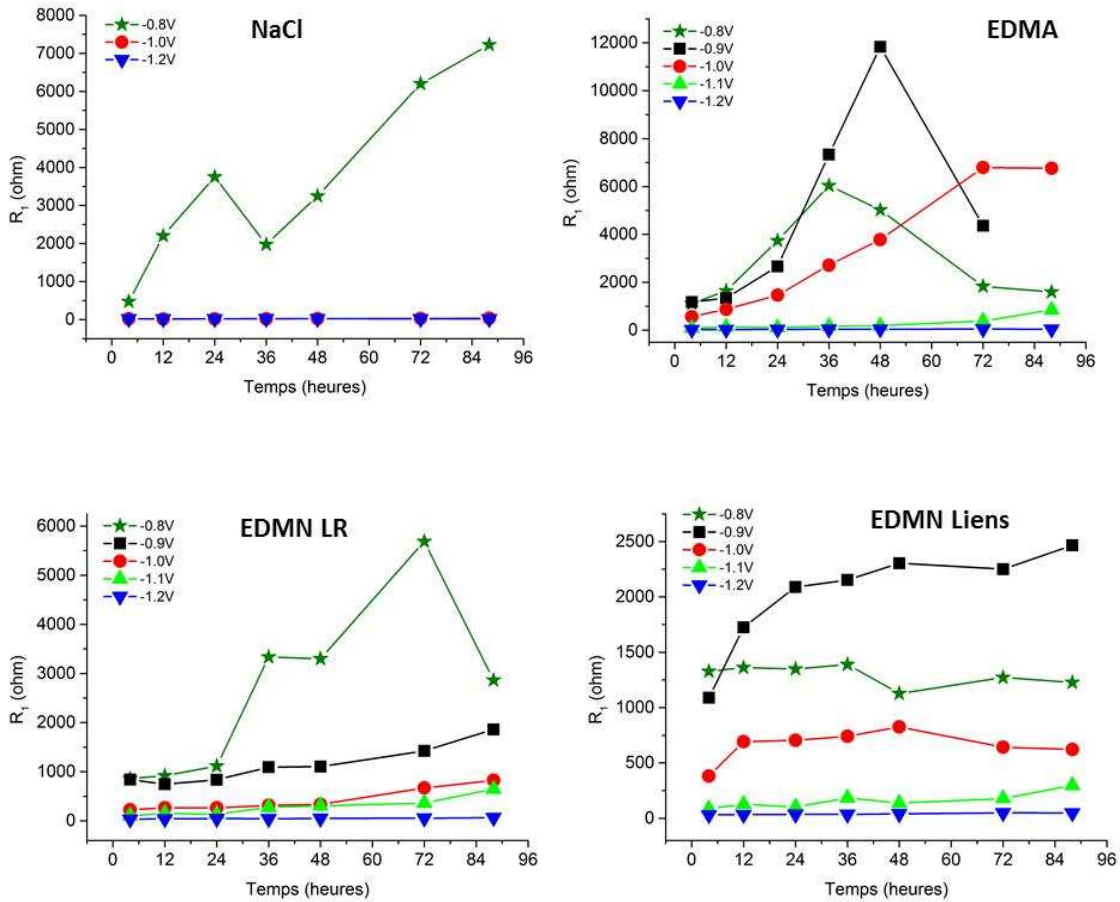


Figure 29 : Evolution de la résistance R_1 en fonction des milieux et des potentiels (attention, échelle adaptée aux milieux)

Enfin, les valeurs de résistance R_2 associées au transfert de charge sur la couche de magnétite sont très variables selon le milieu (fig. 30). Nous pouvons voir qu'à $-0.8V_{AgAgCl}$ dans EDMA, cette résistance est de 534 ohms après 88h, soit environ 3 et 25 fois plus grande que dans EDMN LR et EDMN Liens respectivement. A $-1.0V_{AgAgCl}$, le rapport est encore plus important, avec une résistance R_2 comprise entre 25 et 70 fois plus grande dans EDMA que dans EDMN LR et EDMN Liens respectivement.

Sachant que cette résistance est due à la couche de magnétite formée, la différence entre ces 3 milieux doit venir des conditions plus ou moins favorables de formation de cette couche. Si l'on poursuit notre hypothèse que les matières organiques ou les bactéries ralentissent la formation de la couche calcomagnésienne (voire l'inhibent dans le cas de l'EDMN Liens), alors il est logique que l'augmentation du pH interfacial soit plus rapide dans EDMA. Par conséquent, en considérant que le taux de corrosion résiduelle ne dépend pas du milieu mais uniquement du substrat et du potentiel, seul le pH devient un facteur déterminant dans la formation de la magnétite. En d'autre terme, la croissance de cette couche semi-conductrice est une conséquence

indirecte de la formation du dépôt calcomagnésien et sa réponse en impédance sera d'autant plus élevée que la couche mixte d'oxohydroxyde de fer- CaCO_3 formée sera « dense ».

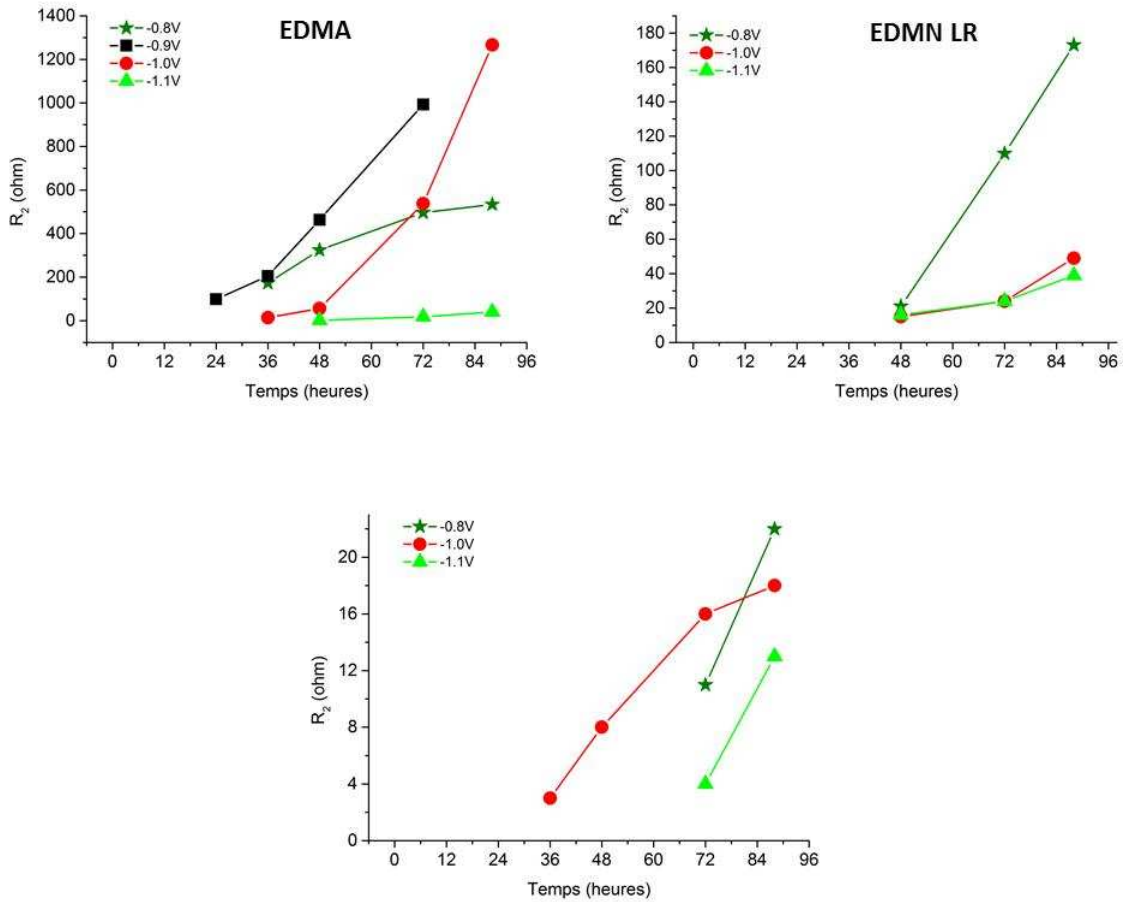


Figure 30 : Evolution de la résistance R_2 en fonction des milieux et des potentiels (attention, échelle adaptée aux milieux)

Enfin, il est important de souligner les faibles valeurs des coefficients α_2 , révélateurs de l'allure très aplatie des boucles HF (exemple : fig.27). D'après nos ajustements, ces coefficients oscillent entre 0.8 et 0.5 selon les milieux et le potentiel (annexe 1). Ayant obtenu des résultats similaires, Ben amor et al. [20], inspirés des travaux de Gabrielli et al. [32], ont attribué la pente à 22.5° de cette boucle HF à un comportement de type électrode poreuse. C'est donc le processus de réduction de l'oxygène sous les cristaux de CaCO_3 qui est responsable de l'allure des courbes HF, appelé Z_{pore} dans la figure 15b et schématisé plus en détail dans la figure 15c. Ce type de réponse en impédance électrochimique peut se retrouver dans d'autres domaines, comme par exemple dans le cas d'une délamination sur acier [22]. L'obtention d'une pente de 22.5° avec l'axe des réels pour les boucles HF a été associé à un comportement physique de type ligne de transmission où la réaction de transfert de charge se produit tout le long des pores.

Dans notre cas, les faibles valeurs d' α associées à la boucle HF sont également liées à un phénomène physique de type ligne de transmission où le transfert de charge de la réduction de l'oxygène se produit sur la magnétite (voir fig.24). Il est probable que cette couche de magnétite croît de manière non uniforme au travers de la pyroaurite ce qui donne lieu à une couche poreuse partiellement conductrice.

4 Discussion/Synthèse

L'ensemble des résultats de ce 3^{ème} chapitre confirment le rôle du potentiel sur la déposition du dépôt calcomagnésien et permettent de mettre en évidence le rôle des oxydes-oxyhydroxydes sur la protection cathodique.

Premièrement, la composition des dépôts calcomagnésiens formés sur acier après 4 jours de polarisation dans EDMA et EDMN LR est en accord avec les travaux précédents. Le carbonate de calcium est majoritaire pour les potentiels faiblement cathodiques, compris entre $-0.8V$ et $-1V_{AgAgCl}$. Des valeurs de potentiels plus cathodiques conduisent à la réduction de l'eau et à l'augmentation du pH interfacial, favorisant la précipitation de la brucite.

Cependant, dans l'EDMN Liens, nous avons été confrontés à un phénomène singulier : l'absence de dépôt calcaire sur les électrodes polarisées entre $-0.8V$ et $-1.0V_{AgAgCl}$. Pourtant les analyses chimiques de cette eau de mer naturelle n'ont pas révélé de différences notables avec l'eau de mer naturelle de La Rochelle. Les concentrations en ions calcium et hydrogénocarbonates étaient très proches, ainsi que la quantité de matière organique (voir chapitre II). Les analyses chimiques élémentaires étant réalisées par ICP (Inductive Coupled Plasma) montrent que la concentration en calcium est la même que dans le cas d'EDMN LR mais il se peut qu'il soit piégé ou complexé par des molécules organiques dans l'EDMN Liens. Nous avons alors filtré les trois eaux de mer jusqu'à 10kDa (masse inférieure à la plupart des protéines) pour vérifier si l'EDMN filtrée contiendrait moins de calcium. Là encore, les concentrations étaient identiques dans les trois cas. Nous n'avons pas encore d'explication claire sur l'effet inhibiteur de cette eau de mer mais le confinement dans la cuve en béton doit créer un milieu organique très complexe qui perturbe la croissance de $CaCO_3$. Il est important de souligner que des biologistes travaillant dans le laboratoire du LIENS sur la reproduction de macomas (mollusque bivalve) ont eu des taux de mortalité surprenants et ont été contraints de changer d'eau de mer. La spécificité de ce milieu a tout de même contribué à mettre en lumière l'influence des couches de corrosion.

Deuxièmement, l'étude complémentaire des analyses de surface et des mesures d'impédance électrochimique réalisée sur l'ensemble de nos échantillons nous a permis de démontrer la présence de produits de corrosion sur la surface de l'acier. Dans EDMA, EDMN LR ou EDMN Liens, un composé de type pyroaurite, un Mg(II)Fe(II)–Fe(III) hydroxycarbonate, a été identifié à de nombreuses reprises sur les échantillons polarisés aux potentiels compris entre $-0.8V$ et $-1.0V_{AgAgCl}$. Cette pyroaurite, provenant de la corrosion résiduelle du substrat, est un composé similaire à la rouille verte carbonatée $Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 2H_2O$ [33] mais avec des ions Mg^{2+} se substituant partiellement aux ions Fe^{2+} . Ce composé a déjà été observé sur un acier protégé cathodiquement en zone de marnage [30] ou encore lors d'essais menés entre -5 et $-15\mu A/cm^2$ pendant 7 jours sur acier doux [17]. Cet oxyhydroxycarbonate de fer pourrait jouer un rôle sur la diminution du courant pour les potentiels faiblement cathodiques. En effet, quelle que soit l'eau de mer, le courant atteint un premier palier compris entre -75 et $-125\mu A/cm^2$, d'une durée de 18 à 48h puis rediminue en valeur absolue jusqu'à une valeur finale inférieure à $-50\mu A/cm^2$ (sauf dans l'EDMN Liens). La première chute de courant semble donc être attribuée à la formation de cette pyroaurite, accompagnée par la formation du dépôt calcomagnésien qui accentue l'effet barrière à la diffusion de l'oxygène.

La formation du dépôt calcomagnésien au travers de cette couche poreuse de type pyroaurite engendre un confinement sur la surface du métal. L'effet combiné de la présence d'ions Fe(II) et Fe(III) et l'augmentation du pH à la surface du métal va alors favoriser la formation de magnétite. C'est cette couche semi-conductrice recouvrant la surface de l'acier qui est responsable de la boucle HF visible sur les spectres d'impédance électrochimique après 24 à 48h. Il se peut que la magnétite se forme également dans les pores de la couche mixte d'oxyhydroxyde de fer – $CaCO_3$, si le pH et la concentration en ions ferreux et ferriques y est suffisamment élevée. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été observé par Tran et al. [31] sur des échantillons protégés cathodiquement en milieu naturel.

De fait, l'utilisation du schéma équivalent proposé sur la figure 23 semble pleinement se justifier pour notre étude. Rappelons tout de même que les conditions hydrodynamiques peuvent considérablement influencer sur les mécanismes réactionnels, notamment pour les expériences avec électrode tournante.

De manière plus générale, la mise en évidence du lien entre la formation de produits de corrosion et la diminution du courant cathodique rejoint le raisonnement de Leeds et al [34]. Dans cet

article, les auteurs défendent l'idée que l'efficacité de la protection cathodique en milieu marin n'est pas uniquement liée à la formation du dépôt calcomagnésien, mais également aux produits de corrosion formés. Dans des expériences de 1 mois dans NaCl, Leeds démontre que le film le plus protecteur sur acier est composé d'une couche de magnétite et d'hydroxychlorure de fer ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) [35]. Dans notre cas, la faible durée d'expérience peut expliquer que nous n'ayons rien vu dans NaCl mais l'ensemble de ces résultats confirme le rôle de la magnétite et des produits de corrosion de type pyroaurite dans les mécanismes liés à la protection cathodique en milieu marin.

Enfin, cette étude menée dans différents milieux nous a permis de démontrer que sur des temps courts, la matière organique et/ou la présence d'organismes vivants, présents dans l'eau de mer naturelle, jouent un rôle complexe sur la formation du dépôt calcomagnésien. D'un point de vue structural, la composition des dépôts en fonction du potentiel appliqué est la même mais la diminution du courant est légèrement plus rapide et plus importante dans EDMA. Des tests sur une plus longue période permettraient de vérifier si la richesse du milieu a uniquement un impact retardateur sur la croissance du dépôt (comme discuté précédemment [7]), ou si le courant résiduel en eau de mer naturelle reste toujours plus élevé.

Dans l'objectif de former un conglomérat calcomagnésien par courant imposé, l'effet moins « bloquant » de l'eau de mer naturelle ne présente pas d'inconvénient majeur. De plus, la composition du dépôt étant similaire dans EDMA et EDMN, nous pourrions comparer nos expériences avec les travaux menés en courant imposé dans EDMA.

5 Références

1. Deslouis, C., D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$* . *Electrochimica Acta*, 1998. 43(12–13): p. 1891-1901.
2. Deslouis, C., D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ without CaCO_3* . *Electrochimica Acta*, 2000. 45(11): p. 1837-1845.
3. Barchiche, C., C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO_3 in the presence of $\text{Mg}(\text{II})$* . *Electrochimica Acta*, 2003. 48(12): p. 1645-1654.
4. Barchiche, C., C. Deslouis, O. Gil, P. Refait, and B. Tribollet, *Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature*. *Electrochimica Acta*, 2004. 49(17–18): p. 2833-2839.
5. Sarlak, M., T. Shahrabi, and M. Zamanzade, *Investigation of Calcareous Deposits Formation on Copper and 316L Stainless Steel under Cathodic Polarization in Artificial Seawater*. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2007. 45: p. 216-222.
6. Karoui, H., B. Riffault, M. Jeannin, A. Kahoul, O. Gil, M. Ben Amor, and M.M. Tlili, *Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater. I: Role of experimental conditions on CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formation*. *Desalination*, (0).
7. Deslouis, C., P. Falaras, O. Gil, M. Jeannin, V. Maillot, and B. Tribollet, *Influence of clay on calcareous deposit in natural and artificial sea water*. *Electrochimica Acta*, 2006. 51(15): p. 3173-3180.
8. Gil, O., P. Refait, J.B. Memet, and L. Seguy, *Étude des dépôts calcomagnésiens formés sur acier lors de la protection cathodique : dépôts naturels et dépôts préparés en laboratoire*. *Journal européen d'hydrologie* 2000. 31: p. 167-182.
9. Barchiche, C., *Caracterisation et cinetique de formation des depots calcomagnesiens sur acier en eau de mer artificielle*. 2004: La Rochelle.
10. Salvago, G., S. Maffi, L. Magagnin, A. Benedetti, S. Pasqualin, and E. Olzi. *Calcareous Deposits, Hydrogen Evolution and pH on Structures under Cathodic Polarization in Seawater*. 2003.
11. Dexter, S.C. and S.-H. Lin, *Effect of marine biofilms on cathodic protection*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1992. 29(3–4): p. 231-249.

12. Conforto, E., N. Joguet, P. Buisson, J.-E. Vendeville, C. Chaigneau, and T. Maugard, *An optimized methodology to analyze biopolymer capsules by environmental scanning electron microscopy*. Materials Science and Engineering: C, 2015. 47(0): p. 357-366.
13. Yang, Y.F., J.D. Scantlebury, and E. Koroleva, *Underprotection of mild steel in seawater and the role of the calcareous film*. Corrosion, 2012. 42: p. 432-440.
14. Frost, R.L., M.O. Adebajo, and K.L. Erickson, *Raman spectroscopy of synthetic and natural iowaite*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005. 61(4): p. 613-620.
15. Refait, P., M. Reffass, J. Landoulsi, R. Sabot, and M. Jeannin, *Role of phosphate species during the formation and transformation of the Fe(II–III) hydroxycarbonate green rust*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. 299(1–3): p. 29-37.
16. Langumier, M., R. Sabot, R. Obame-Ndong, M. Jeannin, S. Sablé, and P. Refait, *Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria*. Corrosion Science, 2009. 51(11): p. 2694-2702.
17. Yang, Y.F., *Calcium and Magnesium containing anti-corrosion films on mild steel*. Thesis, Manchester University, 2010.
18. Dawson, P., C.D. Hadfield, and G.R. Wilkinson, *The polarized infra-red and Raman spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1973. 34(7): p. 1217-1225.
19. Devos, O., C. Gabrielli, and B. Tribollet, *Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition*. Electrochimica Acta, 2006. 51(8–9): p. 1413-1422.
20. Ben Amor, Y., L. Bousselmi, B. Tribollet, and E. Triki, *Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior*. Electrochimica Acta, 2010. 55(16): p. 4820-4826.
21. Deslouis, C., C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, B. Tribollet, and M. Zidoune, *Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition*. Electrochimica Acta, 1997. 42(8): p. 1219-1233.
22. Collazo, A., M. Izquierdo, X.R. Nóvoa, and C. Pérez, *Surface treatment of carbon steel substrates to prevent cathodic delamination*. Electrochimica Acta, 2007. 52(27): p. 7513-7518.
23. Yang, Y.F., S. J.D., and K. E.V., *A Study of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Mild Steel in Artificial Seawater*. Metals, 2015. 5: p. 439-456.

24. Tu, K., *Enhancing the performance of pulsed current applied coatings for corrosion protection*. Thesis, Manchester University, 2010.
25. Barchiche, C., C. Deslouis, O. Gil, S. Joiret, P. Refait, and B. Tribollet, *Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater; the formation of Green Rust compounds during cathodic protection*. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(13): p. 3580-3588.
26. Refait, P., A. Géhin, M. Abdelmoula, and J.M.R. Génin, *Coprecipitation thermodynamics of iron(II–III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts*. *Corrosion Science*, 2003. 45(4): p. 659-676.
27. Refait, P., A.M. Grolleau, M. Jeannin, M. François, and R. Sabot, *Localized corrosion of carbon steel in marine media: galvanic coupling and heterogeneity of the corrosion product layer*. *Soumise à Corrosion Science*.
28. Romaine, A., R. Sabot, M. Jeannin, S. Necib, and P. Refait, *Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C*. *Electrochimica Acta*, 2013. 114: p. 152-158.
29. Refait, P., M. Jeannin, R. Sabot, H. Antony, and S. Pineau, *Electrochemical formation and transformation of corrosion products on carbon steel under cathodic protection in seawater*. *Corrosion Science*, 2013. 71: p. 32-36.
30. Refait, P., M. Jeannin, R. Sabot, H. Antony, and S. Pineau, *Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics*. *Corrosion Science*, 2015. 90: p. 375-382.
31. Tran, T.T.M., E. Sutter, and B. Tribollet, *Influence de la protection cathodique sur le comportement électrochimique des couches de corrosion d'acier au carbone*. *Matériaux et techniques*, 2013. 101(504).
32. Gabrielli, C., M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, and M. Zidoune, *Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 1997. 42: p. 1207-1218.
33. Drissi, S.H., P. Refait, M. Abdelmoula, and J.M.R. Génin, *The preparation and thermodynamic properties of Fe(II) • Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media*. *Corrosion Science*, 1995. 37(12): p. 2025-2041.
34. Leeds, S.S. and R.A. Cottis, *AN INVESTIGATION INTO THE INFLUENCE OF SURFACE FILMS ON THE MECHANISM OF CATHODIC PROTECTION*. *Corrosion Conference*, 2006.
35. Leeds, S.S., *A Review Of What Happens At The Metal/Electrolyte Interface When Cathodic Protection Is Applied. What Does This All Means In Terms Of The Protection Criterion?* DC Voltage Gradient Technology & Supply Ltd, 2013.

Chapitre IV
Formation d'un agglomérat
calcomagnésien par courant imposé

CONFIDENTIEL

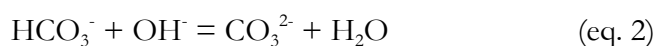
Chapitre V

Mécanisme de

« dissolution / précipitation »

1	EXPERIENCES EN VOLUME	124
1.1	DISSOLUTION DE LA BRUCITE : SANS AGITATION	125
1.1.1	CONDITIONS EXPERIMENTALES	125
1.1.2	EVOLUTION DU DEPOT	125
1.2	DISSOLUTION DE LA BRUCITE : AVEC AGITATION	127
1.2.1	CONDITIONS EXPERIMENTALES	127
1.2.2	SUIVI DU PH	128
1.2.3	EVOLUTION DU DEPOT : COMPOSITION - MASSE	131
1.3	PH DE PRECIPITATION	137
2	DISCUSSION/SYNTHESE	140
3	REFERENCES	142

Une étude approfondie sur l'éventuelle transformation du dépôt au cours du temps est apparue essentielle au cours de cette thèse. En effet, constatant que la couche externe du dépôt calcomagnésien en contact avec l'eau était systématiquement plus riche en carbonate de calcium, nous avons cherché à comprendre comment ce dépôt évoluait à l'abandon. Ce phénomène de transformation du dépôt a déjà été abordé par Goreau [1] dans son article de synthèse sur la formation du Biorock®. La brucite formée à proximité de l'électrode par une forte élévation du pH devient instable une fois éloignée de cette zone basique et a tendance à se dissoudre partiellement (éq. 1). La dissolution progressive de cette brucite entraîne à son tour une élévation locale du pH par la présence des ions hydroxydes libérés, déplaçant ainsi l'équilibre calcocarbonique vers les carbonates (eq.2). Ces derniers réagissent alors avec les ions Calcium pour former du carbonate de calcium (eq.3). Ce phénomène de dissolution/précipitation, qui serait à l'origine de la transformation progressive du dépôt calcomagnésien, fait l'objet de ce chapitre.



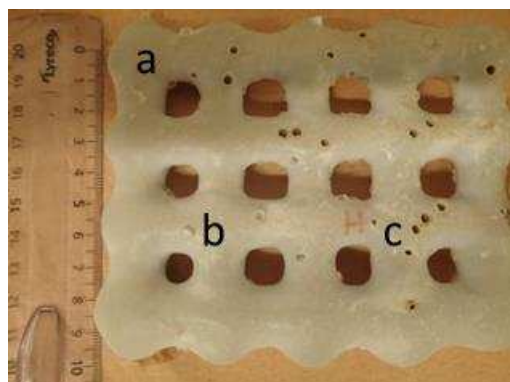
Nous nous sommes focalisés sur une série de tests de laboratoire visant à analyser l'évolution d'un dépôt de brucite immergé dans de l'eau de mer naturelle et sur la détermination expérimentale du pH de précipitation du carbonate de calcium et de la brucite. Pour la caractérisation des différentes phases, une analyse DRX systématique suivie d'une quantification de phase avec le logiciel Maud nous a permis de déterminer précisément l'évolution du pourcentage d'aragonite, de calcite et de brucite présents au sein du dépôt.

1 Expériences en volume

Tous les fragments de dépôt calcomagnésien utilisés dans les expériences qui vont suivre proviennent d'un même échantillon : une grille polarisée à la station marine de Luc sur Mer de l'Université de Caen-Basse Normandie pendant 2 mois à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ (fig. 3). Ce dépôt, caractérisé par DRX à trois endroits différents, est composé en moyenne de 7% ($\pm 1\%$) de carbonate de calcium (aragonite+calcite) et de 93% ($\pm 1\%$) de brucite (fig. 3). Cependant, l'échantillon présentant une certaine hétérogénéité selon la zone analysée et selon la profondeur du dépôt, nous avons décidé de majorer cet écart type à 2σ , ce qui donne une moyenne de 7% ($\pm 2\%$) de

CaCO_3 et 93% ($\pm 2\%$) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que nous considérerons comme incertitude pour le reste du chapitre.

Des fragments de ce dépôt ont été immergés dans des béciers d'eau de mer, avec ou sans agitation, pendant des durées variables.



	% Aragonite	% Calcite	% Brucite
Zone a	3.8	2.5	93.7
Zone b	5.3	1.3	93.4
Zone c	4.6	2.3	93.1
Moyenne	4.6 (± 0.8)	2.0 (± 0.7)	93.4 (± 0.3)

Figure 1 : Photo et composition du dépôt formé sur grille après 2 mois de polarisation à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$

1.1 Dissolution de la brucite : Sans Agitation

1.1.1 Conditions expérimentales

La première série que nous présentons ici a été effectuée dans 6 béciers de 0.5L remplis d'eau de mer naturelle (EDMN LR) à température ambiante, couverts pour éviter l'évaporation, et contenant chacun un morceau de dépôt. Aucune agitation n'a été utilisée pour cette série. Les échantillons ont été prélevés régulièrement sur une durée de 4 mois afin de suivre l'évolution de la composition du dépôt calcomagnésien au cours du temps. L'eau de mer n'a été renouvelée qu'une fois après 2 mois.

1.1.2 Evolution du dépôt

Les analyses de composition par DRX du dépôt présentées dans le tableau 2 indiquent une augmentation du pourcentage d'aragonite au sein du dépôt calcomagnésien au cours du temps, tandis que le taux de calcite reste globalement inchangé. Le pourcentage de halite (NaCl) varie de 0.6 à 5% en fonction du rinçage de l'échantillon à la sortie du bécier. Le pH, relevé manuellement lors des expériences, augmente progressivement de 8.21 jusqu'à 8.70 après 15 jours et 8.92 après 2 mois. En revanche la composition d'un morceau témoin, laissé à l'air libre pendant 4 mois en parallèle des essais d'immersion, n'évolue pas.

Temps	% massique DRX			
	Aragonite	Calcite	Brucite	Halite
15 jours	7	2	90	2
30 jours	8	3	83	5
45 jours	10	2	88	<1
2 mois	12	1	85	3
3 mois	9	2	89	<1
4 mois	15	2	80	4
Témoin	3	2	95	<1

Tableau 1 : évolution de la composition d'un dépôt calcomagnésien en fonction du temps d'immersion dans des béciers d'eau de mer et d'un échantillon témoin laissé à l'air libre pendant 4 mois

La masse n'a pas été prise en compte lors de cette série. Il convient alors de se demander si l'augmentation du pourcentage massique de l'aragonite (de 7 à 15% en 4 mois) provient d'une réelle précipitation d'aragonite ou seulement d'une dissolution de la brucite. Dans le cas où il s'agirait uniquement d'une dissolution de la brucite, le pourcentage de calcite devrait également augmenter or celui-ci reste constant. Il s'agit donc bien d'une dissolution progressive de la brucite et d'une précipitation de l'aragonite au sein du dépôt calcomagnésien.

Un test similaire effectué dans un volume d'eau nettement plus grand (40L) et avec une légère agitation montre une évolution similaire de la composition du dépôt (tableau 3).

Temps	% massique DRX			
	Aragonite	Calcite	Brucite	Halite
40 jours	10	1	88	<1
3 mois	14	2	81	3

Tableau 2: évolution de la composition du dépôt calcomagnésien dans un volume de 40L d'eau de mer

Le graphique de la figure 4 réunit les valeurs de pourcentage massique de carbonate de calcium obtenues pour les 2 types d'expériences (0.5L et 40L). Excepté la valeur relativement faible obtenue lors de l'expérience de 3 mois dans 0.5L, les autres résultats suivent une même tendance. On observe qu'un dépôt calcomagnésien, majoritairement composé de brucite, laissé à l'abandon dans l'eau de mer, s'enrichit progressivement en carbonate de calcium. Le pourcentage de carbonate de calcium a doublé en 2 mois et quasiment triplé en 4 mois. La cinétique du phénomène de dissolution/précipitation étant probablement liée aux conditions d'agitation du milieu, nous avons alors repris des expériences similaires en milieu agité.

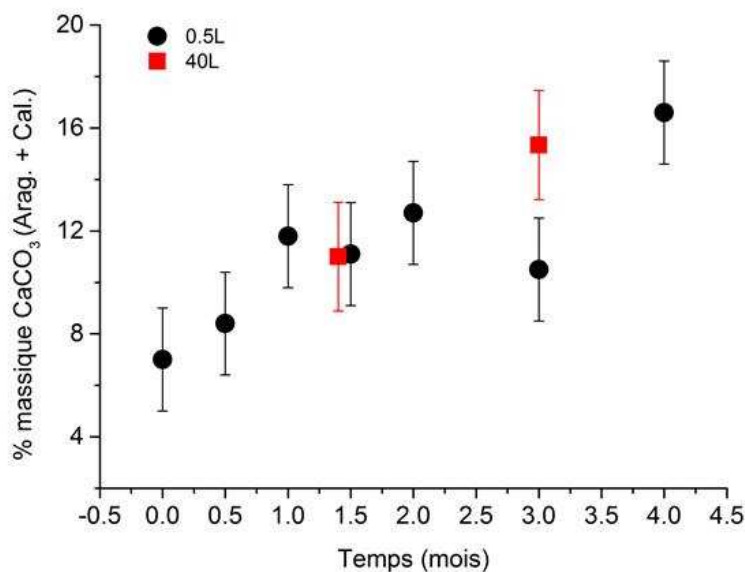


Figure 2 : Evolution du % massique de CaCO₃ dans les morceaux de dépôt calcomagnésien laissés à l'abandon dans de l'eau de mer naturelle

1.2 Dissolution de la brucite : Avec Agitation

1.2.1 Conditions expérimentales

Des morceaux de 0.15g, 0.5g et 1g ont été prélevés sur la grille (fig. 3). Parmi les 2 fragments prélevés pour chacune des masses, l'un a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène et l'autre conservé sous forme de bloc compact. Les blocs ou les poudres ont ensuite été plongés dans des béchers contenant 1L de solution pour les masses de 0.15g et 0.5g et 200mL pour 1g afin d'obtenir respectivement les concentrations de 0.15g/L, 0.5g/L et 5 g/L. L'eau de mer était agitée à l'aide d'un barreau aimanté à 300 tr/min et les échantillons ont été prélevés après 1h, 24h, 48h et 120h. Afin d'éviter que les blocs ne soient touchés par le barreau aimanté, ils étaient placés dans un panier semi-cylindrique réalisé à partir d'un treillis plastique utilisé comme support situé au-dessus du barreau (fig. 5). Le panier permettait de ne pas perturber le renouvellement de l'eau au contact du dépôt.

A la fin de chaque test, la suspension était filtrée. Le résidu filtré ainsi que les blocs étaient rincés à l'eau distillée, puis séchés sous étuve à 40°C pendant une nuit avant d'être broyés et analysés par DRX. Le pH a été suivi manuellement au cours des différentes expériences.

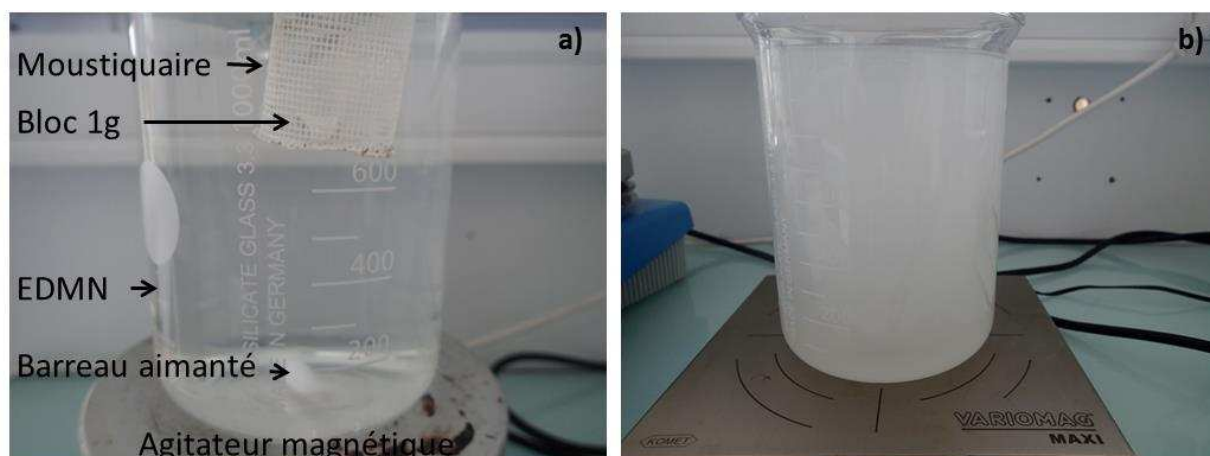


Figure 3 : dépôt calcomagnésien sous forme de bloc (a) ou de poudre (b) plongé dans 1L d'EDMN agitée à 300tr/min

Une dernière série d'expérience a été réalisée avec de la brucite pure, synthétisée au laboratoire par ajout d'un excès de soude dans une solution de chlorure de magnésium. Le gel de brucite obtenu a été filtré et séché 12h sous étuve et l'analyse par DRX confirme qu'il s'agit de brucite pure (non présenté ici). Cette série, effectuée uniquement à 0.15g/L, avait pour but de s'affranchir de la présence initiale de germes de carbonate de calcium afin d'en déduire, par comparaison avec les essais précédents, leur éventuelle influence sur le phénomène de dissolution/précipitation.

1.2.2 Suivi du pH

Un suivi manuel du pH a été réalisé pour chaque expérience, avec des mesures très rapprochées pendant la première heure et plus espacées par la suite. Les figures 6, 8 et 9 représentent l'évolution du pH pour 3 séries d'expériences distinctes.

La figure 6 montre que, dans le cas des échantillons broyés, le pH augmente très vite et proportionnellement à la concentration de l'échantillon. Au bout d'une heure, le pH est compris entre 9 et 9.5 respectivement pour les concentrations minimales et maximales. Dans le cas des échantillons sous forme de bloc, l'augmentation du pH est quasiment négligeable pour les deux plus faibles concentrations et n'atteint qu'une valeur de 8.6 pour le plus gros bloc correspondant à une concentration de 5g/L (fig. 6). On constate que, dans les premières heures, plus la surface active en contact avec la solution est grande, plus l'augmentation du pH est rapide et importante. En se dissolvant, la brucite libère des ions OH^- qui conduisent à l'augmentation du pH, mais l'eau de mer est un milieu tamponné qui va plus ou moins s'opposer à cette augmentation en fonction des quantités d'ions OH^- libérés. Ainsi pour les petits blocs (0.15 g/L et 0.5 g/L), le pH reste autour de 8.2. La surface de contact étant limitée, la vitesse de dissolution est lente et l'effet

tampon doit jouer son rôle. En revanche, au-dessus de cette concentration, le pouvoir tampon de l'eau de mer diminue (fig.6) jusqu'à atteindre un minimum pour $\text{pH}=\text{pK}_a_2 = 9.3$ [2].

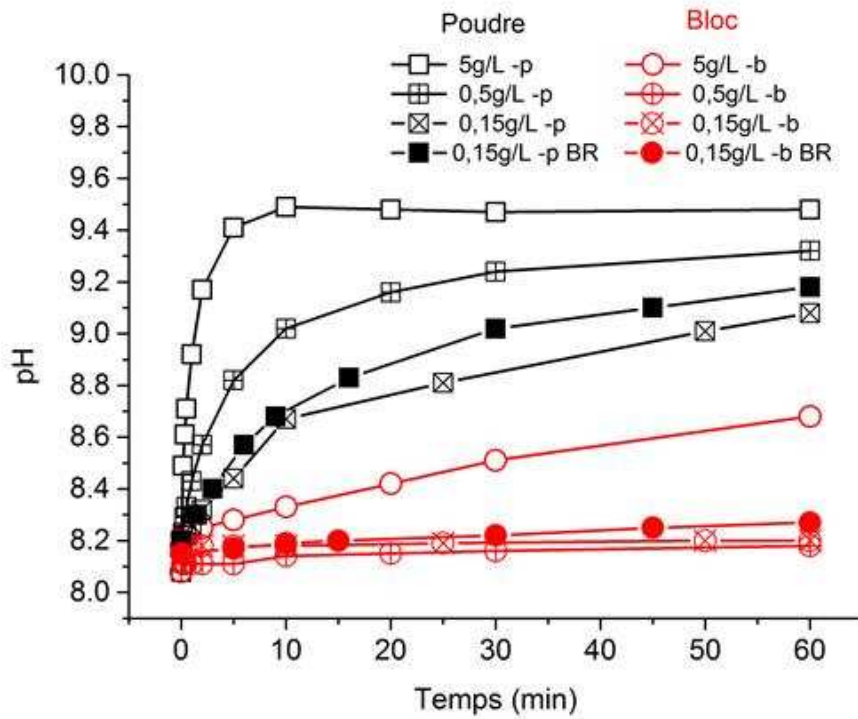


Figure 4 : évolution du pH dans les béciers contenant les blocs ou la poudre de dépôt calcomagnésien pendant la première heure

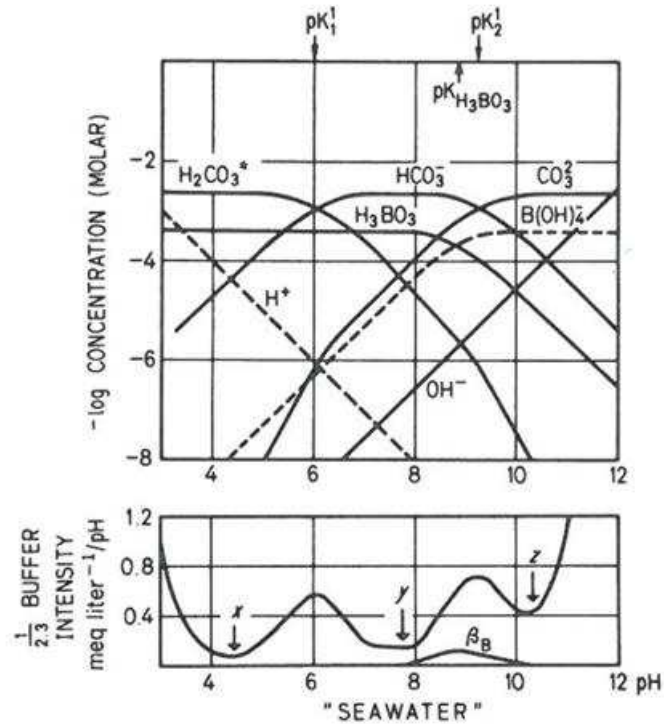


Figure 5 : équilibre calcocarbonique et effet tampon de l'eau de mer, extrait du livre Aquatic Chemistry [2]

Si l'on regarde l'évolution sur des temps plus longs avec les échantillons de poudre (fig. 8 et 9), le pH semble atteindre une valeur seuil comprise entre 9.0 et 9.4 après 6h d'immersion. Il reste stable de 6h à 24h puis diminue progressivement. La même tendance est observée pour le bloc correspondant à 5 g/L avec un pH maximum égal à 9, atteint entre 12h et 24h. Pour les 2 autres blocs, 0,15 et 0,5 g/L, le pH met 24 à 48h à atteindre sa valeur maximale, comprise entre 8.3 et 8.7 puis reste stable (fig. 9). Dans l'eau de mer, d'après la littérature, le pH de précipitation de la brucite se situe entre 9.3 [3] et 9.5 [4], correspondant au palier observé pour les échantillons sous forme de poudre. De plus le pH=9,3 dans l'eau de mer correspond au pH pour lequel la concentration en ions CO_3^{2-} devient plus importante que celle des ions HCO_3^- (fig. 7). La diminution du pH après une à deux journées pourrait être liée à la précipitation du carbonate de calcium. Les ions hydroxydes libérés par la dissolution de la brucite provoquent le déplacement de l'équilibre calcocarbonique (eq.2) dans le sens de la formation des ions CO_3^{2-} qui précipitent avec le calcium. Il ne faut pas non plus négliger une autre cause de la baisse du pH. En effet, l'agitation et le pH alcalin de la solution favorisent la dissolution du CO_2 de l'air et entraînent une acidification de la solution.

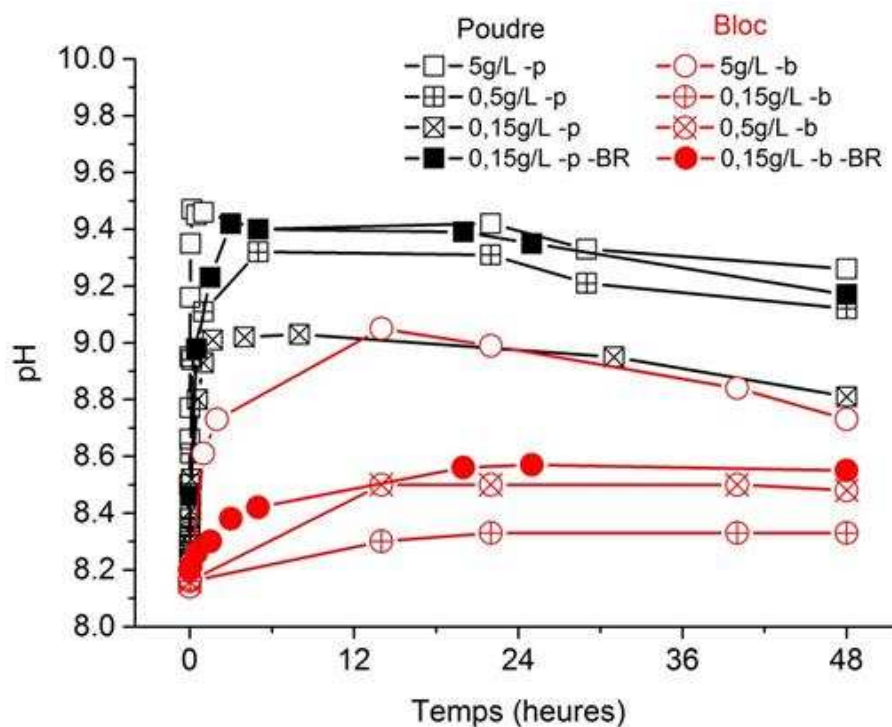


Figure 6 : évolution du pH dans les béchers contenant les blocs ou la poudre de dépôt calcomagnésien pendant 48h

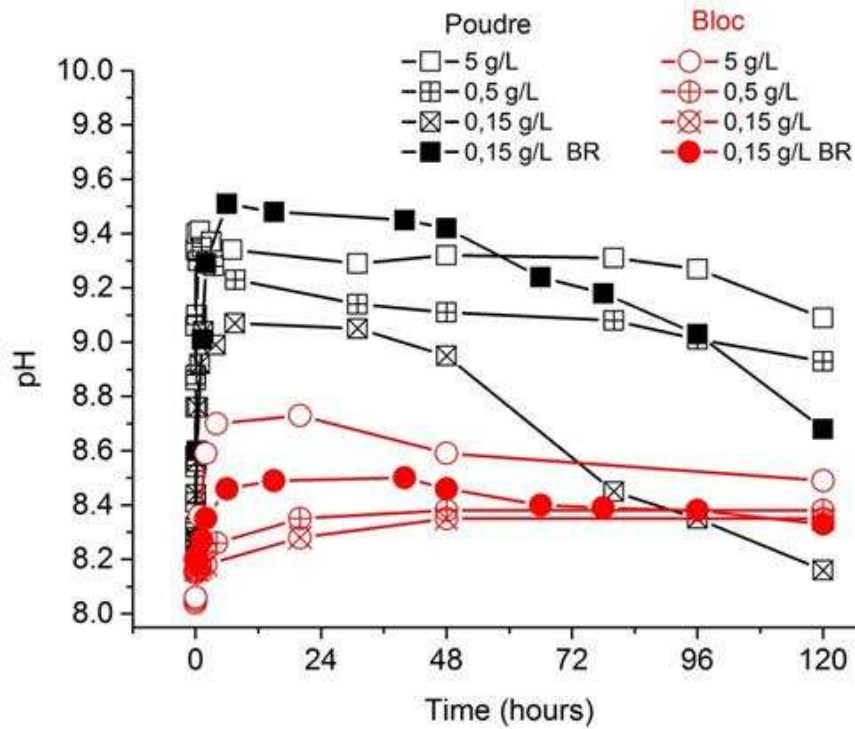


Figure 7 : évolution du pH dans les béchers contenant les blocs (a) ou la poudre (b) de dépôt calcomagnésien pendant 5 jours

Il est à noter que sur ces différents graphiques, à concentration équivalente, le pH de la solution contenant la brucite pure est plus élevé que celui obtenu avec le dépôt calcomagnésien. Dans ce cas, l'absence de calcium, la surface de contact avec la solution plus importante (poudre plus finement divisée et bloc plus poreux) ainsi que le mode de synthèse (chimique ou électrochimique) sont des hypothèses qui peuvent expliquer l'augmentation de la cinétique de dissolution de la brucite pure par rapport au dépôt calcomagnésien.

1.2.3 Evolution du dépôt : Composition - Masse

Les évolutions de la masse et de la composition des différents échantillons sont présentées dans le tableau 4. La quantification des phases réalisée avec le logiciel MAUD nous a également permis de calculer les masses respectives de carbonate de calcium et de brucite présentes dans le dépôt à la fin de chaque expérience (les deux dernières colonnes du tableau 4). Rappelons que l'écart type pour le pourcentage de CaCO_3 contenu dans l'échantillon de référence est de 2%. De fait, les masses calculées dans les deux dernières colonnes du tableau 4 conservent cet écart type, soit $\pm 20\text{mg}$ pour 1g et $\pm 10\text{mg}$ pour 500mg. Le coefficient sigma des affinements Rietveld (non présenté ici), était toujours compris entre 1 et 2 et prouve la fiabilité des quantifications réalisées.

Temps	Type	Conc g/L	m _i (mg)	m _r (mg)	Δm (mg)	% Arag.	% Cal.	% Br.	m CaCO ₃ (mg)	m Mg(OH) ₂ (mg)
	Ref.		1000	1000		5	2	93	70	930
1h	bloc	5	1000	1011	11	10	2	88	121	890
48h	bloc	5	1000	987	-13	14	2	83	168	819
120h	bloc	5	1000	1006	6	17	2	81	191	815
1h	poudre	5	1000	929	-71	24	2	75	232	697
24h	poudre	5	1000	893	-107	28	1	71	259	634
48h	poudre	5	1000	876	-124	28	2	69	272	604
120h	poudre	5	1000	734	-266	23	2	75	184	551
	Ref.		500	500		5	2	93	35	465
1h	bloc	0.5	500	502	89	11	2	87	65	437
24h	bloc	0.5	500	458	-42	17	1	81	87	371
48h	bloc	0.5	500	487	-13	14	2	83	83	404
120h	bloc	0.5	500	496	-4	17	1	81	94	402
1h	poudre	0.5	500	389	-111	23	1	76	93	296
24h	poudre	0.5	500	607	107	58	<1	41	358	249
48h	poudre	0.5	500	681	181	68	1	30	477	204
120h	poudre	0.5	500	588	88	72	2	26	435	153
	Ref.		150	150		5	2	93	10	140
1h	bloc	0.15	150	144	-6	4	3	92	12	132
24h	bloc	0.15	150	156	6	15	1	83	27	129
48h	bloc	0.15	150	146	-4	16	2	81	28	118
120h	bloc	0.15	150	152	2	22	3	75	38	114
1h	poudre	0.15	150	/	/	24	2	74	/	/
24h	poudre	0.15	150	268	118	91	<1	8	247	21
48h	poudre	0.15	150	291	141	97	<1	3	282	9
120h	poudre	0.15	150	237	87	99	<1	1	235	2
	Ref.		150	150				100	0	150
1h	bloc-BR	0.15	150	143	-7	<1	<1	99	1	142
24h	bloc-BR	0.15	150	138	-12	2	<1	97	4	134
48h	bloc-BR	0.15	150	160	10	14	<1	85	24	136
120h	bloc-BR	0.15	150	130	-20	14	<1	86	18	112
24h	poudre-BR	0.15	150	243	93	86	<1	13	211	32
48h	poudre-BR	0.15	150	285	135	96	<1	4	274	11
120h	poudre-BR	0.15	150	158	8	98	<1	2	155	3

Tableau 3 : suivi de la masse totale de chaque échantillon et calcul des masses de carbonate de calcium et de brucite en fonction des quantifications massiques réalisées avec le logiciel Maud (Arag.= Aragonite, Cal.= Calcite et Br.= Brucite)

Au vu des résultats obtenus, il est important de signaler que la série d'expérience réalisée à 5g/L a conduit à un épuisement quasi-total de la concentration en ions calcium. En effet, d'après le tableau 5, en supposant que les ions hydrogénocarbonate/carbonate se régénèrent avec l'équilibre calcocarbonique de l'eau de mer, et que seuls les ions calcium soient limitants, il n'est possible de former qu'environ 225 mg de carbonate de calcium dans 200mL. Or, d'après le tableau 4, dans le cas des poudres à 5g/L, la masse de carbonate de calcium qui a précipité atteint environ 200mg ($m_f - m_i = 272 - 70 \pm 20 \text{ mg} = 202 \pm 20 \text{ mg}$) au bout de 48h, signifiant que la quasi-totalité du calcium a été consommée. Pour les deux plus faibles concentrations, le calcium n'est pas un facteur limitant. Notons qu'à 5g/L sous forme de poudre, la masse d'aragonite atteint 232mg, soit environ 162mg formé par précipitation, après seulement 1h. La précipitation de l'aragonite se produit donc essentiellement durant la 1^{ère} heure d'immersion et nous constatons qu'elle n'est pas limitée par les ions hydrogénocarbonates (tableau 4), preuve d'une dissolution rapide du CO₂ ambiant. Dans ce cas-là, comme on a pu le voir précédemment, l'augmentation rapide et importante du pH, associée à l'agitation, favorise la dissolution du CO₂.

V solution (ml) / concentration associée (g/L)	200 / 0,5	1000 / 0,15 et 0,5
Masse CaCO ₃ (Ca ²⁺ limitant) (1) (mg)	225	1125
Masse CaCO ₃ (HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻ limitant) (2) (mg)	60	300

Tableau 4 : masse maximale de carbonate de calcium disponible par rapport au volume d'eau de mer en considérant la concentration d'ions calcium (1) ou d'hydrogénocarbonate/carbonate (2) comme limitants

Le tableau de résultats (tableau 4) étant relativement complexe, nous allons nous intéresser tout d'abord à l'évolution en pourcentage de la prise de masse au cours des différentes expériences, calculée selon :

$$\% \text{ masse} = ((m_f - m_i) / m_i) \times 100$$

m_i : masse initiale

m_f : masse finale

Nous pouvons voir sur les graphiques de la figure 10 que la masse varie très peu dans le cas des blocs alors qu'elle augmente considérablement pour les poudres durant les premières 48h (surtout dans le cas de 0.15g/L), avant de diminuer les 3 derniers jours. Avant de discuter de ces courbes, nous allons au préalable analyser l'évolution de la composition des échantillons.

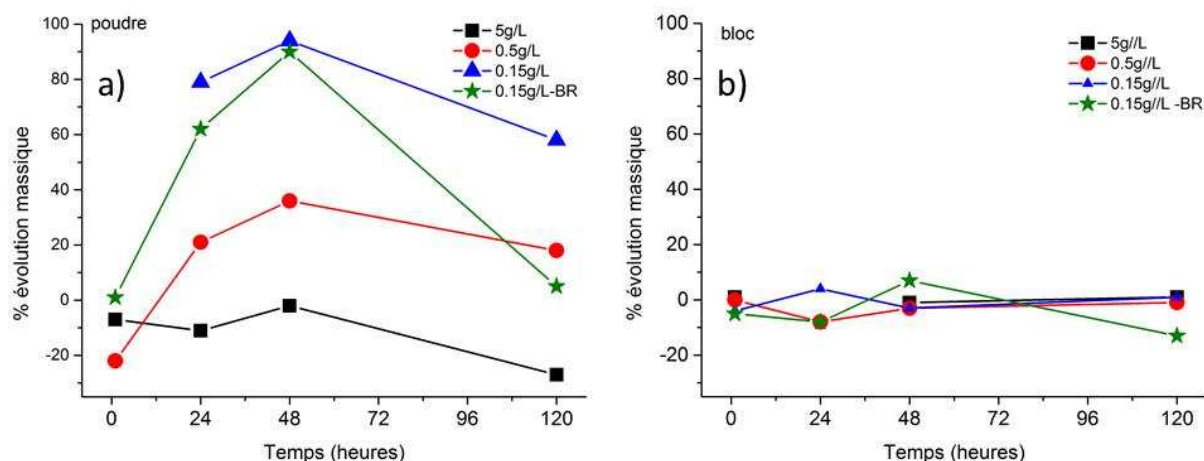


Figure 8 : évolution de la prise de masse des poudres (a) ou des blocs (b) au cours des différentes expériences

La composition des blocs ou des filtrats récupérés après chaque expérience montre clairement l'augmentation du taux d'aragonite avec le temps (fig. 11). Là encore, comme pour le pH ou l'évolution de la masse, il y a une nette différence entre les échantillons sous forme de bloc ou de poudre.

Dans le cas des poudres, le pourcentage d'aragonite atteint 90% pour la plus faible concentration (0.15g/L) après seulement 24h! Le rapport brucite/aragonite s'est complètement inversé en une journée. L'augmentation du pourcentage d'aragonite est également significative pour 0.5g/L, avec plus de 50% après 24h, et allant jusqu'à 72% après 5 jours. Pour 5g/L, le taux d'aragonite a tendance à diminuer après la première heure, ce qui est probablement dû à l'épuisement ionique en Ca^{2+} et au retour à l'équilibre calcocarbonique évoqué précédemment.

Pour les blocs, l'augmentation du taux d'aragonite est plus lente, atteignant entre 14 et 20% massique en 5 jours. Cependant, même si cette évolution semble faible par rapport aux échantillons de poudre, il est important de rappeler que le taux d'aragonite obtenu après 5 jours au sein des blocs est équivalent au pourcentage obtenu avec les blocs laissés 3 et 4 mois sans agitation (ou très faible). L'agitation paraît donc être un des facteurs déterminant dans le phénomène de dissolution/précipitation.

L'expérience menée avec la brucite synthétisée en laboratoire donne des résultats très proches du dépôt calcomagnésien utilisé (fig. 11a et 11b). Pour les poudres, les courbes d'évolution du taux d'aragonite sont quasiment superposées. Pour les blocs, la formation d'aragonite semble un peu plus lente dans les premières 24h mais retrouve le même taux après 48h. C'est bien la dissolution progressive de la brucite dans l'eau de mer qui crée des conditions favorables à la précipitation d'aragonite.

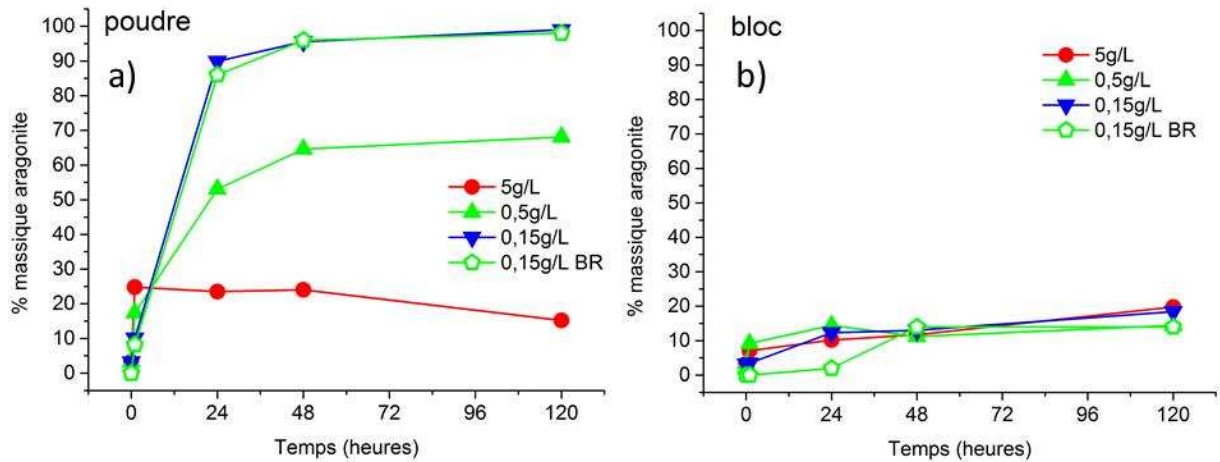


Figure 9 : évolution du % massique d'aragonite en fonction du temps pour les échantillons sous forme de poudre (a) ou de bloc (b)

Après analyse des suivis de pH, de masse et du pourcentage d'aragonite, nous pouvons apercevoir deux étapes dans le cas des expériences sur poudre. Dans un premier temps, la dissolution de la brucite fait augmenter le pH brutalement la première heure puis celui-ci se stabilise pendant environ 24 à 48h (fig. 9). Pendant ces deux premières journées, nous observons la précipitation de l'aragonite au détriment de la brucite (fig. 11a) accompagnée d'une constante augmentation de la masse du filtrat récupéré (fig. 10a). Dans un second temps, après 48h, le pH diminue progressivement pendant les 3 derniers jours. Cette baisse du pH est liée à la consommation des ions hydroxydes présents en solution ainsi qu'à la dissolution du CO_2 dans l'eau de mer. La diminution du pH va alors d'une part favoriser la dissolution de la brucite, et d'autre part, limiter la cinétique de précipitation du CaCO_3 en déplaçant l'équilibre calcocarbonique dans le sens de la reprotonation des ions carbonates en hydrogénocarbonates. Ces deux phénomènes peuvent expliquer la diminution de la masse entre 48h et 5 jours. Par contre, le pourcentage d'aragonite reste inchangé, voire augmente légèrement dans le cas de 0,5g/L.

Enfin, le processus de dissolution/précipitation peut être mis en évidence en prenant l'exemple de la série de poudres agitées à 0,5g/L et en comparant l'évolution du pourcentage massique obtenu par affinement Rietveld avec la masse de l'échantillon (fig. 12). En se basant sur l'évolution du pourcentage massique obtenu par DRX, et en supposant par exemple que l'augmentation du taux d'aragonite ne soit due qu'à une précipitation d'aragonite, sans dissolution de brucite (c'est à dire en conservant la masse initiale de $\text{Mg}(\text{OH})_2$), alors la masse d'aragonite que l'on devrait obtenir correspondrait à la courbe rouge de la figure 12b. De la même manière, si seule la brucite se dissolvait, sans précipitation d'aragonite, la masse totale correspondrait à la

courbe bleue de la figure 12b. Or, les résultats expérimentaux montrent que malgré l'inversion des pourcentages massiques de la brucite et de l'aragonite (fig. 12a), la masse totale correspondante reste relativement stable. Ce phénomène se retrouve également dans le cas du bloc à 0.15g/L (fig. 13). Ces résultats prouvent que les deux réactions chimiques de dissolution et de précipitation sont reliées et se déroulent à l'interface dépôt-électrolyte mais aussi dans les pores, au sein même du dépôt calcomagnésien.

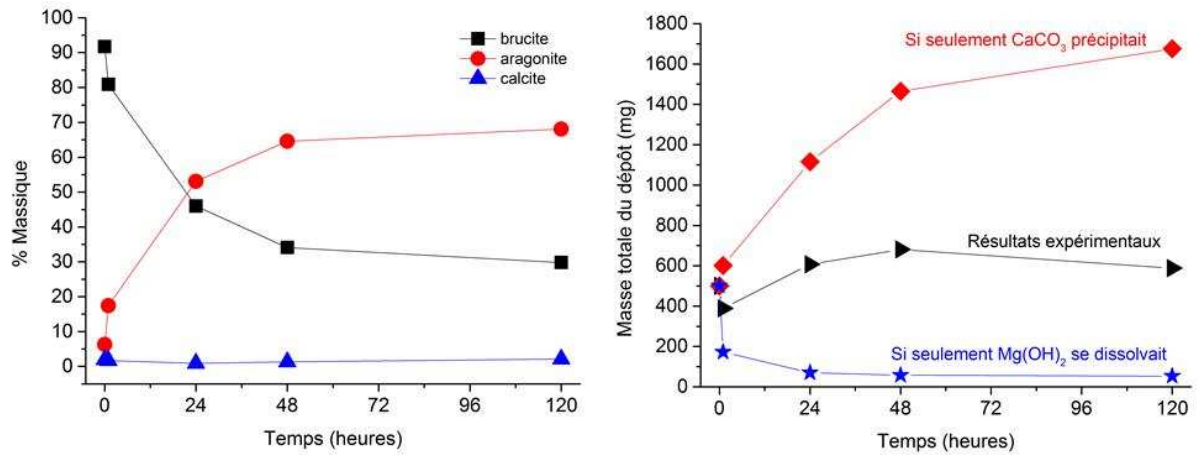


Figure 10 : évolution des % massiques des phases présentes dans le cas d'une poudre à 0.5g/L (a) et évolution de la masse correspondante filtrée après expérience (b).

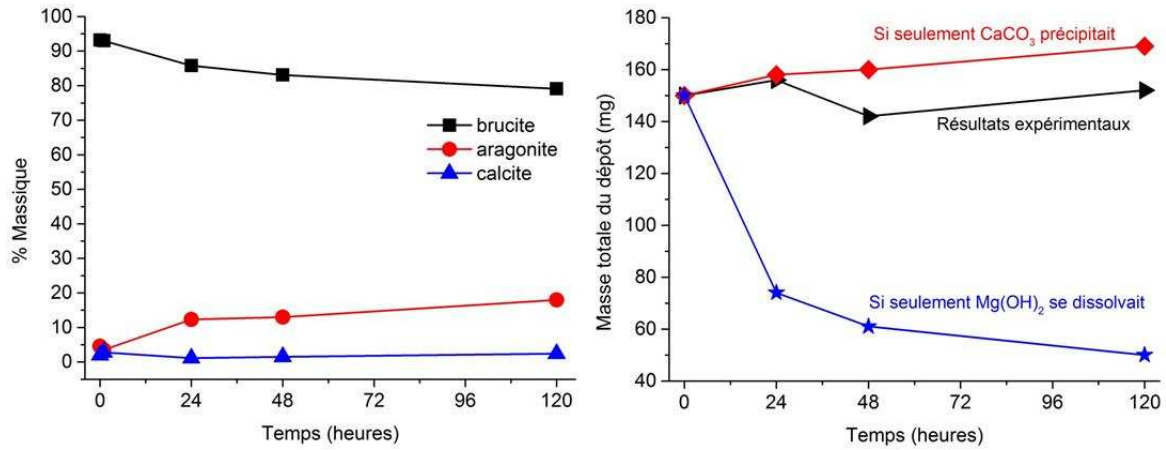


Figure 11 : évolution des % massiques des phases présentes dans le cas d'un bloc à 0.15g/L (a) et évolution de la masse correspondante filtrée après expérience (b).

Cette série d'expériences permet de confirmer l'hypothèse d'une transformation progressive du dépôt calcomagnésien au cours du temps par un phénomène de dissolution/précipitation. Afin de mieux comprendre l'influence du pH dans ce processus, nous avons cherché à déterminer expérimentalement l'évolution de la concentration des différents ions présents en EDMN pour des pH compris entre 8 et 10,6.

1.3 pH de précipitation

Les valeurs du pH de précipitation de l'aragonite et de la brucite restent encore légèrement incertaines dans la littérature. En effet, d'après Deslouis et al. [3], le pH de précipitation de la brucite sur électrode tournante d'or dans EDMA-(Ca) est de 9.3, alors que Neville et al. [5] ont proposé une valeur théorique de 9.5 d'après les coefficients d'activité ionique à 25°C. Plus récemment, Yang [6] a déterminé des valeurs de pH théoriques et expérimentales de 10.0 et 9.8 respectivement, en prenant comme produit de solubilité de la brucite $K_s=6 \times 10^{-10}$. L'aragonite, d'après les valeurs des coefficients ioniques en eau de mer à 25°C, devrait précipiter à un pH théorique de 7.5 [5], mais se trouve dans un état de sursaturation dans l'eau de mer du fait de la présence de matière organique, de phosphates et de magnésium. Le pH de précipitation se trouve ainsi déplacé à une valeur supérieure au pH de l'eau de mer, généralement compris entre 8.0 et 8.2.

Nous avons donc cherché à déterminer le pH de précipitation de l'aragonite et de la brucite dans l'eau de mer dans les conditions expérimentales suivantes :

- Le montage expérimental est représenté sur la figure 14. Une cellule en verre, d'un volume de 200mL a été utilisée en limitant l'accès à l'air ambiant par un flux d'argon continu. Les solutions étaient agitées avec un barreau aimanté (600tr/min) jusqu'à ce que le pH soit stabilisé. Le pH était ajusté avec une solution de NaOH 0.1M jusqu'à 9.8 puis 2M pour atteindre un pH= 10.2 et 10.6. Le volume de soude ajouté a été suivi avec une burette graduée (fig. 16).
- 9 valeurs de pH ont été testées : initial ; 8.2 ; 8.6 ; 9.0 ; 9.4 ; 9.8 ; 10.0 ; 10.2 et 10.6
- 3 milieux : EDMN LR, EDMN LIENS, EDMA,
- 20mL ont été prélevés à chaque pH, centrifugés à 10000 G pendant 15min afin de séparer les solides précipités de la phase liquide; puis 10mL de surnageant ont été prélevés
- Les surnageants ont été filtrés à 0.45 μ m et acidifiés avec 200 μ L de HNO₃ avant d'être analysés par ICP-AES
- Chaque solution, pour chaque pH, a été prélevée et analysée deux fois afin de vérifier la répétabilité des résultats

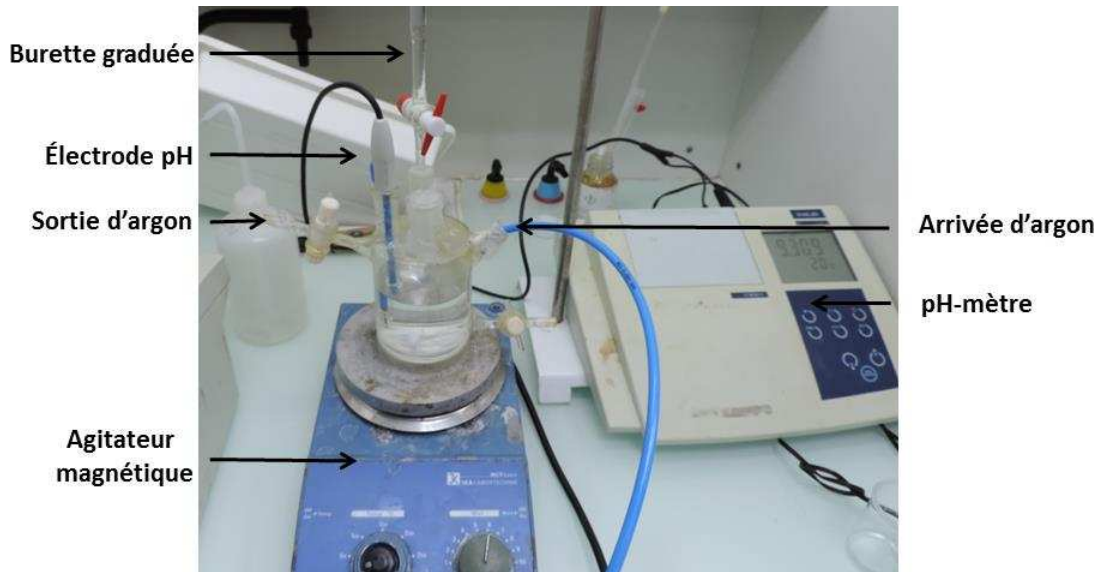


Figure 12 : photo du montage expérimental pour la mesure du pH de précipitation de l'aragonite et de la brucite en eau de mer naturelle

1.3.1.1 Résultats

Les résultats concernant l'évolution de la concentration du magnésium en fonction du pH, présentés sur la figure 15, sont très proches quel que soit le milieu considéré. La concentration massique en magnésium reste stable, comprise entre 1200 et 1400mg/L jusqu'à pH=10, puis chute brutalement aux alentours de 200mg/L. Cette diminution brutale de la concentration en Mg^{2+} entre 10.0 et 10.2 correspond à une très forte augmentation de soude ajoutée entre 10 et 10.2, comme le montre la figure 16a. A la fin de l'expérience, à pH=10.6, quasiment tout le Mg^{2+} a été consommé avec une concentration résiduelle d'environ 50mg/L, soit moins de 4% de la concentration initiale.

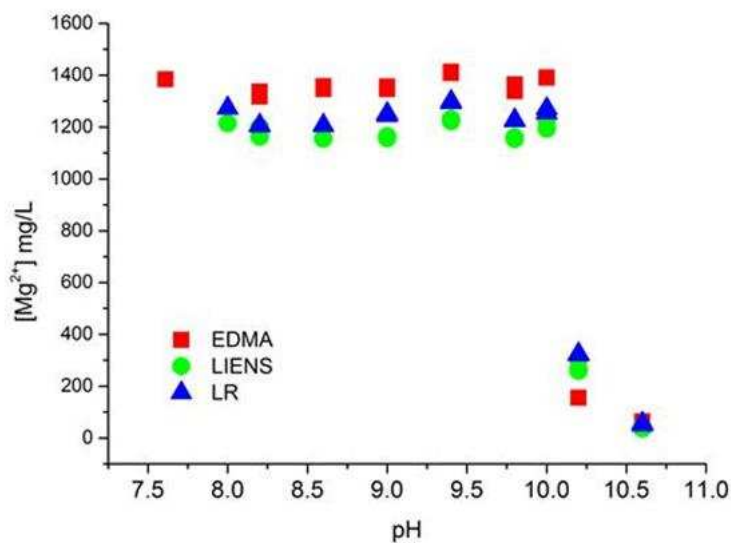


Figure 13 : évolution de la concentration massique en Mg^{2+} en fonction du pH dans différents milieux

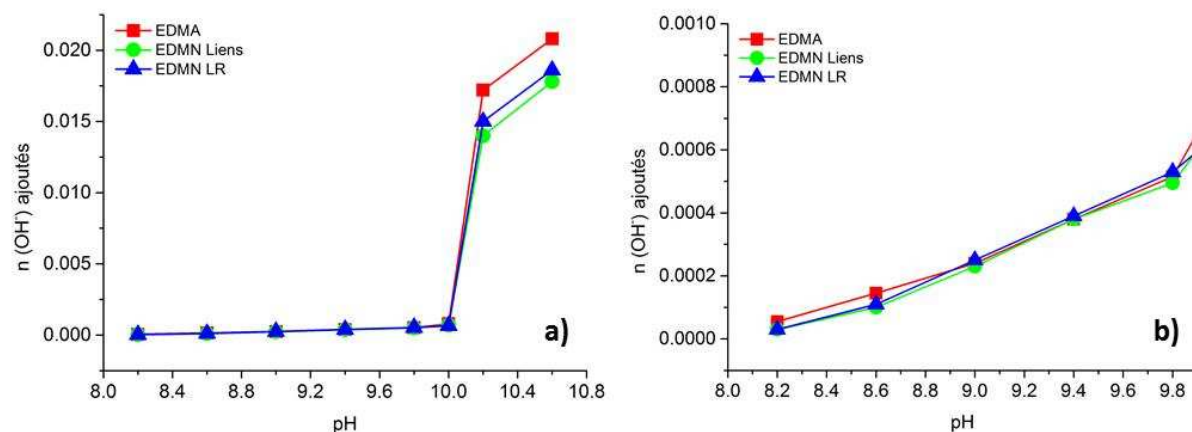


Figure 14 : Evolution du nombre de moles de soude ajoutées pour obtenir différentes valeurs de pH dans les différents milieux (a) et zoom dans la partie pH<10 (b)

La variation de la concentration en calcium présente un double palier dans le domaine de pH étudié, comme en témoigne le graphique de la figure 17. Avant ajustement du pH, l'eau de mer naturelle de La Rochelle et du Liens (EDMN LR et Liens) a un pH de 8.0 et une concentration en calcium comprise entre 440 et 470mg/L. Les eaux de mer artificielles préparées selon la norme ASTM ont une concentration très légèrement supérieure, de l'ordre de 480 mg/L. Après ajustement du pH à 8.2, la concentration en Ca^{2+} dans l'EDMA, l'EDMN LR et Liens chute autour de 400mg/L. Cette concentration reste stable et forme un premier palier jusqu'au pH de 9.4, puis rechute autour d'une valeur de 350mg/L pour des valeurs de pH ≥ 9.8 .

Il est important de rappeler que l'équilibre calcocarbonique n'est pas maintenu car le flux d'argon chasse le dioxyde de carbone nécessaire aux échanges à l'interface air-liquide. De fait, nous pouvons considérer que les ions carbonate/hydrogénocarbonate ne sont pas renouvelés. Dans les eaux de mers que nous utilisons, la concentration massique en ion $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ est de 180 mg/L (voir chap.II), soit 0.003 mol/L. Le volume de notre solution initiale étant de 200mL, 6×10^{-4} moles d'ions $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ sont disponibles. Maintenant, si nous regardons la diminution de la concentration massique en Ca^{2+} , nous pouvons constater deux chutes successives, d'environ 60 et 120mg/L par rapport à la concentration initiale. Pour notre volume de 200mL, cela correspond à 12.5 et 25mg de calcium consommé, soit 3×10^{-4} et 6×10^{-4} moles respectivement. Les ions $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ sont donc totalement consommés à partir de pH=9.8 et limitent la précipitation du carbonate de calcium.

Cette transition entre pH=9.4 et pH=9.8 correspond à un déplacement important de l'équilibre des ions hydrogénocarbonate vers les ions carbonate, directement consommés pour former le

carbonate de calcium. Lors d'une réaction cathodique en milieu marin, un pH interfacial compris entre 9.5 et 10 permettrait d'avoir un taux maximum d'ions carbonate libres, et ainsi une cinétique de précipitation d'aragonite optimale, sans précipitation de brucite.

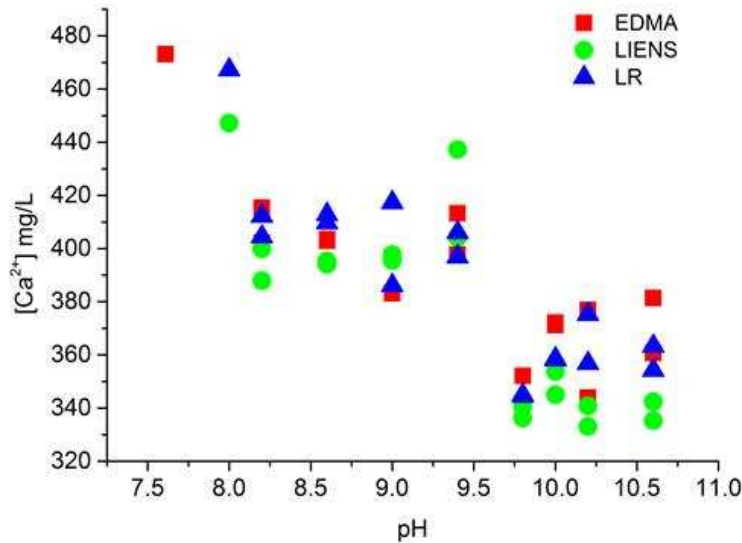


Figure 15 : évolution de la concentration en Ca^{2+} en fonction du pH dans différents milieux

La transformation progressive du dépôt, dépendante du pH local, pourrait donc s'avérer une solution à la formation de dépôt calcomagnésien volumineux et riche en carbonate de calcium.

2 Discussion/Synthèse

Comme nous l'avions pressenti après l'analyse des dépôts formés par courant imposé (chapitre IV), la composition du dépôt calcomagnésien évolue lorsqu'il est immergé. Les expériences réalisées dans ce chapitre V ont permis de mettre en évidence le phénomène de dissolution/précipitation, responsable de l'évolution du dépôt calcomagnésien au cours du temps.

La composition des dépôts calcomagnésiens, après 1h à 5 jours d'immersion en milieu agité, s'est révélée très différente en fonction de leur état initial. En effet, les cinétiques de dissolution de la brucite et de précipitation de l'aragonite ont été beaucoup plus rapides dans le cas des poudres, donnant lieu dans le cas le plus extrême (0.15g/L) à un filtrat composé de 90% de CaCO_3 en 24h. En revanche, ce phénomène de dissolution/précipitation était plus lent sur les blocs, arrivant dans le meilleur cas à 25% de CaCO_3 après 5 jours. Rappelons que, sans agitation, ce taux d'aragonite n'a été obtenu qu'après 4 mois d'immersion, mais sur des blocs plus volumineux.

Au vu des résultats expérimentaux, la cinétique de ces deux réactions semble étroitement liée aux conditions hydrodynamiques ainsi qu'à la surface de contact entre le solide et la solution. Cette surface dépend de la taille et de la porosité des précipités. Plus la surface de contact avec l'eau de

mer est importante et plus la dissolution de la brucite est rapide, entraînant une augmentation locale de la concentration en ions hydroxydes. Il faut toutefois que la solution accède à la brucite pour que cette dissolution puisse se produire, or l'aragonite a tendance à former une croûte moins poreuse qui pourrait limiter le contact entre l'eau de mer et la brucite. Ce phénomène doit être accentué dans le cas des blocs, expliquant la cinétique de dissolution plus lente (fig. 12 et 13). De manière générale, cette transformation du dépôt varie en fonction du pH local, véritable moteur de la formation du dépôt calcomagnésien mais aussi de son évolution.

Un morceau du dépôt calcomagnésien formé sur la grille polarisée à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 1 mois (fig. 3) a été analysé en tomographie X. Cette technique présente l'avantage de pouvoir analyser des échantillons volumineux (ici 1cm^3 environ) par coupes successives et de reconstituer une image en 3D. L'image de la figure 18a est un exemple de coupe obtenue, avec la partie externe du dépôt située en bas et la partie proche du métal située en haut. Les différences de couleurs observées sont dues au coefficient d'absorption des constituants du dépôt. Dans notre cas, le carbonate de calcium, plus « lourd » que la brucite, en terme de numéro atomique, se retrouve en blanc et la brucite en gris. Les zones noires (porosité) à l'intérieur du dépôt sont dues aux fissurations du dépôt après séchage et ne sont pas représentatives du dépôt in-situ. Cette image permet de se rendre compte que la brucite croît en strates successives, et qu'entre chaque strate se trouve une fine couche de CaCO_3 . En reconstituant une image 3D de l'échantillon (fig. 18b), nous avons pu voir que le CaCO_3 (en rouge) se retrouvait dans des zones très variées, confirmant le mécanisme de précipitation/dissolution au sein du dépôt.

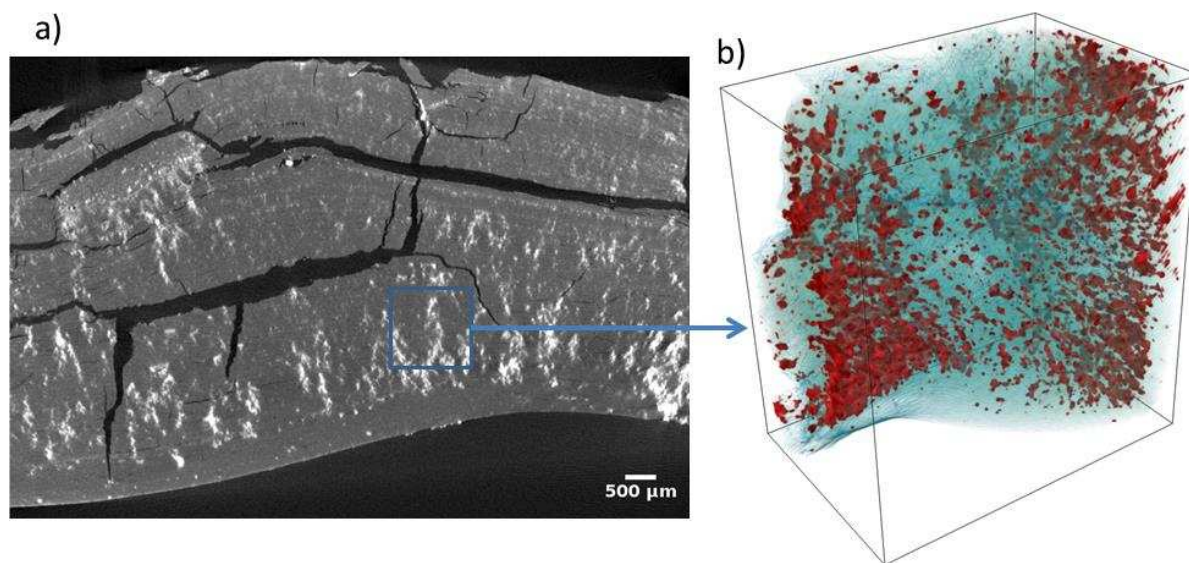


Figure 16 : image en coupe prise par tomographie X (a) et reconstitution 3D de la zone entourée (b) d'un dépôt calcomagnésien formé à Luc sur Mer après 1 mois de polarisation à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ (aragonite en rouge, brucite en bleu)

3 Références

1. Goreau, T.J., *Marine Electrolysis for Building Materials and Environmental Restoration*. INTECH open science, 2012(Chapter 13): p. 273-290.
2. Stumm, W. and J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, ed. T. Edition. 1995.
3. Deslouis, C., D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, and B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(11): p. 1837-1845.
4. Memet, J.B., P. Girault, R. Sabot, C. Compere, and C. Deslouis, *Electrochemical impedance spectroscopy of free-standing oxide film*. *Electrochimica Acta*, 2002. **47**: p. 1043-1053.
5. Neville, A. and A.P. Morizot, *Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics*. *Journal of Crystal Growth*, 2002. **243**(3–4): p. 490-502.
6. Yang, Y.F., *Calcium and Magnesium containing anti-corrosion films on mild steel*. Thesis, Manchester University, 2010.

Conclusions

Le travail présenté dans cette thèse offre un nouveau regard sur le dépôt calcomagnésien, habituellement associé à la protection cathodique des ouvrages métalliques en milieu marin. Ce dépôt calcomagnésien présente ici un tout autre intérêt : être le *liant* (ou le « ciment ») entre différents types de sédiments marins permettant de former des conglomérats solides.

L'ensemble des travaux menés au cours de ces trois années a été consacré à l'étude de l'influence de nombreux paramètres (potentiel ou courant imposé, nature de l'électrolyte, nature des sédiments, temps de polarisation, conditions hydrodynamiques, pH) sur la formation d'un dépôt calcomagnésien en volume. Les expériences réalisées sur les pions d'acier E24 ou sur les grilles d'acier au carbone ont été suivies in-situ par chronopotentiométrie, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ex-situ, la surface des dépôts formés a été analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), μ -fluorescence-X, μ -spectroscopie Raman et par Diffraction des Rayons X (DRX). Cette dernière analyse a systématiquement été complétée d'un affinement Rietveld via le logiciel MAUD permettant de déterminer précisément la composition du dépôt. Enfin, la qualité des différentes eaux de mer a été déterminée par ICP-AES.

L'étude menée à potentiel imposé nous a amenés à reconsidérer les mécanismes réactionnels liés à la protection cathodique en milieu faiblement agité. En effet, il est communément admis que la baisse du courant qui suit les premiers jours de polarisation d'un acier immergé dans l'eau de mer est liée à la formation du dépôt calcomagnésien. Or, d'après les résultats obtenus, nous avons mis en évidence le rôle des produits de corrosion de type oxyde et oxyhydroxyde de fer (magnétite et pyroaurite) dans la baisse du courant et dans les processus électrochimiques se déroulant à l'interface. L'identification de ces phases par μ -spectroscopie Raman et la compréhension du rôle qu'elles jouent sur la mesure des impédances électrochimiques confirment qu'une corrosion résiduelle subsiste même pour des potentiels cathodiques (jusqu'à $1.1V_{Ag/AgCl}$ dans notre cas). Nous rejoignons ainsi l'avis de Leeds qui souligne le rôle prépondérant (et trop souvent négligé) des produits de corrosion en protection cathodique [1].

Grâce aux essais réalisés dans les différentes eaux de mer (eau de mer artificielle et eau de mer naturelle de La Rochelle), nous avons également démontré que dans nos conditions expérimentales, la protection cathodique est plus efficace en eau de mer artificielle. Les plus faibles valeurs de courant résiduel après 4 jours de polarisation montrent que le dépôt calcomagnésien recouvre plus rapidement la surface de l'acier en EDMA qu'en EDMN et favorise par ailleurs la formation de magnétite. Cette différence, exacerbée dans le cas d'EDMN Liens (inhibition du carbonate de calcium pour les potentiels

faiblement cathodiques) est très certainement lié à la matière organique (biofilm, bactéries, micro-algues) qui aurait tendance à freiner, voir inhiber, la précipitation du dépôt calcomagnésien [2]. Cependant, la composition du dépôt formé dans une eau de mer naturelle prélevée aux environs de La Rochelle reste identique à celle obtenue en eau de mer artificielle, signifiant que seule la cinétique de précipitation est perturbée.

Concernant la formation et la composition du dépôt calcomagnésien en volume, la densité de courant s'est avérée un facteur déterminant. En général, la masse de dépôt et la proportion d'aragonite évoluent de manière opposée en fonction de la densité de courant appliquée. En d'autres termes, pour une durée et un environnement donnés, plus la densité de courant appliquée est élevée, plus la masse de dépôt formé est importante, et plus le pourcentage d'aragonite est faible. Ces résultats sont en accord avec Humble [3]. Cependant, les conditions hydrodynamiques du milieu influencent considérablement la composition et la masse du dépôt formé. Plus le flux sera élevé à la surface de la cathode et plus le taux d'aragonite sera important (et plus la masse sera faible). Cet effet de l'agitation est directement relié au pH interfacial. En présence de sédiments, la formation de congglomérats plus riches en brucite s'explique également par l'influence de l'agitation. En effet, les sédiments créent un milieu confiné dans lequel l'agitation est plus faible et favorisent ainsi l'augmentation locale du pH.

De manière générale, nous avons remarqué que quelles que soient les densités de courant appliquées, le potentiel de la cathode finissait toujours par diminuer vers les potentiels de réduction de l'eau. Le dépôt calcomagnésien bloquant la surface, ainsi que les produits de corrosion et l'éventuelle présence de sédiments, la diffusion de l'oxygène vers le substrat devient limitée. Ce phénomène induit alors une augmentation du pH interfacial et peut favoriser la précipitation de la brucite. Ce phénomène nécessite cependant des temps relativement longs, supérieurs à 15 jours dans notre cas. Nous voyons donc ici l'importance du temps de polarisation sur l'évolution du dépôt calcomagnésien, paramètre souvent négligé dans les études à courant imposé.

Le pH, mentionné plusieurs fois dans les mécanismes de précipitation de la magnétite, de l'aragonite ou de la brucite, est donc le véritable moteur de formation de ce dépôt. La dernière partie de cette thèse a permis de montrer une nouvelle fois l'influence du pH sur l'évolution de ce dépôt. Par un mécanisme de dissolution/précipitation, le dépôt calcomagnésien est amené à s'enrichir en carbonate de calcium au cours du temps. Cette « transformation » se déroule dans les zones en contact avec l'eau de mer, situées sur la partie externe du dépôt et dans les pores. Ce processus est alors fortement lié au transport de matière (magnésium, calcium, hydroxyde, carbonate), à la porosité et à l'hydrodynamique locale. Une analyse par tomographie X a été réalisée au laboratoire MATTEIS de l'INSA de LYON sur un fragment de dépôt calcomagnésien formé à Luc sur Mer après un mois de polarisation. Après traitement de l'image par un spécialiste du LaSIE, la reconstitution 3D de ce fragment, présentée sur la

figure 1, permet de bien visualiser le réseau tridimensionnel de l'aragonite au sein du dépôt composé majoritairement de brucite.

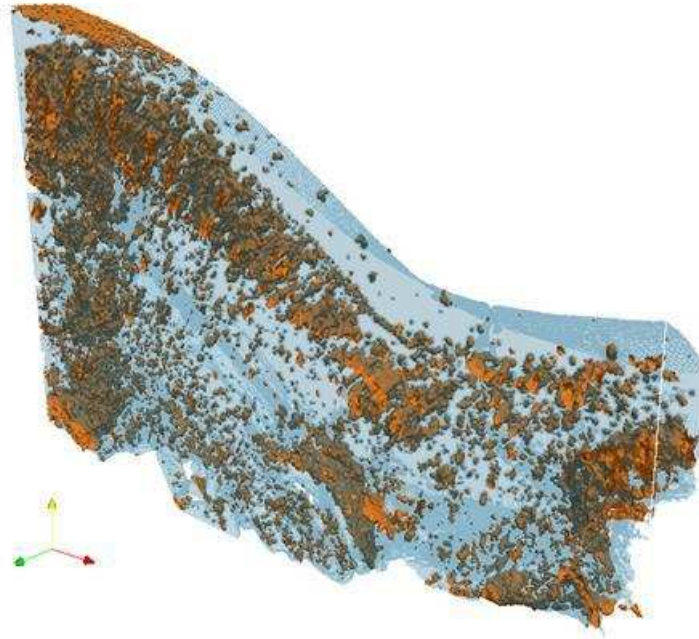


Figure 1 : reconstitution 3D après analyse en tomographie X d'un fragment de dépôt calcomagnésien formé à Luc sur Mer après 1 mois de polarisation à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$ (aragonite en orange, brucite en bleu)

L'ensemble des résultats apportés dans ce manuscrit sont en lien direct avec des problématiques actuelles. Dans le domaine de la protection cathodique en milieu faiblement agité, une plus fine compréhension des mécanismes interfaciaux est essentielle pour augmenter la durée de vie des matériaux et diminuer le coût de maintien des structures immergées.

1. Leeds, S.S., *A Review Of What Happens At The Metal/Electrolyte Interface When Cathodic Protection Is Applied. What Does This All Means In Terms Of The Protection Criterion?* DC Voltage Gradient Technology & Supply Ltd, 2013.
2. Rousseau, C., *Etude du depot calco-magnésien forme sous protection cathodique.* 2008, Université de Caen: Caen.
3. Humble, H.A., *Cathodic protection of steel in sea water with Magnesium anodes.* Corrosion, 1948. **4**: p. 358.

Annexe : Ajustements des mesures d'impédance électrochimique

Nous présentons ici les ajustements obtenus pour chaque potentiel et pour chaque milieu selon le circuit équivalent présenté dans le chapitre III.

NaCl

-0.8V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	5.3	2.8E-4	475	0.77			
12h	5.8	2.5E-4	2202	0.80			
24h	6.7	2.5E-4	3753	0.80			
36h	6.6	2.7E-4	1974	0.79			
48h	7.0	2.8E-4	3252	0.80			
72h	6.6	3.2E-4	6200	0.79			
88h	5.4	3.2E-4	7224	0.81			

-1.0V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	6.9	1.4E-3	19	0.76			
12h	6.5	1.3E-3	18	0.74			
24h	6.2	1.2E-3	19	0.75			
36h	5.8	1.0E-3	23	0.75			
48h	5.9	1.1E-3	27.5	0.78			
72h	5.7	1.0E-3	30	0.77			
88h	5.9	1.0E-3	34	0.73			

-1.2V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	4.6	9.3E-4	18.7	0.79			
12h	4.6	1.8E-3	20.9	0.78			
24h	4.6	1.4E-3	22.8	0.72			
36h	4.4	1.5E-3	25.3	0.66			
48h	4.4	1.7E-3	25	0.64			
72h	4.1	1.6E-3	22.8	0.64			
88h	3.9	1.5E-3	22.4	0.68			

Tableaux 1 : Valeurs des ajustements pour chaque élément du circuit équivalent concernant les expériences dans NaCl

EDMA (Eau de mer artificielle)

-0.8V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	4.4	5.1E-4	1111	0.86			
12h	4.6	4.7E-4	1640	0.86			
24h	6.1	5.2E-4	3740	0.82			
36h	8.7	6.6E-4	6042	0.70	4.10E-04	173	0.49
48h	10*	8.7E-4	5024	0.69	2.70E-05	324	0.58
72h	10*	9.1E-4	1832	0.51	2.71E-05	496	0.54
88h	10*	6.8E-4	1597	0.52	2.68E-05	534	0.54

-0.9V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	5.4	4.12E-4	1174	0.85			
12h	5.4	4.1E-4	1345	0.83			
24h	5.4	3.3E-4	2664	0.90	4.7E-4	99	0.74
36h	9.3	3.4E-4	7340	0.75	6.9E-5	205	0.83
48h	10*	5.0E-4	11830	0.65	2.6E-5	463	0.75
72h	10*	6.2E-4	4360	0.76	5.7E-5	993	0.49
88h							

-1.0V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	5.1	5E-4	565	0.85			
12h	5.0	4.8E-4	875	0.86			
24h	5.1	4.4E-4	1464	0.92			
36h	5.6	4.9E-4	2716	0.88	2.2E-4	14	0.71
48h	10*	5.4E-4	3784	0.67	1.4E-4	56	0.54
72h	10*	3.7E-4	6792	0.64	7.5E-5	538	0.56
88h	10*	3.9E-4	6767	0.58	2.7E-5	1266	0.61

-1.1V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	6	8.4E-4	87	0.79			
12h	7.5	6.4E-4	135	0.8			
24h	7.7	8.9E-4	112	0.78			
36h	10*	9E-4	177	0.75			
48h	10*	1.2E-3	187	0.69		1.2	
72h	10*	1.0E-3	384	0.62		18	
88h	10*	8.9E-4	851	0.58		40	

-1.2V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	6.3	7E-4	29	0.83			
12h	6.72	6.5E-4	30.4	0.83			
24h	7.3	5.3E-4	34.9	0.85			
36h	8.37	5.4E-4	39.6	0.83			
48h	9.52	5.4E-4	43.6	0.82			
72h	11	3.8E-4	54.7	0.83			
88h	7.6	3.8E-4	45	0.86			

Tableaux 2 : Valeurs des ajustements pour chaque élément du circuit équivalent concernant les expériences dans EDMA

EDMN LR (Eau de mer naturelle de La Rochelle)

-0.8V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	6.3	8.6E-4	860	0.77			
12h	6.7	9.2E-4	917	0.78			
24h	6.6	1.2E-3	1115	0.74			
36h	6.5	1.7E-3	3337	0.72			
48h	6.2	1.8E-3	3299	0.77	5.5E-3	21	0.63
72h	6.5	1.1E-3	5687	0.69	7.2E-4	110	0.58
88h	7.4	1.2E-3	2866	0.61	7.3E-5	173	0.78

-0.9V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	6.5	4.3E-4	837	0.83			
12h	6.5	3.3E-4	745	0.86			
24h	6.3	3E-4	836	0.87			
36h	6.3	2.9E-4	1090	0.88			
48h	6.3	3E-4	1105	0.88			
72h	6.3	3E-4	1424	0.87			
88h	6.8	3.3E-4	1860	0.87			

-1.0V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	6.9	3.4E-4	226	0.84			
12h	6.6	3.7E-4	263	0.82			
24h	6.5	3.7E-4	263	0.82			
36h	6.5	4.3E-4	314	0.77			
48h	6.7	4.5E-4	336	0.79	6.3E-4	15	0.87
72h	7.2	6.2E-4	669	0.72	1.5E-4	24	0.88
88h	8.3	5.0E-4	824	0.81	9.6E-5	49	0.77

-1.1V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	7.9	4.7E-4	102	0.80			
12h	9.5	4.2E-4	148	0.85			
24h	8.4	5.6E-4	133	0.82			
36h	9.6	4.6E-5	274	0.81			
48h	10*	3.9E-4	304	0.76		16	
72h	10*	5.8E-4	361	0.66		24	
88h	10*	3.5E-4	645	0.62		39	

-1.2V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	7.7	7.2E-4	31.5	0.83			
12h	8.5	7E-4	39.54	0.80			
24h	9.5	6.3E-4	45	0.82			
36h	9.3	6.5E-4	42.1	0.80			
48h	10	6.3E-4	50	0.81			
72h	8.7	5.8E-4	52.6	0.80			
88h	9.9	5.2E-4	65.8	0.80			

Tableau 3 : Valeurs des ajustements pour chaque élément du circuit équivalent pour les expériences dans EDMN LR

EDMN Liens (Eau de mer naturelle du Liens)

-0.8V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	6.6	5.0E-4	1327	0.80			
12h	7.3	4.2E-4	1363	0.82			
24h	7.2	4.2E-4	1349	0.82			
36h	7.6	4.3E-4	1390	0.82			
48h	8.8	4.5E-4	1128	0.82			
72h	6.4	4.5E-4	1272	0.82	7.9E-5	11	0.82
88h	7.1	4.1E-4	1228	0.84	1.0E-4	22	0.80

-0.9V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	5.1	2.5E-4	1089	0.86			
12h	5.7	2.5E-4	1725	0.86			
24h	6.1	2.6E-4	2089	0.86			
36h	5.8	3.5E-4	2153	0.86			
48h	5.6	4.2E-4	2304	0.86			
72h	7.4	4.4E-4	2250	0.85			
88h	8.3	4.3E-4	2465	0.85			

-1.0V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	6.7	4.9E-4	381	0.81			
12h	6.8	3.6E-4	693	0.84			
24h	6.8	4.4E-4	704	0.83			
36h	6.7	3.4E-4	740	0.84	6.8E-5	3	0.76
48h	7.3	2.8E-4	826	0.87	6.4E-5	8	0.75
72h	6.8	2.1E-4	642	0.90	2.5E-4	16	0.63
88h	6.6	2.5E-4	622	0.91	3.6E-4	18	0.60

-1.1V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	8.5	6.8E-4	87	0.81			
12h	9.9	5.6E-4	127	0.85			
24h	8.5	7E-4	103	0.81			
36h	9.7	5.8E-4	184	0.81			
48h	9.9	6.8E-4	137	0.8			
72h	10*	6E-4	179	0.81		4	
88h	10*	4.4E-4	297	0.85		13	

-1.2V	$R_{HF} (\Omega)$	$Q_1 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_1 (\Omega)$	α_1	$Q_2 (\Omega^{-1}.s^\alpha)$	$R_2 (\Omega)$	α_2
4h	7.5	6E-4	31.5				
12h	8.1	6E-4	32.9				
24h	8.9	5.6E-4	36				
36h	8.5	5E-4	35.8				
48h	9.4	5E-4	40.8				
72h	10.5	4.8E-4	49.2				
88h	9	4.4E-4	48.6				

Tableau 4 : Valeurs des ajustements pour chaque élément du circuit équivalent pour les expériences dans EDMN Liens

