



HAL
open science

Etude des mécanismes de corrosion et protection contre la corrosion pour la minimisation de la signature électrique des bâtiments de la marine

Marie Minola

► **To cite this version:**

Marie Minola. Etude des mécanismes de corrosion et protection contre la corrosion pour la minimisation de la signature électrique des bâtiments de la marine. Chimie organique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI013 . tel-03686957

HAL Id: tel-03686957

<https://theses.hal.science/tel-03686957v1>

Submitted on 3 Jun 2022

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.



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : **Matériau, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Marie MINOLA

Thèse dirigée par **Virginie ROCHE**, Maître de conférences, Université Grenoble Alpes,
et co-encadrée par **Jean-Claude LEPRETRE**, Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**
dans l'École Doctorale I-MEP2-Ingénierie-Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédé, Production

Étude des mécanismes de corrosion et protection contre la corrosion pour la minimisation de la signature électrique des bâtiments de la marine

Study of corrosion and corrosion protection mechanisms to reduce the electromagnetic signature of ship

Thèse soutenue publiquement le **28 Janvier 2022**,
devant le jury composé de :

Madame Virginie ROCHE

MAÎTRE DE CONFÉRENCES HDR, Grenoble INP, Directrice de thèse

Monsieur Bernard TRIBOLLET

PROFESSEUR ÉMÉRITE, Sorbonne Université, Rapporteur

Monsieur Philippe REFAIT

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de la Rochelle, Rapporteur

Monsieur Olivier CHADEBEC

DIRECTEUR DE RECHERCHE, DR2 CNRS, Examineur

Monsieur Olivier DEVOS

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Bordeaux, Examineur

Monsieur Ricardo NOGUEIRA

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Khalifa University, Examineur

Monsieur Éric SAINT AMAN

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université Grenoble Alpes, Président

Monsieur Cédric GOËAU

INGÉNIEUR DOCTEUR, DGA-Techniques Navales Brest, Examineur

THÈSE

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : 2MGE : **Matériau, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par « **Marie MINOLA** »

Thèse dirigée par **Virginie ROCHE**, Maître de conférences, Université Grenoble Alpes,
et co-encadrée par **Jean-Claude LEPRETRE**, Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**

dans l'École Doctorale I-MEP2-Ingénierie-Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédé, Production

Étude des mécanismes de corrosion et protection contre la corrosion pour la minimisation de la signature électrique des bâtiments de la marine

Study of corrosion and corrosion protection mechanisms to reduce the electromagnetic signature of ship

Thèse soutenue publiquement le « **28 Janvier 2022** »,
devant le jury composé de :

Madame Virginie ROCHE

MAÎTRE DE CONFÉRENCES HDR, Grenoble INP, Directrice de thèse

Monsieur Bernard TRIBOLLET

PROFESSEUR ÉMÉRITE, Sorbonne Université, Rapporteur

Monsieur Philippe REFAIT

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de la Rochelle, Rapporteur

Monsieur Olivier CHADEBEC

DIRECTEUR DE RECHERCHE, DR2 CNRS, Examineur

Monsieur Olivier DEVOS

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Bordeaux, Examineur

Monsieur Ricardo NOGUEIRA

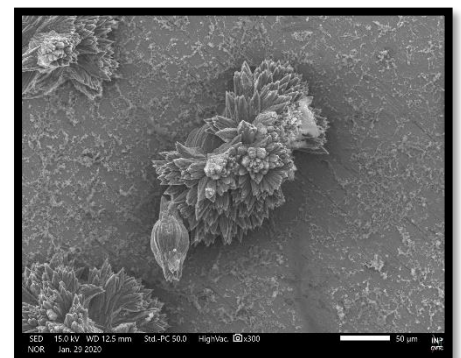
PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Khalifa University, Examineur

Monsieur Éric SAINT AMAN

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université Grenoble Alpes, Président

Monsieur Cédric GOËAU

INGÉNIEUR DOCTEUR, DGA-Techniques Navales Brest, Examineur



*« Nous devons avoir de la persévérance et surtout de la confiance en
nous-mêmes »*

Marie SKŁODOWSKA-CURIE (1867-1934)

Remerciements

Le doctorat n'étant pas uniquement un travail personnel, il me tient à cœur de remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ces travaux de recherche.

Tout d'abord, je souhaite remercier mes rapporteurs de thèse, Bernard TRIBOLLET et Philippe REFAIT, pour leurs évaluations pertinentes sur mes travaux. Je tiens également à remercier Éric SAINT AMAN d'avoir présidé mon jury de thèse, ainsi que les autres membres dudit jury, à savoir, Olivier CHADEBEC, Cédric GOËAUX, Ricardo NOGUEIRA et Olivier DEVOS, pour leur participation, leurs remarques et leurs conseils avisés.

J'adresse également mes remerciements aux différents acteurs qui ont contribué à ces travaux de recherche, notamment la plateforme du CMTC et tout particulièrement Joëlle CALABRO. Merci pour ton aide, à la fois dans la préparation de certains échantillons, pour les analyses MEB et de manière générale pour ta disponibilité durant ces trois ans. Je remercie également Thierry ENCINAS et Stéphane COINDEAU pour les analyses DRX effectuées sur mes échantillons. Je remercie enfin Nicolas SERGENT de l'équipe EIP du LEPMI, pour m'avoir formée à la spectroscopie Raman.

Je voudrais également remercier Céline DARIE et Jacques GUINET d'avoir accepté de me suivre tout au long de mon projet de thèse, en tant que jury de CSI. Vos remarques et vos points de vue, m'ont permis d'avancer dans ce projet. Nos bilans annuels ont été très formateurs et rassurants quant à l'avancée de mes travaux. Merci également à Jacques GUINET pour la confiance que tu m'as accordée dans l'encadrement des TP à Polytech.

Je remercie sincèrement le service administratif du LEPMI, à savoir Claire BENOIT, Claire GIRARDI, Yasmine BOUHADJAR et Corinne MEUNIER pour leur patience, leur gentillesse et leur réactivité tout au long de ces trois années.

Je voudrais maintenant remercier toute l'équipe du G2Elab et plus particulièrement, Olivier PINAUD, Laure-Line ROUVE et Michaël NALE pour votre excellent accueil au sein de l'équipe. Je me suis sentie tout de suite bien intégrée et j'ai passé de très bons moments,

notamment lors de nos nombreuses discussions si formatrices. Je vous remercie également pour votre grande disponibilité et toute l'aide que vous m'avez apportée, notamment Michaël et Olivier pour vos conseils et vos relectures.

Je tiens également à remercier tous les permanents du laboratoire pour leur accueil chaleureux et leur présence. Merci à Isabelle BILLARD, Éric CHAINET, Jonathan DESEURE et toutes les autres personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenue dans ces travaux de recherche.

Je remercie sincèrement l'ensemble de l'équipe corrosion, merci à toi Alberto MOREIRA d'avoir toujours répondu à mes questions et merci pour tes conseils. Merci également à Margarita RAMOS DIAZ et Weverson BATALHA et tous les autres post-doctorants et stagiaires qui ont été là, d'avoir été présent en cas de besoin et de m'avoir aidée dans la gestion de laboratoire. Merci à vous deux également, pour toutes les grandes discussions sur la corrosion et en particulier l'impédance qui, je pense, nous a bien aidés à mieux appréhender cette technique et les méandres des interprétations de spectres obtenus.

Virginie, un immense merci à toi, pour tout ce que tu m'as apporté, durant ces trois ans. Merci déjà de m'avoir permis de participer à ce projet et de m'avoir encadrée. Grâce à toi, j'ai beaucoup appris et je ressors grandie de cette expérience. Je te remercie de m'avoir fait confiance et me m'avoir mené progressivement vers une plus grande autonomie. Tu as su me booster et me conseiller, afin de m'améliorer et je t'en suis infiniment reconnaissante. Je voudrais également te remercier pour toutes les corrections de mes travaux que tu as faites et pour avoir les connaissances que tu m'as transmises sur la spectroscopie d'impédance. Merci de m'avoir donné l'opportunité de m'essayer à cette technique, grâce aux formations et aux discussions avec des personnes de ton réseau. Ma liste de remerciements reste encore longue après tout ce que tu m'as apporté, mais pour finir, je voudrais surtout te remercier pour ta bienveillance et ton aide tout au long de cette épreuve.

Par ailleurs, je te remercie sincèrement Jean-Claude pour m'avoir co-encadré avec Virginie durant ce projet. Même si la corrosion n'était pas forcément ton domaine favori, toutes tes connaissances en électrochimie et en chimie, ainsi que ta vision des choses m'ont beaucoup aidée durant ces trois années. Heureusement que tu étais là pour clarifier certaines

de mes idées et me faire quelques petits rappels théoriques souvent très utiles. Merci donc pour la patience dont tu as su faire preuve et pour ton apport en matière d'idées, tes conseils surtout lors de tes nombreuses relectures de mes travaux. Ta bonne humeur, ta sérénité et ton optimisme ont été très appréciables et rassurants durant ces trois ans.

Pour finir, merci à tous les copains de labo, mais aussi d'enfance ! Merci à vous d'avoir été là et de m'avoir soutenue durant ces trois années. Merci à vous, Marion, Thomas et Emilie d'être venu fêter cet évènement avec moi. Vous étiez là le jour J et cela m'a beaucoup émue de pouvoir partager ce moment avec vous. Merci à tous ceux qui, malheureusement, n'ont pas pu venir mais ont participé en distanciel. Je me suis sentie très entourée et cela était très réconfortant !

Merci également aux non permanents du laboratoire qui m'ont permis d'effectuer ma thèse dans une atmosphère agréable, amicale et réconfortante dans les temps difficiles. Merci en particulier à toi Marine, pour ta gentillesse et tes précieux conseils, merci aussi à Jérôme, Raphaël, François, Fabien, Clémence, Guillaume et Alix ! Enfin merci à tous pour les super moments passés ensemble au ski, pendant les pauses déjeuner... Estelle, je voudrais te remercier également pour ta bonne humeur, pour ton soutien. J'espère bien que notre amitié perdurera !

Et enfin « last but not least » merci à mon duo de cœur, Vivien et Delphine. Je ne sais comment, en quelques mots, décrire tout ce que vous m'avez apporté durant ces trois années de thèse que nous avons vécus en simultané ! Votre soutien et votre amitié m'ont vraiment permis d'avancer et d'arriver à la fin de ce projet ! Merci à toi Vivien pour tes précieux conseils, toutes nos discussions et pour m'avoir aidée également en tant que co-représentant des doctorants ! Tu as toujours été là et je t'en remercie. En enfin Delphine, que te dire, merci pour tout, ta gentillesse, ton amitié, ta bienveillance et toutes nos longues conversations de soutien et d'entraide. Merci d'avoir toujours été là dans les gros coups durs, notre amitié m'est très chère. J'espère que nous continuerons à partager autant de bons moments tous les trois : « Un pour tous et tous pour un ! ».

Finalement, je remercie ma famille pour m'avoir accompagnée depuis toujours, dans toutes les épreuves et projets que j'ai déjà menés. Votre soutien indéfectible, même le jour de ma soutenance en présentiel comme en distanciel, m'a grandement touchée. Je suis

heureuse d'avoir vécu avec vous ce moment important de ma vie professionnelle ! Je n'aurai jamais assez de ces quelques phrases pour vous remercier tous tant la liste est longue. Donc pour terminer merci à vous mes parents, oncles et tantes, grands-parents, mes frères et ma sœur, « Covilas », je vous dis un immense MERCI !

Table des matières

NOTATIONS ET ABREVIATIONS.....	15
INTRODUCTION GENERALE	19
CHAPITRE 1	23
CORROSION, PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES NAVIRES ET IMPACT SUR LEUR SIGNATURE ELECTROMAGNETIQUE.....	23
SOMMAIRE	24
1.1 LA CORROSION MARINE DES NAVIRES	25
1.1.1 <i>La corrosion expliquée par l'électrochimie.....</i>	25
1.1.2 <i>Le milieu marin.....</i>	31
1.1.3 <i>Les matériaux.....</i>	33
1.1.4 <i>Conditions réelles : couplage galvanique entre les matériaux.....</i>	41
1.2 PROTECTION CONTRE LA CORROSION ET SIGNATURE ELECTROMAGNETIQUE DES NAVIRES.....	44
1.2.1 <i>La protection des structures métalliques en milieu marin.....</i>	44
1.2.2 <i>Impact des moyens de protection sur la corrosion des matériaux en milieu marin.....</i>	46
1.2.3 <i>Signature électromagnétique et protection cathodique</i>	51
1.2.4 <i>Importance de la discrétion et simulation numérique de la PCCI</i>	54
1.3 IMPACT DE LA VARIATION DES PARAMETRES PHYSIQUES	56
1.3.1 <i>Impact de la variation de température sur la corrosion des navires.....</i>	56
1.3.2 <i>Impact de la variation de la vitesse des navires.....</i>	58
1.3.3 <i>Impact de la variation de la condition d'aération.....</i>	60
1.3.4 <i>Comparaison entre les impacts de chacun de ces paramètres.....</i>	63
BILAN DU CHAPITRE	64
CHAPITRE 2	65
METHODES DE MESURES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	65
SOMMAIRE	66
2.1 PREPARATION DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS ET DE L'ELECTROLYTES.....	67
2.1.1 <i>Les échantillons et leur préparation.....</i>	68
2.1.2 <i>Composition et préparation de l'électrolyte</i>	70
2.2 MONTAGE EXPERIMENTAL.....	72
2.3 METHODES DE MESURES ELECTROCHIMIQUES.....	76
2.3.1 <i>Les techniques de mesures stationnaires</i>	76

2.3.2	<i>Les techniques de mesures dynamiques.....</i>	78
2.4	LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ÉLECTROCHIMIQUE : « SIE »	83
2.4.1	<i>Principe de la mesure.....</i>	83
2.4.2	<i>Les diagrammes d'impédances.....</i>	85
2.4.3	<i>Modélisation des diagrammes d'impédance.....</i>	89
2.5	METHODES DE CARACTERISATION SURFACIQUE	103
2.5.1	<i>Le microscope électronique à balayage.....</i>	103
2.5.2	<i>La spectroscopie Raman et Infrarouge.....</i>	104
CHAPITRE 3		107
IMPACT DES PARAMETRES PHYSIQUES SUR LES CINETIQUES ELECTROCHIMIQUES DES INTERFACES		
METALLIQUES PRESENTES A L'ECHELLE D'UNE CARENE.....		107
SOMMAIRE		108
3.1	CARACTERISATION DES DIFFERENTS MATERIAUX DANS LES CONDITIONS STANDARD.....	109
3.1.1	<i>Lois de polarisation.....</i>	109
3.1.2	<i>Modèles CEE pour chaque interface étudiée.....</i>	124
3.2	IMPACT DE LA TEMPERATURE	152
3.2.1	<i>Lois de polarisation.....</i>	152
3.2.2	<i>Modèles CEE pour chaque interface étudiée.....</i>	156
3.3	IMPACT DES CONDITIONS D'AERATION.....	160
3.3.1	<i>Lois de polarisation.....</i>	160
3.3.2	<i>Modèles CEE pour chaque interface étudiée.....</i>	163
3.4	IMPACT DE LA VITESSE DE ROTATION	166
3.4.1	<i>Adaptation du protocole de caractérisation électrochimique.....</i>	166
3.4.2	<i>Matériau de carène non-peint : Acier DH36.....</i>	168
3.4.3	<i>Matériau d'hélice : Acier Martensitique 1.4405.....</i>	176
BILAN DU CHAPITRE		182
CHAPITRE 4		185
IMPACT DU VIEILLISSEMENT DES INTERFACES SUR LES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES.....		185
SOMMAIRE		186
4.1	VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS PEINTS	187
4.1.1	<i>Test de vieillissement naturel</i>	187
4.1.2	<i>Simulation de l'augmentation du pourcentage de défauts</i>	196
4.2	VIEILLISSEMENT DE L'ACIER CARBONE NON-PEINT SOUS POTENTIEL CATHODIQUE FIXE.....	200
4.2.1	<i>Vieillissement sous 7 jours à -0,8 V_{ECS}.....</i>	200
4.2.2	<i>Impact du potentiel de protection cathodique</i>	209

4.3	CONSEQUENCE DE L'ARRET DE LA PROTECTION CATHODIQUE SUR LE DEPOT CALCO-MAGNESIEN.....	212
	BILAN DU CHAPITRE	221
CHAPITRE 5	223
DU LABORATOIRE AU BANC D'ESSAI : CHANGEMENT D'ECHELLE ET SIMULATION NUMERIQUE	223
SOMMAIRE	224
5.1	IMPACT DU CHANGEMENT D'ECHELLE SUR LES LOIS DE POLARISATION	225
5.1.1	<i>Banc d'essai : structure et caractéristiques.....</i>	225
5.1.2	<i>Du laboratoire à l'échelle d'un banc d'essai.....</i>	227
5.1.3	<i>Distance entre les électrodes.....</i>	230
5.1.4	<i>Mise sous flux de l'électrolyte.....</i>	234
5.1.5	<i>Du mode potentiodynamique à galvanodynamique</i>	237
5.1.6	<i>Bilan sur ces tests sur banc d'essai.....</i>	241
5.2	MODELISATION NUMERIQUE D'UN PROBLEME DE CORROSION	242
5.2.1	<i>Le solveur CorOnS : principe de fonctionnement</i>	242
5.2.2	<i>Utilisation du Solveur : calcul des potentiels de couplage galvanique.....</i>	245
5.2.3	<i>Limitations du solveur CorOnS actuel et nouvelles perspectives</i>	249
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	253
BIBLIOGRAPHIE	259
ANNEXES	271
RESUME	277
ABSTRACT	280

Notations et abréviations

Notations :

- ▶ α : Paramètres CPE sans unité
- ▶ β_a et β_c : Pentes de Tafel
- ▶ λ : Longueur d'onde
- ▶ ϵ_i : Constante diélectrique de l'élément indexé
- ▶ ϵ_0 : Constante diélectrique du vide = $8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ou $8,854 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$
- ▶ ϕ ou φ : Phase de l'impédance
- ▶ π : Polarisation d'une électrode ($E - E_{\text{corr}}$)
- ▶ σ_w : Élément de Warburg
- ▶ ω : Pulsation = $2\pi f$
- ▶ a_i : activité des espèces ioniques indexée dans un électrolyte:
- ▶ C_i : Capacité correspondant de l'élément indexé ($\mu\text{F.cm}^{-2}$ ou F.cm^{-2})
- ▶ C_{dl} : Capacité de double couche, en anglais « double layer capacitance » ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)
- ▶ C_{eff} : Capacité effective ($\mu\text{F.cm}^{-2}$ ou F.cm^{-2})
- ▶ b_a et b_c : Coefficients de transfert de charge dit « de Tafel »
- ▶ d : Épaisseur de couche (mm ou μm)
- ▶ E : Potentiel (V ou mV)
- ▶ E_{corr} : Potentiel mixte appelé aussi potentiel de corrosion (V ou mV)
- ▶ E_{cg} : Potentiel de couplage galvanique (V ou mV)
- ▶ E_{Flade} : Potentiel de Flade (V ou mV)
- ▶ E_p : Potentiel de piqûre pour les aciers inoxydables (V ou mV)
- ▶ E_{th} : Potentiel thermodynamique (V ou mV)
- ▶ F : Constante de Faraday = 96500 C.mol^{-1}
- ▶ i : Densité de courant (A.cm^{-2} ou $\mu\text{A.cm}^{-2}$)
- ▶ I : Courant A ou μA
- ▶ i_{corr} : Densité de courant de corrosion
- ▶ Q_i : Paramètre CPE correspondant au CPE de l'élément indexé ($\text{F.s}^{\alpha-1}.\text{cm}^{-2}$)
- ▶ R : Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- ▶ R_e : Résistance de l'électrolyte (Ω ou $\Omega.\text{cm}^2$)

- ▶ **R_i** : Résistance correspondant de l'élément indexé (Ω ou $\Omega.cm^2$)
- ▶ **T** : Température en (K) ou ($^{\circ}C$)
- ▶ **W _{δ} avec R_d et τ_d** : Impédance de convection diffusion et ces composantes
- ▶ **Z_i** : Impédance de l'élément indexé (Ω ou $\Omega.cm^2$)
- ▶ **Z_f** : Impédance Faradique (Ω ou $\Omega.cm^2$)
- ▶ **Z_r** : partie réelle de l'impédance complexe (Ω ou $\Omega.cm^2$)
- ▶ **Z_j** : partie imaginaire de l'impédance complexe (Ω ou $\Omega.cm^2$)
- ▶ **C_r** : partie réelle de la capacité complexe (μF ou $\mu F.cm^2$)
- ▶ **C_{img}** : partie imaginaire de la capacité complexe (μF ou $\mu F.cm^2$)

Abréviations :

- ▶ **%a** : Pourcentage atomique
- ▶ **%m** : Pourcentage massique
- ▶ **BED** : « Backscattered Electron Detector » en anglais soit électrons rétrodiffusés en français
- ▶ **BEM** : « Boudary Element Method » en anglais soit la méthode des intégrales de frontières en français
- ▶ **CPE** : « Constante Phase Element » en anglais soit Elément à Phase Constante
- ▶ **DGA** : Direction Générale de l'Armement
- ▶ **ECS** : Électrode à Calomel Saturée
- ▶ **EDX** = « Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy » soit spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie en français
- ▶ **ERT-CMF** : Equipe de Recherche Technologique et Champs Magnétiques Faibles
- ▶ **FEG** : « Fild Emission Gun » ou canon à émission de champ
- ▶ **G2Elab** : Laboratoire du Génie Electrique de Grenoble
- ▶ **LEPMI** : Laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux et Interfaces
- ▶ **LRP** : « Linear Resistance Polarization » en anglais ou en français résistance de polarisation linéaire
- ▶ **MIF** : Méthode d'intégrale de Frontière
- ▶ **NAB** : Nickel Aluminium bronze (nuance de type Bronze)
- ▶ **PCAS** : Protection Cathodique par Anode Sacrificielle
- ▶ **PCCI** : Protection Cathodique par Courant imposé
- ▶ **OCP** : « Open Circuit Potentiel » = mesure du potentiel en circuit ouvert
- ▶ **Ox** : Oxydant
- ▶ **Red** : Réducteur
- ▶ **SIE** : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
- ▶ **SED** : Secondary Electron Detector : Détecteur d'électrons secondaires MEB

Introduction générale

Le milieu maritime constitue un environnement très agressif pour les surfaces métalliques du point de vue de la corrosion. En effet, ce milieu offre des conditions extrêmes pour les métaux, en particulier pour les nuances sensibles aux phénomènes de corrosion, comme les aciers faiblement alliés utilisés pour les coques de navires. La forte teneur en chlorure, les variations des conditions d'aération (teneur en dioxygène), le biofouling ou encore le dynamisme du milieu, rassemblent les conditions propices à une dégradation spontanée et rapide des métaux.

Afin de lutter contre ce phénomène naturel et spontané de dégradation des surfaces métalliques dans ce milieu, plusieurs moyens de protection sont mis en œuvre. Le plus souvent, plusieurs couches de peinture anti-corrosion successives sont appliquées et associées à des systèmes de protection cathodique. C'est cette combinaison de systèmes de protection qui est mise en place à l'échelle des bâtiments de la marine. Bien que performantes, ces techniques demandent toujours à être optimisées pour réduire les coûts de maintenance mais également leur demande énergétique. A cela s'ajoute un problème d'émission de champs électromagnétiques autour de la partie immergée des navires, lié principalement à l'utilisation de ces techniques de protection cathodique.

Dans le secteur naval, cette émission de champs électromagnétiques, appelée signature, est problématique car détectable et fournit de nombreuses informations identifiables pour les nouvelles générations de détecteurs. En particulier pour les mines sous-marines dites « intelligentes » qui ont été développées depuis la Seconde Guerre Mondiale. Ces armes de plus en plus performantes et au pouvoir destructeur de plus en plus important, représentent aujourd'hui des facteurs de risques non-négligeables pour le secteur de la marine [1]–[3]. Des travaux de recherche sur la réduction de ces émissions de champs électromagnétiques ont été développés depuis les années 2000. Dans ce cadre, on parle de discrétion électromagnétique des navires. C'est dans ce but que ce projet de thèse a été mis en place. Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein l'équipe « Electrochimie Interfaciale et Procédés (EIP) du laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux

et Interfaces (LEPMI) situé à Grenoble, en collaboration avec l'Équipe de Recherche Technologique Champs Magnétiques Faibles (« ERT-CMF ») du Laboratoire du Génie Electrique de Grenoble (G2ELab). Ces recherches plutôt fondamentales se font sous la direction de la DGA, « Direction Générale de l'Armements » avec le soutien du CNRS « Centre National de la Recherche Scientifique ». Ce manuscrit présente les résultats obtenus durant l'étude de la corrosion des interfaces métalliques intervenant lors des processus de corrosion naturelle ou sous protection cathodique. Ces recherches constituent un point important dans la mise en place et le développement du logiciel informatique de simulation des signatures électriques des navires appelé CorOnS, développé par le G2ELab sous la direction de la DGA.

Comme pour toute modélisation informatique, des données expérimentales sont nécessaires pour le développement et la vérification des modèles mis en place. Ces études apportent également une meilleure compréhension des processus de corrosion qui peuvent se dérouler aux interfaces et modifier les comportements des matériaux. C'est dans ce but, que ce projet de thèse a été mis en place. Il se déroule dans la continuité des travaux de Mme Diaz Ramos qui a initié les investigations en laboratoire durant un contrat postdoctoral d'un an. Au travers de ces recherches plusieurs problématiques ont été étudiées avec comme axes principaux :

- ▶ Une meilleure compréhension des phénomènes de corrosion qui se produisent au niveau de la carène des navires, suivant les conditions environnementales (vitesse, température, taux de dioxygène dissous, vieillissement, mise sous protection cathodique ...).
- ▶ L'évaluation de l'impact de ces variations physiques du milieu sur les processus de corrosion naturelle des interfaces métal/eau de mer ou sous protection cathodique. Tout cela dans le but d'intégrer dans le logiciel de simulation certain aspect, afin d'obtenir des simulation qui se rapprochent un peu plus des conditions réelles.
- ▶ L'estimation du degré d'impact de chaque paramètre étudié en fonction des autres.
- ▶ L'étude des conséquences du vieillissement des interfaces sur le comportement électrochimique des interfaces étudiées.

Une vérification de la concordance des résultats obtenus via le solveur CorOnS et les résultats expérimentaux sera menée, puis les modèles seront validés à plus grande échelle sur une maquette 1/100^{ème}.

Ce rapport de thèse propose des résultats permettant de répondre à ces problématiques au travers de différents chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art pour mettre en place les différentes notions qui ont été utilisées par la suite. Les caractéristiques des matériaux étudiés et leur comportement dans le milieu marin, seront présentées. Des recherches dans la littérature ont permis également d'évaluer comment les interfaces seraient susceptibles de se comporter dans les différentes conditions étudiées durant ce projet. La corrosion marine étant un vaste sujet, déjà beaucoup étudié depuis la fin du XX^{ème} siècle, une sélection de plusieurs travaux a été faite afin d'appuyer les résultats présentés dans les 3 derniers chapitres de ce manuscrit.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes de mesures et caractérisations utilisées (avec le mode opératoire) pour réaliser ces tests en laboratoire.

Le troisième chapitre présente les études de l'impact des variations physiques du milieu sur les matériaux de carènes et/ou hélices, immergés en eau de mer. Ce chapitre a pour objectif de répondre majoritairement aux trois premières problématiques de ce projet. Le comportement global des matériaux et la discrimination des différents processus interfaciaux sont identifiés en s'appuyant sur des mesures potentiodynamiques et d'impédances.

Le quatrième chapitre est consacré à l'aspect vieillissement des surfaces sous PCCI ou en condition naturelle. Le but, est d'évaluer l'impact de la formation des dépôts d'oxydes/hydroxydes sur les courants et modèles électriques développés par des mesures d'impédances dans le chapitre précédent. Le vieillissement des peintures est également abordé dans ce chapitre.

Le dernier chapitre présente dans une première partie l'étude de l'impact du changement d'échelle laboratoire/maquette sur le comportement électrochimique d'un des matériaux caractérisés : le NAB. La seconde partie de ce chapitre est en lien avec les travaux réalisés actuellement sur le solveur CorOnS au laboratoire G2Elab. Les grands principes de ce

solveur sont présentés ainsi que les objectifs et problématiques rencontrés. Une utilisation du solveur actuel est présentée avec des simulations de potentiels de couplages galvaniques entre le matériau d'hélice et la carène. Une comparaison avec des résultats menés en laboratoires est présentée.

Chapitre 1

Corrosion, protection contre la corrosion des navires et impact sur leur signature électromagnétique

Introduction :

Dans ce chapitre faisant office d'état de l'art, la corrosion des interfaces métalliques impliquées dans les processus de corrosion des navires, sera présentée. Des notions plus élémentaires de corrosion seront également rappelées en vue de leur utilisation dans les chapitres qui suivront. L'impact des variations physiques (température, vitesse, oxygénation ...) du milieu d'étude sur le comportement électrochimique des matériaux, sera également étudié en s'appuyant sur les résultats de la littérature. Une attention particulière sera apportée à la protection cathodique et plus spécifiquement à l'impact de la mise sous Protection Cathodique par Courant Imposé (PCCI) de la carène (partie de la coque immergée) des navires. Finalement l'aspect modélisation et simulations des processus électrochimiques sera abordé.

Sommaire

1.1	La corrosion marine des navires	25
1.1.1	LA CORROSION EXPLIQUEE PAR L'ELECTROCHIMIE	25
1.1.1.1	<i>La corrosion des métaux : notion d'oxydoréduction</i>	25
1.1.1.2	<i>Système électrochimique : définitions</i>	26
1.1.1.3	<i>Prédictions thermodynamiques</i>	27
1.1.1.4	<i>Cinétique électrochimique</i>	29
1.1.2	LE MILIEU MARIN	31
1.1.3	MATERIAUX	33
1.1.3.1	<i>Le matériau de carène</i>	33
1.1.3.2	<i>Les matériaux d'hélices</i>	35
1.1.3.2.1	La corrosion des nuance NAB en milieu marin	36
1.1.3.2.2	La corrosion des aciers inoxydables en milieu marin	39
1.1.4	CONDITIONS REELLES : COUPLAGE GALVANIQUE ENTRE LES MATERIAUX	41
1.2	Protection contre la corrosion et signature électromagnétique des navires	44
1.2.1	LA PROTECTION DES STRUCTURES METALLIQUES EN MILIEU MARIN	44
1.2.2	IMPACT DES MOYENS DE PROTECTION SUR LA CORROSION DES MATERIAUX EN MILIEU MARIN	46
1.2.2.1	<i>Les peintures anti-corrosion</i>	47
1.2.2.2	<i>Les métaux sous protection cathodique en milieu marin</i>	48
1.2.3	SIGNATURE ELECTROMAGNETIQUE ET PROTECTION CATHODIQUE	51
1.2.4	IMPORTANCE DE LA DISCRETION ET SIMULATION NUMERIQUE DE LA PCCI	54
1.3	Impact de la variation des paramètres physiques	56
1.3.1	IMPACT DE LA VARIATION DE TEMPERATURE SUR LA CORROSION DES NAVIRES	56
1.3.2	IMPACT DE LA VARIATION DE LA VITESSE DES NAVIRES	58
1.3.3	IMPACT DE LA VARIATION DE LA CONDITION D'AERATION	60
1.3.4	COMPARAISON ENTRE LES IMPACTS DE CHACUN DE CES PARAMETRES	63
	Bilan du chapitre	64

1.1 La corrosion marine des navires

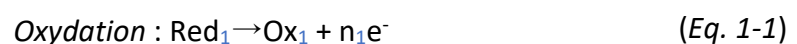
La corrosion est généralement définie comme : « le processus de dégradation des métaux suite à leur réaction avec leur environnement ». Deux types de corrosion sont à identifier, la corrosion dite sèche liée aux milieux gazeux et la corrosion dite humide (milieu aqueux). C'est cette dernière qui sera étudiée ici et qui est responsable de la dégradation en milieu marin des navires [4]. Dans cette sous-partie les notions de base de l'électrochimie seront rappelées brièvement avant leur utilisation dans l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants [4], [5].

1.1.1 La corrosion expliquée par l'électrochimie

1.1.1.1 La corrosion des métaux : notion d'oxydoréduction

La corrosion des métaux est un phénomène spontané et irréversible. Dans le cas de la corrosion en milieu marin, elle est due à une réaction de dégradation du métal mis au contact d'un agent agressif. Dans les milieux aqueux, l'oxygène, sous forme de dioxygène dissous, est l'un des agents oxydants principaux [4]–[6].

Une réaction électrochimique dite d'oxydoréduction met en jeu au moins un couple d'oxydant/réducteur plus communément appelé couple « rédox ». Dans un milieu conducteur tel que l'eau de mer, ces espèces peuvent réagir entre elles par des échanges d'électrons : on parle de phénomène de transfert de charge. L'oxydant représente l'espèce capable de fixer des électrons et le réducteur celle capable de céder des électrons. Lorsque l'espèce réductrice perd un ou plusieurs électrons on parle de réaction d'oxydation (Eq. 1-1). Inversement lorsque l'oxydant reçoit des électrons une réaction dite de réduction se déroule (Eq. 1-2). Ces réactions sont appelées des demi-réactions d'oxydoréduction [4], [5].



1.1 La corrosion marine des navires

Une réaction globale, dite d'oxydoréduction (Eq. 1-3), résulte alors de la combinaison de ces deux demi-réactions rédox (Eq. 1-1 et Eq. 1-2).



Réaction d'oxydoréduction exemple avec « **Ox** » = oxydant, « **Red** » = réducteur et « ne^- » qui correspond au nombre d'électrons échangés entre les deux espèces du couple rédox concerné.

1.1.1.2 Système électrochimique : définitions

Lors de la mise en contact d'une surface métallique avec l'eau de mer, représentant ici le milieu conducteur ionique ou l'électrolyte, la surface va réagir avec un ou plusieurs éléments de l'électrolyte. Une différence de potentiel est alors mesurée. Ce potentiel est communément désigné comme le potentiel à l'abandon [4], [5].

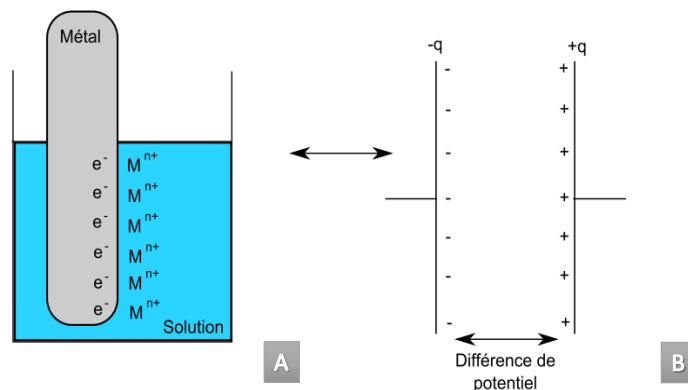


Figure 1 - 1 : Ionisation de l'interface : (A) cas réel de l'électrode dans électrolyte ; (B) comparaison avec un condensateur plan

Un condensateur plan, comme représenté *figure 1-1 B*, permet d'illustrer le réarrangement des charges qui se déroule spontanément à l'interface métal/électrolyte. Lorsque le système se trouve à l'abandon (circuit ouvert), ces charges s'accumulent à l'interface comme illustré *figure 1-1 A*. Cela forme une capacité dite de « double couche » mesurable par spectroscopie d'impédance électrochimique « SIE ».

Au bout d'un certain temps laissé à l'abandon, le système électrochimique atteint un état quasi-stationnaire. Le temps d'établissement de cet état quasi-stationnaire dépendra du

milieu et de la nature du métal. Même si le courant global est théoriquement nul, cet état de quasi-stationnarité est dynamique avec des cinétiques d'oxydation et réduction identiques. Lors d'une réaction d'oxydoréduction entre les deux espèces d'un même couple rédox, le potentiel à l'abandon représente le potentiel d'équilibre thermodynamique « E_{th} ». Ce potentiel est défini par la loi de Nernst rappelée dans la partie suivante (cf. 1.1.1.3) équation (Eq. 1-4).

Très souvent, plusieurs couples « Rédox » sont mis en jeu à l'interface, entraînant ainsi une réaction d'oxydoréduction entre des espèces n'appartenant pas au même couple rédox. Le potentiel hors équilibre mesuré est alors appelé potentiel mixte ou encore potentiel de corrosion : « E_{corr} ». Le processus de corrosion est, en effet, un processus qui se déroule hors équilibre mettant en jeux plusieurs couples oxydant/réducteur [4], [5]. Ceci peut expliquer le caractère irréversible du processus de corrosion.

1.1.1.3 Prédictions thermodynamiques

Lors du passage d'un état à un autre dans des conditions de température et pression constante, un système électrochimique (électrode + électrolyte) est sujet à une variation d'enthalpie libre « ΔG » [4], [5]. Dans le cadre d'une réaction de corrosion spontanée, comme celle présentée équation (Eq. 1-3), l'enthalpie libre de réaction est alors négative. A partir de cette notion d'enthalpie libre [4] et la loi de Faraday [4], il est possible de remonter jusqu'à l'équation de Nernst (Eq. 1-4) :

$$E_{th} = E^0_{th} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_2}^{n_1} a_{Red_1}^{n_2}}{a_{Ox_1}^{n_2} a_{Red_2}^{n_1}} \quad (Eq. 1-4)$$

Avec « R » constante des gaz parfaits = 8,314 (J.mol⁻¹.K⁻¹), « F » = 96500 (C.mol⁻¹) = constante de Faraday, « Z » le nombre d'électrons engagé dans la réaction d'oxydo-réduction, « E^0_{th} » le potentiel standard dépendant du couple rédox mis en jeu, « T » la température en (Kelvin) puis le rapport des activités « a » des espèces mises en jeu dans la réaction avec « n_1 » et « n_2 » les coefficients stœchiométriques de l'oxydant et du réducteur respectivement.

1.1 La corrosion marine des navires

La démonstration permettant de retrouver cette loi de Nernst qui est détaillée par exemple, dans les ouvrages de *E. Bardal* [4] et *Ch. Lefrou et al.* [5], elle ne sera pas redétaillée dans ce rapport. A partir de la loi de Nernst, il est possible de tracer les diagrammes potentiel-pH dit de « Pourbaix » [7]. Ces diagrammes permettent d'établir quelles réactions sont susceptibles de se dérouler du point de vue thermodynamique. A partir de ces diagrammes, il est possible de déterminer le sens des réactions mais également l'état d'oxydation d'une espèce suivant le potentiel et le pH à une température fixe. Les espèces peuvent alors être dans leur état métallique (zone dite d'« immunité »), dans un état oxydé (zone « passivé ») ou encore sous forme ionique (zone de « corrosion »). L'exemple du diagramme de Pourbaix du Fer, (*Fig. 1-2*), est présenté ci-dessous avec : en gris la zone où le Fer est en zone dite d'immunité, en bleu lorsqu'il est à sous forme d'oxyde et en vert lorsqu'il se corrode.

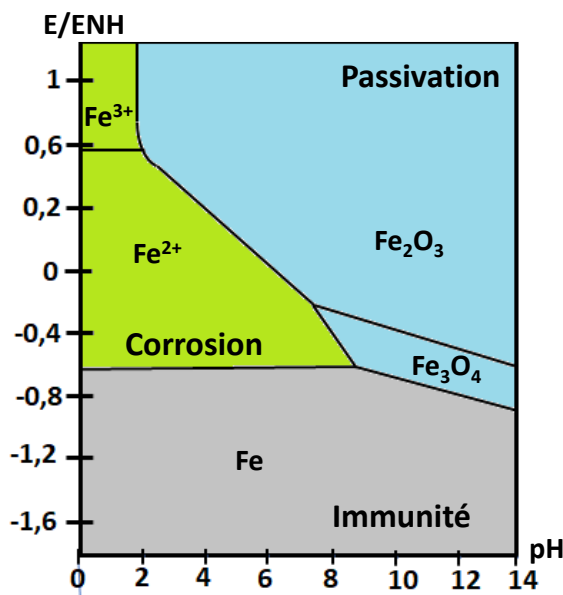


Figure 1 - 2 : Diagramme de Pourbaix du Fer à 25°C simplifié inspiré de celui plus complet présent dans l'Atlas de Pourbaix [7]

En présence de plusieurs couples redox à une interface métallique, la réaction la plus probable se déroule entre l'oxydant et le réducteur le plus fort.

Cependant en plus de l'aspect thermodynamique, la cinétique des réactions doit être prise en compte. En effet la nature des substrats métalliques, les conditions environnementales ou encore l'électrolyte (disponibilité des espèces) peuvent interférer avec

les prédictions thermodynamiques. L'étude complète d'un système électrochimique doit alors prendre en compte ces deux aspects : le thermodynamique et la cinétique.

1.1.1.4 Cinétique électrochimique

Le déroulement d'une réaction d'oxydoréduction à une interface métal/solution peut être limité cinétiquement par plusieurs phénomènes. Parmi ceux-ci, on retrouve les phénomènes de type adsorption, désorption, absorption..., mais surtout le phénomène de transfert de charge et de transport de matière. Une attention particulière sera accordée à ces deux derniers phénomènes pour ce rapport de thèse.

Le transfert de charge est le phénomène physique correspondant à l'étape de changement de porteurs (ions ou électrons) de charges à l'interface métallique via les réactions d'oxydation et réduction. Le courant est transporté dans le métal par les électrons et dans l'électrolyte (solution conductrice) par les ions. Lorsque ce phénomène est limitant du point de vue de la cinétique, par rapport aux autres processus (transfert de matière...), la loi qui régit les variations courant/potentiel est la loi de Butler-Volmer (Eq. 1-5) :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{b_a n F}{RT} \pi\right) - \exp\left(\frac{-b_c n F}{RT} \pi\right) \right] \quad (\text{Eq. 1-5})$$

Avec « i_0 » le courant d'échange, « n » le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydoréduction, « b_a » et « b_c » sont les coefficients de transfert de charge, « T » la température en (K), « R » la constante des gaz parfaits, « F » la constante de Faraday, « π » = polarisation = $(E - E_{corr})$

1.1 La corrosion marine des navires

A partir de cette équation, il est possible de tracer une courbe de polarisation « i » en fonction de « E », comme représenté ci-dessous *figure 1-3*:

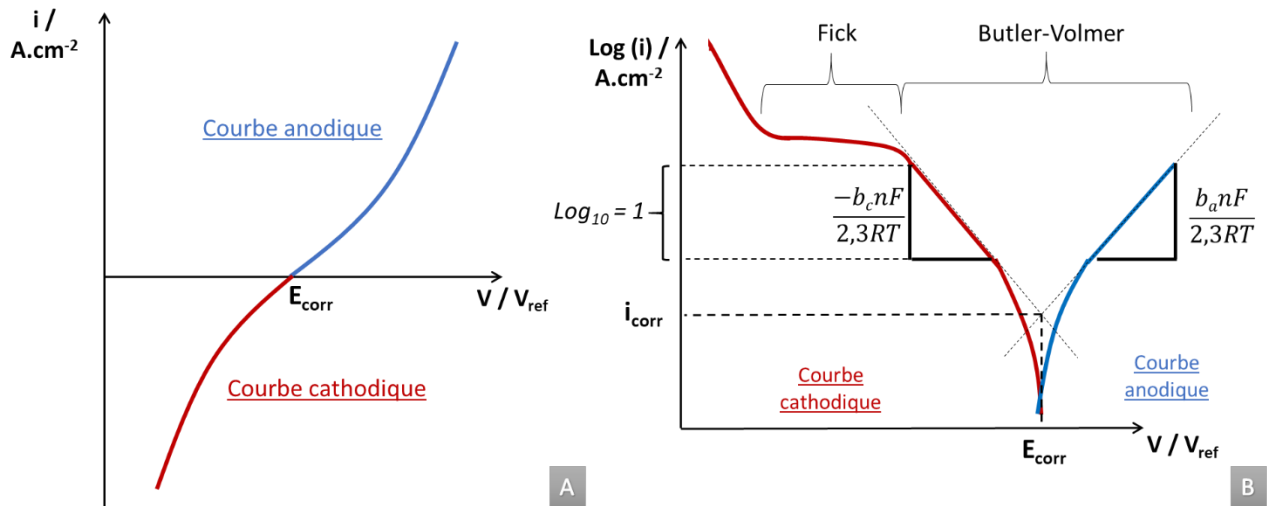


Figure 1 - 3 : En « (A) » un exemple de courbes courant tension en tracé linéaire et en « (B) » en échelle semi-logarithmique.

La courbe montre deux parties : la partie anodique et la partie cathodique associées respectivement aux parties en bleu et en rouge de l'équation de Butler Volmer. Par convention le courant cathodique est négatif et le courant anodique positif (*Fig. 1-3 A*).

Par lecture graphique, il est possible de déterminer certains paramètres cinétiques à partir de ces courbes de polarisation [4], [5]. En traçant en échelle logarithmique la densité de courant (*Fig. 1-3 B*) en fonction du potentiel (représentation semi-logarithmique), il est possible d'identifier les zones limitées par le transfert de charge et celles limitées par le transport de matière (plateau). Les zones limitées par le transfert de charges sont quant à elles représentées par des droites en *figure 1-3 B*. Dans les conditions réelles, les cinétiques de réactions sont rarement purement limitées par un unique phénomène et les cinétiques sont dites mixtes.

Le tracé de ces droites tangentes aux courbes expérimentales sur une décade (convention), permet d'évaluer via leur intersection le potentiel et la densité de courant de corrosion « E_{corr} » et « i_{corr} » respectivement. A ± 50 mV par rapport au potentiel de corrosion,

il est également possible d'évaluer, via la pente, les coefficients de Tafel « b_a » et « b_c » [4], [5], [8].

Dans le cas de la présence de plateau sur ces courbes, la cinétique évolue et le système n'est alors plus limité par le transport de charge mais de matière. Le transport de matière renvoie le plus souvent aux mouvements des ions dans la solution et donc à la disponibilité d'une espèce à l'interface. Ces mouvements peuvent être des mouvements de migration, de convection ou de diffusion. Dans le cadre de ce projet nous nous intéressons uniquement aux mouvements de diffusion. Lorsque la cinétique est limitée par ce phénomène, l'équation change avec l'utilisation de la 1^{ère} loi de Fick (Eq. 1-6). Cette dernière permet de prendre en considération les gradients de concentration, ainsi que la diffusion des espèces à la surface étudiée en fonction de l'environnement [4], [5].

$$\vec{J}_i = -D_i \times \text{grad } C_i \quad (\text{Eq. 1-6})$$

Avec J_i = Flux de matière, D_i = coefficient de diffusion, C_i espèce gouvernée par le processus de diffusion et C_i = Concentration de l'espèce limitée par le phénomène de diffusion

1.1.2 Le milieu marin

Recouvrant plus de 70% de la surface de la planète, les mers et océans forment un environnement très hétérogène en composition. Avec la variation de profondeur, la situation géographique ou encore la faune et la flore, ses paramètres physiques évolueront à savoir: la température, le pH, la concentration d'ions chlorure, le taux de dioxygène dissous, la profondeur, vitesse comme la houle, le biofouling ...[3], [4], [6], [9].

Selon C. Guedes Soares et al. [10], la température est susceptible de varier de -2°C au niveau des latitudes les plus au nord jusqu'à 35°C dans les zones à climat tropical. Le taux de dioxygène accessible à l'interface dépendra, quant à lui, de plusieurs autres paramètres comme la température, la vitesse, la présence ou non de microorganismes (biofouling) ou encore la profondeur. Selon M. Faimali et al. [11], ce taux d'oxygène suivant le mois de l'année

1.1 La corrosion marine des navires

peut être compris entre 6 et 8 mg. L⁻¹. La température comme la salinité de l'eau de mer impacteront de manière similaire la teneur en dioxygène dissous [6]. Plus ces derniers seront élevés et plus le taux de dioxygène dissous diminuera.

Le milieu marin est un milieu tamponné c'est-à-dire que le pH évolue peu. Sa valeur est estimée entre 7,5 et 8,5 [6]. Cet « effet tampon » est à l'origine de la présence de dioxyde de carbone « CO₂ », dissous et de carbonates dans l'eau de mer. L'équilibre carbonate/hydrogénocarbonate permet de maintenir un pH aux environs de 8.

Le taux de chlorure, lui, va varier suivant la localisation de l'eau de mer avec un taux pouvant évoluer de 33‰ à 37‰ (‰ = g.Kg⁻¹ soit poids pour mille). Une moyenne est estimée généralement aux environs de 35‰ soit environ 19,35 g.Kg⁻¹ d'ions chlorure [6]. La conductivité de l'eau de mer, qui est majoritairement liée à la teneur en ions chlorure, est estimée en moyenne à 5 S.m⁻¹. Pour les études présentées dans ce manuscrit, la salinité comme le pH seront constants et les valeurs moyennes ont été prises suivant la norme *ASTM D1141-98 (2003)* [12].

Afin de contrôler la composition de l'eau de mer, beaucoup d'études menées en laboratoires sont réalisées en eau de mer synthétique [13]–[19] ou dans une solution de chlorure de sodium [19]–[22]. Ces milieux présentent l'avantage de pouvoir contrôler et assurer une composition stable de l'électrolyte. Travailler en eau de mer synthétique permet de se rapprocher le plus des conditions réelles, en particulier sous polarisation cathodique. La grande variété d'ions présents dans le milieu permet en effet la formation du dépôt calco-magnésien observé dans les conditions réelles [9], [19]. Ce dépôt aura pour conséquence de ralentir le processus de corrosion. De plus, la nature des produits de corrosion sera différente, en particulier sous conditions dynamiques, dans une eau de mer naturelle ou synthétique par rapport à une simple solution de chlorure de sodium [19]. L'effet inhibiteur de l'eau de mer, lié à la nature des produits de corrosion formés dans ce milieu, n'est notamment pas observé dans une solution de chlorure de sodium [9], [19]. Cependant, pour l'étude de résistance à la corrosion localisée de nuances inoxydables, une solution de chlorure de sodium est suffisante [21]. Il en est de même pour les études menées sur les alliages Nickel Aluminium Bronze, « NAB », dont la formation du film passif dépend de la teneur en ions chlorure [20]. Les

mécanismes de corrosion de ces matériaux seront vus de manière plus détaillée dans la partie suivante (cf. 1.1.3).

Dans le cas d'étude présenté dans ce manuscrit, la protection cathodique étant un des éléments importants, le choix de travailler dans une eau de mer synthétique a été fait pour les tests en laboratoire (cf 2.1.2).

1.1.3 Les matériaux

Concernant la partie immergée des navires, 2 matériaux doivent être distingués ; celui représentant le matériau de carène, zone immergée de la coque, qui est peint et le matériau des hélices et propulseurs d'étraves (avant du navire). Le choix des matériaux est donc adapté en fonction de leur utilisation.

1.1.3.1 Le matériau de carène

La carène d'un navire est souvent en acier faiblement allié de type acier carbone [2], [6], [9], [13], [19], [23], [24] . Ces aciers ont une teneur en carbone assez élevée ce qui leur confère de bonnes propriétés mécaniques [4], [9]. Très sensibles à l'environnement marin, ils auront tendance à se corroder très rapidement. C'est pour cela que plusieurs dispositifs de protection sont mis en œuvre au niveau de la carène : peinture anti-corrosion et protection cathodique.

Ce type d'acier est sensible au phénomène de corrosion généralisée. La corrosion généralisée est un phénomène qui se déroule de manière homogène sur toute la surface du matériau. Une répartition aléatoire des zones anodiques et cathodiques est alors observée sur toute la surface immergée. Les zones anodiques sont le siège d'une réaction d'oxydation (*Fig. 1-4*, partie bleue) et les zones cathodiques sont le siège d'une réaction de réduction (*Fig. 1-4*, partie rouge). Une pile électrochimique est alors formée avec le passage d'un courant de la zone cathodique (pôle +) vers la zone anodique (pôle -) dans le circuit externe (au travers du métal) comme illustré dans la *figure 1-4*.

1.1 La corrosion marine des navires

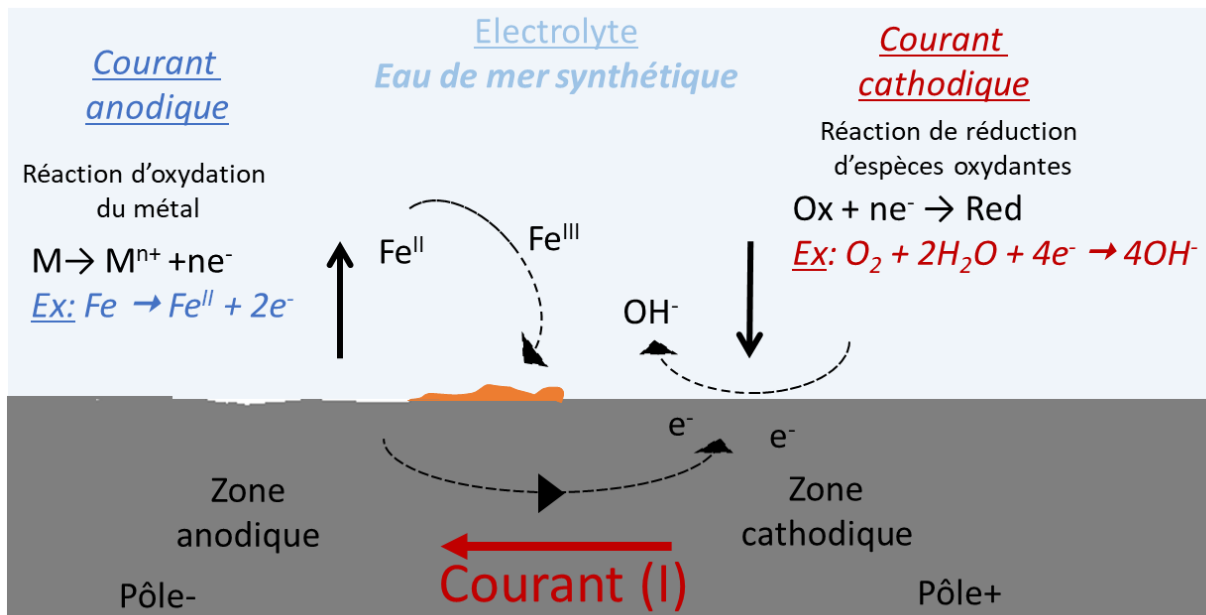


Figure 1 - 4 : Schéma de l'interface d'un acier soumis à un processus de corrosion généralisée : zoom sur les échanges qui opèrent entre les zones anodiques et cathodiques qui sont réparties aléatoirement sur toute la surface : principe d'une pile électrochimique

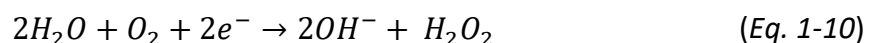
Pour un acier comme les aciers carbone, la réaction anodique d'oxydation correspond généralement à celle de l'oxydation du Fer (Eq. 1-7) :



En milieu aqueux et suffisamment aéré, les réactions cathodiques qui surviendront seront : la réduction du dioxygène dissous (Eq. 1-8) puis la réduction de l'eau (Eq. 1-9).



La réaction de réduction du dioxygène, suivant la nature de l'interface, se décompose en deux équations avec pour étape intermédiaire la formation de peroxyde d'hydrogène selon les équations (Eq. 1-10) et (Eq. 1-11) :



L'équation bilan de ces deux réactions de réductions (Eq.1-10) et (Eq. 1-11) donne l'équation de réduction du dioxygène précédente (Eq. 1-8). Dans le cas des aciers en général,

la présence de Fer aura un effet catalyseur de la dismutation du peroxyde d'hydrogène « H_2O_2 ». Dans ce cas la réduction du dioxygène sera l'équation (Eq.1-8) et un seul plateau de diffusion du dioxygène pourra être observé. Cependant pour d'autre matériau comme l'or, les deux étapes, pour la réduction du dioxygène, seront distinguables. Dans ce cas deux plateaux pourront être observés [25], [26].

Les produits de corrosion, formés après immersion en eau de mer, seront donc à la fois ceux observés en situation de corrosion et sous protection cathodique. Des études sur le très court terme (seulement 1 ou 2h) montrent que les principaux oxydes/hydroxydes de fer qui se forment au potentiel de corrosion sont du type magnétite (« Fe_3O_4 ») et/ou lépidocrocite (γ - Fe_2O_3) [9] [19]. Sous polarisation cathodique, des hydroxydes de magnésium et des carbonates de calcium peuvent également se former. On parle de dépôt calco-magnésien qui sera évoqué plus précisément dans la partie suivante (cf. 1.2.2.2).

Dans la littérature cependant, une certaine importance est accordée à l'étude des états de vieillissement à longs termes, de plusieurs jours, semaines voire mois suivant les études [27]–[29]. Les dépôts formés deviennent alors stratifiés et très riches en oxydes/hydroxydes de fer, carbonates ou encore micro-organismes pour les études en conditions réelles [28]. Le comportement électrochimique de ces matériaux recouverts évolue avec dans la plupart des cas un ralentissement du processus de corrosion du métal lié à la présence de cette couche de produit de corrosion qui a un « effet » barrière sur la diffusion des espèces jusqu'à l'interface. Cet effet de barrière se traduit par un potentiel de corrosion plus élevé que celui mesuré initialement [28].

1.1.3.2 Les matériaux d'hélices

Le choix du matériau pour une hélice doit se faire suivant un cahier des charges bien précis, le matériau choisi devra , répondre à plusieurs critères [30] [31] [32]:

- ▶ Avoir une bonne résistance à la corrosion en milieu marin
- ▶ Être résistant aux phénomènes d'érosion divers dont la cavitation qui est un phénomène très souvent présent au niveau des hélices.

1.1 La corrosion marine des navires

- ▶ Avoir de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance aux chocs
- ▶ Une mise en œuvre et une maintenance qui soient des plus faciles

Aujourd'hui, les matériaux les plus rencontrés sont les nuances à base de Bronze comme par exemple le Nickel Aluminium Bronze « NAB » ou encore le Manganèse-Aluminium Bronze avec un peu de Fer pour améliorer leur résistance à la corrosion [20], [31]–[38].

Cependant depuis quelques années d'autres matériaux sont envisagés pour la conception des hélices. L'arrivée de nuances d'aciers inoxydables de plus en plus résistantes à la corrosion ou encore des matériaux composites, offrent de nouvelles perspectives. En effet selon le rapport de *F. Ferrer* [32], les aciers inoxydables, de plus en plus utilisés ces derniers temps, permettraient de garantir une maintenance et une conception plus faciles que les nuances de types bronze. Cependant leur résistance à la corrosion localisée reste problématique.

Parmi les nuances envisagées pour ce type d'application, les nuances austénitiques, duplex ou encore martensitiques peuvent être utilisées [30], [32]. Pour être compétitives par rapport aux nuances à base de bronze, deux points majeurs en plus de la facilité de mise en œuvre et maintenance, doivent être optimisés : la résistance à la corrosion en milieu marin et avoir de bonnes propriétés mécaniques. Pour ce projet de thèse une nuance de type NAB et une nuance martensitique ont été caractérisées et comparées du point de vue de leur résistance à la corrosion.

1.1.3.2.1 La corrosion des nuance NAB en milieu marin

Les nuances de types NAB sont des métaux contenant majoritairement du cuivre, entre 9 et 12 %m d'aluminium et environ 4% à 6 %m de Fer et Ni. Ce matériau polyphasé (*Fig. 1-5*) présente une microstructure très hétérogène entraînant alors une sensibilité à la corrosion variable suivant les phases [35], [38], [39]. Selon *J.A. Wharton et al.* [38], *G. Kear et al.* [39] ou encore les travaux de *Y. Chen et al.* [37] et *Q. Luo et al.* [36], cette nuance est susceptible de se passiver sur le long terme (plusieurs jours, voire semaines), améliorant ainsi la résistance du matériau face à la corrosion.

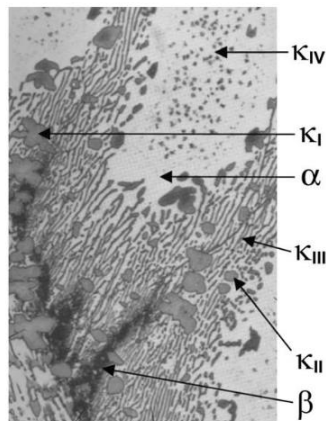


Figure 1 - 5 : Photos de la microstructure d'une nuance NAB obtenu par J.A. Wharton et al.[38] au microscope électronique à balayage « MEB »

Un échantillon de NAB fraîchement immergé aura tendance à se corroder de manière homogène sur toute sa surface selon le processus de corrosion généralisée. Comme pour les autres matériaux, la réaction principale de réduction sera celle de l'oxygène (Eq. 1-8) donnée précédemment.

Cependant, le processus d'oxydation du métal sous polarisation anodique semble beaucoup plus complexe [20], [35], [38], [39]. D'après ces différents travaux, le cuivre comme l'aluminium peuvent s'oxyder en présence d'ions chlorure suivant les mécanismes de complexation suivants (Eq. 1-12) et (Eq. 1-13) :



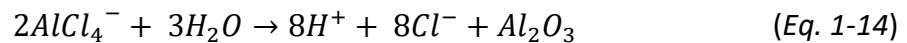
L'oxydation de l'aluminium peut également avoir lieu sous l'action des ions chlorures lorsque leur teneur est suffisante.



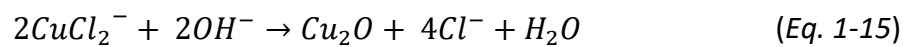
L'oxydation du cuivre est cependant privilégiée en eau de mer, du fait qu'il représente l'élément majoritaire de ce type de nuance NAB. Les chlorure de cuivre et d'aluminium compte tenu du pH et du milieu, peuvent alors se transformer en oxydes permettant ainsi la formation dudit film passif protecteur. Ce dernier améliore considérablement la résistance à la corrosion et la résistance aux phénomènes d'érosion, comme la cavitation, des nuances NAB. C'est en effet ce qui est démontré avec les études de A. Schüssler et al. [35].

1.1 La corrosion marine des navires

Préférentiellement en milieu aéré, les chlorures d'aluminium vont réagir en premier et former une couche d'alumine suivant la réaction d'hydrolyse (Eq. 1-13) :



Une fois l'aluminium entièrement diffusé vers la surface, la formation d'oxydes de cuivre (Eq. 1-15) se déroule et forme une couche externe un peu moins résistante à l'eau de mer par rapport à l'oxyde d'aluminium.



La formation de cette couche d'oxyde dépend beaucoup du pH et de la concentration en ions chlorures dans le milieu. De ces différentes réactions, il apparaît clairement que la formation de ce film comme les mécanismes de d'oxydation du cuivre et aluminium sont dépendants du mécanisme de transport de matière. La majorité des travaux étudiant le comportement du NAB en eau de mer synthétique, se font alors sous conditions dynamiques en utilisant une électrode tournante pour avoir un contrôle sur le processus de diffusion [20], [35], [36], [38]–[40]. Cette limitation de la cinétique par des processus de transport de matière (diffusion) pourront être observées et peut être caractérisées par spectroscopie d'impédance [36] [37].

Généralement, des étapes de pré-conditionnement par immersion en milieu chloruré se font pour initier la formation du film passif avant utilisation des hélices en bronze. Ces étapes de conditionnement peuvent être plus ou moins longues suivant les études. Par exemple, un vieillissement de 65h est réalisé en milieu humide chloruré pour *A. Schossler et al.* [35] en conditions dynamiques et un vieillissement de 3 mois en eau de mer pour *J. Basumatary et al.* [20] en conditions statiques. Ce temps de conditionnement semble réellement dépendre des conditions d'agitation du milieu; une immersion de quelques jours semble suffisante [35] pour obtenir des diminutions de courant comparables à celles en milieu statiques beaucoup plus longues [20] : plusieurs semaines. Cet aspect sera à prendre en compte au niveau des caractérisations électrochimiques, mais surtout concernant la modélisation numérique des signatures électriques liées au matériau d'hélice.

1.1.3.2.2 La corrosion des aciers inoxydables en milieu marin

Un acier inoxydable est un acier qui spontanément se passive avec la formation d'un film d'oxydes/hydroxydes de type Fe-Cr-O. Conventionnellement, pour qu'un acier se passive spontanément et durablement, la teneur minimale en Chrome doit être supérieure à 11 %m [41]. La présence de cette couche passive conduit à une diminution significative des densités de courant, permettant ainsi la réduction du processus de corrosion. Ce type d'acier reste tout de même sensible à la corrosion localisée en cas de rupture locale du film.

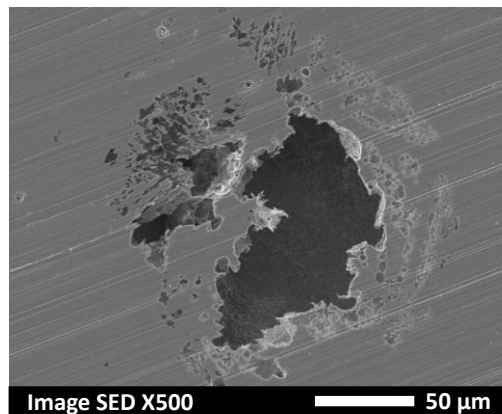


Figure 1 - 6 : Image au microscope électronique à balayage d'une piqûre formée après caractérisation de l'acier 1.4405 non passivé chimiquement après polarisation anodique en condition dynamique (effectuée durant ce projet de thèse).

Ce type de corrosion se déroule en milieu contenant des agents agressifs comme les ions chlorure. Elle se manifeste par une rupture localisée du film protecteur à la surface de l'alliage entraînant ainsi la formation d'une piqûre (Fig. 1-6) ou une crevasse. Les crevasses se forment préférentiellement dans une zone où l'aération (disponibilité en O₂) est plus faible. L'attaque du film est due le plus souvent à la présence de défauts localisés à la surface du métal. L'inconvénient de la corrosion localisée est qu'elle s'auto-entretient au cours du temps. Elle est à la fois difficile à prévenir mais également à quantifier. La sensibilité des aciers inoxydables face à la corrosion localisée est dépendante de la composition chimique de la nuance mais aussi de la nature du le milieu étudié. Plus la concentration de chlorures et/ou dioxygène dissous, sera élevée et plus les processus de corrosion seront accélérés : i.e.

1.1 La corrosion marine des navires

densités de courant seront augmentées et les zones de passivation moins importantes [4], [41].

La résistance à la corrosion de nuance passivée se caractérise par le potentiel de piqûre « E_p » sous polarisation anodique. Ce potentiel caractérise le potentiel limite, au-delà duquel la corrosion localisée est irréversible (Fig. 1-7).

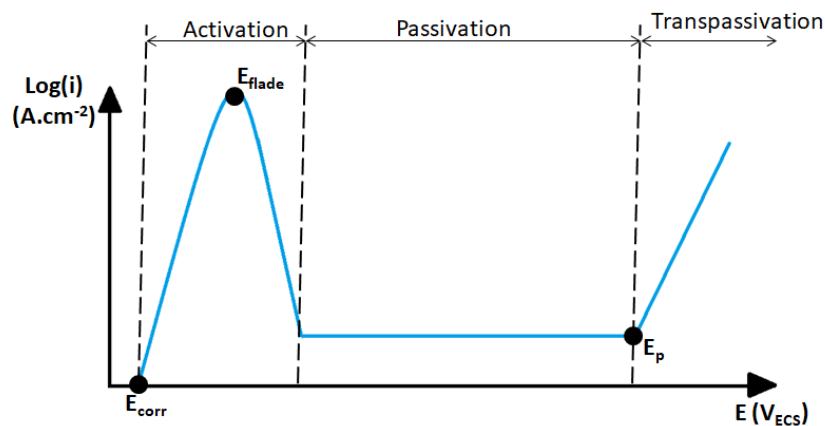


Figure 1 - 7 : Illustration d'une courbe de polarisation, densité de courant en échelle logarithmique en fonction du potentiel, caractéristique d'un acier inoxydable qui se passive sous polarisation anodique d'après P.J. Cunat [41]

En deçà de ce potentiel de piqûre, le métal est protégé et les quelques piqûres qui peuvent apparaître se passent à nouveau. On parle dans ce cas de piqûres métastables. Pour les nuances passivées spontanément, le « pic d'activation », qui correspond à l'énergie nécessaire à l'activation du processus de passivation à « E_{flade} », n'est pas observé. Le caractère spontané de la passivation, comme la résistance à la corrosion (valeur de « E_p »), dépendront de la composition et la nature de l'acier inoxydable.

Il existe 4 grandes familles d'aciers inoxydables, les martensitiques, les austénitiques, les ferritiques et les austéno-ferritiques ou duplex. Suivant la famille, la résistance à la corrosion et leurs propriétés mécaniques liées à leur microstructure et leur composition chimique, seront différentes. Pour les applications marines et notamment les hélices de navires, les nuances de types austénitique, martensitique ou encore les duplex sont le plus souvent retrouvées dans les études de corrosion en milieu marin [32].

La nuance choisie pour ce projet, à la demande de la DGA est une nuance martensitique. Les nuances dites martensitiques sont des aciers inoxydables ayant été élaboré dans un intervalle entre 500°C et 800°C puis porté rapidement à une température de plus de 700 °C avant d'être refroidit rapidement (bain d'eau par exemple) [41]. Ce traitement thermique est appelé une trempe. Il permet d'obtenir une microstructure très fine, qui confère au matériau de très bonnes propriétés mécaniques par comparaison avec les autres types d'acier. Les travaux de *S.K. Jang et al.* [42] et de *J.P. Cunat et al.* [41], mettent en évidence cet aspect ainsi que les conséquences que cela engendre au niveau de la résistance à la corrosion. En effet, il a été démontré que l'acier martensitique gagne en propriétés mécaniques au détriment de sa résistance à la corrosion, lorsqu'il est exposé au milieu marin [42]. Cette perte de résistance face à la corrosion se traduit par des densités de courants plus élevées au niveau du palier de diffusion sous polarisation cathodique par rapport à un acier inoxydable austénitique qui n'a pas subi de traitement thermique de type trempe.

Quel que soit le type d'acier inoxydable, la dégradation du métal au niveau des piqûres, une fois le film rompu, correspond toujours à la réaction anodique d'oxydation du fer (*Eq. 1-7*) et sous polarisation cathodique à la réduction du dioxygène (*Eq. 1-8*) puis de l'eau (*Eq. 1-9*).

1.1.4 Conditions réelles : couplage galvanique entre les matériaux

Hors protection cathodique, toutes les interfaces métalliques immergées à l'échelle de la carène sont connectées électriquement via l'eau de mer et l'intérieur des navires. De ce fait des couplages galvaniques peuvent être observés, entraînant ainsi un risque de corrosion par couplage galvanique.

Ce type de couplage intervient, en effet, lorsque des métaux de noblesse différente sont connectés électriquement : une pile de corrosion se forme entre les deux interfaces. Le métal le plus noble (potentiel thermodynamique le plus élevé) va jouer le rôle de cathode et le métal le moins noble le rôle d'anode. Le diagramme d'Evans ci-dessous *figure 1-8* représente ce processus de corrosion.

1.1 La corrosion marine des navires

Dans ce le métal le plus noble correspond au métal 2 (potentiel de corrosion le plus élevé) et le moins noble le métal 1 (Fig. 1-8).

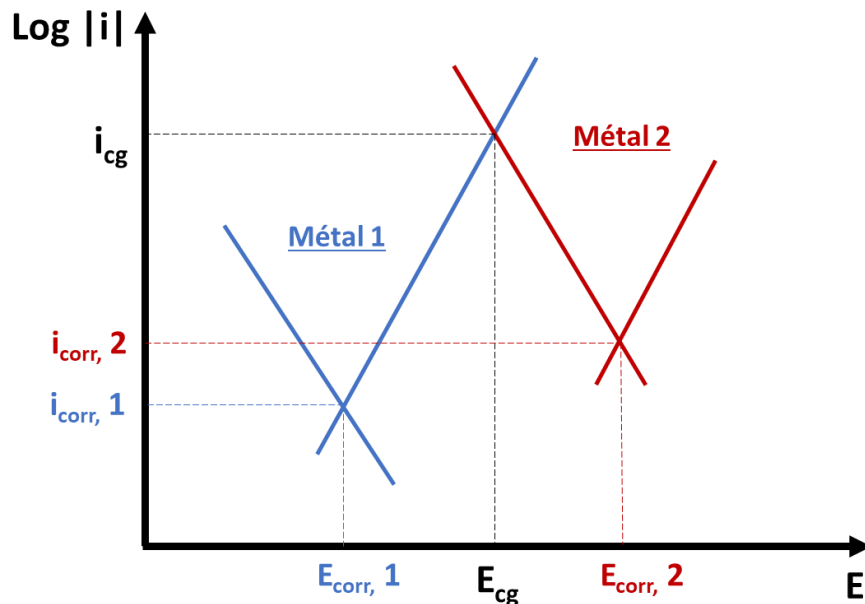


Figure 1 - 8 : Diagramme d'Evans pour un couplage galvanique inspiré de l'article de J.Creus et al. [6]; $i_{\text{corr}, 2}$ et $i_{\text{corr}, 1}$ représentent les courbes cathodiques et anodiques pour les métaux 1 et 2.

Comme illustré dans la *figure 1-8*, le potentiel résultant d'un couplage galvanique se trouvera entre les des deux potentiels de corrosion des deux métaux pris séparément pour une surface disponible égale. Si les surfaces sont différentes, le rapport des surfaces est à prendre en compte. Ce rapport surfacique induira un déplacement du potentiel de couplage galvanique (E_{cg}) vers $E_{\text{corr}, 1}$ (rapport de surface en faveur du métal 1) ou vers $E_{\text{corr}, 2}$ (rapport de surface en faveur du métal 2). Les densités de courant mises en jeu seront donc déplacées, avec une augmentation de i_{cg} (densité de courant galvanique) dans le cas le plus défavorable en termes de corrosion : rapport de surface en faveur de la cathode (petite anode vs grande cathode). Dans ce cas-là, la partie anodique sera corrodée très rapidement [4], [6]. C'est ce qui peut être observé dans le cas de zones de la carène sans peinture (défauts) par rapport au matériau d'hélice, qui lui est plus noble.

Cependant à l'échelle du navire, la distance par rapport à la cathode (hélice) a un impact sur le potentiel et la densité de courant galvanique. En effet, les parties proches de la

cathode verront leur potentiel et courant galvanique augmenter rapidement du fait de leur proximité avec cette dernière. Dans ce cas, le rapport surfacique est localement plus favorable à la cathode. Ceci aura pour conséquence d'augmenter la demande en courant pour la protection cathodique près de l'hélice.

A contrario, pour les zones anodiques (les défauts de la carène) plus éloignées, une notion de distance et résistance de l'électrolyte est à prendre en compte. En effet, les dimensions d'une telle structure font que, suivant la distance entre les deux zones en couplage galvanique, une résistance « R » est à prendre en compte, liée à l'électrolyte. Plus cette résistance sera élevée et plus les courant et potentiel de couplage à chaque électrode se rapprocheront des conditions de potentiel « E_{corr} » et densité de courant « i_{corr} » prises par les interfaces lorsqu'elles sont isolées.

La progression de la corrosion galvanique observée au niveau d'une carène de navire non protégée, dépendra de facteurs physiques comme la composition de l'électrolyte, l'aération ou encore les conditions dynamiques, comme rapporté par *T. Hodgkiess et al.* [43], dans leurs travaux sur le couplage galvanique entre le matériau de carène (acier carbone ou Cu-Ni) le matériau d'hélice (acier inoxydable 316 L).

Pour étudier ce phénomène de corrosion, la technique « ZRA » ou « Zero Resistance Ameter » (cf. 2.3.1.2.), est très souvent utilisée [29], [38], [44], [45]. C'est cette technique qui a été exploitée dans le chapitre 5 pour simuler expérimentalement ce cas de corrosion. Pour lutter efficacement contre ce phénomène de corrosion, plusieurs systèmes de protection anti-corrosion sont nécessaires. Cet aspect sera l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

1.2 Protection contre la corrosion et signature électromagnétique des navires

Dans chaque situation de corrosion, naturelle (couplage galvanique) ou sous protection cathodique, des champs électromagnétiques sont émis. Cette partie va permettre de mieux comprendre quelles sont les sources possibles de cette signature et quels sont les risques : deux points majeurs du projet de recherche dont fait partie ce projet de thèse.

1.2.1 La protection des structures métalliques en milieu marin

Même si les origines de l'électrochimie remontent au XVIII^{ème} siècle avec Galvani et Volta, les principes de couplage galvanique et protection cathodique ont été identifiés par Sir Humphry Davy (*Fig. 1-9*) seulement dans les années 1820 [5], [46]–[48]. Ces principes, plus longuement expliqués dans la partie suivante (*cf. 1.1.4*), restent encore très utilisés aujourd'hui pour la protection des structures métalliques dans l'environnement maritime. Cet environnement très agressif pour les structures métalliques, requière l'utilisation d'une combinaison de plusieurs techniques de protection pour les métaux les plus sensibles [4], [49]–[51]:



Figure 1 - 9 : *Portrait de Sir Humphry Davy (The royal society) extrait de l'article de S. Thomas et al. [47].*

- ▶ L'application d'une peinture anti-corrosion (plusieurs couches successives dont de l'anti-fouling).
- ▶ La mise en place d'un système de protection cathodique avec des anodes sacrificielles (Protection Cathodique par Anodes Sacrificielles ou PCAS) et/ou des anodes d'injections de courants (Protection Cathodique par Courant Imposé ou PCCI).

L'objectif de la protection cathodique est de maintenir l'acier dans des conditions de potentiel où il est protégé c'est-à-dire que la corrosion est fortement ralentie. Suivant le type

Chapitre 1 : Corrosion, protection contre la corrosion des navires et impact sur leur signature électromagnétique

d'alliage, cela consiste à maintenir ce dernier dans sa zone d'immunité (sous polarisation cathodique par exemple) ou alors en-deçà de son potentiel « dit de protection ». Ce potentiel peut être par exemple le potentiel de piqûre pour un acier passivé.

Pour rappel, la zone d'immunité correspond à la zone où l'alliage est stable thermodynamiquement sous sa forme métallique (cf.1.1.1.3). Le potentiel de piqûre, quant à lui, est un paramètre caractéristique des alliages qui sont naturellement protégés de la corrosion par une couche d'oxyde (alliages passifs) comme les aciers inoxydables (cf. 1.1.3.2.2). Pour ce type d'alliage le maintien des conditions de potentiel dans la zone de passivation est suffisant. Cela est même plus rentable d'après les travaux de *S.K. Jang et al.* [42] , où la demande en courant est plus faible que sous polarisation cathodique.

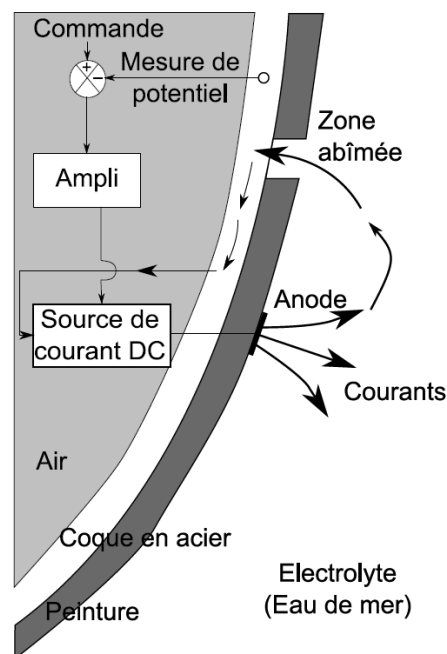


Figure 1 - 10 : Système de protection par courant imposé complet mis en place sur les navires, illustration de A. Guibert [3], [52].

Les deux méthodes de protection se basent sur le principe de couplage galvanique (cf. 1.1.4). La méthode par anode sacrificielle, ou « PCAS » utilise des anodes faites dans un matériau moins noble que celui à protéger, en l'occurrence l'acier de carène pour les navires. Ces anodes se trouveront alors en position anodique par rapport à l'acier de carène qui, lui, formera la cathode. Les anodes s'oxyderont à la place de l'acier de carène d'où l'appellation

« sacrificielle » pour cette méthode. La méthode par courant imposé ou « PCCI », utilise des anodes également, mais cette fois-ci un courant sera injecté de ces dernières comme représenté dans la *figure 1-10*. La quantité de courant injectée sera proportionnée en fonction des potentiels mesurés régulièrement le long de la carène via des électrodes de mesure couplées à des électrodes de référence en argent, le plus souvent (*Fig. 1-10*). L'idée est de maintenir l'acier de carène et autre matériau sous polarisation cathodique. Dans ces conditions les réactions prédominantes sont cathodiques (*Eq. 1-8 et 1-9*) et le processus de corrosion est fortement ralenti.

Bien qu'efficaces, ces techniques de protection cathodiques sont cependant énergivores et coûteuses en maintenance. Effectivement, les anodes sacrificielles demandent un renouvellement plus ou moins rapide selon les conditions environnementales. Concernant la PCCI, si elle n'est pas correctement appliquée, outre la consommation d'énergie, elle peut endommager la peinture par sur-polarisation. La norme *Afnor* [53], fixe pour le potentiel de la carène une valeur comprise entre $-0,75 V_{ECS}$ et $-1 V_{ECS}$ pour garantir une protection suffisante. Au-delà de $-1 V_{ECS}$, la réaction de réduction de l'eau devient prédominante. Par conséquent un risque de fragilisation des peintures par délamination peut être rencontré, avec la libération de dihydrogène entre la peinture et l'acier de carène (*Eq. 1-9*). Pour limiter ce risque des panneaux diélectriques sont disposés autour des anodes.

La mise sous polarisation cathodique des métaux et l'utilisation de peinture auront des conséquences sur le comportement électrochimique des matériaux. C'est ce que nous proposons de détailler dans la partie suivante.

1.2.2 Impact des moyens de protection sur la corrosion des matériaux en milieu marin

Comme évoqué précédemment, les navires demandent une combinaison de plusieurs moyens de protection anti-corrosion pour les protéger efficacement sur plusieurs années. Une opération de maintenance est cependant nécessaire tous les 5 ans de service environ. Chaque moyen de protection contre la corrosion est un sujet à part entière dans la littérature et a fait

l'objet de nombreuses études. Les points principaux seront développés en considérant les objectifs de ce projet.

1.2.2.1 Les peintures anti-corrosion

Pour renforcer la protection contre la corrosion des navires, la carène est peinte. Les peintures anti-corrosion actuelles pour les aciers au contact de milieu agressif, comme l'eau de mer, sont efficaces. Néanmoins en cas de détérioration de ces dernières (zones sans peintures), les conditions de corrosion peuvent être catastrophiques sans l'intervention ou la présence d'autres systèmes de protection comme la protection cathodique. Lorsqu'une petite partie seulement de l'acier n'est plus peinte, on se retrouve dans le cas de corrosion galvanique le plus désavantageux, avec, pour anode, une petite surface non-peinte et comme cathode la partie peinte ou le matériau d'hélice (*cf 1.1.4*). La vitesse de corrosion de l'anode sera importante car le potentiel galvanique sera proche de celui de la partie noble de plus grande surface (partie peinte) selon *D. Loveday et al.* [54] ou encore *J. Creus et al.* [6].

En l'absence de défaut, la détérioration de ces peintures, souvent à base d'époxy, est lente. Le temps de vieillissement naturel de ces peintures en milieu marin se compte en années [14], [54]–[56]. Au départ, les peintures sont très résistives conduisant à des mesures d'impédances très proches d'une capacité pure. Mais avec le temps, les peintures se fragilisent et l'électrolyte (eau de mer) s'infiltré de plus en plus jusqu'à atteindre l'interface métal/peinture. Les processus de corrosion ou encore processus faradiques deviennent de plus en plus importants et de nouvelles constantes de temps apparaissent lors des mesures par spectroscopie d'impédance [55]. Des phénomènes de délamination, cloques et autres défauts visibles surviennent alors. Une image d'une surface d'acier carbone peinte endommagée est représentée en *figure 1-11*.

A l'échelle du laboratoire, le vieillissement de ces peintures est très souvent accéléré suivant différentes méthodes comme par exemple :

- ▶ Des cycles et/ou élévation de température [55]–[59].

- ▶ Une sur-polarisation sous PCCI avec par exemple les travaux de *S. Martinez et al.*, [60]. Dans ces conditions, du dihydrogène est dégagé au niveau de l'interface. La formation de défauts visibles survient plus rapidement : décollement de la peinture, délamination de la peinture ou encore de la formation de cloques.
- ▶ Sous dégradation UV avec des cycles de séchage/brouillard salin [55], [61], [62].

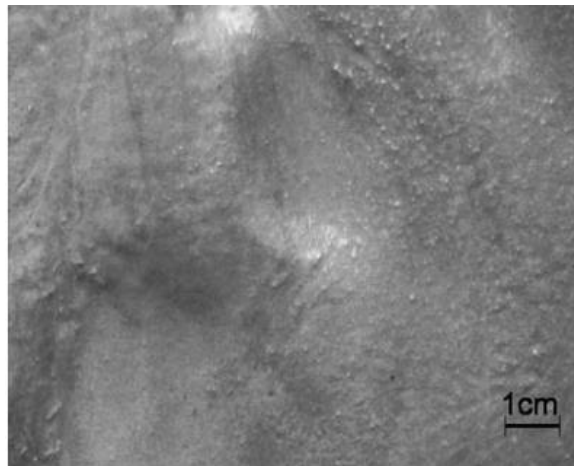


Figure 1 - 11 : Image d'un acier carbone peint après avoir subi un vieillissement accéléré par sur-polarisation à $-0,98 V_{ECS}$ durant 30 jours, selon *S. Martinez et al.* [60]

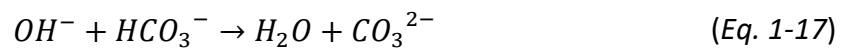
Généralement, pour les modélisations informatiques d'une surface plus ou moins vieillie, un défaut est considéré comme une surface sans peinture. Le pourcentage de défauts correspond alors au pourcentage de surface accessible à l'électrolyte [2], [13], [63]. Pour ce projet, un test de vieillissement sur 2 ans en immersion statique a été réalisé, avec, en parallèle, des mesures sur des échantillons avec un pourcentage de surface sans peinture défini pour représenter différents pourcentages (surfaiques) de défauts.

1.2.2.2 Les métaux sous protection cathodique en milieu marin

En eau de mer, un dépôt calco-magnésien se forme progressivement à la surface des métaux polarisés cathodiquement [25], [48]. Ce dépôt est à l'origine du processus d'alcalinisation qui se déroule à l'interface des métaux avec les réactions de réduction qui se déroulent sous polarisation cathodique. Les réactions déjà évoquées précédemment sont (cf. 1.1.3.1) : la réduction de l'oxygène dans un premier temps (Eq. 1-8) puis la réduction de l'eau

à partir de $-1 V_{ECS}$ environ (Eq. 1-9), chacune d'entre elles requérant des protons, localement le pH se basifie.

Au-delà de $-1 V_{ECS}$ la quantité d'ions OH^- libérée fait que le pH pourra atteindre des valeurs beaucoup plus élevées localement. Cette élévation du pH local est alors favorable selon les diagrammes de *Pourbaix* [7] du Ca et Mg, à la précipitation d'hydroxydes (Eq. 1-16) de magnésium et carbonate de calcium (Eq. 1-16) et (Eq. 1-18).



Selon *Ch. Carré et al.* [48], le pH évoluerait peu jusqu'à $-1 V_{ECS}$ avec une valeur qui augmente et se stabilise aux alentours de 9. Dans ces conditions de pH, la formation de carbonate de calcium devrait être favorisée du point de vue de la thermodynamique [7]. Les hydroxydes de magnésium seraient eux formés préférentiellement à des potentiels cathodiques plus négatifs, $-1,2 V_{ECS}$ par exemple pour les aciers carbone [25], [48].

Cependant, la concentration de magnésium dans l'eau de mer synthétique (ASTM D1141-98), aurait un effet inhibiteur sur la nucléation des carbonates d'après les résultats de *C. Barchiche et al.* [25]. Ces derniers se formeraient alors plus tardivement et sous forme d'agglomérats localisés qui s'étendent progressivement pour former une couche supérieure, uniforme. Le temps de formation de cette couche sera dépendant de plusieurs facteurs comme le potentiel de polarisation choisi ou encore la température.

Les nombreux travaux sur l'étude de la formation de ce dépôt en eau de mer synthétique, dans différentes conditions expérimentales, montrent que ce dépôt est constitué de deux couches après un temps d'exposition suffisant sous protection cathodique [25], [26], [48], [51], [64]–[66]. Une couche interne riche en hydroxydes de magnésium se forme en premier. A la fois fine et poreuse, son effet « barrière » est limité par rapport à la diffusion des espèces vers l'interface métallique entraînant ainsi la corrosion du métal. La couche externe est constituée de carbonates de calcium, elle a un effet « barrière » non négligeable sur la

1.2 Protection contre la corrosion et signature électromagnétique des navires

protection cathodique (i.e. baisse des densités de courant significative). Les rapports d'étude interne de la DGA ont effectivement montré que le courant injecté par PCCI diminue après un certain temps sous PCCI et que cette baisse de courant est liée en partie à la formation d'une couche calco-magnésienne sur les surfaces métalliques [67]–[69].

Les propriétés protectrices de ce dépôt et sa composition seront variables suivant les conditions expérimentales. Les nombreux travaux issus de la littérature sur ce dépôt ont montré, en effet, que plusieurs paramètres semblent affecter sa formation ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Parmi ceux-ci on retrouve :

► La température : Cette dernière aura un effet bénéfique sur la cinétique du dépôt [48], [51], [64], [66], [70]–[73]. Il se formera plus rapidement à plus haute température. De plus, cette élévation serait favorable au dépôt de carbonate par rapport aux hydroxydes de magnésium dont la cinétique évolue peu avec la température [34], [70]. Dans ce projet, l'impact de la variation de la température sera étudié sur l'acier de carène non-peint. Il faut donc s'attendre à la présence d'un tel dépôt et une variation de son épaisseur suivant la température étudiée.

► La composition de l'eau de mer : Plusieurs auteurs, dont *C. Barchiche et al.* [70]; *C. Deslouis et al.* [17], [18], [25] ou encore *O. Lopez et al.* [74], ont étudié la formation de ce dépôt de manière plus détaillée. Sans entrer dans le détail de ces études approfondies des mécanismes mis en jeu, il semblerait que la présence de sulfates et de magnésium influence la cinétique de dépôt des carbonates de calcium : en la présence de ces éléments, le dépôt se formerait moins rapidement (effet inhibiteur). La composition de l'eau de mer aura également un impact sur la cristallinité des carbonates de calcium [17], [18], [25], [26], [48], [71], [74]. Ce paramètre n'a pas fait l'objet d'étude approfondie durant le projet présenté ici. Le même électrolyte, à savoir une eau de mer synthétique, a été utilisé en laboratoire.

► La vitesse des navires : avec une augmentation des vitesses, le dépôt calco-magnésien formé verra aussi sa structure et composition varier avec une formation plus rapide et une

couche de carbonate favorisée [10], [15], [17]–[19], [48], [75]. Ce paramètre sera étudié sur le matériau d'hélice et la carène non-peinte pour ce projet.

Cette liste n'est pas exhaustive et de nombreux autres paramètres comme le potentiel de PCCI et le pH impacteront la cinétique et la nature de la formation de ce dépôt. Le vieillissement sous protection cathodique est important à prendre en compte. Pour des mesures faites sur du court terme (moins d'un jour) la formation de deux couches bien distinctes sera difficile à observer et généralement la couche de carbonate ne recouvre pas totalement la surface [25], [48], [76]. Par contre après plusieurs jours la couche aura une épaisseur importante ce qui impactera le courant de PCCI à injecter.

1.2.3 Signature électromagnétique et protection cathodique

La signature électromagnétique désigne l'ensemble des champs électromagnétiques émis dans l'eau de mer aux environs de la carène des navires. Plusieurs sources sont à l'origine de cette émission de champs électromagnétiques, avec, par exemple, le ferromagnétisme de l'acier utilisé au niveau de la coque, les équipements électriques présents à bord, ou encore, les phénomènes de corrosion [2], [33], [52], [63]. Ces derniers représentent une des sources majeures de la signature électromagnétique des navires. Pour ce projet, uniquement la signature électrique et les processus de corrosion impactant cette dernière seront étudiés. Deux situations dites de corrosion sont à distinguer à l'échelle d'une carène.

La première situation rencontrée, est celle dite de « corrosion naturelle » ou encore sans PCCI, (Fig. 1-13 A). Dans ce cas aucune énergie n'est fournie, seul le système d'anodes sacrificielles (« PCAS ») ainsi que la couche peinture sur la carène, permet de ralentir les phénomènes de corrosion par couplage galvanique (cf. 1.1.4). Les anodes sacrificielles sont aujourd'hui surtout utilisées dans les zones sensibles de la carène pour renforcer la protection cathodique liée à la mise en route de la PCCI. Très souvent ces anodes sont en zinc [3], [4], [6],

1.2 Protection contre la corrosion et signature électromagnétique des navires

[49], [50]. En *figure 1-12*, on observe l'état de surface d'une anode sacrificielle lors de la maintenance d'un navire.



Figure 1 - 12 : *Photo prise d'une anode sacrificielle lors de la visite d'un navire en cale sèche pour une opération de maintenance (Juin 2019)*

En l'absence de la PCCI, la carène n'est donc pas pleinement protégée contre la corrosion. Le phénomène de couplage galvanique entre les matériaux d'hélices et les zones de défauts (sans peinture) de la carène peut avoir lieu. Généralement les hélices et propulseurs d'étraves situés à l'avant du navire sont en nuance de type Nickel-Aluminium-Bronze [13], [20], [38], [49], [58], [77]–[79] ou alors en acier inoxydable [30], [32], [42]. Ces matériaux sont plus nobles du point de vue de l'électrochimie (« E_{th} », cf 1.1.1.3) que les aciers de types carbonés utilisés pour la coque des navires. En position anodique, les zones de défauts sans peinture de la carène (*Fig. 1-13 A*) subissent une oxydation tandis que les zones plus nobles, les hélices et propulseurs d'entrave sont le siège d'une réaction de réduction (*Fig. 1-13 A*). Le champ électrique ainsi formé contribue à la formation de la signature électrique du navire.

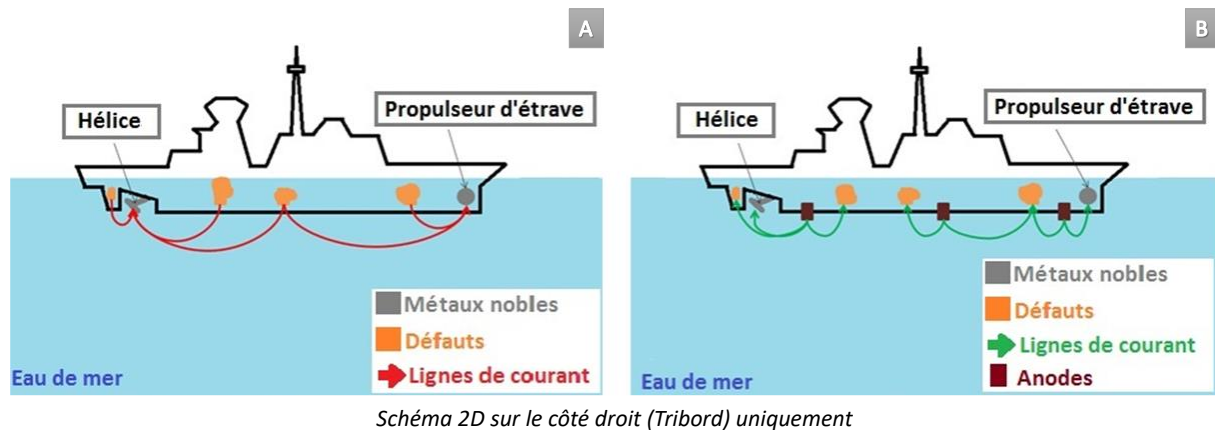


Schéma 2D sur le côté droit (Tribord) uniquement

Figure 1 - 13 : Schéma de la répartition théorique des champs électriques sous corrosion naturelle (couplage galvanique) **(A)** et sous protection cathodique **(B)** d'après A. Guibert [3]

La deuxième situation correspond à la mise sous protection cathodique par PCCI de la carène. Lorsque la PCCI est mise en route, elle forme la principale source de protection avec un courant émis par des anodes (dites d'injection), disposées régulièrement le long de la carène (Fig. 1-13 B). Les champs électriques sont émis des anodes pour aller vers les surfaces non-peintes métalliques, comme représenté dans la figure 1-13 B. Cela aura un impact également sur la signature électrique du navire.

Cette signature est dépendante des conditions de mise en service des navires (état de dégradation, vitesse, salinité, température ...), mais également de leur géométrie plus ou moins complexe. L'optimisation de la répartition des différentes anodes sacrificielles et/ou d'injection de courant, avec l'adaptation des systèmes en fonction des conditions environnementales, sont au cœur de nombreuses recherches. La modélisation par voie numérique et la validation des modèles sur tests expérimentaux à plus grande échelle (maquette), représentent aujourd'hui l'une des solutions les plus efficace pour travailler sur l'optimisation des systèmes de protection cathodique pour les futures générations de navires [2], [13], [81], [82], [49], [50], [52], [63], [77]–[80].

Les outils numériques actuels permettent le développement des solveurs de plus en plus performants via des données expérimentales et des modèles mathématiques plus ou moins complexes. L'utilisation de tels outils numériques peut par exemple, permettre de modéliser la répartition des courants liés à la protection cathodique [13], [49], [50]. Ces études

permettent d'une part, de pouvoir estimer l'efficacité de protection du système de protection cathodique et d'autre part, d'adapter ces systèmes de protection cathodique en temps réel : géométrie des structures, leur vieillissement et aux conditions environnementale. Tous cela dans un souci souvent économique : protéger de manière efficace et économique [4], [5]!

En plus de cet aspect économique, les bâtiments de la marine sont confrontés à une deuxième problématique, la discrétion électromagnétique [2], [3], [52], [63], [80].

1.2.4 Importance de la discrétion et simulation numérique de la PCCI

Avec les nouvelles générations de détecteurs aériens, sous-marins ou encore au niveau de certaines mines, ces signatures électromagnétiques sont facilement détectables et identifiables parmi d'autres. Un risque de détection, dans les cas de mines et de déclenchement de ces dernières est possible. De ce fait, une optimisation de ces sources d'émission de champs électromagnétiques devient nécessaire. La discrétion électromagnétique des navires présente aujourd'hui un enjeu de recherche important [2], [33], [52], [63].

La réduction de la signature électrique des navires et l'optimisation de la PCCI passe aujourd'hui par l'utilisation d'outils numériques évoqués dans la partie précédente (*cf.1.2.3*). Pour ce type de modélisation, les solveurs sont le plus souvent basés sur la méthode « BEM » ou encore « Boudary Element Method », Méthode des Intégrales de Frontières en français soit « MIF » [13], [49], [52], [77], [81]–[83]. Cette méthode sera détaillée dans le chapitre 5. Ce type d'outil numérique a déjà donné de nombreux résultats satisfaisants au travers de la littérature à propos de la localisation des anodes PCCI [13], [81], PCAS [49], [50] pour optimiser la protection des coques de navires ou encore améliorer la discrétion électrique de ceux-ci [13], [33], [52], [63], [83].

La validation des modèles numériques peut se faire à l'échelle du laboratoire [77], mais très souvent l'utilisation de maquette est envisagée [2], [63], [77], [78], [80], [83]. Cela permet de se rapprocher des conditions réelles avec des problématiques de distance entre électrodes,

Chapitre 1 : Corrosion, protection contre la corrosion des navires et impact sur leur signature électromagnétique

interaction entre matériaux, pourcentages de défauts etc ... plus proche de la réalité comparativement à l'échelle du laboratoire. Avec ces tests à grande échelle, plusieurs problématiques ont pu être soulevées avec notamment :

- ▶ L'impact du vieillissement des matériaux [63], [77]
- ▶ L'adaptabilité des outils numériques aux variations des conditions numériques

Le solveur CorOnS développé par le laboratoire G2Elab en collaboration avec la DGA fonctionne sur ces principes énoncés précédemment.

Pour ce faire le laboratoire G2Elab avec la thèse de *M. Nale* [84], étudie le développement d'un nouveau solveur plus performant reprenant les bases de CorOnS actuel. De nouvelles données expérimentales sont nécessaires afin de comprendre comment la signature électrique des navires est susceptible d'évoluer suivant les conditions expérimentales. C'est à ce niveau qu'intervient ce projet de recherche au laboratoire LEPMI. L'idée est de construire une bibliothèque de données regroupant les résultats obtenus dans différents scénarios de corrosion observables dans les conditions réelles.

1.3 Impact de la variation des paramètres physiques

L'eau de mer est un environnement très hétérogène, dont les propriétés physiques évolueront beaucoup suivant la position géographique ou encore le climat. Les surfaces métalliques verront évoluer leur comportement face à la corrosion en fonction de ces paramètres. L'objectif de cette sous-partie est d'estimer comment les interfaces étudiées peuvent se comporter suivant la variation de certains paramètres comme la température, l'aération ou encore la vitesse (conditions dynamiques).

1.3.1 Impact de la variation de température sur la corrosion des navires

Que ce soit d'un point de vue thermodynamique ou cinétique, la température a un effet dit catalyseur sur les processus électrochimiques et physico-chimiques [4], [26], [34], [71]. En théorie, la température peut être plus ou moins directement liée aux équations qui établissent la cinétique et thermodynamique électrochimiques : Nernst, Butler-Volmer ... (cf. 1.1.1.4).

Une augmentation de la température entrainera donc une accélération des processus de corrosion qui se traduisent par une augmentation des densités de courant. De même les dépôts de produits de corrosion ou autres pourront se former d'autant plus vite que la température sera élevée. Selon *C. Guedes Soares et al.* [10], pour une augmentation d'une trentaine de degrés, dans un environnement où la concentration d'oxygène est suffisante, les courants enregistrés pour un acier carbone sont doublés. C'est ce qui est constaté pour un acier carbone polarisé sous polarisation cathodique d'après les résultats de *H. Karoui et Al.* [26] présentés dans la *figure 1-14* :

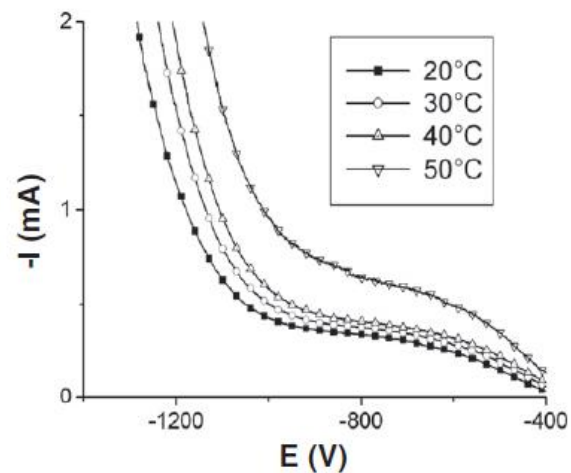


Figure 1 - 14 : Courbes reprises des travaux de H. Karoui et al. [26] pour un acier inoxydable polarisé cathodiquement à différentes températures et dans des conditions opératoires similaires à celles de ce projet : balayage de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, eau de mer synthétique, polissage de 1200 SiC pour la granulométrie finale.

Du point de vue de la thermodynamique, les potentiels thermodynamiques des différentes réactions électrochimiques auront tendance à évoluer vers des valeurs plus positives. Les réactions cathodiques débuteront plus rapidement sous polarisation cathodique. Par exemple M. Izadi et al. [64], ont mis en évidence une augmentation du potentiel thermodynamique du processus de réduction de l'eau de $-1 \text{ V}_{\text{ECS}}$ à $-0,9 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pour une augmentation de 40°C (20°C à 60°C) dans des conditions comparables à celles de ce projet. De même, les potentiels à l'abandon « E_{corr} », comme les potentiels de piques « E_p » pour les aciers inoxydables, verront leurs valeurs diminuer avec l'augmentation de la température comme le montre les travaux de A. Dastgerdi et al. [85].

Selon E. Bardal [4], J. Diard et al. [86] et les très nombreuses études portées spécifiquement sur le sujet [26], [34], [51], [64], [70], [71], c'est surtout sous polarisation cathodique, lorsque le système est limité par le transport de matière, que l'impact de la température est important. Ceci étant lié à l'accélération des processus de diffusion des espèces. Pour un potentiel entre $-0,78 \text{ V}_{\text{ECS}}$ et $-1,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$, gamme de potentiels pour la protection cathodique des aciers carbone, un palier en courant est généralement observé.

1.3 Impact de la variation des paramètres physiques

Dans cette zone, la cinétique de réduction du dioxygène est alors dépendante de sa diffusion vers l'interface.

Dans cette zone limitée par le transport de matière, deux phénomènes physico-chimiques se trouvent alors en compétition lors de l'augmentation de la température du milieu : l'augmentation des courants liée à l'augmentation de la diffusion des espèces, contre la diminution de solubilité du dioxygène dans l'eau. Selon plusieurs articles portés sur la protection cathodique des aciers dans l'eau de mer, ce serait le processus de diffusion des espèces qui serait plus impactant par rapport à la perte de solubilité du dioxygène. Cela se traduit dans les travaux de *H. Karoui et al.* [26], *M. Izadi et al.* [64], *C. Barchiche et al.* [70] ou encore *R.U. Lee et al.* [71], par une augmentation des courants observés au niveau du palier de diffusion avec l'augmentation de la température.

Le processus de diffusion de l'espèce hydroxyde OH^- formé pourrait également être pris en compte, toutefois selon *H. Karoui et al.* [26] au regard de l'évolution du palier limité par la diffusion du dioxygène, le pH évolue peu, la production et diffusion de OH^- ne sera pas trop impactante. Par contre au-delà du palier, le pH évolue beaucoup plus rapidement (réduction de l'eau, (Eq. 1-9)) [26]. La cinétique de réduction de l'eau, est alors directement liée au phénomène de transfert de charge et à la loi de Butler-Volmer dépendante de la température (Eq.1-5).

De plus le dépôt calco-magnésien formé dans ces conditions est également impacté avec une croissance plus rapide et donc un recouvrement plus rapide de la surface [26], [51], [64], [70], [71].

1.3.2 Impact de la variation de la vitesse des navires

On distingue deux cas de figure dans les conditions réelles ; le cas où le navire est statique mais soumis à la houle et le cas où le navire est en service.

Pour l'analyse à l'échelle d'un laboratoire, l'utilisation de pilote ou simplement l'immersion de plaque de métal dans un électrolyte en mouvement peuvent être utilisées [27], [51], [75], [87]. Dans le deuxième cas, l'utilisation d'une électrode à disque tournant ou

Chapitre 1 : Corrosion, protection contre la corrosion des navires et impact sur leur signature électromagnétique

cyindre tournant, « EDT » ou « ECR » respectivement, permet de contrôler la vitesse et les conditions hydrodynamiques. Dans tous les cas, la dynamisation du milieu d'étude aura pour effet d'assurer un renouvellement des espèces de plus en plus rapidement à la surface du matériau étudié avec l'augmentation de la vitesse. Par conséquent, c'est surtout les réactions faradiques limitées par le transport de matière qui verront contributions augmenter de manière significative avec la vitesse. Les valeurs des potentiels de corrosion ou thermodynamiques diminueront et les courants enregistrés augmenteront [15], [71], [88].

R.U. Lee et al. [71] ont montré dans leurs expérimentations, que l'augmentation de la vitesse s'accompagnait principalement d'une augmentation de la diffusion des espèces ioniques $[O_2]_{aq}$ et $[OH^-]$ à l'interface métallique. L'accélération des vitesses de réactions entrainera alors, sous polarisation cathodique, la formation plus rapide du dépôt calco-magnésien. Des contraintes d'arrachement du dépôt sont également mises en évidence, accompagnées des variations de concentrations locales des espèces du milieu en corrélation avec les vitesses plus grandes des processus électrochimiques.

Les mêmes conclusions ont été établies par *J.H. Kim et al.* [15]. Leurs travaux sont axés sur l'impact général de l'augmentation de la vitesse sur les lois de polarisation d'un acier de coque de bateau. Une attention particulière est accordée au fait que l'augmentation générale des cinétiques, avec la vitesse du navire, induit un réajustement des critères de protection cathodique ($-0,8 V_{ECS}$ à $0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $-0,9 V_{ECS}$ à $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), afin de rester dans les limites de vitesse de corrosion fixées par les normes sur la protection cathodique (*NACE RP-0169*, [15]).

Une étude menée par *N. Larche et al.* [88] évalue l'impact de la vitesse avec l'utilisation d'un banc d'essai. L'utilisation d'un pilote expérimental permet d'avoir une circulation de l'électrolyte le long des échantillons, ceci se rapproche un peu plus de ce que l'on peut observer dans la réalité. En utilisant des électrodes tournantes, les mouvements sont plutôt de type convection avec des conditions hydrodynamiques contrôlées, ce qui est un peu plus éloigné de la réalité [4], [86], [89], [90]. Les mécanismes de diffusion seront différents mais les conclusions restent identiques à celles des premières publications, à savoir, que les cinétiques

1.3 Impact de la variation des paramètres physiques

des réactions anodiques et cathodiques sont augmentées. Dans ces travaux, les risques d'arrachement du dépôts calco-magnésien ont également été mis en évidence.

Un autre aspect intéressant de ces travaux est l'étude du vieillissement (6 mois d'immersion sous protection cathodique à différents potentiels) à différentes vitesses. Les résultats ont montré que la demande en courant, au fil des semaines, diminuait et se stabilisait au bout de 8 semaines à l'échelle de leur pilote. Ceci est en adéquation avec les constatations faites sur le terrain selon la DGA. Même si l'aspect vieillissement sera peu abordé durant dans ce rapport, il constitue un axe de recherche pour les futures investigations à mener pour parfaire le modèle de simulation.

Dans le cadre de notre étude, une électrode tournante sera utilisée avec des conditions expérimentales similaires à celles de *J.H. Kim et al.* [15]. Les vitesses choisies pour les mesures seront proches de celles des différentes publications [15], [71], [88] et de la norme *Afnor* [53] : vers 0 m.s^{-1} , 1 m.s^{-1} , 2 m.s^{-1} et 5 m.s^{-1} .

1.3.3 Impact de la variation de la condition d'aération

Les conditions dites d'aération font référence à la teneur en dioxygène ou « O_2 » dissous en milieu aqueux. Le dioxygène est un des principaux agents oxydants à l'origine du processus de corrosion.

La teneur en « O_2 » présent dans l'eau de mer est principalement due aux échanges avec l'atmosphère. Elle peut être également impactée par le phénomène de photosynthèse lié à la présence de microorganismes ou encore via les mécanismes électrochimiques d'oxydation [4], [6], [10]. La solubilité du dioxygène dans l'eau de mer, quant à elle, dépend de plusieurs paramètres tels que la température (*cf.* 1.3.1), la salinité, la vitesse ou encore la profondeur [4], [6], [10], [13], [37].

Plus la température et la salinité augmenteront et plus la teneur en dioxygène diminuera. A l'opposé, l'augmentation de la vitesse (mise sous condition dynamique) aura pour effet d'augmenter la teneur en dioxygène dissous. Plus cette dernière sera élevée et plus le mouvement des molécules sera accéléré et donc la teneur en dioxygène et bulles de

dioxygène augmentera [4], [6], [10], [13], [37]. Selon *C. Guedes Soares et al.* [10], la température aurait un effet plus important sur la solubilité du dioxygène que la salinité. La géographie et le climat auront donc leur importance sur la teneur en dioxygène et donc les phénomènes de corrosion [6], [10].

La profondeur influence également la teneur en dioxygène. Elle se manifeste par un appauvrissement du milieu avec l'augmentation de la profondeur. Dans la littérature la variation de profondeur est d'ailleurs souvent représentée par une variation de la teneur en dioxygène dans le milieu [13].

Du point de vue de l'électrochimie, la teneur en oxygène aura deux impacts majeurs :

▶ L'anoblissement des nuances passivées avec l'augmentation de leur potentiel de corrosion, lié à un renforcement de leur film passif avec l'augmentation de la teneur en dioxygène dissous présent à l'interface. Ce renforcement aura pour effet, généralement, d'améliorer l'effet barrière du film passif avec pour exemple les travaux de *T. Larché et al.* [73] (*Fig. 1-15 A*). Selon leurs résultats, l'augmentation de la teneur en dioxygène dissous dans l'eau de mer entraînerait une augmentation des potentiels de piqûres et une baisse des courants enregistrés sous polarisation anodique et à l'abandon. Ces observations ont également été constatées dans les travaux de *H. Zeng et al.* [91] (*Fig.1-15 B*). De nombreux autres auteurs ont étudiés l'anoblissement des nuances d'acier inoxydable avec l'augmentation de la concentration de l'oxygène. L'effet inverse peut d'ailleurs être observé lorsque le système est présent en milieu pauvre en dioxygène, le film passif peut alors être fragilisé et le potentiel de corrosion diminué [13], [37], [73], [91]–[94].

▶ Avec l'augmentation de la teneur en oxygène dissous, l'augmentation des vitesses de corrosion peut être constatée pour les nuances non-passivées. C'est le cas, par exemple, pour des aciers carbonés immergés en eau de mer, la vitesse de corrosion à l'abandon sera plus importante. Cette augmentation est liée à l'augmentation de la cinétique de réduction du dioxygène, limitée par la quantité de ce dernier [4], [37], [93]. De ce fait les courants

1.3 Impact de la variation des paramètres physiques

augmenteront et le processus d'oxydation du fer, qui se déroule en simultan e lors du processus de corrosion g en eralis e à l'abandon, seront amplifi es [37].

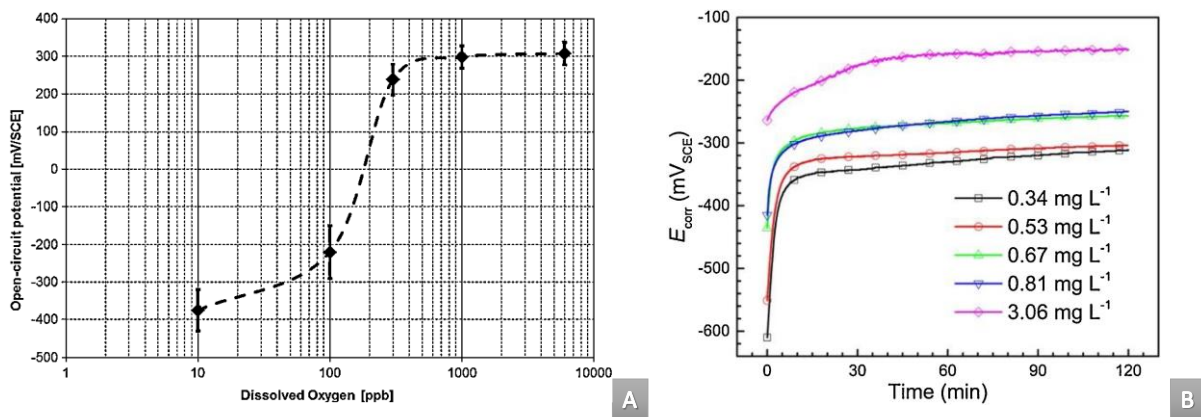


Figure 1 - 15 : (A) Potentiel de corrosion à différentes teneurs de O_2 , obtenue après 15 jours d'immersion en eau de mer naturelle pour un acier de type duplex à 30 C selon T. Larché et al.[73] (B)  volution sur un conditionnement de 2h à 72 C pour différentes concentrations de O_2 pour un acier duplex passivé à l'acide nitrique en eau de mer synthétique figure selon H. Zeng et al. [91].

L'augmentation des courants, sous polarisation cathodique, avec celle de la concentration en dioxygène est valable pour d'autres types de matériaux, avec par exemple l'acier carbone ou encore les nuances NAB dans les travaux de T.T. Tuyet May [9], Y. Chen et al. [37] et F. Xu et al. [95] pour une nuance inoxydable 316L. La forme de la courbe, sous polarisation cathodique, peut également évoluer avec la concentration de dioxygène dissous et notamment la présence d'un palier de diffusion plus ou moins important suivant la disponibilité en oxygène au niveau à l'interface.

Même si l'impact du biofouling n'a pas été  tudi e durant ce projet de thèse, la formation de biofilm a également un impact significatif sur la concentration de dioxygène. Plusieurs études montrent en effet que certaines bactéries peuvent inhiber les processus de corrosion en consommant le dioxygène ou à l'inverse amplifier les processus de corrosion via la production de dioxygène [6], [73], [93], [95].

1.3.4 Comparaison entre les impacts de chacun de ces paramètres

En conditions réelles, les variations de paramètres sont généralement multiples avec pour les navires en service des variations de vitesse, suivant les zones de la coque, des variations d'aération ou encore de la température entre la surface et les zones les plus immergées de la coque. Il est donc intéressant d'évaluer l'impact qu'aura chaque paramètre afin de déterminer lesquels seront les plus importants à prendre en compte dans les modèles numériques suivant les conditions choisies.

En général ce qui ressort des études bibliographiques est que la vitesse, la température le taux de dioxygène sont trois paramètres importants à prendre en compte. *C. Guedes Soares et al.* [10] concluent que le taux de dioxygène dissous sera le paramètre le plus impactant suivi de la température puis de la vitesse pour des échantillons à l'abandon. Cependant sous polarisation cathodique, condition qui nous intéresse dans ce rapport, la vitesse semble être le paramètre principal à prendre en compte (cf. 1.3.2). Il faut donc s'attendre, sous variation de la vitesse, à observer des augmentations de densité de courant significatives sous protection cathodique.

Bilan du chapitre

De cette étude bibliographique plusieurs points importants sont à retenir :

- ▶ Quel que soit le matériau caractérisé pour cette étude, sous polarisation cathodique les mêmes réactions se dérouleront.

- ▶ Sous protection cathodique, la variation de la vitesse, de la température et des conditions d'aération, auront un impact plus important que dans les conditions d'abandon sur les densités de courant.

- ▶ La vitesse ou l'aération devraient impacter le plus les densités de courant

- ▶ Le vieillissement, avec la formation de divers dépôts, comme le dépôt calco-magnésien sous polarisation cathodique, devrait induire une diminution des densités de courant voire une augmentation des potentiels de corrosion : « effet barrière » contre le processus de corrosion.

- ▶ Le vieillissement des peintures, représenté par le pourcentage de surface sans peinture, aura pour effet d'augmenter les densités de courants

- ▶ Les signatures électriques des navires, en particulier sous protection cathodique, seront donc dépendantes des conditions environnementales et de l'état de surface des matériaux.

Chapitre 2

Méthodes de mesures et conditions expérimentales

Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques de mesures et les modes opératoires appliqués durant ce projet de thèse. Les matériaux et le milieu, seront présentés brièvement dans ce chapitre. En revanche les conditions expérimentales seront présentées ainsi que les différentes techniques de caractérisation électrochimiques utilisées dans ce projet de thèse. Une attention particulière sera apportée à la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique qui avec la voltampérométrie constitue les deux techniques électrochimiques utilisées majoritairement pour cette étude.

En complément des techniques électrochimiques utilisées, la spectroscopie Raman, Infrarouge ou encore la Microscopie Électronique à Balayage, MEB », ont été utilisées. Ces techniques ont pour objectifs d'identifier les différentes espèces formées contribuant à proposer et confirmer les différents scénarios de corrosion étudiés : variation de paramètres physiques, vieillissement sous différents potentiels ou encore dégradation des peintures.

Sommaire

2.1	PREPARATION DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS ET DE L'ELECTROLYTES.....	67
2.1.1	LES ECHANTILLONS ET LEUR PREPARATION.....	68
2.1.1.1	<i>Les différents types de matériaux étudiés.....</i>	68
2.1.1.2	<i>Préparation des échantillons.....</i>	69
2.1.2	COMPOSITION ET PREPARATION DE L'ELECTROLYTE.....	70
2.2	MONTAGE EXPERIMENTAL.....	72
2.3	METHODES DE MESURES ELECTROCHIMIQUES.....	76
2.3.1	LES TECHNIQUES DE MESURES STATIONNAIRES.....	76
2.3.1.1	<i>Mesure à l'abandon : OCP.....</i>	76
2.3.1.2	<i>Mesure de couplage galvanique : Mode ZRA.....</i>	77
2.3.2	LES TECHNIQUES DE MESURES DYNAMIQUES.....	78
2.3.2.1	<i>La Voltampérométrie : « Mesures Potentiodynamique ».....</i>	79
2.3.2.2	<i>La Chronoampérométrie.....</i>	80
2.3.2.3	<i>Les séquençages de mesures.....</i>	80
2.3.2.3.1	Caractérisation électrochimique.....	80
2.3.2.3.2	Vieillessement.....	81
2.3.2.4	<i>Présentation des résultats.....</i>	82
2.4	LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ÉLECTROCHIMIQUE : « SIE ».....	83
2.4.1	PRINCIPE DE LA MESURE.....	83
2.4.2	LES DIAGRAMMES D'IMPEDANCES.....	85
2.4.3	MODELISATION DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE.....	89
2.4.3.1	<i>Les composantes élémentaires et leur impédance.....</i>	90
2.4.3.2	<i>Les Circuits Electriques Equivalents : exemples.....</i>	91
2.4.3.2.1	Cas de base d'une électrode uniformément accessible.....	91
2.4.3.2.2	Cas d'une électrode recouverte d'un film.....	94
2.4.3.2.3	Estimation de la résistance de polarisation.....	95
2.4.3.3	<i>Impédance d'un phénomène limité par la diffusio.....</i>	95
2.4.3.4	<i>Cas de surface non-uniforme : Capacités non-idéales représentées par un CPE.....</i>	96
2.5	METHODES DE CARACTERISATION SURFACIQUE.....	103
2.5.1	LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	103
2.5.2	LA SPECTROSCOPIE RAMAN ET INFRAROUGE.....	104

2.1 Préparation de la surface des échantillons et de l'électrolyte

Au niveau de la carène d'un navire, plusieurs interfaces métalliques sont connectées entre elles via l'eau de mer (électrolyte). Parmi ces interfaces, on retrouve les matériaux d'hélice, l'acier de carène peint et non-peint. La *figure 2-1* localise chaque interface à l'échelle réelle d'un navire, accompagnée de leur représentation à l'échelle du laboratoire. Pour les mesures effectuées en laboratoire, dans des cellules de mesures électrochimiques, les échantillons sont sous la forme de pastilles avec des diamètres de 14 ou 30 mm pour une épaisseur de 5mm.

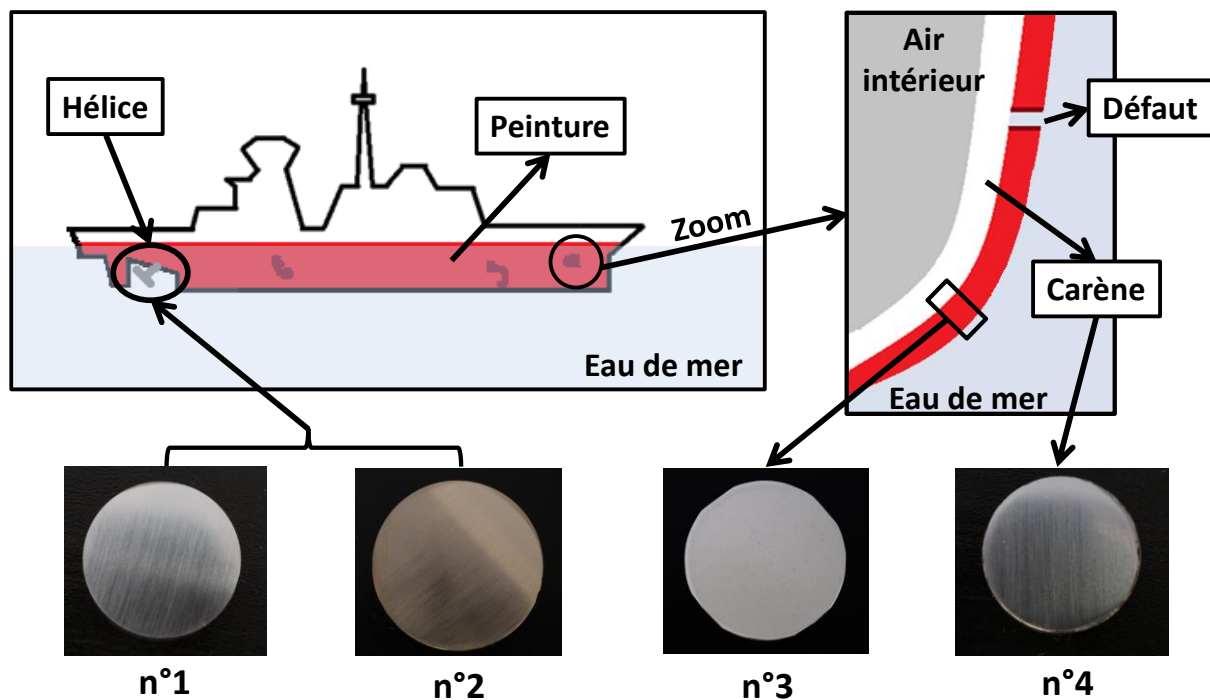


Figure 2 - 1 : Schéma illustrant chaque partie métallique de la carène associée à sa représentation sous forme d'échantillons dit de « laboratoire » (photos) avec : en n°1 l'acier martensitique, en n°2 une nuance NAB pour les matériaux d'hélice et pour la carène en acier carbone en n°3 une surface peinte et en n°4 un échantillon sans peinture [2], [3], [63]

Dans ce projet deux matériaux ont été choisis pour représenter le matériau d'hélice : une nuance NAB (*Fig. 2-1*, interface n°2) et un acier inoxydable de type martensitique 1.4405

2.1 Préparation de la surface des échantillons et de l'électrolytes

(Fig. 2-1, interface n°1). Le choix de ces matériaux a été détaillé dans le *chapitre 1 partie 1.1.3.2*.

Au niveau de la carène, deux interfaces sont distinguées : une peinte (Fig. 2-1, n°3) et l'autre non-peinte (Fig. 2-1, n°4). Lors de la mise à l'eau d'un navire, la carène est entièrement peinte. Cependant, après une période en service plus ou moins longue, la couche de peinture peut être endommagée (choc, sur-polarisation sous « PCCI » ...). Une partie de la carène peut alors être mise à nue et former un défaut schématisé par l'interface n°4 (Fig. 2-1). Dans le cadre de la simulation numérique des processus de corrosion, un défaut est considéré comme une surface nue et les surfaces peintes sont considérées comme isolantes [2], [3], [53], [63]. A l'état initial de mise en service des navires, un pourcentage de 2% de défauts est considéré en référence à la norme (Afnor [53]). Durant les années de service des navires, ce pourcentage augmente avec une moyenne estimée entre +0,5 à +3 % par an. Pour un pourcentage de 15% de dommage, une maintenance doit être effectuée (i.e. tous les 5 à 10 ans environ [63]).

2.1.1 Les échantillons et leur préparation

2.1.1.1 Les différents types de matériaux étudiés

Le matériau de carène considéré pour ce projet est un acier de type « acier carbone ». La nuance sélectionnée est la nuance DH36/S355NL. Cet acier fait partie des « HLE », aciers à Hautes Propriétés d'Elongations, avec une forte teneur en carbone (0,18% en masse) ce qui lui confère de bonnes propriétés mécaniques. Le *tableau 2-1* reprend la composition détaillée de cette nuance.

Tableau 2 - 1: Composition chimique de la nuance DH36

DH36	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	V	Nd	Ti	Fe
%m	0,18	0,9- 1,6	0,5	0,035	0,035	0,35	0,4	0,2	0,08	0,02	0,05- 0,1	0,02- 0,05	0,02	Bal

La peinture utilisée est une peinture spécifique à la protection des carènes de navires. En pratique, 5 couches de peinture successives sont prévues pour garantir dans les conditions

Chapitre 2 : Méthodes de mesures et conditions expérimentales

réelles, une barrière suffisante à la corrosion de l'acier de carène. Cependant à l'échelle du laboratoire sur des pastilles de 30 mm de diamètre le choix a été fait d'étudier les matériaux protégés par une seule couche. En effet à l'échelle du laboratoire, les travaux menés lors du postdoctorat de Mme Diaz Ramos, qui ont précédé ce projet de thèse, ont montré qu'une seule couche est suffisamment protectrice avec des densités de courant passant de l'ordre du $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ au $\text{pA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Pour les matériaux d'hélice et l'acier inoxydable choisi est un acier martensitique de nuance 1.4405. La composition de ce dernier en (%m), est présentée dans le *tableau 2-2* :

Tableau 2 - 2 : *Composition chimique en pourcentage massique de la nuance 1.4405 (acier inoxydable martensitique)*

1.4405	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
%m	<0,05	0,7	0,6	0,04	0,01	5	16,2	0,9	Bal

Pour le deuxième matériau d'hélice caractérisé, un alliage de type aluminium-bronze est utilisé : la nuance « NAB », Nickel-Aluminium-Bronze. Cette nuance est très utilisée dans la littérature comme matériau d'hélice pour diverses applications [1], [49], [63], [96]. Concernant le banc d'essai (*maquette, cf. 5-1*), les hélices seront représentées par cette nuance NAB. La composition de cet alliage est rappelée dans le *tableau 2-3* :

Tableau 2 - 3 : *Composition chimique en pourcentage massique pour l'alliage NAB utilisé comme l'une des possibilités de matériau d'hélice*

NAB	Mn	Si	Ni	Al	Cu +Ag	Zn	Fe	Sn	Pb	Ni & Co
%m	0,22	0,13	4,66	9,78	Bal	0,22	3,73	0,03	0,01	4,66

2.1.1.2 Préparation des échantillons

Pour garantir un état de surface le plus uniforme possible et identique entre chaque essai, un polissage du matériau initial est effectué avec une granulométrie finale de 1200 SiC. Suivant l'état initial des surfaces, des granulométries plus grosses entre 80, 320 et 600 ont été utilisées avant le polissage final. Une fois polis, les échantillons sont dégraissés dans l'acétone

2.1 Préparation de la surface des échantillons et de l'électrolytes

puis l'éthanol pendant 5 minutes sous ultra-sons. Une troisième étape de rinçage à l'eau, sous ultra-sons, est ajoutée pour les nuances peu sensibles à l'eau désionisée comme l'acier inoxydable 1.4405 qui est protégé par un film passif.

Initialement ces deux matériaux représentant le matériau d'hélice étaient laissés 24h au repos à l'air pour garantir un film passif protecteur uniforme et d'épaisseur équivalente entre chaque répétition de test. 24h est le temps conventionnel pour les aciers inoxydables lors de leur préparation. Pour la nuance NAB, les 24h correspondent approximativement au temps où l'échantillon est laissé à l'air au niveau du banc d'essai avant l'immersion dans l'eau salée.

Cependant, pour l'acier martensitique, les 24h de passivation naturelle à l'air se sont révélées insuffisantes pour garantir la formation d'un film passif stable à la surface de ce dernier. Une étape de pré-passivation chimique dans une solution d'acide nitrique, a donc été rajoutée. Le protocole mis en place pour cette étape de pré-passivation chimique est détaillé dans *l'annexe n°1*.

2.1.2 Composition et préparation de l'électrolyte

Pour se rapprocher de l'électrolyte naturel qu'est l'eau de mer, tout en ayant un contrôle sur la composition de cette dernière, une eau de mer synthétique a été utilisée pour ces travaux. La norme *ASTM D1141-98 (Tableau 2-4)* a été suivie pour la réalisation de l'eau de mer synthétique. Comme énoncé dans le chapitre 1, la présence biologique ne sera pas étudiée dans ces travaux. Cependant cet aspect pourra être envisagé pour la suite des investigations.

Pour tous les essais, une solution modèle fraîchement préparée est utilisée, afin d'éviter toute modification de sa composition, comme par exemple la prolifération bactérienne qui est susceptible de modifier la réponse électrochimique des matériaux. En effet dans les conditions réelles, le risque de « biofouling » n'est pas négligeable et a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières décennies [11], [27], [92], [95], [97].

Tableau 2 - 4 : *Composition de l'eau de mer synthétique Norme ASTM D1141-98*

Ions	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻
Concentration (g.L ⁻¹)	19,08	11,03	2,77	1,33	0,42	0,40	0,15	0,07

La salinité de cette eau de mer synthétique est d'environ 35% avec une conductivité de $5,2 \pm 0,1 \text{ S.m}^{-1}$. Selon la norme *ASTM D1141-98*, le pH est ajusté avant chaque essai à 8,2 par addition d'une solution de NaOH à une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par goutte à goutte. La conductivité et le pH sont vérifiés avant et après les essais.

2.2 Montage expérimental

Un montage conventionnel à trois électrodes (Fig. 2-3) connecté à un potentiostat GAMRY® REF 600 ou Biologic® VSP-300 (Fig. 2-2) est utilisé dans ce projet.



Biologic® VSP-300
potentiostat



Reference 600 Gamry®
Potentiostat Operator's

Figure 2 - 2 : Photos des potentiostats utilisés pour les mesures électrochimiques : photos de présentation sur les sites de Biologic.net [98] et Gamry.com [99]

L'électrode de référence est une électrode à calomel saturée en KCl (+244 mV_{ESH} à 25°C), la contre électrode, appelée également électrode auxiliaire, est une grille de platine avec une surface d'environ 8 cm² et l'électrode de travail est constituée de l'échantillon métallique à étudier. Pour éviter toute contamination directe de l'électrode de référence, celle-ci est placée dans une allonge en verre contenant une solution ayant une concentration en ions chlorure (NaCl) similaire à celle de l'eau de mer synthétique.

Afin de s'affranchir de l'effet de distance entre les électrodes liées à la chute ohmique de l'électrolyte sur l'acquisition du signal électrique, les électrodes sont placées au plus près les unes des autres (Fig. 2-3). Pour contrôler la température de l'électrolyte, un dispositif de régulation de température par circulation d'eau est utilisé avec la présence d'une double paroi au niveau de la cellule électrochimique permettant une circulation d'eau. La température

fixée pour les conditions de références est de 20°C. Lors de la polarisation de l'électrode de travail ou « Working Electrode, WE », le courant circule entre cette dernière et l'électrode auxiliaire ou encore contre-électrode « CE ». Le potentiel est, quant à lui, mesuré entre la « WE » et l'électrode de référence. La séparation entre l'électrode de référence et la « CE » (montage trois électrodes) permet d'assurer une stabilité du potentiel au niveau de la référence où aucun courant ne circule.

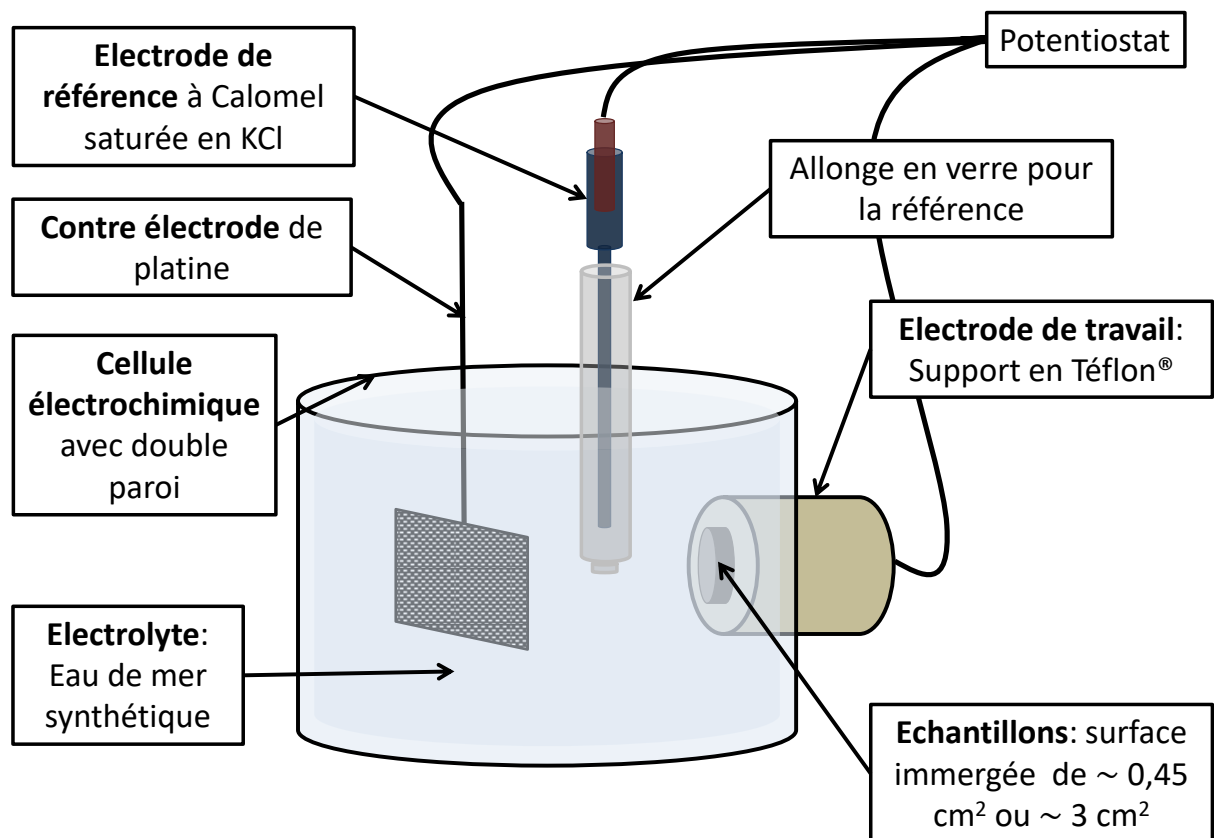


Figure 2 - 3 : Schéma de la cellule de mesure utilisée pour les tests électrochimiques

La figure 2-3 représente le montage pour les cas d'étude en conditions statiques. Dans ce cas l'électrode de travail est formée par les pastilles d'échantillons assemblées avec un joint de diamètre connu en PTFE, le tout est alors mis dans un porte échantillon.

Pour l'étude dans des conditions dynamiques (cf. 3.5), une électrode à disque tournant ou « EDT » est utilisée. Cette électrode (Origalis®), possède un support échantillon adapté qui permet d'utiliser les mêmes pastilles de 14 mm de diamètre qu'en condition statique. La surface immergée mesurée ici est de $1,3 \text{ cm}^2$.

2.2 Montage expérimental

L'électrode est reliée à un boîtier de contrôle permettant de réguler la rotation de l'électrode exprimée en rotation par minute « rpm ». Le montage évolue légèrement avec toujours une attention particulière apportée au niveau de la chute ohmique et la réduction de cette dernière en rapprochant les électrodes les unes des autres. Pour éviter de trop grosses perturbations liées au mouvement de l'électrolyte, l'électrode de travail a été légèrement décalée par rapport aux autres électrodes

Dans notre cas d'étude, l'électrode tournante est utilisée pour simuler la mise en service d'un bâtiment. Cela permet de garantir un renouvellement des espèces plus ou moins rapide à la surface par rapport aux conditions statiques. Ces conditions de renouvellement d'espèces à l'interface se rapprochent des conditions réelles où, lors de la navigation, les espèces sont renouvelées de manière plus ou moins rapide à l'interface. Cependant l'aspect hydrodynamique est différent. En effet, lorsque le navire circule les flux d'eau se font principalement le long de la carène. Avec une Électrode à Disque Tournant comme électrode de travail, les mouvements de l'électrolyte sont normaux (diffusion-convection) à la surface comme représenté en *figure 2-4*.

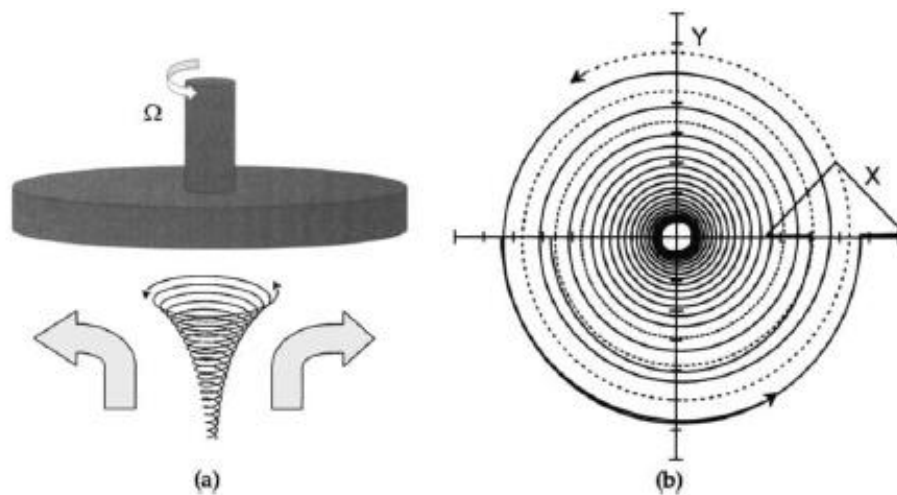


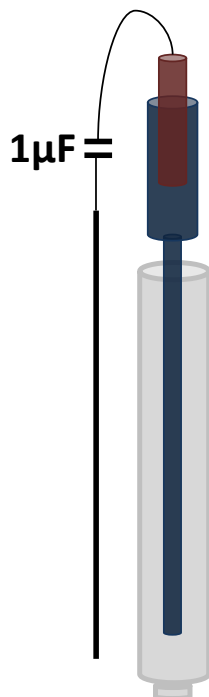
Figure 2 - 4 : Schéma du flux d'électrolyte au niveau de l'électrode à disque tournant en trois dimensions **(a)** et en projection normale à la surface **(b)**. La désignation " Ω " représente la vitesse de rotation, chapitre 11 p199 du livre de (B. Tribollet & M. Orazem [89])

Les mesures en EDT pour le matériau d'hélice (acier martensitique) permettent de se rapprocher des conditions réelles avec une vitesse de rotation plus ou moins élevée, et un

renouvellement d'espèces à l'interface. Les vitesses seront donc exprimées en « rpm » pour l'étude de ce paramètre (cf. 3.4).

Afin de réduire les bruits électriques extérieurs qui peuvent perturber les mesures d'impédances hautes fréquences, tout le montage est placé dans une cage de Faraday.

De plus avec les électrodes de références qui peuvent vieillir, et des densités de courant mesurées parfois très faibles ($< \text{au } \text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$), une 4^{ème} électrode a été ajoutée dans ces cas de figures.



Cette dernière consiste (Fig. 2-5) en l'ajout d'un fil de platine en série avec une capacité de $1\mu\text{F}$. Ce dispositif forme un « filtre passe-haut » qui permet de filtrer le signal à hautes fréquences. La capacité en position fermée (à hautes fréquences) permet de capter les courants de fuite, empêchant ainsi leur passage de ces derniers au niveau de l'électrode de référence. Cela permet de garantir la stabilité du potentiel à hautes fréquences. Cette technique est très souvent utilisée lorsque des artefacts de mesures apparaissent à hautes fréquences durant les mesures d'impédance. Plusieurs origines peuvent causer ces artefacts comme une électrode de référence vieillissante ou son verre fritté qui progressivement s'obstrue. A basse fréquence la capacité sera en position ouverte et donc n'interviendra pas comme proposé par A. *Sadkowski et J-P. Diard* [100].

Figure 2 - 5 : Système de filtration des signaux Hautes fréquences

2.3 Méthodes de mesures électrochimiques

Plusieurs techniques de mesures électrochimiques ont été utilisées durant ce projet de recherche, chacune apportant des informations sur le/les processus électrochimiques moyennés sur toute la surface des échantillons. La voltampérométrie sert à l'obtention des courbes courant-tension. Les modèles équivalents des interfaces, avec l'identification des différents processus de corrosion, sont déterminés via les mesures d'impédance. Les mesures d'impédance serviront également à suivre l'évolution in-situ des interfaces, sur des périodes plus ou moins longues.

2.3.1 Les techniques de mesures stationnaires

Les techniques de mesures dites stationnaires sont des mesures qui se font sans polarisation/excitation externe. Elles présentent l'avantages de suivre sur un temps plus ou moins long la corrosion naturelle du système électrochimique soumis à un environnement corrosif. Ces techniques peuvent servir de méthodes de conditionnement de l'interface assurant une stabilisation de cette dernière avant d'utiliser les techniques de mesures dynamiques : impédances et potentiodynamiques.

2.3.1.1 Mesure à l'abandon : OCP

Le potentiel à l'abandon correspond au potentiel pris spontanément par le système lorsque le circuit est ouvert. La mesure du potentiel d'abandon, appelée « Open Circuit Potential » en anglais correspond alors au suivi de ce potentiel au cours du temps. Au bout d'un certain temps, ce potentiel tend à se stabiliser autour d'une certaine valeur. A cet état quasi-stationnaire, le potentiel représentera le potentiel thermodynamique « E_{th} » dans le cas où deux espèces (oxydant et réducteur) d'un même couple rédox sont présentes simultanément dans le milieu. Lorsque plusieurs couples rédox sont mis en jeu comme dans le processus de corrosion, le potentiel à l'abandon mesuré correspondra au potentiel mixte (hors-équilibre) ou potentiel de corrosion.

L'étude porte sur un cas de corrosion dans un milieu ne contenant pas d'ion Fe^{II} et/ou Fe^{III} (système hors équilibre) au départ. Les valeurs d'OCP mesurés seront donc des potentiels de corrosion.

Cette mesure de potentiel correspond au niveau du montage, représenté en *figure 2-3*, à la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le circuit étant ouvert dans ce cas, l'électrode auxiliaire n'intervient pas dans cette mesure.

2.3.1.2 Mesure de couplage galvanique : Mode ZRA

La méthode « ZRA » ou « Zero Resistance Ammeter » en anglais, est une technique très utilisée pour les mesures de « bruit électrochimique » en corrosion, pour évaluer in-situ la corrosion localisée. On la retrouve souvent en complément d'analyse d'impédances comme dans les travaux de *S.M. Hoseinieh et al* [101]. Elle peut être également utilisée pour évaluer sur la durée, la corrosion par couplage galvanique entre deux électrodes. Elle a été par exemple utilisée par *N. Espallargas et al.*, [44], pour quantifier in-situ l'effet de couplage galvanique qui s'opère entre une zone détériorée (sans film passif) et le reste d'une électrode passivée en acier inoxydable. C'est dans cette deuxième optique que la méthode ZRA est employée pour évaluer le potentiel et courant de couplage galvanique entre deux matériaux. Dans les conditions réelles toutes les interfaces sont connectées entre elles via l'électrolyte et l'intérieur du navire. Sans protection cathodique le phénomène de corrosion principal qui impacte la signature électrique des navires est la corrosion par couplage galvanique (*cf. 1.1.4 et 1.2.3*).

Le courant et le potentiel à l'abandon entre deux électrodes sont enregistrés sur un temps plus ou moins long [22], [102]. Le système utilisé pour les mesures « ZRA » est présenté en *figure 2-6*. Il est constitué de deux électrodes d'intérêt, désignées comme « n°1 et 2 » dans le schéma présenté en *figure 2-6*. L'électrode de référence (ECS) permet de mesurer le potentiel adopté par l'une des électrodes de travail ici l'électrode n°1. Le mode « ZRA », consiste à appliquer une différence de potentiel nulle entre les deux électrodes 1 et 2. Le potentiel mesuré correspond alors au potentiel de couplage galvanique (corrosion naturelle)

2.3 Méthodes de mesures électrochimiques

entre les deux matériaux. Le courant mesuré correspond quant à lui au courant de couplage galvanique. Suivant le sens de circulation du courant, le courant enregistré est positif ou négatif. Dans le cas où l'anode, c'est-à-dire le matériau le moins noble (potentiel de corrosion le plus faible) se trouve au niveau de l'électrode n°1, le courant est positif. Dans le cas inverse où c'est la cathode (matériau le plus noble) qui se trouve en position n°1 (Fig. 2-6), le courant est alors négatif (cf 1.1.4). L'avantage de cette technique par rapport à la mesure d'OCP est que le courant de couplage est enregistré simultanément avec le potentiel de couplage galvanique entre les deux électrodes.

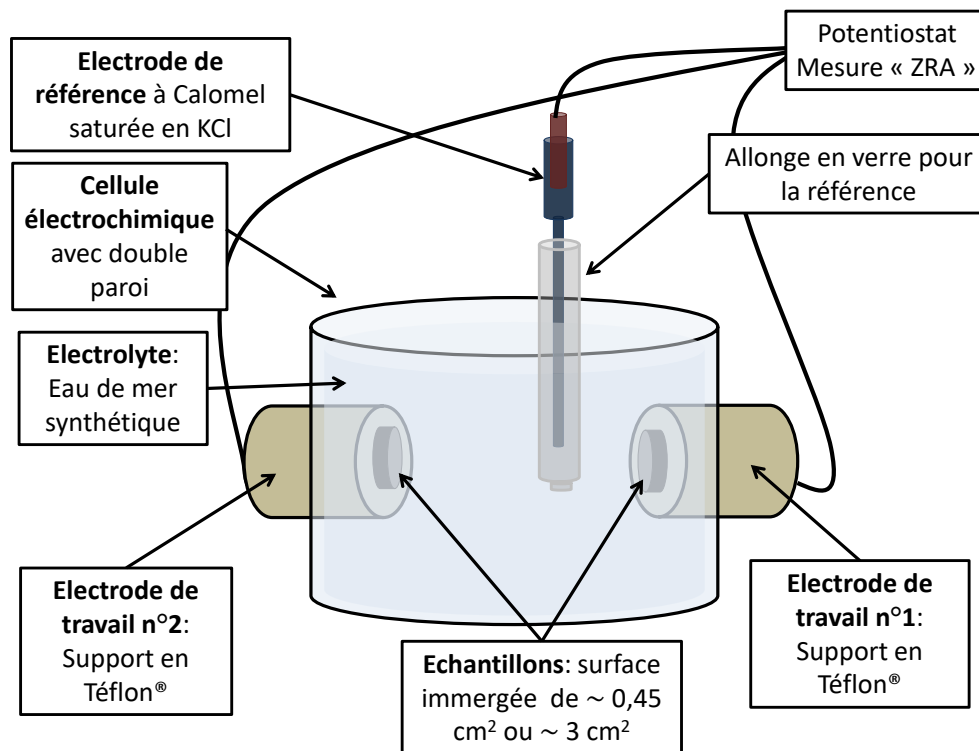


Figure 2 - 6 : Schéma du montage pour les mesures du potentiel et courant de couplage galvanique entre les différentes interfaces par mesure ZRA

2.3.2 Les techniques de mesures dynamiques

Pour ces mesures, un courant ou potentiel est imposé de manière continue ou en mode alternatif. Les interfaces sont alors excitées soit autour d'un point de potentiel soit en balayage de potentiel. Pour ce projet, il a été choisi de « piloter » les systèmes par l'imposition d'un potentiel, que ce soit pour les mesures d'impédances ou de voltampérométrie. Ces méthodes permettent de laisser les interfaces libres de répondre face à la stimulation en

potentiel, contrairement aux méthodes à courant imposé où le système est contraint à un certain flux de courant. La technique d'impédance fait partie des mesures dynamiques et sera présentée dans la partie suivante (cf. 2.4).

2.3.2.1 La Voltampérométrie : « Mesures Potentiodynamique »

C'est une méthode stationnaire invasive qui permet de mesurer l'évolution du courant sous un balayage en potentiel à une vitesse de balayage en potentiel donnée. Le fait de travailler en conditions statiques (électrolyte comme électrode de travail) impose d'adapter la vitesse de balayage en potentiel pour laisser le temps aux espèces de diffuser vers l'interface et au système de réagir à l'excitation induite [103]. Les courbes courant-tension obtenues sont dépendantes de la vitesse de balayage. Plus le balayage est rapide et moins l'interface aura le temps de réagir à l'excitation. Dans ce contexte, certains processus lents seront difficiles à observer dans le cas d'un balayage rapide. Pour cette étude, une vitesse de $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est utilisée.

Les potentiels et densités de courant de corrosion seront, pour ces travaux de thèse, estimés graphiquement via la méthode d'extrapolation de Tafel présenté dans le chapitre état de l'art (cf. 1.1.1.4). A partir de ces courbes courant/tension, la résistance de polarisation « R_p » peut être estimée via la méthode LRP. Elle permet d'estimer « R_p » rapidement par lecture de la courbe de polarisation. Cette lecture graphique se fait dans la région proche du potentiel de corrosion, où les potentiels évoluent linéairement avec les densités de courant. La résistance de polarisation correspond alors à l'inverse de la pente « $i=f(E)$ » en échelle linéaire (cf. 1.1.1.4, Fig. 1-4 A). Généralement la pente est prise à ± 20 ou $10 \text{ mV}_{\text{vs OCP}}$ suivant les courbes expérimentales obtenues [4], [38]. Cette zone de linéarité équivaut généralement à celle estimée pour les mesures d'impédance (cf. 2.4.1). La spectroscopie d'impédance permet également d'estimer cette résistance par lecture graphique du module de l'impédance à basse fréquence ou encore lors des modélisations par CEE des diagrammes d'impédance (cf. 2.4). Dans le chapitre 3 les valeurs de « R_p » estimées via les courbes de polarisation selon la méthode LRP, seront comparées à celles mesurées via les diagrammes d'impédance et modélisation CEE de ces derniers.

2.3.2.2 La Chronoampérométrie

La technique de chronoampérométrie consiste en l'imposition d'une valeur de potentiel sur une durée plus ou moins longue, i.e. de 24h à 7 jours dans notre cas, suivant le type d'essai. Le but de cette mesure est d'enregistrer le courant induit par la polarisation de l'électrode de travail à un potentiel défini en fonction du temps. Cette méthode est souvent utilisée pour simuler les conditions sous protection cathodique en fixant un potentiel qui correspond au potentiel imposé sous protection cathodique [6], [25], [42], [51], [101].

2.3.2.3 Les séquençages de mesures

Suivant les objectifs visés, deux types de séquençage de mesure ont été effectués. Pour l'étude de l'impact des paramètres physiques sur les lois de polarisation des différents matériaux, une séquence de mesures de caractérisation a été réalisée (*cf.* 2.3.2.3.1). Pour étudier l'évolution des interfaces dans le temps, une séquence de mesure spécifique, dite de vieillissement, a été utilisée (*cf.* 2.3.2.3.2).

2.3.2.3.1 Caractérisation électrochimique

L'objectif de cette séquence de mesure est de discriminer, dans un premier temps, les différents phénomènes interfaciaux via la mesure d'impédance. Puis dans un second temps, les lois de polarisation (courbes de polarisation) seront évaluées ainsi que le comportement global sous polarisation anodique ou cathodique du système.

Cette séquence débute par 2h de mesure du potentiel à l'abandon (« OCP ») avec une acquisition de points toutes les 0,5 s ou 1 s. Une fois les 2h écoulées, après que le potentiel soit devenu relativement stable (quasi-stationnarité de l'interface), une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique est alors effectuée, à ce même potentiel d'abandon. Pour les mesures d'impédance, l'amplitude du signal de perturbation choisie est de ± 10 mV avec un enregistrement de 10 points par décade et une plage de fréquences d'étude entre 10 mHz et 10 kHz.

Après la mesure d'impédance, le système est laissé à nouveau 10 min à l'abandon pour que l'interface se stabilise à nouveau avant d'effectuer les mesures potentiodynamiques. Celles-ci sont réalisées sur une fenêtre de potentiels plus ou moins large, suivant le matériau étudié. Globalement le point initial est fixé à ± 30 mV du potentiel de corrosion enregistré au préalable. Pour les mesures sous polarisation cathodique, le balayage débute à +30 mV par rapport au potentiel de corrosion et se termine aux environs de $-1 V_{ECS}$. Pour les mesures sous polarisation anodique, le balayage en potentiel débute à -30 mV par rapport au potentiel de corrosion jusqu'à +500 mV environ par rapport à ce même potentiel. Débuter les mesures à ± 30 mV par rapport au potentiel d'abandon permet d'opérer dans la zone où le processus électrochimique obéit à un comportement dit « de Tafel » (cf 2.3.2.1). Pour garantir un état de surface identique et une bonne reproductibilité des mesures, les branches anodiques et cathodiques sont évaluées séparément.

2.3.2.3.2 Vieillessement

L'objectif de ce type de mesure est d'étudier l'évolution in-situ de l'interface au cours du temps, à des potentiels fixes. Pour cela, la technique de mesure qui est la mieux adaptée est la mesure par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. Elle permet de caractériser les différents processus électrochimiques sans modifier l'interface. Les méthodes de mesure développées dans la littérature [24], [29], [30], ont servi de référence pour les mesures de vieillissement : chronoampérométrie couplée à la spectroscopie d'impédance électrochimique pour suivre l'évolution de l'interface métallique au cours du temps (formation de dépôt de corrosion par exemple...)

Le protocole consiste donc en une alternance entre des mesures d'impédance et des mesures de chronoampérométrie au même potentiel avec, pour l'impédance, les mêmes paramètres de mesure que dans la section « caractérisation » (cf. 2.3.2.3.1). Sur les premières 24h, la mesure d'impédance est réalisée au bout d'1h ou 2h puis 6h, 12h et à 24h. Au-delà de 24h, les mesures d'impédance sont réalisées toutes les 12h ou 24h.

2.3.2.4 Présentation des résultats

Pour s'assurer de la bonne reproductibilité des résultats obtenus dans chaque cas d'étude, au moins trois analyses successives sont réalisées. Les résultats présentés dans ce rapport de thèse sont sous la forme de valeur moyenne « \bar{x} » considérée comme valeur « vraie ». Après comparaison entre l'écart type et l'écart à la moyenne le choix d'utiliser l'écart-type sur l'ensemble des répétitions a été fait [104], [105]. Par comparaison dans la littérature, l'utilisation de l'écart type semble plus appropriée étant donné que nous n'avons pas de valeurs théoriques de références pour nos mesures. Etant donné le faible nombre de répétitions (minimum 3) il a été décidé de prendre en compte tous les essais pour le calcul de l'écart type « σ » soit sur « n » mesure et non « $n-1$ » selon l'équation suivante (Eq.2-1):

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})}{n}} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Même si mathématiquement l'utilisation de l'écart type ne pourrait ne pas être considérée comme la plus adaptée pour estimer l'erreur du point de vue statistique, dans la littérature cette méthode est utilisée fréquemment [9] [106].

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

2.4.1 Principe de la mesure

Contrairement à la voltampérométrie, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique où « SIE » (Electrochemical Impedance Spectroscopy en anglais) est une technique non-destructive qui permet de discriminer temporellement, via un balayage fréquentiel, les différents phénomènes interfaciaux [107]. Cette technique se base sur le fait que chaque phénomène, suivant sa nature, relaxe plus ou moins rapidement et est caractérisé par une constante de temps de relaxation qui lui est propre. Un balayage fréquentiel permet donc de discriminer les phénomènes principaux. En général, à haute fréquence, les phénomènes capacitifs non-faradiques sont observés. Les phénomènes faradiques, comme le phénomène de transfert de charge, se déroulent sur des plages de fréquences intermédiaires. A basse fréquence, ce sont souvent les phénomènes de diffusion et/ou inductifs liés à l'adsorption d'espèces à l'interface qui sont observés [89].

Cette technique non-stationnaire consiste à appliquer un signal alternatif de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement de référence dans la courbe de polarisation obtenue par voltampérométrie (*cf* 2.3.2.1). Ce point de fonctionnement peut être un courant ou bien un potentiel, comme illustré par la *figure 2-7*. Dans tous les cas, ce point de fonctionnement doit être choisi dans une zone où le système a un comportement quasi-stationnaire. Pour satisfaire ces conditions, les mesures sont souvent réalisées aux potentiels ou courant de corrosion mais peuvent l'être autour d'autres points de fonctionnement tant que la condition de quasi-stationnarité est respectée.

Dans le cas présent, le choix de travailler en contrôle de potentiel a été fait. Pour les mesures de caractérisation électrochimique, le point de fonctionnement choisi est donc le potentiel de corrosion obtenu à la fin des 2h de conditionnement qui précèdent la mesure d'impédance.

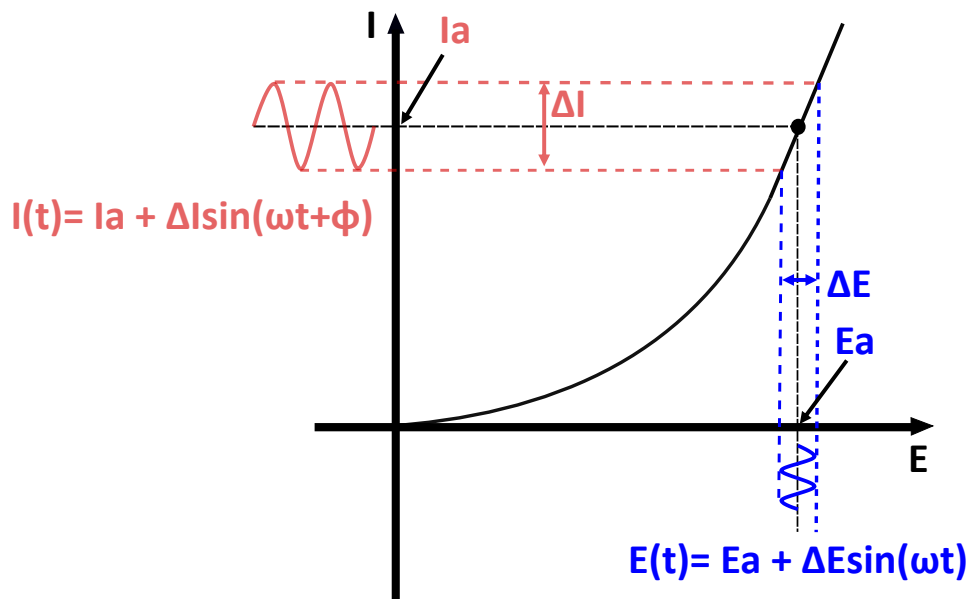


Figure 2 - 7 : Schéma du principe de mesure de la spectroscopie d'impédance selon F. Hilario [106] ; C. Gabrielli et al. [107] et J-P. Diard et al. [86]

D'après l'illustration en *figure 2-7*, un signal d'entrée alternatif en potentiel ou courant, est imposé. Pour ce projet l'amplitude du signal alternatif en potentiel est de ± 10 mV [108]. Ce type de mesure peut également s'effectuer à un courant fixe de référence : mode galvanostatique. Dans notre cas le principe de la mesure repose sur une tension sinusoïdale d'entrée superposée à un potentiel fixe choisi généralement au potentiel de corrosion. Le signal d'entrée aura alors pour formule :

$$E(t) = E_a + \Delta E \sin(\omega t)$$

A la sortie, un courant est mesuré avec un déphasage « ϕ » plus ou moins important suivant la fréquence mesurée et la présence de phénomènes susceptibles de relaxer à cette fréquence. L'équation du signal de sortie est alors du type :

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

« E_a » et « I_a » représentent les valeurs de tension et courant fixe, « ΔE » et « ΔI » les amplitudes des signaux d'entrée et de sortie, « ω » la fréquence angulaire = $2\pi f$ et « ϕ » le déphasage entre le signal d'entrée et de sortie à une fréquence donnée. Un balayage en fréquence permet alors de discrétiser les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent à

l'interface étudiée et relaxent selon leur nature à une fréquence caractéristique qui leur est propre. L'impédance complexe mesurée en sortie suite à une série de traitements du signal effectué par les potentiostats s'exprime comme décrit par *J.R. Macdonald*, [109], (Eq. 2-2) :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Pour faciliter le tracé des diagrammes d'impédance, les impédances peuvent être également représentées sous la forme d'un nombre complexe ²avec une partie imaginaire et une partie réelle (Eq. 2-3):

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) = |Z| e^{i\varphi} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Z_r représente la partie réelle et *Z_j* la partie imaginaire et toutes deux s'expriment en Ω ou $\Omega.cm^2$. *|Z|* et φ représentant respectivement le module et la phase de l'impédance en (Ω ou $\Omega.cm^2$) et ($^\circ$)

Le module de l'impédance est alors égal à (Eq. 2-4):

$$|Z| = [Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2]^{1/2} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

La phase a pour expression (Eq. 2-5):

$$|\phi| = \tan^{-1} (Z''/Z') \quad (\text{Eq. 2-5})$$

2.4.2 Les diagrammes d'impédances

Sur la plage de fréquence d'étude, l'impédance mesurée est représentée sous forme de diagramme. Deux tracés complémentaires peuvent être utilisés : la représentation de Nyquist en coordonnées cartésiennes (Fig. 2-8 A) et la représentation de Bode en coordonnées

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

polaires (Fig. 2-8 B). Ces deux types de représentation sont complémentaires et permettent d'apporter plusieurs informations sur les systèmes étudiés.

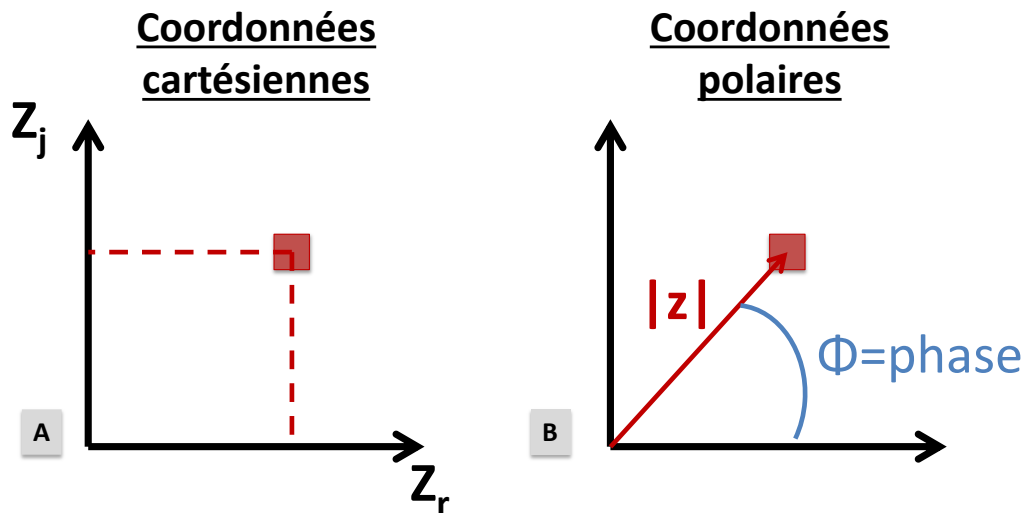


Figure 2 - 8 : Représentations, dans les différents plans, des diagrammes d'impédance selon D.Loveday et al., [108]: **(A)** le diagramme de Nyquist en coordonnées cartésiennes, **(B)** les coordonnées polaires avec la phase et l'amplitude

Le tracé de type « Nyquist », rend compte du caractère impédant du système. La figure 2-8 A, représente ce tracé avec la partie imaginaire « Z_j » de l'impédance en fonction de la partie réelle « Z_r ». Il permet de distinguer les différents types de processus, mis en jeu au niveau de l'interface et leur nature. Par exemple, on retrouve les phénomènes de diffusion distingués par l'observation de droite avec une pente à 45° , les phénomènes d'induction (partie imaginaire négative pour les phénomènes d'adsorption) ou encore les phénomènes résisto-capacitifs représentés par des demi-cercles. L'inconvénient de ce type de représentation est qu'aux hautes fréquences la distinction des phénomènes est difficile avec des informations « écrasées » dans le plan. De plus une lecture directe des fréquences est également impossible.

Pour une lecture directe des fréquences de relaxation et une meilleure observation des phénomènes à hautes fréquences, le tracé de type Bode est le plus adapté [19], [23], [36]. Ce dernier, en coordonnées polaires, trace la phase « $|\phi|$ » et le module « $|Z|$ » de l'impédance en fonction de la fréquence.

En comparant les deux types de tracés, plusieurs informations peuvent être extraites, qui aideront par la suite à établir les modèles électriques équivalents. La *figure 2-9* représente schématiquement les différentes informations qui peuvent être déduites des diagrammes. A titre d'exemple, le cas simple d'une électrode uniformément accessible est présenté en *figure 2-9*. Dans ce cas d'étude, un unique phénomène résisto-capacitif ($R_2 // C$) en série avec la résistance de l'électrolyte « R_1 » est utilisé, appelé circuit de type Randles (*Fig. 2-9 A*). Cette situation peut être observée lorsqu'une seule réaction électrochimique se déroule sur une électrode/interface uniformément accessible.

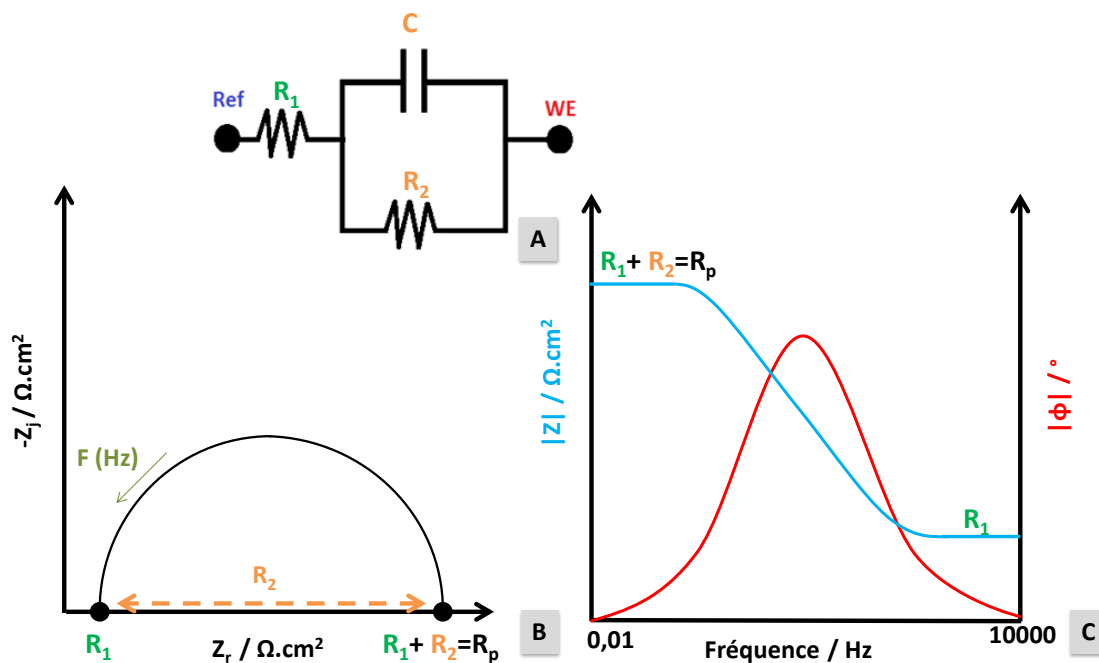


Figure 2 - 9 : Diagramme de Nyquist **(B)** et de Bode **(C)** pour un circuit de type Randles **(A)** : identification des informations accessibles au niveau des diagrammes.

A basses fréquences, la capacité est ouverte (impédance infinie) seules les résistances persistent et sont disposées en série. Le courant qui passe au travers de « R_1 » passe également au travers de « R_2 ». La résistance globale mesurée à basses fréquences est alors équivalente à la somme des résistances en série « R_1 » et « R_2 ». Cette résistance globale correspond à la résistance de polarisation « R_p ». Cette résistance de polarisation est alors identifiable par le point à très basses fréquences, i.e. $Z_j = 0$, (*Fig. 2-11 B*). Sur la représentation de Bode, l'impédance basses fréquences devrait avoir pour module la valeur de « R_p » ($R_1 +$

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

R_2) et une phase nulle (Fig. 2-11 C), puisque l'impédance d'une résistance est un nombre réel (cf 2.4.3.1). On parle alors de comportement purement résistif. L'estimation de la résistance de polarisation dans ce cas peut être directement évaluée par lecture graphique sur le diagramme de Bode.

Ce comportement résistif est également présent à très hautes fréquences où la capacité a une impédance nulle et seule la résistance liée à la chute ohmique (circuit externe + électrolyte) est présente. L'impédance à haute fréquence est donc égale à celle de la résistance « R_1 » pour le module de l'impédance avec une phase qui sera nulle (nombre réel) en représentation de Bode (Fig. 2-9 C). Pour la représentation de Nyquist, « R_1 » représente le premier point réel haute fréquence mesuré avec une valeur « Z_j » quasi-nulle (Fig. 2-9 B).

Dans certains cas, la chute ohmique, principalement causée par la résistance de l'électrolyte peut être non-négligeable vis-à-vis des autres résistances liées aux phénomènes électrochimiques interfaciaux. Les informations hautes fréquences seront alors masquées. Il est possible de s'affranchir en grande partie de ces perturbations par le tracé du diagramme de Bode dit « corrigé » de la résistance de l'électrolyte « R_e » [89]. Cette résistance de l'électrolyte est mesurée à l'abandon et peut être dépendante de la distance entre l'électrode de référence et l'électrode de travail en plus de la nature de l'électrolyte (cf. 2.2). Il est donc nécessaire de s'affranchir de ce paramètre dépendant du montage.

Cette correction consiste à soustraire de la partie réelle la résistance de l'électrolyte « R_e » souvent majoritaire à hautes fréquences par rapport aux autres sources de perturbations, liées à la connectique. Les équations du module et de la phase s'écrivent alors suivant l'équation, (Eq. 2-6) :

$$|Z| = \sqrt{(Z_r - R_e)^2 + Z_j^2} \text{ et } \Phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_j}{(Z_r - R_e)} \right) \quad (\text{Eq. 2-6})$$

La *figure 2-10* compare une représentation de Nyquist pour l'impédance d'un acier non-peint immergé en eau de mer avec la chute ohmique représentant l'électrolyte « R_e » (*Fig. 2-10 A*) et avec la correction de la chute ohmique, (*Fig. 2-10 B*).

Tandis qu'un seul processus électrochimique est identifié pour l'acier carbone DH36 non-peint immergé en eau de mer (*Fig. 2-10 A*), un deuxième à hautes fréquences est visible après correction de la chute ohmique (*Fig. 2-10 B*). Une nouvelle constante de temps apparaît alors au-delà de 1 kHz, désignée comme « cst n°1 » au niveau de la phase (courbe rouge, *Fig. 2-10 B*). De même concernant le module (*Fig. 2-10 B*), une rupture de pente est observée. Cela témoigne de l'apparition d'un second phénomène qui n'était pas visible lorsque les données ne sont pas corrigées de la chute ohmique.

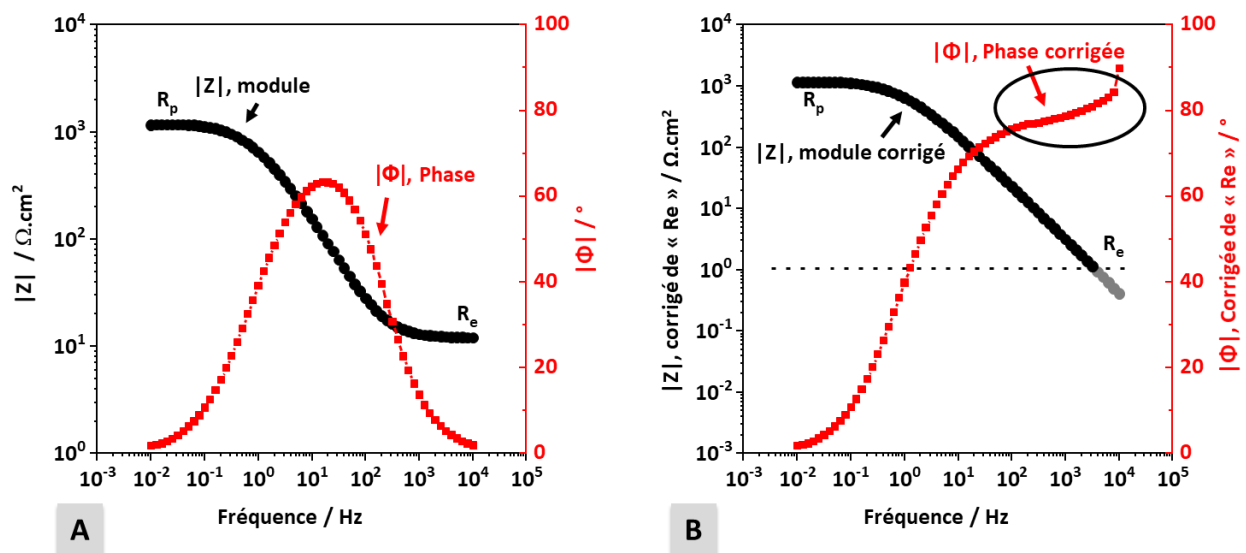


Figure 2 - 10 : Impact de la chute ohmique : représentation de Bode classique (A) et corrigée de la résistance de l'électrolyte « R_e » (B)

2.4.3 Modélisation des diagrammes d'impédance

Il existe deux manières de modéliser les diagrammes d'impédance, soit par l'utilisation d'expressions analytiques soit par une représentation physique de l'interface par des Circuits Electriques Equivalents, « CEE ». Avec les Circuits électriques « CEE », l'interface est représentée par un circuit électrique plus ou moins complexe constitué de différents composants électriques permettant de modéliser les processus électrochimiques [107]–[109].

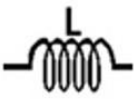
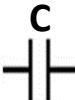
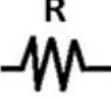
2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

C'est cette méthode plus visuelle qui a été développée pour la modélisation des diagrammes d'impédance dans ce projet. Des différents « CEE » développés suivant les scénarios de corrosion étudiés, des ordres de grandeur au niveau des valeurs des différentes composantes pourront être estimés. Ces informations permettront d'avoir une meilleure connaissance des processus de corrosion interfaciaux et de leur évolution suivant les différents cas de figure étudiés.

2.4.3.1 Les composantes élémentaires et leur impédance

Des composantes de bases comme des résistances, des capacités, ou des inductances peuvent être utilisées dans les CEE. Ces composantes élémentaires sont représentées par un symbole et possèdent une impédance qui leur est propre et rappelée dans le *tableau 2-5* [89], [108], [109] :

Tableau 2 - 5 : Composants de circuit électriques équivalents avec $\omega = 2\pi f = \text{pulsation}$

Composantes électriques	Inductance / H.cm ⁻² ou H	Capacité / F.cm ⁻² ou F	Résistance / Ω.cm ⁻² ou Ω
Représentation			
Impédance	$Z(\omega)_L = jL\omega.$	$Z(\omega)_C = \frac{1}{jC\omega}$	$Z(\omega)_R = R$

Lorsque deux éléments se trouvent en série leur impédance globale est égale à la somme de leur impédance (Eq. 2-7).

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (\text{Eq. 2-7})$$

Lorsque les éléments sont en parallèle, c'est l'inverse de l'impédance globale qui est égale à la somme des inverses de chaque impédance (Eq. 2-8) :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (\text{Eq. 2-8})$$

Les phénomènes électrochimiques étant très variables et nombreux, les circuits électriques peuvent devenir rapidement assez complexes suivant le système étudié. Dans la sous-partie suivante, des modèles de référence seront présentés. Ils serviront par la suite dans l'étude des diagrammes d'impédances de ce projet de thèse.

2.4.3.2 Les Circuits Electriques Equivalents : exemples

Des modèles types sont présentés dans cette sous partie. Il est important de souligner le fait que ces modèles restent mathématiques l'aspect physique est donc prioritaire et ces modèles tentent d'illustrer ce qui se passe physiquement à l'interface et non l'inverse.

2.4.3.2.1 Cas de base d'une électrode uniformément accessible

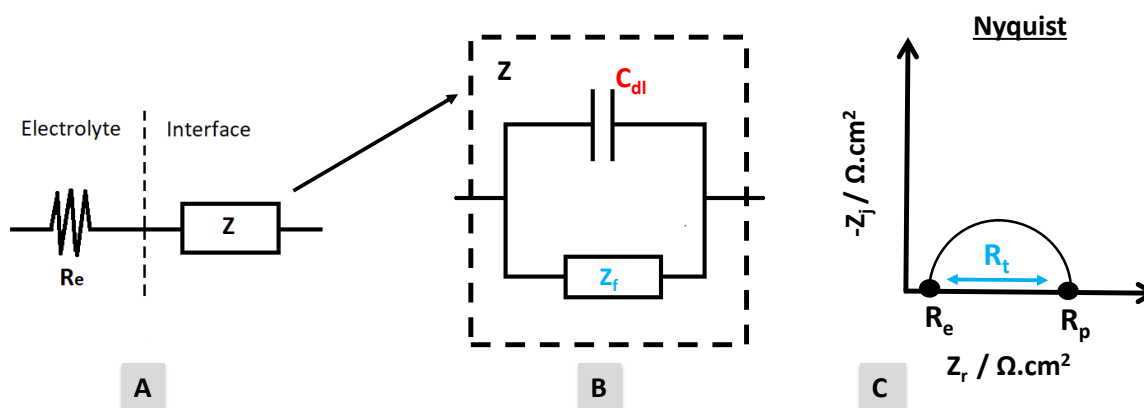


Figure 2 - 11 : Reprise du cas simple d'une électrode uniformément accessible où un unique phénomène résisto-capacitif est présent avec en (A) mise en série de l'impédance de l'électrolyte (équivalente à R_e = résistance de l'électrolyte) et celle interfaciale ("Z"), en (B) modélisation de l'impédance interfaciale Z et représentation de Nyquist de l'ensemble en (C)

Lorsque l'électrode est uniformément accessible, le potentiel global enregistré pour le système correspond à la somme des potentiels de chaque élément disposé en série ([89], Chap. 4). Dans le cas présenté en figure 2-11 A, l'impédance globale est alors équivalente à la somme de l'impédance « Z » liée aux phénomènes interfaciaux et de celle liée à l'électrolyte égale à la résistance « R_e ». Dans cet exemple, l'impédance interfaciale représente

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

l'impédance faradique liée au processus de transfert de charge d'une réaction d'oxydoréduction qui peut être limitante en termes de cinétique électrochimique (cf 1.1.1.4).

Cette impédance est représentée par une capacité dite de double couche « C_{dl} » représentant l'accumulation de charges au niveau de l'interface (cf. 1.1.1.2). Cette capacité est disposée en parallèle avec l'impédance liée aux phénomènes de transfert de charge d'une réaction électrochimique (Fig. 2-11 B). Très souvent désignée comme impédance Faradique « Z_f », elle peut être assimilée à un ou plusieurs phénomènes. Dans le cas où, une seule réaction électrochimique se déroule à l'interface, et que cette dernière est limitée par le transfert de charge, cette impédance correspond alors à la résistance de transfert de charge « R_t ». La représentation de Nyquist d'un tel system est un circuit équivalent « $R_e + R_t // C_{dl}$ » représenté par un demi-cercle parfait de diamètre R_t (Fig. 2-11 C). L'impédance d'un tel système dit de Randle s'écrit selon l'équation 2-9 :

$$Z_{globale}(\omega) = R_e + \frac{Z_f}{1 + j\omega Z_f C_{dl}} = R_e + \frac{R_t}{1 + j\omega R_t C_{dl}} \quad (\text{Eq. 2-9})$$

où « R_e » représente la résistance de l'électrolyte en (Ω ou $\Omega.cm^{-2}$), « C_{dl} » correspond à la capacité de double couche souvent comprise entre 20 et 100 $\mu F.cm^{-2}$, la pulsation, « ω » est égale à $2\pi f$ avec f la fréquence en Hz et « Z_f » qui désigne l'impédance faradique égale à « R_t » dans ce cas de figure ([89], chap. 10).

Toujours dans le cas d'une unique réaction électrochimique, le système peut être limité cette fois-ci par la présence d'une des espèces nécessaire à cette réaction. Dans ce cas, le système est limité par le transport de matière (cf 1.1.1.4). Une impédance de diffusion « Z_D » est alors ajoutée en série avec la résistance de transfert de charge « R_t », comme illustré en figure 2-12 B. L'impédance faradique « Z_f » représente alors l'ensemble « $R_t + Z_D$ » (Fig. 2-12 B). Dans d'autre cas la réaction qui se déroule à l'interface peut être limitée par un phénomène d'adsorption. L'impédance faradique est une combinaison en parallèle cette fois-ci de la résistance de transfert charge liée à la réaction électrochimique et du phénomène d'adsorption. Ce dernier peut être représenté par une inductance « L » en série avec une résistance « R_L » liée à ce phénomène d'adsorption (Fig. 2-12 C), ([89] Chap 4, 9 et 10). Dans ce cas, « Z_f » est représentée par l'ensemble « $R_t + L // R_L$ » (Fig. 2-12 C).

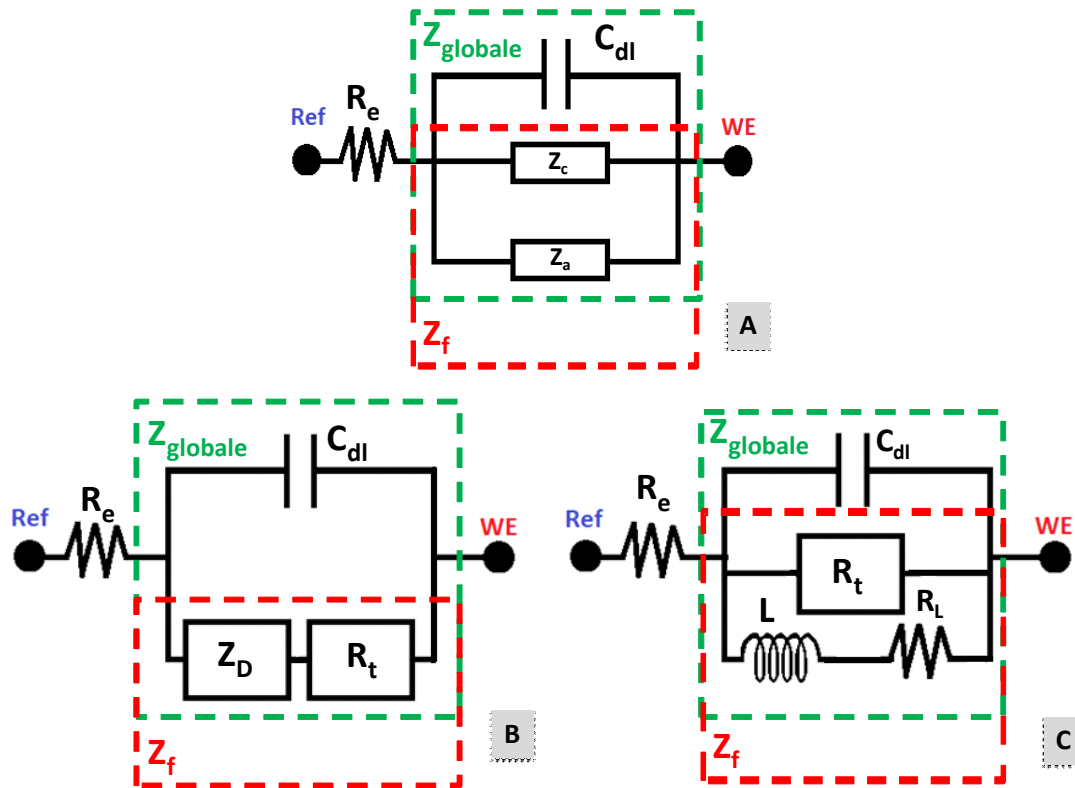


Figure 2 - 12 : Circuits électriques équivalents élémentaires avec le cas d'une corrosion uniforme en (A), d'un système limité par le processus de diffusion en (B) et lorsque le système est limité par l'adsorption d'espèces à l'interface (C)

Dans la réalité, dans les cas d'étude de corrosion, plusieurs réactions électrochimiques se déroulent simultanément à l'interface. C'est le cas par exemple des matériaux qui subissent une corrosion uniforme où se déroule une réaction d'oxydoréduction. Durant ce projet de thèse, ce cas est observé pour l'acier carbone par exemple. Comme son nom l'indique, au moins une réaction de réduction et une d'oxydation se déroulent en parallèle à l'interface.

Ces dernières seront alors désignées comme « Z_a » et « Z_c » pour « impédance anodique » et « impédance cathodique » respectivement (Fig. 2-12 A). Comme évoqué dans les paragraphes précédents, chacune de ces impédances pourra être assimilée à une résistance de transfert de charge si le système est limité par le transfert de charge. Néanmoins si au moins l'un des systèmes est limité par le transport de matière (adsorption ou diffusion) d'autres impédances devront être ajoutées.

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

Finalement, tous les phénomènes liés à ce qui se déroule directement à l'interface métal/ électrolyte peuvent être désignés comme impédance faradique « Z_f » disposée en parallèle avec la capacité de double couche ([89] Chap 4, 9 et 10).

2.4.3.2.2 Cas d'une électrode recouverte d'un film

Lorsque le métal est recouvert d'une couche passive ou d'une couche de corrosion suffisamment dense, une seconde interface est à prendre en compte dans le circuit électrique équivalent. Les propriétés de cette deuxième interface sont propres à la nature intrinsèque de ce film. Dans le cas d'un comportement diélectrique de cette couche, l'interface électrolyte/ film est représentée par une capacité liée aux propriétés diélectriques du film « C_l » (Fig. 2-13), en parallèle avec une résistance liée à la porosité du film le plus souvent « R_l » (Fig. 2-13). Il est possible d'estimer une épaisseur de film à partir de la capacité du film « C_l » en « $\mu\text{F.cm}^{-2}$ » selon l'équation 2-10, [108]:

$$C_l = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{film}}{d} \quad (\text{Eq. 2-10})$$

où « S » représente la surface immergée en (cm^2), « d » l'épaisseur de la couche en (cm) et les constantes diélectriques du vide et de la couche sont désignées respectivement par $\epsilon_0=8.8542.10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ et $\epsilon_{film} (\text{F.cm}^{-1})$

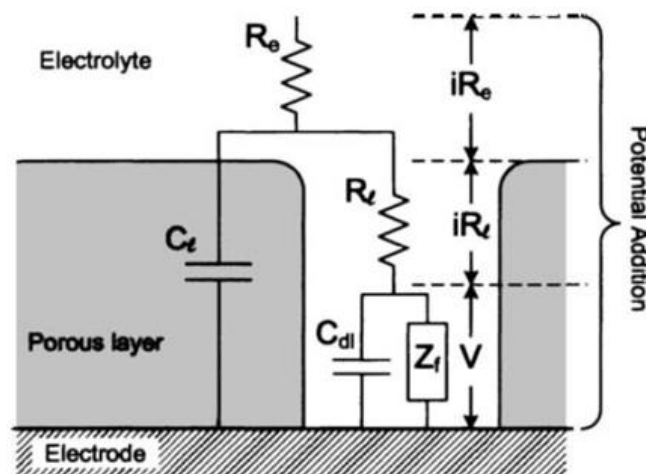


Figure 2 - 13 : CEE pour un acier recouvert d'un film poreux avec « C_{dl} » correspondant à la capacité de double couche, « R_e » la résistance de l'électrolyte, « Z_f » l'impédance faradique

liée aux réactions qui se déroulent à l'interface métallique au niveau du pore , « R_I » la résistance liée à la porosité et « CI » la capacité liée aux propriétés diélectriques du revêtement selon(Chap. 13,[89]).

Ce type de CEE peut être utilisé dans le cas d'une électrode passivée comme les aciers inoxydables ou encore un acier recouvert d'une couche dense d'oxydes ou d'une couche de peinture.

2.4.3.2.3 Estimation de la résistance de polarisation

A partir des modélisations par CEE des interfaces, il est possible d'estimer la résistance globale du système via la somme de toutes les résistances présentes dans le circuit. Cette résistance globale sera équivalente à la résistance de polarisation « R_p » en cas d'absence de phénomènes inductifs [89]. L'avantage est que, dans le cas d'un phénomène relaxant à plus basses fréquences que la limite choisie, les logiciels de simulation de CEE permettent d'estimer une valeur de cette résistance « R_p ». Dans ce cas, la lecture graphique de R_p ne sera pas possible car le module mesuré à basse fréquence n'aura pas un comportement résistif mais capacitif.

2.4.3.3 Impédance d'un phénomène limité par la diffusion :

Lorsque les phénomènes sont limités par des processus de migration des espèces ioniques, on parle de cinétiques limitées par le transport de matière. Parmi ces mécanismes, on retrouve les mécanismes de diffusion ou encore de diffusion convection. Chacun aura une impédance et une constante de temps de relaxation qui lui sera associée.

Dans le cas d'un processus limité par un phénomène de diffusion, liée à la présence d'une phase dans un volume semi-fini, le modèle de Warburg peut être utilisé. L'impédance est identifiée par la dénomination « W » ou « Z_D » au niveau des circuits électriques. L'impédance dans ce cas a pour équation (Eq. 2-11), [86]:

$$Z_D(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{Eq. 2-11})$$

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

où « σ » qui est un paramètre lié à cette impédance s'exprime en $\Omega.s^{-1/2}$, « ω » représente la pulsation égale à $2\pi F$ en $rad.s^{-1}$.

La représentation dans le plan de Nyquist pour ce type de processus de diffusion est une droite de pente 45° . Dans le plan de Bode, le module aura une pente de $-1/2$ et une phase aux environs de -45° [86].

Lors de l'utilisation d'une électrode tournante, le phénomène de diffusion se fait dans un volume défini, lié à l'aspect hydrodynamique contrôlé. Dans ce cas, le phénomène est dit de convection-diffusion. L'impédance est alors différente même si le phénomène reste lié au transport de matière. La dénomination de cette impédance est « $Z_{w\delta}$ » au niveau du circuit le symbole souvent utilisé est « W_δ ». Ce phénomène a pour formule d'impédance l'équation (Eq. 2-12) [86] :

$$Z_{wd}(\omega) = R_d \times \frac{\tanh(\tau_d \omega)^{1/2}}{(\tau_d \omega)} \quad (\text{Eq. 2-12})$$

où « R_d » et « τ_d » caractérisent cette impédance spécifique avec « R_d » en (Ω) et « τ_d » en (s).

Dans le plan de Nyquist, cette impédance particulière a la forme d'un quart de lemniscate, avec comme point de référence, une pulsation correspondant au minimum de la partie imaginaire égale à $\omega \approx 2,54T_d$.

2.4.3.4 Cas de surface non-uniforme : Capacités non-idéales représentées par un CPE

Jusqu'à présent les modèles présentés sont considérés comme idéaux. C'est à dire que la surface active est uniforme en structure et en composition. Chaque phénomène physique ou électrochimique est alors caractérisé par une unique fréquence de relaxation qui conduit à une unique constante de temps. Toutefois, ces conditions idéales sont rarement observables, avec des surfaces actives souvent hétérogènes. Dans ces cas non-idéaux, une dispersion des constantes de temps est alors observée, due à une variation de la réactivité, du

potentiel ou encore du courant le long de la surface (dispersion 2D) où localement (dispersion 3D). Les capacités mesurées en moyenne sur toute la surface active, seront alors non-idéales. Pour modéliser cette dispersion en constante de temps, un outil mathématique est utilisable : l'Élément à Phase Constante ou encore CPE. L'impédance pour un CPE a une formule correspondant à l'équation 2-13, [89], [110]–[116] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{Eq. 2-13})$$

Les paramètres « Q » et « α » sont deux paramètres indépendants de la fréquence et qui caractérisent l'impédance de la capacité non-idéale. Le paramètre « Q » ne peut pas être assimilé à une capacité, il s'exprime en $(F \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)})$. Le paramètre « α », quant à lui, est adimensionnel et compris entre 0 et 1, la valeur unitaire correspondant à un comportement idéal. Pour une valeur nulle de « α » l'impédance sera une impédance liée à une résistance. Une valeur de 0,5 correspondra, quant à elle, à un phénomène limité par la diffusion ou encore au cas d'une électrode poreuse ([89], *Chap 10, 11 pour la diffusion et Chap 13. pour l'électrode poreuse*).

Dans le plan de Nyquist, cette impédance « Z_{CPE} » est représentée par une droite passant par l'origine, formant un angle de « $-\alpha \cdot 90$ » par rapport à l'axe des réels, [89] *Chap 13*, [111], [112]. Dans le plan de Bode, la présence d'un CPE se manifeste par un module avec une zone linéaire de pente « $-\alpha$ » et une phase stationnaire égale à -90α .

Estimation graphique des paramètres CPE :

Il est possible graphiquement d'estimer les valeurs du paramètre « α » via le tracé du logarithme de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (*Fig. 2-14 A*) ou grâce à la dérivée de ce tracé qui donne directement la valeur du /des « α_{eff} » d'après la formule de l'équation 2-14 :

$$\alpha_{eff} = \frac{d \log(|Z_j|)}{d \log(f)} \quad (\text{Eq. 2-14})$$

avec « Z_j » la partie imaginaire de l'impédance et « f » la fréquence

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

Ces représentations présentent l'avantage de n'être pas influencées par la résistance de l'électrolyte. Ce sont des méthodes conseillées pour l'estimation graphique d'après les résultats expérimentaux du paramètre « α » [89]. Dans les cas idéaux, où chaque phénomène est clairement discriminé, le tracé du « α_{eff} » donnerait pour chaque CPE un pic clairement défini. Dans l'exemple présenté en *figure 2-14 B*, de la nuance NAB caractérisé dans les conditions standard trois constantes de temps sont observables au moins, caractérisées par trois paramètres α (cf 3.1.2.4).

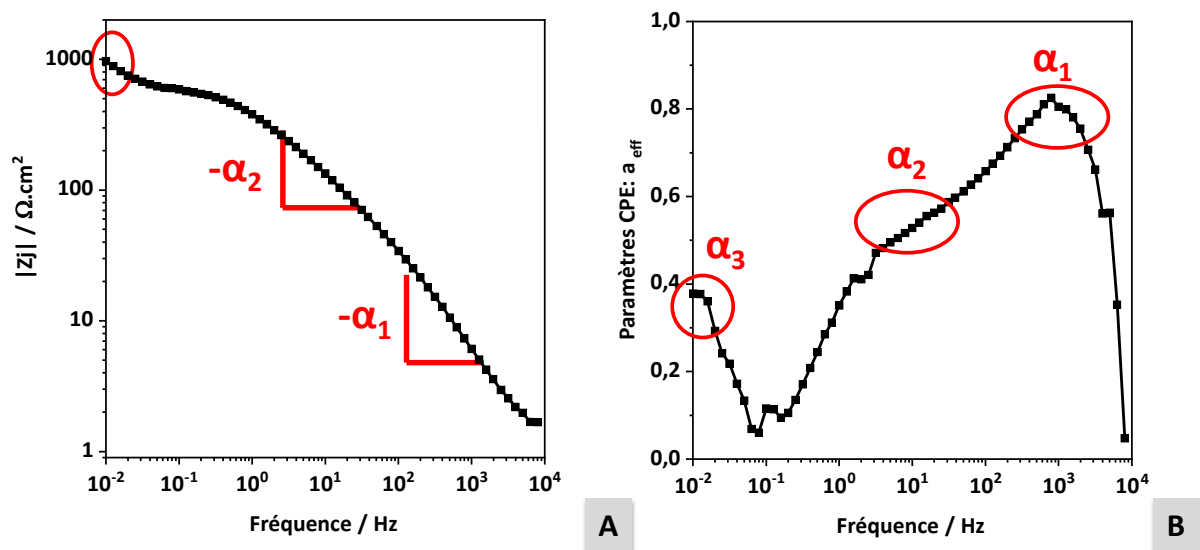


Figure 2 - 14 : Méthodes pour estimer graphiquement la/les valeurs du paramètre « α » pour la nuance NAB dans les conditions standard après 2h d'immersion en eau de mer synthétique : $\text{Log}(Z_j) f(\text{log}(\text{Fréquences}))$ (A) et $\alpha_{\text{eff}} f(\text{log}(\text{Fréquences}))$ (B)

Relations entre les paramètres CPE (Q, α) et une valeur de capacité

Un comportement CPE est attribué à une dispersion des constantes de temps. Il peut être le long de la surface (dispersion 2D) ou alors le long de l'axe normal à la surface (dispersion 3D).

Une dispersion 2D peut être associée à une hétérogénéité de la surface (joint de grain, surface polycristalline ...). Dans ce cas, *G.J. Brug et al.* [116], ont développé un modèle permettant de relier le paramètre « Q » du CPE à une valeur de capacité globale sur toute la surface avec l'équation 2-15 (Chap. 13, [89]):

$$C_{eff} = Q \frac{1}{\alpha} (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (Eq. 2-15)$$

Ce modèle est valable pour un phénomène résisto-capacitif R//C simple avec « R_e » qui désigne la résistance de l'électrolyte, « R_t » la résistance de transfert de charge associée au phénomène étudié R//C, « Q » et « α » les paramètres du CPE.

Une dispersion 3D peut, quant à elle, être associée à une variation de conductivité au niveau d'un film d'oxyde ou une variation de rugosité ou porosité d'un film d'oxyde. Plusieurs modèles ont été développés ces dernières décennies pour relier les paramètres « Q » et « α » des CPE à des valeurs physiques telles que l'épaisseur ou encore une valeur de capacité globale (Chap. 13, [89]). Le modèle de Hsu et Mansfeld propose par exemple une loi permettant de relier les paramètres « Q » et « α » à une valeur de capacité effective (Eq. 2-16), (Chap. 13, [89]):

$$C_{eff} = Q \frac{1}{\alpha} (R_t)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (Eq. 2-16)$$

Cette équation permet, comme dans le cas d'une dispersion surfacique, d'estimer une valeur de capacité globale sur toute la surface. Néanmoins, ce modèle est controversé dans son utilisation lors d'un comportement CPE lié à la présence d'un film aux propriétés diélectriques variables. En effet *M.E. Orazem et al.* [114], montrent dans ce cas que l'utilisation de modèles plus complexes, tels que le modèle Young ou les lois de puissances permettent une modélisation plus fine des diagrammes d'impédance. En effet, avec ces modèles, il est possible de déterminer des valeurs d'épaisseur de film assez proches de celles mesurées par d'autres techniques de caractérisation comme la Spectroscopie photoélectronique X (« XPS en anglais), [114], [117].

Le modèle dit de Young et le modèle loi de puissance sont tous deux utilisés pour modéliser une distribution normale des constantes de temps liées à la présence d'un film ou d'une couche plus ou moins poreuse [110], [118]–[120]. Dans les deux cas, le comportement CPE est relié à une variation de la résistivité du film $\rho(x)$ le long de l'épaisseur « δ » de ce

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

dernier. Cette variation de la résistivité s'exprime alors sous la forme de l'impédance $Z_i(\omega)$ (Eq. 2-17)[110], [118]–[120]:

$$Z_i(\omega) = \int_0^{\delta} \frac{\rho(x)}{1 + \omega \varepsilon_0 \varepsilon \rho(x)} dx \quad (\text{Eq. 2-19})$$

avec « ω » la pulsation = $2\pi f$, « ε » la constante diélectrique de la couche concernée, « ε_0 » la permittivité du vide = $8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-2}$ et « ρ » la résistivité de la couche concernée.

L'utilisation du modèle d'Young se fait lorsque la distribution de la résistivité est considérée comme exponentielle. Ce type de modèle est utilisé dans le cas d'un comportement du pseudo-CPE où le paramètre « α » du CPE évolue légèrement en fonction de la fréquence dans la plage de fréquence concerné par un comportement CPE. L'utilisation d'un CPE n'aura pas de sens physique conformément à la définition physique de cet outil (*cf. le début de cette sous-partie*) et ne sert que d'outil permettant de modéliser cette variation de la résistivité [110], [118]–[120].

Lorsque, le paramètre alpha est indépendant de la fréquence (plateau), le comportement est dit purement CPE et le modèle loi de puissance peut être utilisé pour illustrer la distribution de la résistivité au sein de la couche. L'expression analytique de ce modèle est alors (Eq. 2-18) [110], [118]–[120]:

$$Z_i(\omega) = g \times \frac{\delta \rho_{\delta}^{(1-\alpha)}}{(\rho_0^{-1} + j\omega \varepsilon \varepsilon_0)^{\alpha}} \quad (\text{Eq. 2-18})$$

$$g = 1 + 2,88 (1 - \alpha)^{2.375} \quad (\text{Eq. 2-19})$$

$$Q = \frac{(\varepsilon \varepsilon_0)^{\alpha}}{g \delta \rho_{\delta}^{1-\alpha}} \quad (\text{Eq. 2-20})$$

Avec « ω » la pulsation = $2\pi f$, « ε » la constante diélectrique de la couche concernée, « ε_0 » la permittivité du vide = $8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-2}$, « δ » l'épaisseur de la couche (cm), « ρ_0 » la résistivité de la couche à l'interface métallique et « ρ_{δ} » la résistivité à l'interface

Chapitre 2 : Méthodes de mesures et conditions expérimentales

couche/électrolyte toutes deux exprimées en ($\Omega.cm^2$) puis « α » et « Q » ($F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$) les paramètres du CPE

A partir de l'exploitation des diagrammes d'impédance présentée précédemment et de l'expression analytique (Eq. 2-18), il est possible d'estimer les paramètres Q (Eq. 2-20) et « α » (Eq. 2-14). Pour estimer une capacité de couche, si l'épaisseur de film est connue, l'équation (Eq. 2-10) peut être utilisée. La capacité peut également être connue directement d'après les paramètres CPE selon l'équation (Eq. 2-21).

$$C_{eff} = gQ(\delta\rho_\delta\varepsilon\varepsilon_0)^{(1-\alpha)} \quad (Eq. 2-20)$$

avec « ε » la constante diélectrique de la couche concernée, « ε_0 » la permittivité du vide = $8,85.10^{-14} F.cm^{-2}$, « δ » l'épaisseur de la couche (cm), « ρ_δ » la résistivité à l'interface couche/électrolyte en ($\Omega.cm^2$), « α » et « Q » ($F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$) les paramètres CPE et le « g » (Eq. 2-19)

Cette formule, (Eq. 2-21) demande de connaître le paramètre « ρ_δ » ou encore l'épaisseur. L'épaisseur peut être estimées grâce à d'autre techniques de caractérisation comme l'évoque *M. Benoit et al.* [117] avec la technique XPS. Le paramètre « ρ_δ » peut être estimé d'après la fréquence de coupure à haute fréquence en l'absence de chute ohmique d'après l'équation suivante [110], [117], [120] :

$$\rho_{\delta,max} = \frac{1}{2\varepsilon\varepsilon_0\pi f_{max}} \quad (Eq. 2-21)$$

En l'absence d'une chute ohmique trop importante, due à la présence d'une couche fortement protectrice, il est également possible d'estimer une capacité d'après le diagramme dit de « cole-cole » traçant la capacité complexe exprimée par la partie réelle « C_r » en fonction de la partie imaginaire « C_{img} », comme détaillé dans les travaux de *B. Tribollet et al.* [89], [120].

Dans ce cas, la partie réelle de cette capacité dite « complexe » a pour équation :

$$C_r = \frac{-Z_j}{2\pi f \times (Z_j^2 + Z_{r_{corrigé\ de\ Re^2}})} \quad (Eq. 2-22)$$

2.4 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : « SIE »

La partie imaginaire est estimée alors d'après l'équation :

$$-C_{img} = \frac{Zr_{corrigé\ de\ Re}}{2\pi f \times (Zj^2 + Zr_{corrigé\ de\ Re}^2)} \quad (Eq. 2-23)$$

Avec « Zr » = partie réelle de l'impédance mesurée ($\Omega.cm^2$), « Zj » la partie imaginaire ($\Omega.cm^2$).

Dans les deux cas la partie réelle de l'impédance est corrigée de la chute ohmique liée à l'électrolyte (cf. 2.4.2, Fig.2-10). Si une couche/ un film est discriminé il est alors possible d'estimer à hautes fréquences, par extrapolation des points sur l'axe des réels, une valeur de capacité pour cette couche [89], [120].

L'estimation de valeurs de capacité et résistance permet d'aider à l'identification des phénomènes, via les ordres de grandeurs trouvés dans la littérature et voir si l'on peut retrouver des liens entre ces composantes et celles des circuits électriques développés dans le modèle de simulation CorOnS.

2.5 Méthodes de caractérisation surfacique

Pour aider à la modélisation des diagrammes d'impédance via l'observation physique des interfaces et illustrer les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour réaliser des images de la topographie des surfaces ainsi que des analyses élémentaires des dépôts de produits de corrosion formés grâce à l'utilisation d'un capteur « EDX » (Energie Dispersive X-Ray detector) ou « EDS » (Spectroscopie de rayonnement X à dispersion d'énergie). La spectroscopie Raman et Infrarouge ont été utilisées en complément des analyses élémentaires effectuées au « MEB ».

2.5.1 Le microscope électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage, permet l'observation de la topographie de surface. Elle repose sur les phénomènes d'interactions électrons-matière (*Fig. 2-17*), décrits par *J.Ruste*, [121]. Cette méthode a la possibilité de détecter les différents électrons réémis après l'impact d'un faisceau d'électrons primaires balayant une partie de la surface étudiée. Un microscope de type FEG de la marque JEOL a été utilisé.

Le MEB est utilisé pour avoir une représentation topographique la plus représentative de l'interface avec une analyse élémentaire afin d'identifier les composants majoritaires du matériau analysé. Pour l'analyse topographique, les images dites en « électrons secondaires » seront également analysées. Ce type d'électrons de faible énergie est émis à l'extrême surface de la poire de diffusion permettant d'évaluer sa topographie (*Fig. 2-15*). A contrario, les images en « électrons rétrodiffusés », provenant d'électrons ayant pénétré plus en profondeur dans la matière, permettront de donner des informations sur les contrastes chimiques à la surface du matériau étudié. Ces électrons, appelés électrons rétrodiffusés, sont obtenus via l'émission d'électrons à l'origine des chocs élastiques de ces derniers avec les noyaux atomiques des différents éléments présents (*Fig. 2-15*). En complément de cette analyse, en contraste chimique, une analyse plus détaillée des éléments présents est possible grâce à l'utilisation d'un capteur EDX, qui permet d'analyser les photons X provenant d'une émission plus en profondeur au niveau de la poire de diffusion (*Fig. 2-15*). Ces photons sont

2.5 Méthodes de caractérisation surfacique

émis, suite à l'ionisation des atomes via le flux d'électrons incidents (faisceau primaire), suite à un choc cette fois-ci non élastique [121].

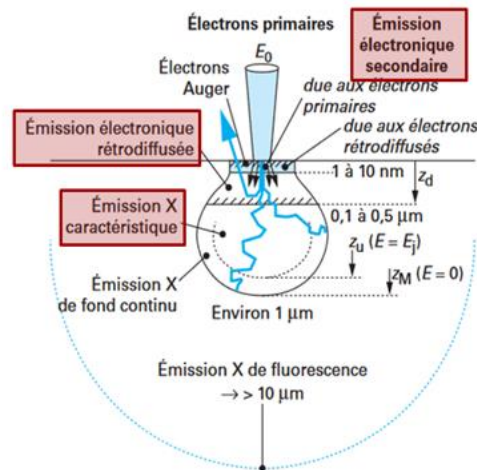


Figure 2 - 15 : Schéma de la poire de diffusion des électrons et autres éléments réémis après interactions électrons-matière selon J. Rust, [121].

Pour ces caractérisations, une puissance de 15 kV est appliquée au faisceau primaire. En général, on applique un grandissement de x50 à 5000 voire plus, sur différentes zones suivant le contraste chimique. Des coupes transversales et la cartographie d'éléments peuvent être réalisées, afin d'évaluer la répartition des différents éléments dans l'épaisseur du film.

2.5.2 La spectroscopie Raman et Infrarouge

Ces deux techniques de caractérisation non-destructives font parties des méthodes de spectroscopies vibrationnelles. La spectroscopie Raman se base sur l'utilisation d'une source de radiation monochromatique généralement dans les rayonnements infrarouges [122]. La spectroscopie infrarouge quant à elle se base sur une source de radiation qui émet dans le domaine spectral des infrarouges [123]. Dans les deux cas l'objectif est de révéler les différents niveaux vibrationnels d'une molécule, dans le domaine de l'Infrarouge. Cela apporte des précisions sur la nature des molécules présentes aux interfaces étudiées. Toutes deux complémentaires, l'analyse Raman repose sur le mécanisme de diffusion du rayonnement infrarouge alors que la méthode d'infrarouge repose sur le mécanisme d'absorption [123]. L'analyse Raman se concentre sur le mécanisme de polarisabilité d'une

molécule, c'est-à-dire à dire la capacité de la molécule à s'orienter suivant les liaisons qu'elles possèdent. La spectroscopie infrarouge, quant à elle, induit par absorption d'énergie une variation du moment dipolaire de la molécule étudiée. Ces deux techniques apportent souvent des informations complémentaires avec par exemple le cas d'une molécule possédant un centre de symétrie présenté par *M.Dalibart et al.* [123]. Dans ce cas, les modes de vibration actifs en infrarouge seront inactifs en spectroscopie Raman et inversement.

Dans la littérature la spectroscopie Raman est très souvent utilisée pour caractériser les produits de corrosion formés sur les aciers immergés en eau de mer [26], [27], [87]. En s'aidant des caractérisations élémentaires obtenues via le MEB, il est possible d'obtenir des indications sur la nature des formes chimiques (oxydes/hydroxydes) présentes à l'interface [122], [124].

Pour l'analyse des différents produits de corrosion susceptibles d'être présents à la surface d'un acier, la thèse de *F.Dubois* [124], a été utilisée comme référence. Ce travail a permis de proposer une identification des différentes formes d'oxydes et hydroxydes du fer pouvant se former dans un milieu chloruré, ainsi que les interactions entre ces différents oxydes. En complément, d'autres études plus centrées sur l'étude par spectroscopie Raman d'aciers faiblement alliés en eau de mer, ont été utilisées [26], [27], [87].

Les spectres Raman des produits de corrosion sont obtenus à température ambiante. Le laser utilisé est un laser vert ($\lambda=514$ nm) avec une puissance de 1,4 mW pour la sortie objectif. Le domaine d'acquisition des spectres est de 200 à 800 cm^{-1} et le temps d'acquisition est de environs 300s. Pour éviter une dégradation des produit de corrosion seulement 10% de la puissance du faisceaux est utilisée [124]. L'ouverture numérique prise est de 50LF.

La spectroscopie Raman peut également être utilisée pour étudier les surfaces avec des dépôts du type calco-magnésien. En effet de nombreux travaux portant sur la caractérisation de ce dépôt utilisent la spectroscopie Raman [26], [28], [48]. Cependant suite à des problèmes techniques, la spectroscopie Raman n'a pas pu être utilisée. La spectroscopie infrarouge a été utilisée dans ce contexte (un module ATR a été utilisé et toujours à température ambiante).

Chapitre 3

Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Introduction :

L'Objectif de ce chapitre est d'évaluer comment les processus électrochimiques aux interfaces sont impactés par la modification de certains paramètres physiques. Le but est au final de déterminer quels scénarios de corrosion sont susceptibles d'avoir un impact non-négligeable sur la signature électrique des bâtiments de surface.

Les techniques de mesures potentiodynamiques et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique ont été utilisées pour réaliser ces études. Les lois de polarisations et des ordres de grandeurs pour les différents phénomènes discriminés par impédance seront estimés. Ces données serviront comme référence et aideront à l'optimisation du solveur CorOns. Cette partie optimisation fait l'objet d'une thèse menée en parallèle au laboratoire G2Elab.

Sommaire

3.1	CARACTERISATION DES DIFFERENTS MATERIAUX DANS LES CONDITIONS STANDARD.....	109
3.1.1	LOIS DE POLARISATION.....	109
3.1.1.1	<i>Comportement global à l'abandon.....</i>	109
3.1.1.2	<i>Courbes de polarisation après 9000 s à l'abandon (OCP+SIE).....</i>	112
3.1.1.3	<i>Etude comparative de la résistance à la corrosion des matériaux d'hélices.....</i>	113
3.1.1.4	<i>Comportement des différentes interfaces sous polarisation cathodique.....</i>	117
3.1.1.4.1	Acier carbone sous polarisation cathodique : balayage cathodique de E_{corr} jusqu'à $-1 V_{\text{ECS}}$	119
3.1.1.4.2	Nuance NAB sous polarisation cathodique : jusqu'à $-1 V_{\text{ECS}}$	121
3.1.1.4.3	Acier inoxydable martensitique : nuance 1.4405.....	123
3.1.1.5	<i>Estimation de la résistance de polarisation d'après les courbes de polarisation.....</i>	123
3.1.2	MODELES CEE POUR CHAQUE INTERFACE ETUDIEE.....	124
3.1.2.1	<i>Représentation de l'interface acier carbone DH36 non-peint/eau de mer synthétique.....</i>	127
3.1.2.1.1	Caractérisation de l'interface : analyses élémentaires et Raman.....	128
3.1.2.1.2	Modélisation par CEE.....	130
3.1.2.2	<i>Représentation de l'interface acier carbone DH36 peint/eau de mer synthétique.....</i>	136
3.1.2.3	<i>Représentation de l'interface acier martensitique/ eau de mer synthétique.....</i>	141
3.1.2.4	<i>Représentation de l'interface alliage NAB/eau de mer synthétique.....</i>	145
3.2	IMPACT DE LA TEMPERATURE.....	152
3.2.1	LOIS DE POLARISATION.....	152
3.2.2	MODELES CEE POUR CHAQUE INTERFACE ETUDIEE.....	156
3.3	IMPACT DES CONDITIONS D'AERATION.....	160
3.3.1	LOIS DE POLARISATION.....	160
3.3.2	MODELES CEE POUR CHAQUE INTERFACE ETUDIEE.....	163
3.4	IMPACT DE LA VITESSE DE ROTATION.....	166
3.4.1	ADAPTATION DU PROTOCOLE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	166
3.4.2	MATERIAU DE CARENE NON-PEINT : ACIER DH36.....	168
3.4.2.1	<i>Loi de polarisation.....</i>	168
3.4.2.2	<i>Modèles CEE pour chaque interface étudiée.....</i>	171
3.4.3	MATERIAU D'HELICE : ACIER MARTENSITIQUE 1.4405.....	176
3.4.3.1	<i>Loi de polarisation.....</i>	176
3.4.3.2	<i>Modèles CEE pour chaque interface étudiée.....</i>	178
	BILAN DU CHAPITRE.....	182

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

Cette partie présente les résultats obtenus dans les conditions dites de référence, qui serviront de point de comparaison pour la suite des études. Ces investigations ont été débutées lors d'un précédent contrat postdoctoral d'un an réalisé par Mme Margarita RAMOS DIAZ. Durant ce projet de thèse, le protocole a été ajusté. Dans notre cas, les conditions de référence choisies, désignées comme « conditions standard », sont :

- i. Une température de 20°C
- ii. Une aération naturelle (cellule de mesure partiellement ouverte)
- iii. Un support échantillon statique

Par la suite, les paramètres qui pourront varier sont : la température, les conditions d'aération ou encore la vitesse de rotation de l'électrode.

3.1.1 Lois de polarisation

Initialement, le temps de conditionnement choisi était de 1h. Pour rappel, cette étape de conditionnement permet d'obtenir une valeur du potentiel de corrosion stable (*cf. 2.3.1.1*). Cette stabilité est requise pour les mesures électrochimiques potentiodynamiques (*cf. 2.3.2.1*) et les mesures d'impédance (*cf. 2.4*). Cette période de 1h de conditionnement s'est avérée insuffisante pour certains matériaux, comme l'acier martensitique. Une période de 2h à l'abandon, a donc été choisie pour tous les tests de caractérisations présentés dans ce chapitre.

3.1.1.1 Comportement global à l'abandon

À l'abandon, une fois le potentiel stabilisé, il est possible de classer les différents matériaux selon leur noblesse. La noblesse des matériaux s'évalue d'après le potentiel à l'abandon mesuré (*cf. 2.3.1.1*). L'estimation de ce potentiel peut se faire, par lecture graphique, suivant différentes méthodes :

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

- ▶ Une estimation directe d'après les courbes du potentiel « E » en fonction du temps (t), présentées dans la *figure 3-1*.
- ▶ Par lecture graphique en échelle semi-logarithmique des courbes de polarisation (*Fig. 3-2*). Le *tableau 3-1* résume les valeurs extrapolées des courbes représentées en *figure 3-2*.

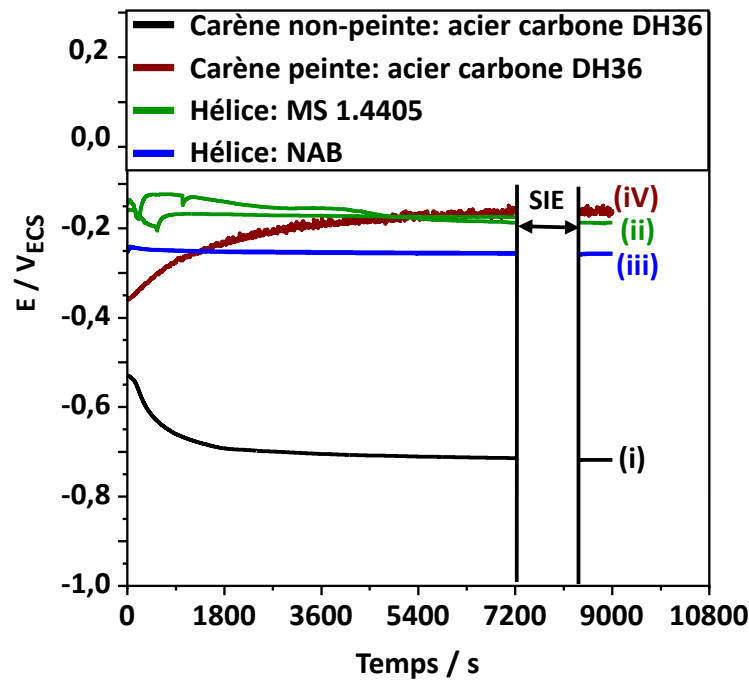


Figure 3 - 1 : Suivi du potentiel à l'abandon durant les périodes de conditionnement post et pré mesure d'impédance pour chaque matériau étudié dans les conditions standard

Le matériau le moins noble, pour cette étude, est l'acier carbone non-peint (i.e. l'acier de carène) avec un potentiel de corrosion « E_{corr} », le plus bas, estimé à $-0,72 \pm 0,01 V_{ECS}$ (*Fig. 3-1 et Tableau. 3-1*). Conformément à ce qui était attendu (*cf. 1.1.4*), en cas de couplage galvanique entre ces matériaux, l'acier carbone de la carène non-peinte se trouvera en position anodique en l'absence de protection cathodique. L'hélice, quant à elle, se trouvera en position cathodique. Pour les matériaux d'hélice caractérisés, les potentiels de corrosion sont en effet plus élevés : $E_{corr} = -0,25 \pm 0,01 V_{ECS}$ et $E_{corr} = -0,18 \pm 0,02 V_{ECS}$ pour le bronze et l'acier martensitique respectivement (*Fig. 3-1 et Tableau. 3-1*).

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Tableau 3 - 1 : Valeurs de potentiels et densités de courant de corrosion obtenues pour chaque matériau caractérisé dans les conditions standard après les mesures d'OCP et SIE.

	Matériaux représentant la carène		Matériaux représentant l'hélice	
	DH36 non-peint	DH36 peint	MS 1.4405	NAB
$i_{\text{corr}} / \text{A.cm}^{-2}$	$2.10^{-5} \pm 4.10^{-6}$	$6.10^{-12} \pm 1.10^{-12}$	$1.10^{-8} \pm 2.10^{-9}$	$1.10^{-5} \pm 1.10^{-6}$
$E_{\text{corr}} / V_{\text{ECS}}$	$-0,72 \pm 0,01$	$-0,14 \pm 0,06$	$-0,18 \pm 0,02$	$-0,25 \pm 0,01$
Tests pris en compte	6/9	5/8	6/7	4/7

Les valeurs de potentiels de corrosion sont en accord avec plusieurs travaux dont ceux de *Y. Xu et al.* [19] et *Y. Kim et al.* [49]. Dans l'étude récente de *Y. Xu et al.* [19], le conditionnement en eau de mer est, non pas de 2h, mais 24h. Dans ce cas, le potentiel de corrosion de leur acier carbone passe de $-0,72 \pm 0,02 V_{\text{ECS}}$ à $-0,76 \pm 0,01 V_{\text{ECS}}$ dans des conditions standard similaires. Un conditionnement de plusieurs heures entrainerait une légère augmentation de la sensibilité de l'acier carbone sous condition statique. Pour l'eau de mer naturelle cependant, le potentiel évolue moins sur les 24h et reste dans les environs de $-0,73 \pm 0,02 V_{\text{ECS}}$ d'après les résultats de *Y. Xu et al.* [19].

Les valeurs de potentiel et densité de courant de corrosion obtenues pour la nuance NAB et l'acier martensitique correspondent aux valeurs issues de la littérature. En effet par rapport aux travaux de *S. Jang et al.* [42] ou encore *Č. Donik et al.* [21], la valeur obtenue à $-0,18 \pm 0,02 V_{\text{ECS}}$ est proche de la valeur que nous avons obtenue de $-0,2 V_{\text{ECS}}$. Avec une valeur de $-0,18 \pm 0,02 V_{\text{ECS}}$ on se rapproche même de valeur de potentiel de corrosion pour nuance austénitique naturellement plus résistante à la corrosion par rapport à une nuance martensitique (cf. 1.1.3.2.2). Par exemple, *Č. Donik et al.* [21], obtiennent un potentiel de corrosion de $-0,187 V_{\text{ECS}}$ au bout d'1h d'immersion en eau de mer pour une nuance austénitique 316L. Cela conforte l'efficacité de l'étape de passivation chimique sur le renforcement du film passif de la nuance martensitique 1.4405. Pour la nuance NAB, des valeurs aux environs de $-0,3 V_{\text{ECS}}$ sont relativement en bonne adéquation avec celles de la littérature en milieu eau de mer synthétique [13], [35], [38].

3.1.1.2 Courbes de polarisation après 9000 s à l'abandon (OCP+SIE)

La sensibilité de l'acier de carène non-peint en milieu marin se manifeste également par des densités de courant les plus élevées par rapport à celles enregistrées pour l'acier martensitique et l'alliage NAB (Fig. 3-2).

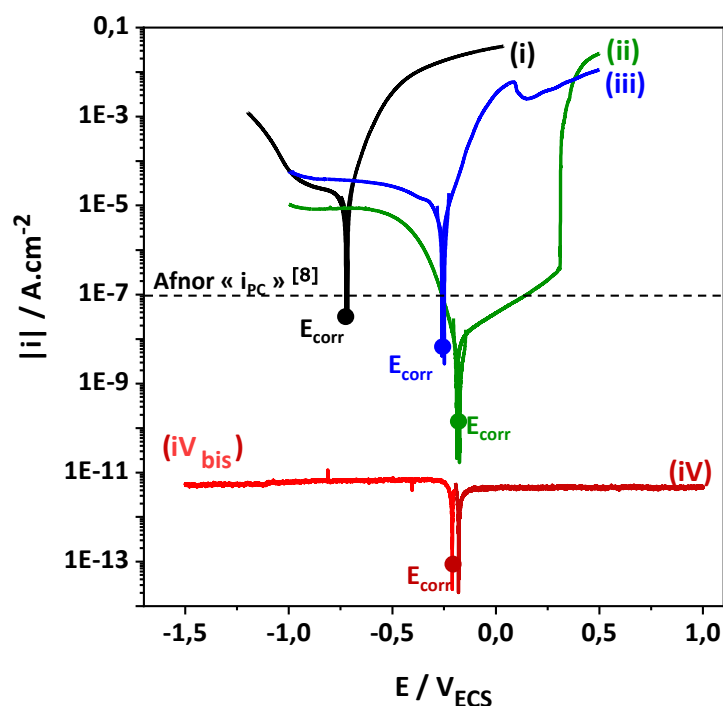


Figure 3 - 2 : Courbes de polarisation de l'acier DH36 non-peint (i), l'acier martensitique 1.4405 (ii), la nuance NAB (iii) et l'acier peint DH36 avec des épaisseurs de peinture de $613 \pm 42 \mu\text{m}$ (iv) et $355 \pm 4 \mu\text{m}$ (iv_{bis}) dans les conditions standard

Une fois peint, sans défaut apparent de la peinture, cet acier carbone présente un comportement beaucoup plus résistant face à la corrosion. Pour une couche de peinture de $391 \pm 148 \mu\text{m}$ d'épaisseur, les densités de courant enregistrées passent du $\mu\text{A.cm}^{-2}$ au pA.cm^{-2} (i.e. diminution d'un facteur 10^6 à l'abandon), avec un courant de corrosion moyen égal à $6.10^{-12} \pm 1.10^{-12} \text{ A.cm}^{-2}$ (Tableau 3-1). Ces courants très faibles atteignent les limites de détection des potentiostats, ceci explique l'aspect écrasé des branches anodique et cathodique des courbes rouges (Fig. 3-1, courbes iv et iv_{bis}). La peinture n'est pas isolante, mais elle permet de limiter significativement l'accès des espèces ioniques, nécessaires au processus de corrosion à l'interface métallique : « effet barrière contre la diffusion des espèces jusqu'à la surface métallique très prononcé ». Ces observations confirment ce qui a été vu lors de précédents travaux menés au laboratoire.

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Il est important de souligner que l'épaisseur de la peinture ne semble pas avoir un impact important sur la valeur de potentiel de corrosion. En effet, en s'appuyant sur la comparaison des courbes (iV) et (iV_{bis}) de la *figure 3-2*, une différence est estimée à $0,04 V_{ECS}$ entre un échantillon d'épaisseur $613 \pm 42 \mu\text{m}$ (*Fig. 3-2, courbe iV*) et un autre de $355 \pm 4 \mu\text{m}$ (*Fig. 3-2, courbe iV_{bis}*). De même, pour les densités de courant, qui avec l'aspect « écrasé », ne montrent pas de différences. Pour la suite de ces études, nous travaillerons avec un seul type d'échantillon peint.

Dans ce travail, nous considérerons qu'une différence inférieure à 50 mV en potentiel, et inférieure à une demi décade en courant, est négligeable du fait des erreurs qui peuvent survenir : application de la peinture (i.e. application manuelle), état de l'interface jamais strictement identique (i.e. hétérogénéité de la composition des matériaux ...) et aussi les erreurs liées aux appareils.

3.1.1.3 Etude comparative de la résistance à la corrosion des matériaux d'hélices

Concernant les matériaux utilisés pour représenter l'hélice, l'acier martensitique 1.4405, préalablement passivé dans l'acide nitrique (*cf. annexe n°1*), montre une meilleure résistance à la corrosion que l'alliage NAB (i.e. Nickel Aluminium Bronze). Cette meilleure résistance à la corrosion se manifeste, à l'abandon, par un potentiel de corrosion légèrement plus élevé de $-0,18 \pm 0,02 V_{ECS}$ contre $-0,26 \pm 0,01 V_{ECS}$ pour l'alliage NAB (*Tableau 3-1*). De même, pour les valeurs de densités de courant de corrosion, « i_{corr} » : celles enregistrées pour l'acier martensitique sont nettement plus faibles avec en moyenne $1.10^{-8} \pm 2.10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$ contre $1.10^{-5} \pm 9.10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ pour le « NAB », ceci représente une augmentation d'un facteur 10^3 . Cette différence de comportement en corrosion est liée aux propriétés intrinsèques de chaque matériau dans l'eau de mer, mais également à la résistance des films passifs formés à l'interface de ces derniers.

Normalement ces deux types de métaux sont des matériaux passifs. D'après la littérature (*Cf. 1.1.3.2.2*), les aciers martensitiques présentent un film passif composé

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

principalement d'oxydes de type Cr-Fe-O, qui se forme instantanément à sa surface [41]. Pour les alliages de type NAB, un film biphasé riche en Alumine (« Al_2O_3 ») et oxydes de cuivres (« Cu_2O ») devrait être présent [20], [35], [38] (cf. 1.1.3.2.1).

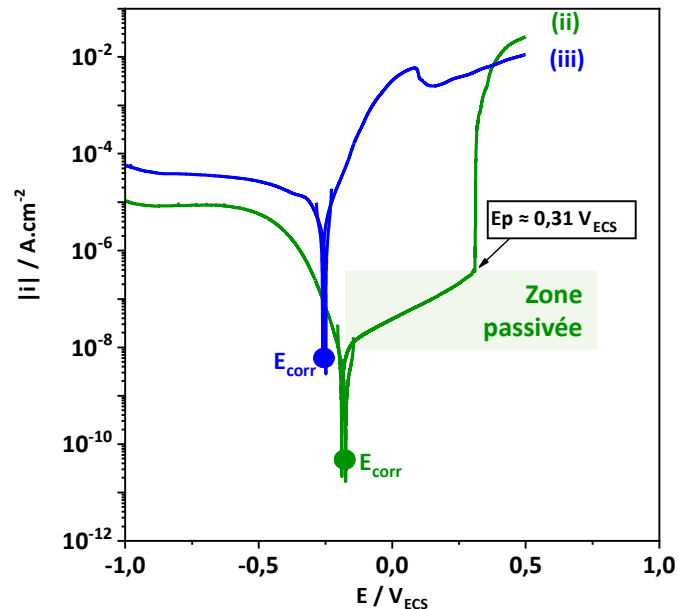


Figure 3 - 3 : Lois de polarisation des deux matériaux utilisés pour représenter le matériau d'hélice caractérisés dans les conditions standard en eau de mer synthétique : i.e l'acier martensitique (ii) et la nuance NAB (iii)

Pour l'acier martensitique, passivé chimiquement dans notre cas (annexe n°1), la présence de ce film passif est bien constatée sur la courbe « (ii) » de la figure 3-3. Un plateau de passivation, zone où les courants enregistrés évoluent peu, est bien observé entre « E_{corr} » ($-0,182 \pm 0,015 \text{ V}_{\text{ECS}}$) et le potentiel de pic à $0,31 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Au-delà du potentiel de pic $E > E_p$, les courants augmentent fortement avec l'apparition de pics stables : on parle de zone de transpassivation.

Malgré la passivation chimique de cette nuance martensitique 1.4405, les densités de courant, dans cette zone de passivation, augmentent progressivement au lieu de se stabiliser d'après l'évolution de la courbe (ii) au niveau de la zone passivé (Fig. 3-3). Ceci est également constaté dans les travaux de *S.K.jang et al.*[42] pour un acier martensitique. Cette augmentation continue et progressive des densités de courant suggère une vitesse de corrosion évolutive sur ce plateau. Pour des nuances plus résistantes en eau de mer, comme la nuance austénitique 316L, le plateau de passivation présente des densités de courant plus

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

stables dans le temps [42]. Le film passif formé avec l'étape de passivation chimique améliore la résistance de cette nuance mais reste moins protecteur par rapport à d'autres types de nuances inoxydables.

L'analyse par microscope optique et MEB de la nuance NAB suggère la présence d'un dépôt à la surface, après 24h de repos à l'air et les 2h de conditionnement à l'abandon en eau de mer synthétique qui ont suivis. Cette observation est en bonne accord avec la littérature pour ce type de matériau (Cf. 1.1.3.2.1). Un changement de couleur est effectivement constaté entre la surface avant (Fig. 3-4 A) et après conditionnement en eau de mer synthétique (Fig. 3-4 B). De plus l'analyse topographique, obtenue par analyse MEB, met en évidence la présence d'un dépôt irrégulier sur la surface après les 2h d'immersion à l'abandon (Fig. 3-4 C).

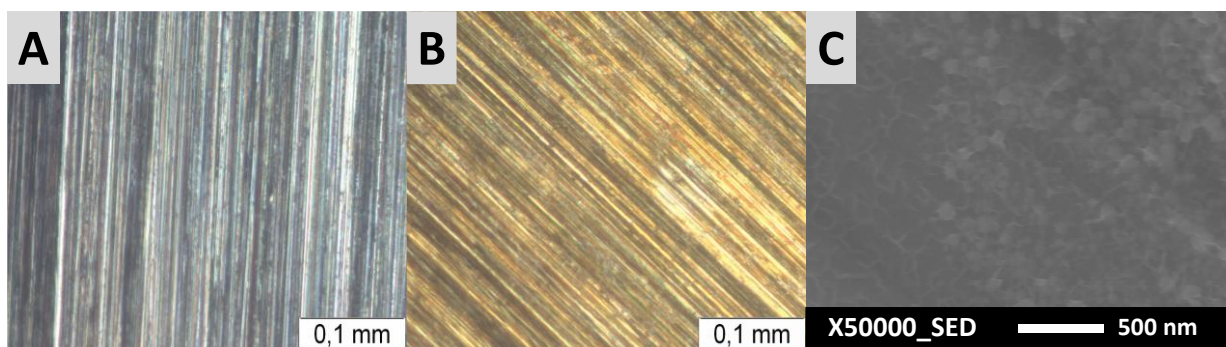


Figure 3 - 4 : Image de la surface d'un échantillon de NAB obtenue au microscope optique d'un échantillon avant (poli dégraissé) (A) et après 2h de conditionnement en eau de mer synthétique (B) et image MEB du dépôt formé après 2h de conditionnement (C) dans les conditions standard

Cependant, la courbe de polarisation obtenue, courbe (iii) de la figure 3-3, ne montre pas un comportement passif sous polarisation anodique (i.e. absence de plateau). Le dépôt formé serait donc insuffisant pour garantir de bonnes propriétés protectrices contre la corrosion de la nuance NAB, dans ces conditions expérimentales. Cela pourrait être dû à un temps de conditionnement à l'abandon trop court selon A. Schussler et al. [35], J. Basumatary et al. [20] et J.A. Wharton et al. [38]. En effet, d'après ces auteurs, la cinétique de formation du dépôt d'oxydes assurant de bonnes propriétés de résistances à la corrosion et mécaniques, aux nuances de types NAB, est très lente. Selon ces études, le dépôt d'oxydes fait d'alumine

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

(Al₂O₃) et oxydes de cuivre (Cu₂O) demande plusieurs jours, voire plusieurs semaines d'immersion dans un milieu corrosif comme l'eau de mer [20], [35], [38]. La cinétique de formation de ce dépôt peut être encore plus longue, lorsque le matériau est laissé simplement à l'air libre [20], [35], [38]. Dans nos conditions opératoires, le comportement observé est plutôt proche de celui d'un échantillon dit fraîchement préparé, selon *A. Schussler et al.* [35].

Ils obtiennent pour une nuance similaire des densités de courant de corrosion de l'ordre de 20 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une surface non vieillie contre 2 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une surface « vieillie ». Avec une densité de courant de corrosion de 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (*Tableau 3-1*), nous pourrions considérer que nous sommes proche d'un comportement d'un échantillon « fraîchement préparé ». La légère différence de valeur obtenue peut s'expliquer par le conditionnement plus court (seulement 30 min) réalisé avant les mesures potentiodynamiques dans les travaux de *A. Schussler et al.* [35]. Dans notre cas, le conditionnement de 2h pourrait permettre d'avoir un dépôt aux meilleures propriétés couvrantes.

Pour les applications visées, ces matériaux seront normalement toujours polarisés cathodiquement, que ce soit en corrosion naturelle ou sous protection cathodique. D'après les observations faites ci-dessus pour utiliser une nuance martensitique, une passivation chimique est nécessaire et malgré cela, la résistance à la corrosion ne sera pas optimale par rapport à d'autres nuance inoxydables. Pour les nuances de type NAB, dans nos conditions opératoires, la résistance à la corrosion est nettement moins bonne que les aciers inoxydables. Les densités de courant enregistrées pour la nuance NAB sont en effet de l'ordre de grandeur de celles de l'acier carbone non-peint sous polarisation cathodique (*Fig. 3-2*). Un vieillissement des structures faites de NAB dans l'eau de mer permettrait d'améliorer la résistance de ce matériau en accord avec la littérature [20], [35], [38] (*cf. 1.1.3.2.1*).

3.1.1.4 Comportement des différentes interfaces sous polarisation cathodique

Cette sous-partie se focalise sur le comportement de chaque interface sous polarisation cathodique (Fig. 3-5). La courbe de l'acier peint n'est pas représentée, pour mieux observer la branche cathodique des autres interfaces (les échelles de densités de courant sont significativement différentes). Nous avons fait le choix d'utiliser une échelle de courant linéaire, pour mieux rendre compte de la présence ou non de plateau de diffusion. Pour rappel, dans les régions des courbes de polarisation présentant des plateaux, la cinétique des réactions électrochimiques est limitée par le transport de matière. Ce dernier étant lié à la diffusion du dioxygène (cf. 1.1.1.4) et dépendant principalement de la nature de l'électrolyte : i.e. conductivité, teneur de l'espèce limitante à la surface.

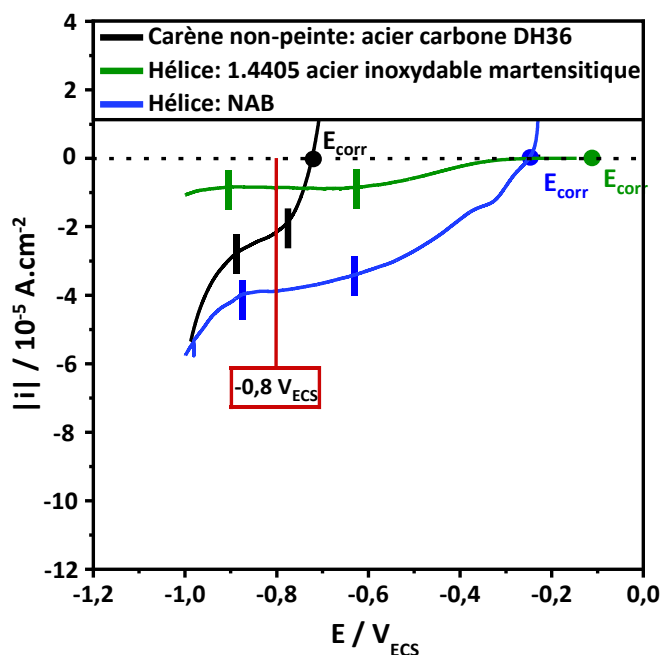


Figure 3 - 5 : Branche cathodique des courbes de polarisation de l'acier de carène non-peint et des matériaux d'hélices (NAB et nuance martensitique 1.4405) dans les conditions standard et en eau de mer synthétique

Pour rappel, sous polarisation cathodique, deux réactions peuvent avoir lieu dans nos conditions de pH. La première réaction correspond à la réduction du dioxygène (Eq. 1-8, Chapitre 1) et la seconde à des potentiels plus négatifs (au-delà de $-1 V_{ECS}$) à la réduction de

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

l'eau (Eq.1-9, Chapitre 1). Du point de vue de la thermodynamique (diagrammes de *Pourbaix* [7]), le potentiel thermodynamique de la réduction du dioxygène à 25°C est estimé à :

$$E_{th_{O_2/H_2O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,738 V_{ESH} \text{ soit } 0,494 V_{ECS} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

Pour l'eau à pH=8,2, le potentiel thermodynamique est estimé à :

$$E_{th_{H_2O/H_2}} = -0,06 \text{ pH} = -0,492 V_{ESH} - 0,736 V_{ECS} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

L'existence de surtension peut décaler le potentiel de réduction du dioxygène vers des valeurs plus négatives comme le montre les travaux de *H. Kaouri et al.* [26] *Ch. Barchiche et al.* [25] pour différent type de substrat métallique.

Sur la *figure 3-5*, les gammes de potentiels où la cinétique est limitée par la diffusion du dioxygène sont différentes suivant le matériau. Pour l'acier martensitique, dans l'eau de mer synthétique, ce plateau est bien défini entre -0,65 et -0,93 V_{ECS} , (*Fig. 3-5*, courbe verte). En revanche, pour l'acier non-peint, le plateau de diffusion du dioxygène est moins bien défini. Comme son potentiel de corrosion « E_{corr} » (*Fig. 3-5*, courbe noire) est proche de " $E_{th_{H_2O/H_2}}$ " (*Eq. 3-2*), le courant mesuré correspond au courant global entre les courbes attribuées à chaque réaction cathodique, le plateau est donc moins bien défini.

La courbe de la nuance NAB présente deux paliers de diffusion : à $-2.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ et $-4.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$. Ces densités de courant étant proches en termes d'ordre de grandeur, l'apparition de ce palier à $-2.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ pourrait être liée à la formation de peroxyde d'hydrogène (*Eq.1-10 et 1-11*). Le processus de réduction du dioxygène dépend fortement de la nature du matériau. Pour certains matériaux comme les aciers, la réduction du dioxygène se déroule préférentiellement selon un processus d'échange à 4 électrons [25], [26] (*Eq. 1-8*). Cependant pour d'autres matériaux comme les nuances à base de cuivre, il est possible d'observer l'étape de réduction du peroxyde d'hydrogène vers un potentiel de $-0,4 V_{ECS}$ [125], [126]. Faute de temps nous n'avons pas pu investiguer plus loin cet aspect.

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Contrairement à l'acier martensitique, la présence de palier de diffusion est constatée pour l'acier carbone non peint et le NAB pour des valeurs de moins de 100 mV par rapport au potentiel de corrosion. Dans ce cas le système, au potentiel de corrosion, sera probablement dominé par un régime cathodique. Une limitation de la cinétique par transport de matière pourra être observée dans certaines conditions lors des mesures d'impédance. Dans le cas de l'acier martensitique le palier de diffusion apparaît à plus de 300 mV par rapport au potentiel de corrosion ($E_{corr} = -0,18 V_{ECS}$ et début du palier à $-0,65 V_{ECS}$). Le régime dominant à l'abandon sera plutôt anodique et donc limité par le transport de charges.

Pour ce projet, le potentiel de $-0,8 V_{ECS}$ est utilisé (chapitre 4) comme potentiel de Protection Cathodique par Courant Imposé, « PCCI ». Cette valeur est bien située pour les trois matériaux, dans la zone de réduction de l'oxygène au niveau du plateau de limitation par la diffusion (Fig. 3-5). Cette valeur est donc conforme aux recommandations de potentiel pour la PCCI énoncées dans la norme *Afnor*, [53].

3.1.1.4.1 Acier carbone sous polarisation cathodique : balayage cathodique de E_{corr} jusqu'à $-1 V_{ECS}$

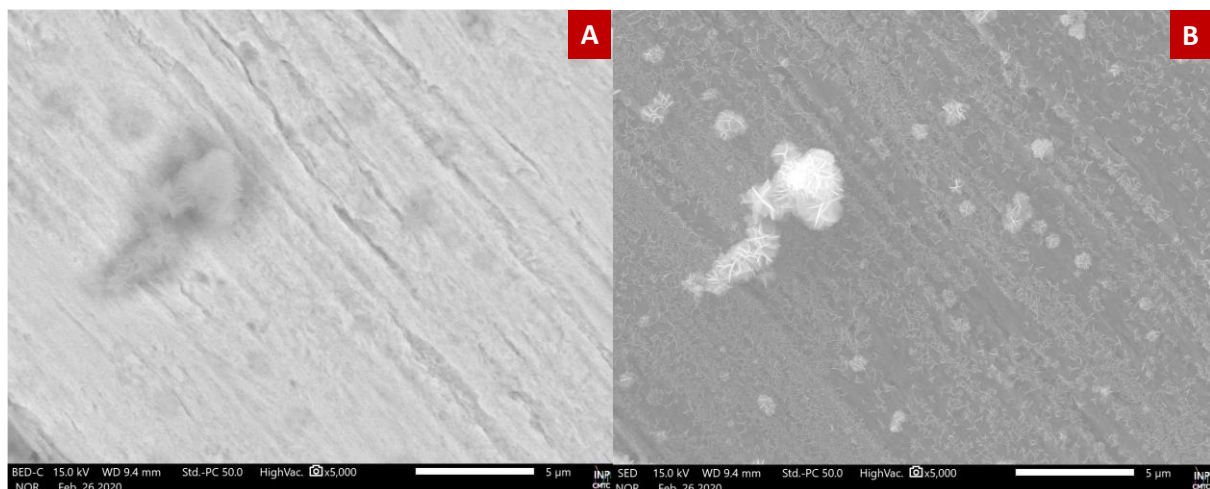


Figure 3 - 6 : Caractérisation au MEB de la surface d'un acier carbone après polarisation cathodique (balayage potentiodynamique) dans les conditions standard avec l'image en contraste chimique en (A) (image électrons rétrodiffusés : BED) et image de la topographie en (B) (Image en électrons secondaires : SED)

Sous polarisation cathodique en eau de mer, la formation d'un dépôt calco-magnésien est possible (cf. 1.2.2.2). Sa formation et sa composition seront dépendantes du temps

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

d'exposition, des potentiels choisis et des conditions physiques du milieu [48]. Ce dépôt peut former une barrière naturelle ralentissant le processus de corrosion. Dans les conditions réelles, l'efficacité de cette barrière se manifeste par une réduction du processus de corrosion qui entraîne une baisse des densités de courant [6], [34], [64], [71], [76], [127], [128]. Dans notre cas, ce dépôt est bien observé sur les interfaces d'acier carbone après un balayage en potentiel de « E_{corr} » jusqu'à $-1 V_{ECS}$ (polarisation cathodique) comme illustré en *figure 3-6*.

Dans les conditions standard, pour un balayage en potentiel jusqu'à $-1 V_{ECS}$, deux phases distinctes sont identifiées par contraste chimique d'après la *figure 3-7 A*. L'analyse élémentaire par EDX montre une composition similaire entre les deux phases. Seules les proportions des éléments sont différentes. Dans la zone 2 des *figure 3-7 A et B*, le dépôt semble plus épais, avec le pic d'intensité de l'oxygène qui est plus important que dans la zone 1, il y a donc plus d'oxydes dans cette zone. De plus, les éléments liés aux substrats (Mn, Si) sont moins présents, sauf pour le Fer, qui, lui est l'élément majoritaire du substrat.

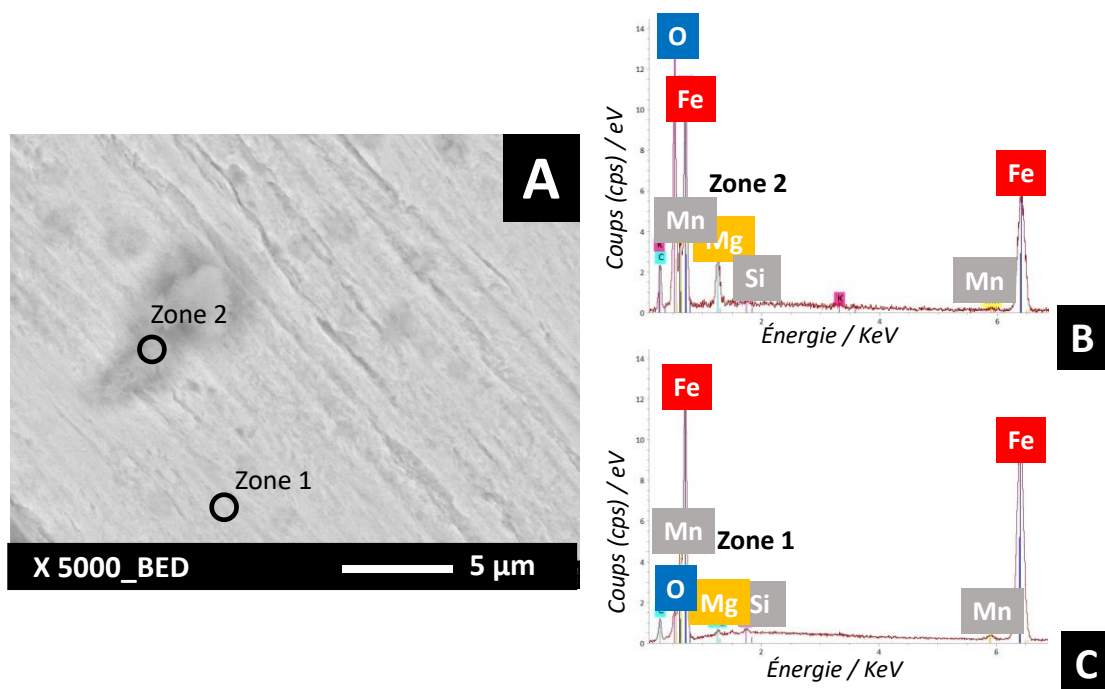


Figure 3 - 7 : Image en contraste chimique (A) et analyse élémentaire par EDX des différentes zones (B) et (C) d'un acier carbone après mesure potentiodynamique à $0,2 mV.s^{-1}$ sous polarisation cathodique jusqu'à $-1 V_{ECS}$ dans les conditions standard

Dans ces conditions standard et sous polarisation cathodique (balayage jusqu'à $-1 V_{ECS}$), seule la première couche caractéristique du dépôt calco-magnésien, à savoir la couche

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

riche en hydroxydes de magnésium, est observable (*Fig. 3-7 spectre B et C*). En effet, l'élément calcium n'est pas détecté dans ce cas conformément à ce qui a été vu dans l'état de l'art pour un acier carbone en eau de mer synthétique (*cf. 1.2.2.2*).

La forme des cristaux observée à la surface, au niveau des agglomérats riches en magnésium (*Fig. 3-8 A*), pourrait correspondre à celle de type Brucite des hydroxydes de magnésium [48] (*Fig. 3-8 B*). Il n'est pas possible de conclure par la simple forme des cristaux mais cela renforce l'hypothèse de la présence de ces hydroxydes à la surface des échantillons.

Des oxydes/hydroxydes de fer sont également présents à cause de la période de conditionnement durant lequel un processus de corrosion généralisé se déroule (*cf. 1.1.3.1*).

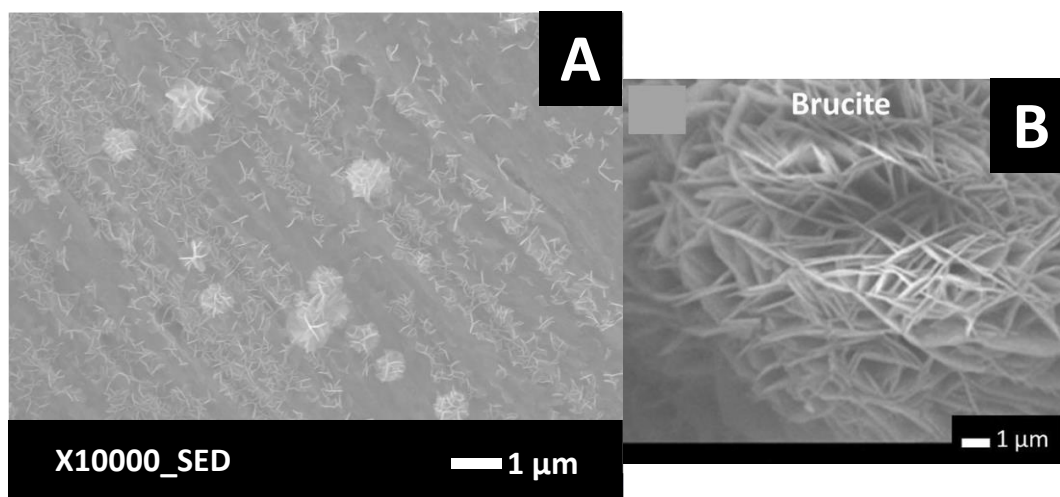


Figure 3 - 8 : Images de la topographie de surface des cristaux observés dans notre cas d'étude image A dans les conditions standard et pour un acier carbone non-peint, comparé à ceux présentés par Ch. Carré et al. [48] pour des hydroxydes de magnésium en image B.

3.1.1.4.2 Nuance NAB sous polarisation cathodique : jusqu'à $-1 V_{ECS}$

Pour la nuance NAB, le dépôt formé sous polarisation cathodique est très hétérogène, avec au moins quatre zones distinctes identifiées, visibles en contraste chimique dans la *figure 3-9*. L'absence de détection des éléments Ca et Mg suggère que le dépôt calco-magnésien ne soit pas présent (*Fig. 3-9, spectres EDX*).

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

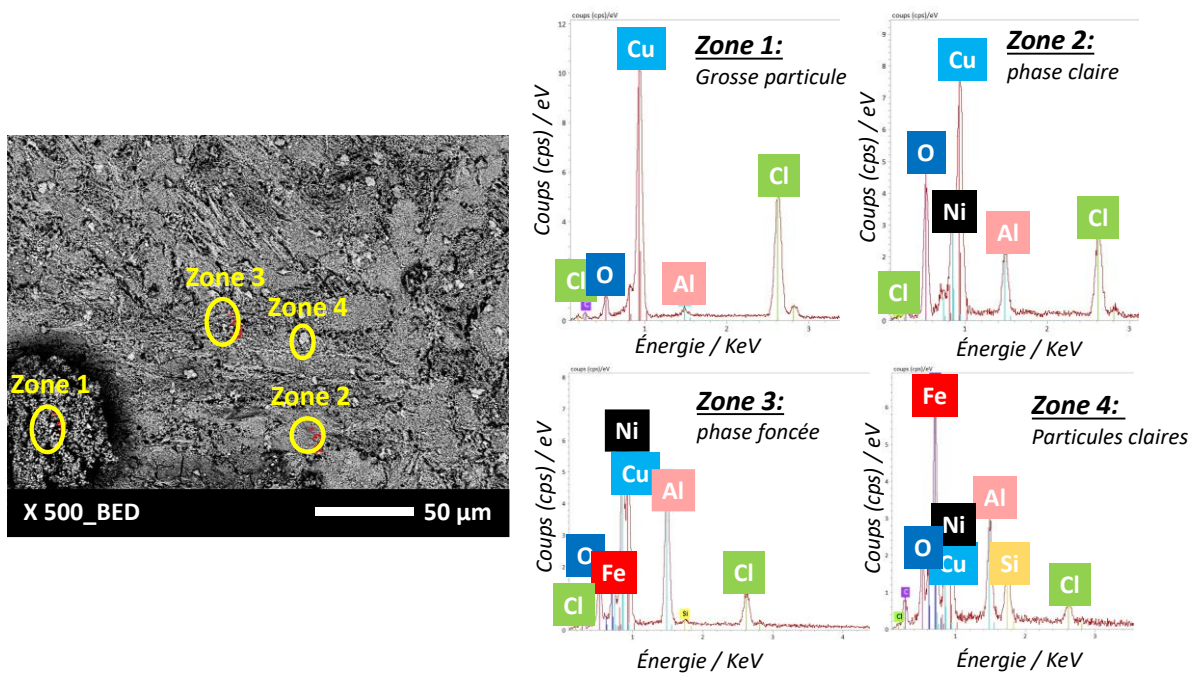


Figure 3 - 9 : Analyse MEB en contraste chimique de l'interface d'un échantillon de NAB après polarisation cathodique dans les conditions standard avec analyse EDX (spectres) des différentes zones identifiées sur l'image après immersion en eau de mer synthétique

D'après la caractérisation élémentaire par EDX des différentes zones identifiées à la figure 3-9, le dépôt de produits de corrosion formé semble plutôt fin étant donné la présence dans les zones 2,3 et 4 des éléments principaux de la nuance : i.e. aluminium, cuivre et nickel. La présence de l'élément oxygène, dans les 4 zones, suggère la présence d'oxydes de type :

- ▶ Oxydes de Fer (Fig. 3-8, zone 4)
- ▶ Oxydes de Cuivre (Fig. 3-8, zones 1, 2 et 3)
- ▶ Oxydes d'Aluminium (Fig. 3-8, zone 2 et 3)

Ces observations sont conformes à avec ce qui a été présenté dans le *chapitre 1 partie 1.1.3.2.1* traitant de la corrosion des nuances NAB. La présence de l'élément chlore peut sembler assez surprenante compte tenu que les éléments AlCl_4^- et les formes chlorées de Cu (II), permettant la formation du film passif à l'abandon sont solubles (cf. 1.1.3.2.1). La présence de chlorure pourrait aussi être liée à la présence des hydroxydes de cuivre et d'aluminium qui, normalement, se forment au bout d'une longue période à l'abandon [129].

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Dans notre cas, sous polarisation cathodique, la concentration en ions hydroxyde est localement plus importante ce qui pourrait accélérer leur apparition. Cet aspect doit cependant être vérifié. Par manque de temps l'étude des mécanismes de formation du dépôt d'oxydes sur le NAB, n'a pas pu être approfondie.

3.1.1.4.3 Acier inoxydable martensitique : nuance 1.4405

Pour ce matériau, aucun dépôt n'est observé après les mesures potentiodynamiques sous polarisation cathodique dans notre cas d'étude. Les analyses MEB ou au microscope optique montrent pas la présence d'un dépôt.

3.1.1.5 Estimation de la résistance de polarisation d'après les courbes de polarisation

La résistance de polarisation, ou « R_p », est un bon indicateur pour estimer les propriétés de résistance à la corrosion des interfaces étudiées. Plus cette résistance est élevée, plus la résistance à la corrosion de l'interface est élevée. La valeur de « R_p » peut être déterminée de différentes manières via la méthode LRP (cf 2.3.2.1) soit d'après les mesures d'impédances via les CEE (cf. 2.4.3.2.3) ou alors par lecture graphique du module de l'impédance (cf. 2.4.2). Ces méthodes d'obtention de la résistance de polarisation, seront comparées. Le *tableau 3-2* résume les valeurs obtenues avec la méthode LRP réalisée à $\pm 10\text{mV}$ autour des potentiels de corrosion au niveau des courbes de polarisation. Les densités de courant très faibles enregistrées pour l'acier de carène peint, rendent compliquée l'utilisation de cette méthode d'extrapolation de la résistance de polarisation.

Tableau 3 - 2 : Résistances de polarisation calculée en eau de mer synthétique, en condition statique, aération naturelle et à 20°C via la méthode LRP

	« R_p » / $\Omega.\text{cm}^2$		
	Matériaux de carène	Matériaux d'hélice	
	DH36 non-peint	MS 1.4405	NAB
LRP ($\pm 10 \text{ mV}_{\text{OCP}}$)	1473 \pm 159	1,6.10 ⁶ \pm 3,5.10 ⁵	4471 \pm 634
Tests pris en compte	6/9	6/7	4/7

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

En ce qui concerne le classement des interfaces suivant leur résistance à la corrosion, l'acier martensitique présente une valeur de résistance de polarisation « R_p » de l'ordre du $M\Omega.cm^2$. Il est le matériau le plus résistant à la corrosion en eau de mer synthétique parmi les trois interfaces, ceci est conforme avec les très faibles valeurs de densités de courant de corrosion mesurées ($1.10^{-8} \pm 2.10^{-9} nA.cm^{-2}$). La nuance NAB et l'acier carbone non-peint présentent des valeurs du même ordre de grandeur de l'ordre du $k\Omega.cm^2$. La nuance NAB, légèrement plus résistante à la corrosion, a une résistance « R_p » entre 2 et 5 $k\Omega.cm^2$ contre 1 à 2 $k\Omega.cm^2$ pour l'acier carbone non-peint. Cette observation est cohérente avec des valeurs de densités de courant de corrosion mesurées sur les courbes de polarisation.

La partie suivante présentera les processus de corrosion aux différentes interfaces via la modélisation par circuits électriques équivalents.

3.1.2 Modèles CEE pour chaque interface étudiée

Les modèles de Circuits Électriques Équivalents (CEE) développés dans cette partie serviront de modèles de référence. L'objectif est de distinguer les processus électrochimiques qui se déroulent aux différentes interfaces afin d'évaluer par la suite, si d'autres phénomènes sont discriminés suivant les scénarios de corrosion envisagés.

La *figure 3-10* présente les diagrammes de Bode pour les mesures d'impédance obtenues à l'abandon après 2h de stabilisation, pour les quatre interfaces caractérisées dans les conditions standard. Afin de s'affranchir de l'impact de la résistance de l'électrolyte à haute fréquence, les diagrammes présentés à la *figure 3-10 A et B* sont corrigés de la résistance de l'électrolyte « R_e » (*cf.* 2.4.2). Cette dernière est estimée à $11 \pm 1 \Omega.cm^2$.

Malgré cette correction de la chute ohmique liée à l'électrolyte, l'acier carbone peint (DH36) présente à 1 kHz un module encore élevé de $10^7 \Omega.cm^2$. Cette résistance (*Fig. 3-10, A*), est due à la présence de peinture qui joue le rôle de barrière contre la diffusion des espèces responsables des processus de corrosion, vers la surface de l'acier. Cette résistance élevée aura pour effet de ralentir grandement la contribution des réactions électrochimiques qui se déroulent à l'interface. Si l'on se réfère aux travaux de *S.Martinez et al. [60]*, cette résistance

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

mesurée à 10kHz peut être liée aux propriétés diélectriques du polymère. Elle est alors désignée comme « résistance ohmique » dans cet article [60].

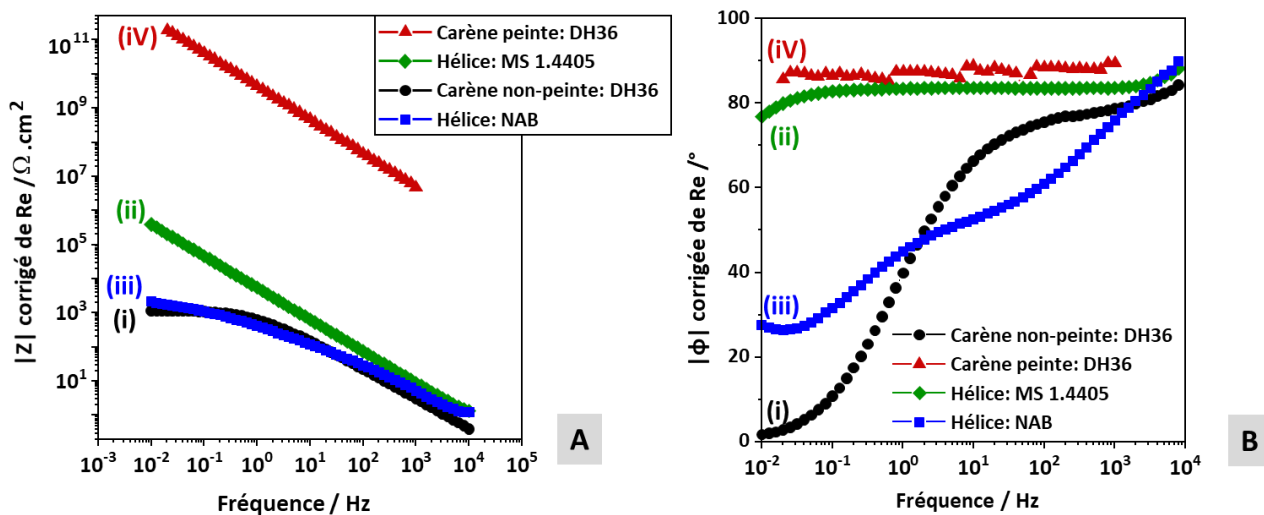


Figure 3 - 10 : Diagramme de Bode, module en fonction de la fréquence en (A) et phase en fonction de la fréquence en (B), pour chaque interface étudiée à l'abandon dans les conditions standard avec la courbe (i) de l'acier non-peint, (ii) pour l'acier martensitique 1.4405, (iii) pour le NAB et (iv) pour l'acier peint en eau de mer synthétique à 20°C.

De manière générale, plus les modules d'impédance sont élevés sur la plage de fréquences d'étude et plus le matériau sera résistant à la corrosion. Conformément à ce qui a été vu avec les courbes de polarisation (cf. 3.1.1.2). Le matériau le plus résistant est l'acier carbone peint, suivi de l'acier martensitique, la nuance NAB tandis que l'acier carbone non peint est le moins résistant au milieu marin (Fig. 3-10 A).

A partir de la variation du module de l'impédance en fonction de la fréquence, il est également possible d'estimer la résistance de polarisation qui, théoriquement, devrait être proche des valeurs obtenues d'après les courbes de polarisation (cf. 3.1.1.5). Comme évoqué dans le chapitre 2 consacré aux diagrammes d'impédance, la région des basses fréquences, présente souvent un plateau résistif (cf. 2.4.2). Dans ce cas la valeur du module d'impédance à ce plateau est équivalente à la résistance de polarisation lorsque la phase est quasiment nulle. Cette dernière représente la somme de toutes les résistances des phénomènes interfaciaux hors phénomènes inductifs [89]. Dans notre cas, la valeur de référence basse

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

fréquence choisie sera celle obtenue à 20 mHz pour le module de l'impédance. Cette fréquence a été choisie par rapport à la plage de fréquence (20 mHz à 1 kHz) initialement prise pour les aciers peints. Cette plage d'analyse a été par la suite agrandie pour les surfaces non peintes, pour avoir plus d'informations sur les processus qui relaxent à plus haute ou basse fréquence. Le *tableau 3-3*, présente les valeurs de résistance de polarisation obtenues à partir des diagrammes de Bode.

Tableau 3 - 3 : Valeurs de résistance de polarisation obtenues d'après les diagrammes de Bode tracé à la figure 3-10 A à 20 mHz à 20°C en eau de mer synthétique, aération naturelle et condition statique.

	Matériaux de carène		Matériaux d'hélice	
	DH36 non-peint	DH36 peint	MS 1.4405	NAB
 Z à 20 mHz	1278 ± 210	2,03.10 ⁺¹¹ ± 6,8.10 ⁺⁹	3,7.10 ⁵ ± 7,3.10 ⁴	2426 ± 158
LRP (± 10 mV_{ocp}) tableau 3-2	1473 ± 159		1,6.10 ⁶ ± 3,5.10 ⁵	4471 ± 634

Seul l'acier non-peint présente à la fois un plateau résistif en-deçà de 0,1 Hz avec une phase quasiment nulle d'après les diagrammes *figure 3-10 A et B*. La valeur de l'impédance mesurée à 20 mHz peut donc être considérée comme la résistance de polarisation. La valeur mesurée à 20 mHz correspond bien à la valeur qui a été mesurée avec la méthode LPR selon les valeurs du *tableau 3-3*.

Pour les trois autres matériaux étudiés, la phase mesurée à 20 mHz reste élevée (cf. *Figure 3-10 B*). La valeur d'impédance ne peut donc pas être considérée comme équivalente à la résistance de polarisation.

Une différence est en effet constatée pour l'acier martensitique entre les valeurs estimées via les courbes de polarisation de l'ordre du MΩ.cm² (cf.3.1.1.4) et celles obtenues via les valeurs de module d'impédance |Z| de l'ordre de la centaine de KΩ.cm².

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Cette différence s'explique par des phénomènes interfaciaux qui relaxent à des fréquences inférieures à la valeur choisie, à savoir 20 mHz. Ceci est confirmé par l'absence d'un comportement résistif en-deçà de 20 mHz. Cette observation est également valable pour l'acier carbone peint. Pour ces deux matériaux, la modélisation des interfaces par CEE devrait donner des valeurs de R_p ($=\Sigma R_i$) plus proches de celles mesurées à partir des courbes de polarisation (cf. 3.1.1.5), en tenant compte des phénomènes relaxant à plus basses fréquences.

De même pour la nuance NAB, une valeur légèrement plus élevée ($4471 \pm 634 \Omega \cdot \text{cm}^2$) est mesurée par la méthode LRP contre $2426 \pm 158 \Omega \cdot \text{cm}^2$ par mesure d'impédance. Cela s'explique également par un plateau résistif à basse fréquence par encore bien définis pour cette nuance (Fig. 3-10 A).

Cette hypothèse pourra être vérifiée avec le développement, pour chaque interface étudiée, d'un modèle CEE au potentiel d'abandon. Ces modèles serviront de référence pour les études qui suivront.

Deux logiciels ont été utilisés pour modéliser les diagrammes d'impédance :

- ▶ Le logiciel EC-lab qui correspond au logiciel de pilotage des potentiostats Biologic [130].
- ▶ Le logiciel Simad, qui est un outil permettant également la simulation et l'ajustement des paramètres des CEE. Il a été mis au point au laboratoire LISE de l'Université de la Sorbonne à Paris [131].

3.1.2.1 Représentation de l'interface acier carbone DH36 non-peint/eau de mer synthétique

Les modèles de CEE présentés dans cette partie ont été établis suite aux caractérisations surfaciques effectuées par analyses MEB/EDX et Raman.

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

3.1.2.1.1 Caractérisation de l'interface : analyses élémentaires et Raman

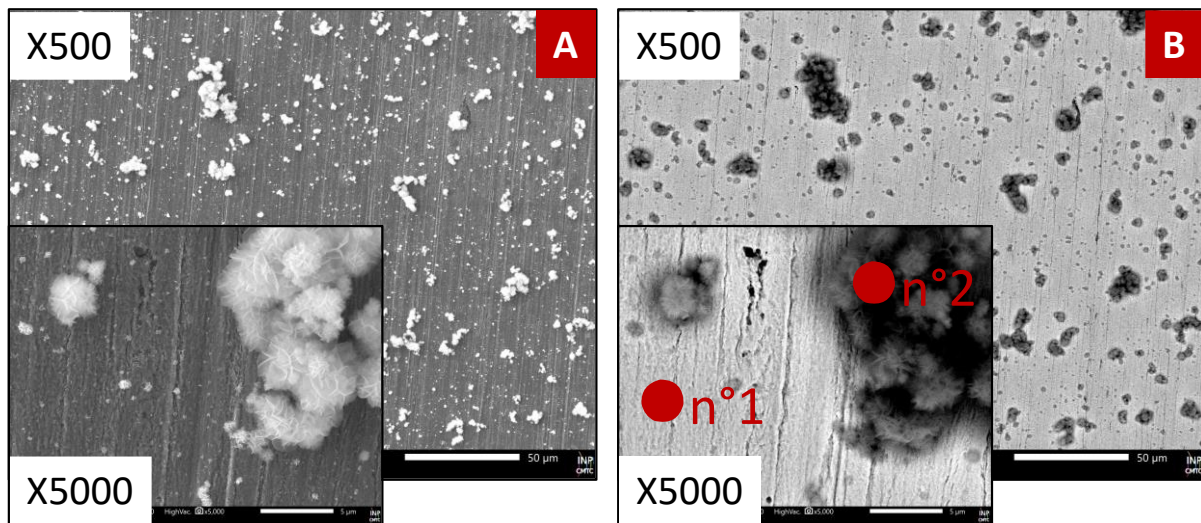


Figure 3 - 11 : Images MEB de la topographie **(A)** de la surface aux grossissements X500 et X5000 et **(B)** image en électrons rétrodiffusés, aux grossissements X500 et 5000 pour un échantillon non-peint d'acier carbone laissé deux heures à l'abandon en eau de mer synthétique dans les conditions standard.

En eau de mer synthétique, l'acier DH36 est soumis à une corrosion uniforme. Après 2h à l'abandon dans l'électrolyte, un dépôt est présent avec une structure très irrégulière au niveau de la topographie (Fig. 3-11 A) mais également au niveau de la composition chimique (Fig. 3-11 B).

Le dépôt formé après 2h à l'abandon est constitué de deux phases différentes. Les analyses EDX de ces phases ont montré que leurs compositions étaient similaires à celles identifiées sous polarisation cathodique (cf. 3.1.1.3.1). Les éléments majoritaires sont bien l'élément Fer, Mg et Oxygène. Cette composition suggère la présence d'oxydes/hydroxydes de Fer et les hydroxydes de Magnésium d'après ce qui pu être lu dans la littérature et les précédentes observations (cf. 3.1.1.3.1 ;1.2 et 1.1.3.1). La structure des cristaux, au niveau des particules observées à la figure 3-11 A, suggère la présence de Brucite : forme cristalline hexagonale des hydroxydes de magnésium dans l'eau de mer d'après la figure 3-8 B et les travaux de C.Carré et al. [48]. Des analyses Raman ont été réalisées également sur cette interface. La figure 3-12 présente le spectre Raman obtenu pour l'acier carbone DH36 après seulement 2h d'immersion à l'abandon en eau de mer synthétique. La couche d'oxydes/hydroxydes étant très fine, les spectres Raman obtenus sont très bruités avec des

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

signaux relativement difficiles à identifier (Fig. 3-12). Cependant l'apparition de certains pics, a permis l'identification de certains éléments présents à la surface.

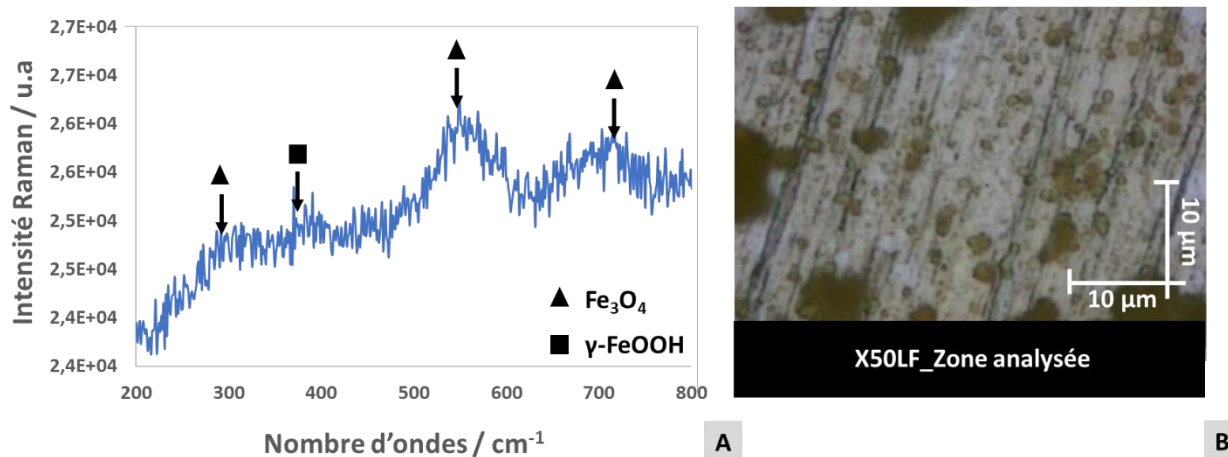


Figure 3 - 12 : Spectre Raman de la surface d'un échantillon d'acier carbone après les 2h d'OCP qui précèdent les mesures d'impédance dans les conditions standard avec image de la zone analysée après immersion en eau de mer synthétique

En utilisant comme référence les spectres Raman obtenus dans les travaux de *Y. Xu et al.* [19] et *F. Dubois* [124] pour les oxydes de Fer et ceux de *C. Carré et al.* [48] pour les hydroxydes de magnésium, la présence de magnétite « Fe_3O_4 » et lepidocrocite « $\gamma\text{-FeOOH}$ » pourrait être envisagée (Fig. 3-12 A). Cependant, dans notre cas, les pics observés sont très faibles et rendent difficile leur identification précise. La présence d'hydroxyde de magnésium n'a cependant pas pu être confirmée par analyse Raman avec l'absence de réel pics (Fig. 3-12 A) aux longueurs d'ondes caractéristiques de ce type de composé. De même la magnétite normalement présente d'après *Y. Xu et al.* [19], est difficilement identifiable. Cela peut s'expliquer par une dégradation des échantillons secs lors des analyses. Comme l'évoque *F. Dubois* [124] ou encore *Ph. Refait et al.* [28], les oxydes de fer sont susceptibles d'évoluer suite à l'échauffement de la surface par le laser. Malgré la diminution de la puissance comme recommandé, le risque reste plausible. Pour la suite la congélation des échantillons au lieu du séchage en boîte argon serait préférable pour minimiser encore les risques de dégradation des échantillons [28].

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

3.1.2.1.2 Modélisation par CEE

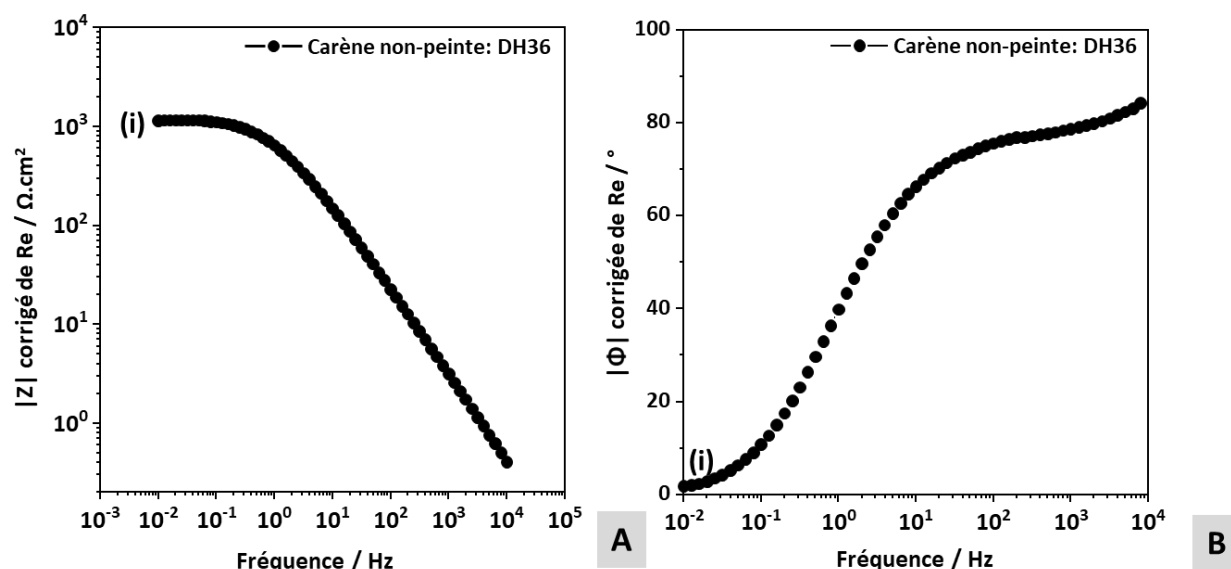


Figure 3 - 13 : Représentation de Bode pour l'acier carbone non peint DH36 en eau de mer synthétique avec le module (A) et la phase (B) en fonction de la fréquence dans les conditions standard.

La représentation de Bode (Fig. 3-13 A) met en évidence une seule contribution entre 1 Hz et 10 kHz avec une unique pente. Cependant, pour la phase, figure 3-13 B, deux contributions semblent relaxer avec un premier processus aux environs de 90° à 10 kHz (voir au-delà) et le deuxième processus aux environs de 80° à 100 Hz. Ces phases assez élevées et la forme de demi-cercle observée au niveau du diagramme de Nyquist de la figure 3-15 A, suggèrent un processus de type résisto-capacitif. L'unique demi-cercle en représentation de Nyquist (Fig. 3-15 A) et l'unique pente pour le module en fonction de la fréquence (Fig. 3-13 A), laisserait envisager l'utilisation d'un circuit avec une unique composante résisto-capacitive globale (circuit de type Randle du type Fig. 3-14 B). Dans la littérature, les deux types de CEE peuvent être rencontrés à savoir un CEE avec 2 constantes de temps [15] (Fig. 3-14 A) ou alors en prenant un CEE de type Randle, modèle le plus fréquemment utilisé ([19], [23], [25], [34], [132]) : illustration figure 3-14 B. Il semblerait que l'utilisation de l'un ou de l'autre modèle, dépende grandement de l'épaisseur (état de vieillissement) de dépôt de produit de corrosion.

Avec le temps cependant, les phénomènes relaxent à des fréquences de plus en plus éloignées et les deux processus sont alors clairement discriminés [15], [54], [64], [70]. Dans

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

notre cas, compte tenu des considérations physiques et de l'architecture du dépôt nous avons décidé de proposer un CEE avec deux constantes de temps dont l'une est caractéristique du dépôt et l'autre de la double couche.

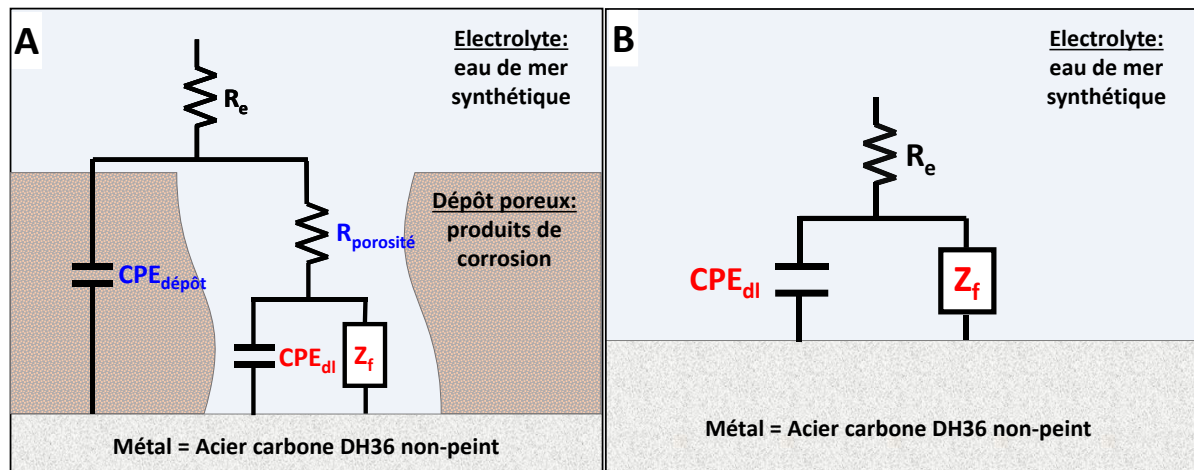


Figure 3 - 14 : Circuit Électrique Équivalent envisagé pour représenter l'interface acier carbone DH36 non-peint/électrolyte après 2h d'immersion en eau de mer synthétique en prenant en compte la présence d'un film (A) et avec une surface totalement active (sans film) (B).

La géométrie très irrégulière de la surface avec un dépôt clairsemé et la variabilité de composition entraînent une dispersion des constantes de temps au niveau des fréquences de relaxation de chaque processus (cf. 2.4.3.4.) d'où la modélisation via un « CPE » (Fig. 3-14 A). Il est à souligner que l'utilisation d'un CPE, pour modéliser la surface d'un acier faiblement allié comme les aciers carbone en eau de mer, est très souvent évoquée dans la littérature [15], [19], [23], [25], [70], [101], [132].

La mesure d'impédance étant globale sur toute la surface, l'impédance liée à la présence du dépôt est moyennée sur toute la surface. Le dépôt est alors représenté par une couche poreuse hétérogène même si, physiquement, une deuxième phase est présente avec les particules qui semblent plus riches en hydroxydes de magnésium comme dans le cas observé sous polarisation cathodique (cf. 3.1.1.4.1). Concernant les pores, l'électrolyte atteint la surface métallique et un processus de corrosion peut alors se dérouler : représenté par une capacité de double couche « CPE_{dl} » en parallèle avec une impédance faradique « Z_f » (cf. 2.4.3.2.).

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

Les courbes obtenues via EC-Lab [130], sont représentées en traits pleins (Fig. 3-15) en représentation de Nyquist (Fig. 3-15 A) et de Bode (Fig. 3-15 B). On remarque une relativement bonne superposition de ces courbes calculées avec les points expérimentaux qui permet de valider le circuit électrique proposé dans un premier temps pour ce cas d'étude : conditions standard après 2h d'immersion en eau de mer synthétique.

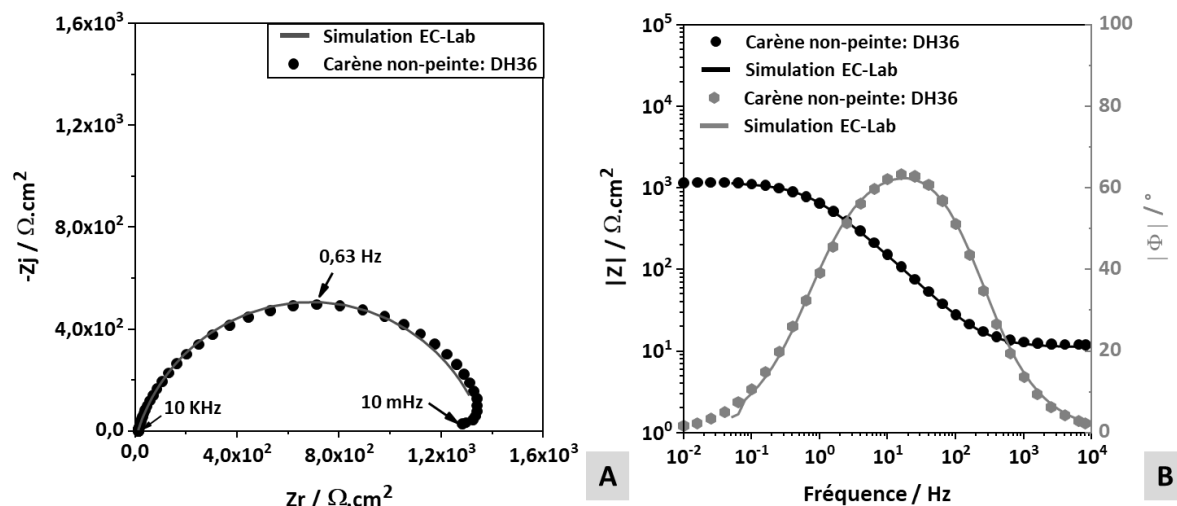


Figure 3 - 15 : Superposition des points expérimentaux avec les courbes obtenues par modélisation des diagrammes d'impédance avec le CEE représenté en figure 3-14 A pour l'acier carbone DH36 dans les conditions standard : représentation de Nyquist (A) et Bode (B).

La simulation montre cependant une certaine divergence pour les derniers points à basses fréquences (non-représentés sur la Figure 3-15). Pour ces derniers points une sorte de « boucle retour » est observée. D'après les travaux de *N. Murer et al.* [133] et de *Q. Meyer et al.* [134], ce phénomène à basses fréquences serait lié à l'évolution chimique du système pendant la mesure. En effet l'acier carbone est très sensible à l'environnement marin, l'interface peut évoluer durant les mesures d'impédance, même si du point de vue de la résistance de polarisation peu de différences sont constatées, entre la R_p mesurée par impédance et celle mesurée via les courbes de polarisation (cf. 3.1.1.5).

Les valeurs obtenues pour chaque composantes du circuit via le logiciel *EC-lab* [130] sont données dans le *tableau 3-4*:

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Tableau 3 - 4 : Estimations des valeurs de chaque composante du circuit décrite en figure 3-14 (A) pour l'acier DH36 en eau de mer au potentiel de corrosion dans les conditions standard obtenues via la modélisation sur le logiciel EC-Lab [130]

Tests pris en compte	Re / $\Omega.cm^2$	CPE _{dl}		Z _f / $\Omega.cm^2$	CPE _{dépôt}		R _{porosité} / $\Omega.cm^2$	χ^2
		α_{dl}	Q _{dl} / $F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$		$\alpha_{dépôt}$	Q _{dépôt} / $F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$		
8/11	12 ± 1	0,85 ± 0,01	1,9.10 ⁻⁴ ± 2,7.10 ⁻⁵	533 ± 126	0,70 ± 0,01	2,1.10 ⁻⁴ ± 3,0.10 ⁻⁵	748 ± 98	0,004-0,06

L'indicateur de concordance « $\chi^2/|Z|$ » est compris entre 0,004 et 0,06 pour les 8 tests pris en compte pour ces mesures. Cet indicateur permet de confirmer la cohérence entre le modèle et les points expérimentaux. Pour information, avec le logiciel Ec-Lab [130], un indicateur inférieur à 0,1 signifie que la modélisation est relativement cohérente avec les points expérimentaux. A l'aide de l'exploitation des diagrammes d'impédance, la valeur de la résistance de l'électrolyte et la valeur du paramètre « α » ont été déterminées puis fixées pour la modélisation via Ec-Lab [130]. Pour estimer les paramètres « α » des CPE, le tracé du « α_{eff} » en fonction de la fréquence, a été utilisé en figure 3-16, (cf. 2.4.3.1.).

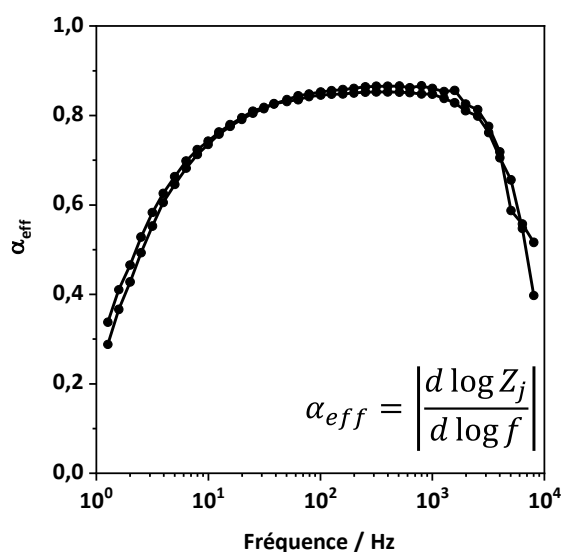


Figure 3 - 16 : Représentation pour l'acier non-peint en eau de mer synthétique du nombre adimensionnel « α_{eff} » permettant l'identification des valeurs de « α » constante et d'aider à

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

la convergence des modèles vers une simulation représentative de l'interface étudiée au potentiel de corrosion dans les conditions standard

Les valeurs de « Z_f » et « $R_{\text{porosité}}$ » sont assez proches. La résistance d'un dépôt étant normalement plus élevée que l'impédance faradique, le processus qui relaxe au-delà de 1 kHz serait associé au processus faradique et celui à plus basses fréquences (1 Hz à 100 Hz) aux propriétés intrinsèques du dépôt [108]. Les phénomènes faradiques relaxent normalement plutôt dans les fréquences intermédiaires et ceux liés à un dépôt apparaissent le plus souvent à hautes fréquences. Un unique plateau est observé pour le « α_{eff} » entre 10 Hz et 4 kHz environ (Fig. 3-16). Cela montre que les deux phénomènes ont des constantes de temps proches qui les rendent difficiles à discriminer.

Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur des capacités prises séparément, la formule de Brug (Eq.2-15), pour une dispersion surfacique des constantes de temps, a été utilisée pour la capacité de double couche « C_{dl} ». En effet, le film étant clairsemé, avec une épaisseur irrégulière, la dispersion des constantes de temps semble plus de type surfacique [89], [109]. Pour la capacité de double couche une valeur de $68 \pm 7 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ est obtenue. Cette valeur reste dans la plage des 50-100 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, classique pour une valeur de capacité de double couche [89], [108]. De plus, cette valeur est plutôt caractéristique d'une surface non-recouverte. Cela indique donc que le dépôt présent au bout des 2h à l'abandon n'est pas protecteur et la surface métallique reste totalement active. En prenant en compte cet aspect, et les observations faites précédemment sur les valeurs très proches mesurées pour les deux phénomènes, cela suggère finalement l'utilisation d'un modèle CEE ne comprenant que le processus faradique $\text{CPE}_{\text{dl}}//Z$ (Fig. 3-14 B) pour cette étude.

L'utilisation d'un circuit de type Randle (Fig. 3-14 B) au lieu du modèle initialement envisagé à deux constantes de temps, est validée avec la bonne concordance observée entre les points expérimentaux et le modèle représenté en figure 3-17. Dans la zone concernée par un comportement CPE, de 10 Hz à 2 KHz d'après le plateau observé pour le paramètre « α » figure 3-16, la courbe de modélisation et les points expérimentaux se superposent très bien.

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

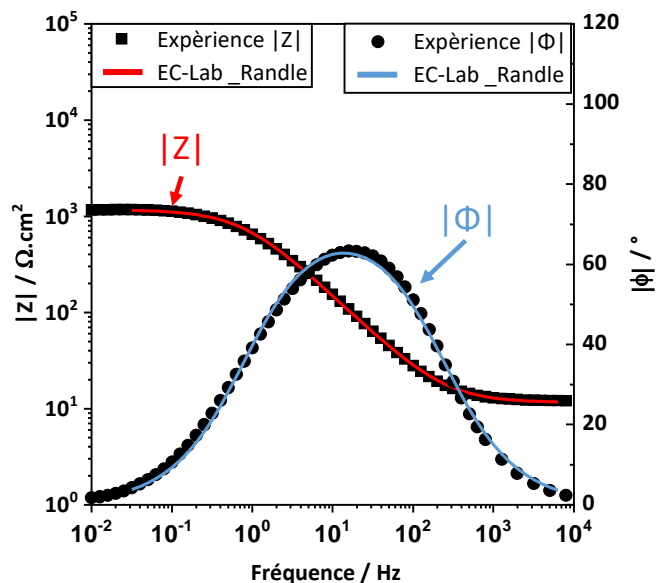


Figure 3 - 17 : Superposition des points expérimentaux avec les courbes obtenues par modélisation des diagrammes d'impédance avec le CEE représenté en figure 3-14 B pour l'acier carbone DH36 dans les conditions standard : représentation de Bode

A partir de la modélisation de ces points expérimentaux avec le CEE présenté en figure 3-14 B, des valeurs pour les paramètres CPE « Q » et « α » et pour l'impédance faradique ont été déterminées dans le tableau 3-5.

Tableau 3 - 5 : Estimations des valeurs de chaque composante du circuit décrite en figure 3-14 (B) pour l'acier DH36 en eau de mer au potentiel de corrosion dans les conditions standard obtenues via la modélisation sur le logiciel EC-Lab [130]

Tests pris en compte	Re / $\Omega.cm^2$	CPE _{dl}		Z _f / $\Omega.cm^2$	χ^2
		α_{dl}	Q _{dl} / $F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$		
8/11	12 ± 1	0,81 ± 0,01	2,5.10 ⁻⁴ ± 4,1.10 ⁻⁵	1268 ± 192	0,01-01

La valeur de l'impédance faradique « Z_f » de 1268 ± 192 $\Omega.cm^2$ est cohérente par rapport à l'ancien modèle. En effet si l'on ajoute les valeurs obtenues « R_{porosité} » et « Z_f », dans le tableau 3-4, on trouve bien une valeur de l'ordre de 1281 $\Omega.cm^2$. De même concernant les paramètres CPE « α_{dl} » et « Q_{dl} », les ordres de grandeurs sont identiques. Par l'utilisation du modèle de Brug (Eq. 2-15) en considérant une distribution surfacique

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

des constantes de temps pour le CPE, une valeur de $62 \pm 5 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ est mesurée pour la capacité de double couche.

Cette valeur de capacité est à l'erreur près identique à celle mesurée de $68 \pm 7 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le modèle à deux constantes de temps. Cela justifie donc bien l'utilisation finalement du modèle à une constante de temps.

3.1.2.2 Représentation de l'interface acier carbone DH36 peint/eau de mer synthétique

Physiquement, la couche de peinture recouvre entièrement la surface, avec une épaisseur variable comprise entre environ 150 et 400 μm sur tous les échantillons préparés. L'échantillon et la peinture sont renouvelés à chaque essai. La peinture peut donc être considérée comme sans défaut au début de chaque essai.

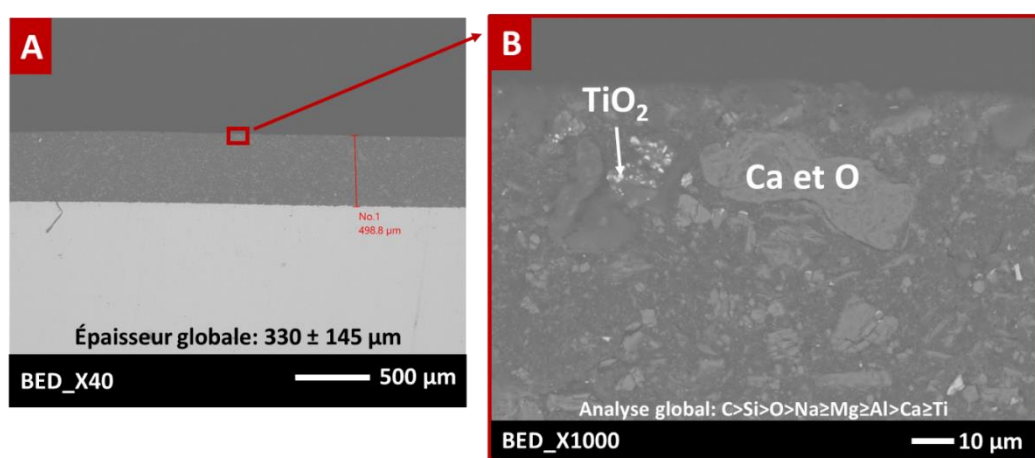


Figure 3 - 18 : Coupe transversale d'un échantillon peint avant immersion dans l'eau de mer (A) et analyse au MEB avec EDX analyse élémentaire (B)

En ce qui concerne la porosité, qui pourrait être difficile à reproduire, elle reste faible, au regard des très faibles valeurs de densité de courant mesurées sur les courbes de polarisation : i.e. de l'ordre du $\text{pA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (cf 3.1.1.1). Visuellement, aucune porosité, même interne n'est observée sur un échantillon fraîchement peint en coupe transversale (Fig. 3-18). D'après l'image en contraste chimique représentée en figure 3-18 B, de nombreuses particules d'oxydes sont présentes dont du « TiO_2 » ou des oxydes de calcium. Une analyse de l'ensemble

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

montre la présence d'autres éléments tels que Al, Mg ou Na. L'élément Si, détecté peut être un résidu de polissage effectué sur la coupe avant l'observation au MEB. Il ne sera donc pas considéré. Comme attendu, l'élément majoritaire est le carbone, étant donné la présence d'une matrice organique liant tous ces éléments minéraux.

Un acier peint comporte deux interfaces : celle entre la peinture et l'électrolyte et celle entre l'acier et l'électrolyte à travers les pores (Fig. 3-20 A). Le circuit qui pourrait alors être envisagé pour représenter l'interface d'un acier carbone peint comprendrait donc deux groupements résisto-capacitifs comme représenté en figure 3-20 A.

Cependant la linéarité de la phase, (Fig. 3-19, courbe rouge) et l'unique pente observée pour le module (Fig. 3-19, courbe noire) de l'impédance observé sur toute la plage de fréquence semblent plutôt suggérer la présence d'un unique phénomène. Un caractère très capacitif est en effet observé sur toute la plage de fréquence (20 mHz à 1 kHz) selon les critères de M. Mahdavian et al. [135] : i.e. un module très élevé dépassant les $G\Omega.cm^2$ (Fig. 3-19 A) et une phase dépassant les 90° . Un seul phénomène semble donc être observable. Dans ce cas un circuit de type Randle a donc été choisi pour représenter cette interface acier peint/électrolyte (Fig. 3-20 B).

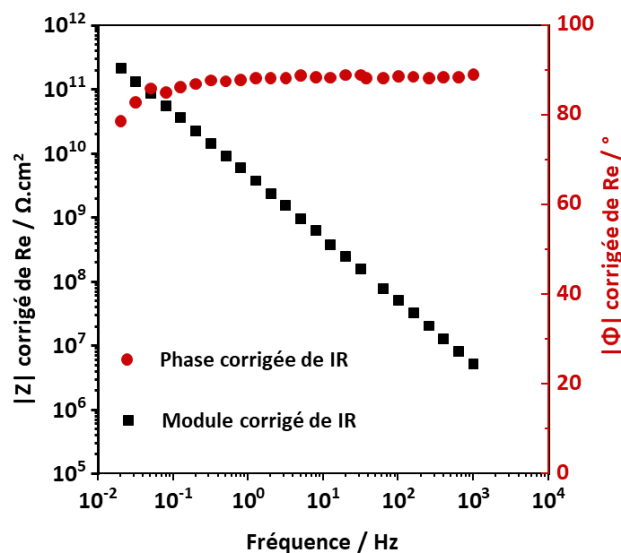


Figure 3 - 19 : Diagramme de de Bode pour un acier carbone peint caractérisé dans les conditions standard avec le module courbes noires et la phase courbes rouges corrigés de Re en fonction de la fréquence : points expérimentaux en eau de mer synthétique

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

Les valeurs très élevées de modules mesurées, correspondent bien aux ordres de grandeur observés pour une peinture fraîchement déposée [54], [56], [61], [136]. Dans notre cas, la peinture peut donc être considérée comme sans « défauts », la forte résistance mesurée à haute fréquence, 1 kHz, égale à $1.10^7 \Omega.cm^2$, liée aux propriétés intrinsèques de la peinture, laisse envisager que le processus résisto-capacitif qui prédomine soit lié à la peinture.

De plus, la capacité mesurée est liée aux propriétés diélectriques de la couche de peinture et la résistance est liée à la porosité de cette dernière [135].

Avec le vieillissement de la peinture, et l'infiltration d'eau de plus en plus importante, une deuxième constante de temps, représentant le processus de transfert de charge, pourrait être observée. Le CEE évoluera donc vers le modèle décrit en *figure 3-20 A* [14], [54], [56], [57], [59]–[62], [137], [138]. Cependant cette évolution de la couche peut prendre plusieurs années pour une dégradation naturelle (*cf. 1.2.2.1*). Très souvent des tests de vieillissement accélérés sont réalisés pour les études des mécanismes de vieillissement des peintures (*cf.1.2.2.1*). Cet aspect sera vérifié dans le chapitre suivant consacré au vieillissement des interfaces de l'acier carbone peint et non peint (*cf. 4.1.1*).

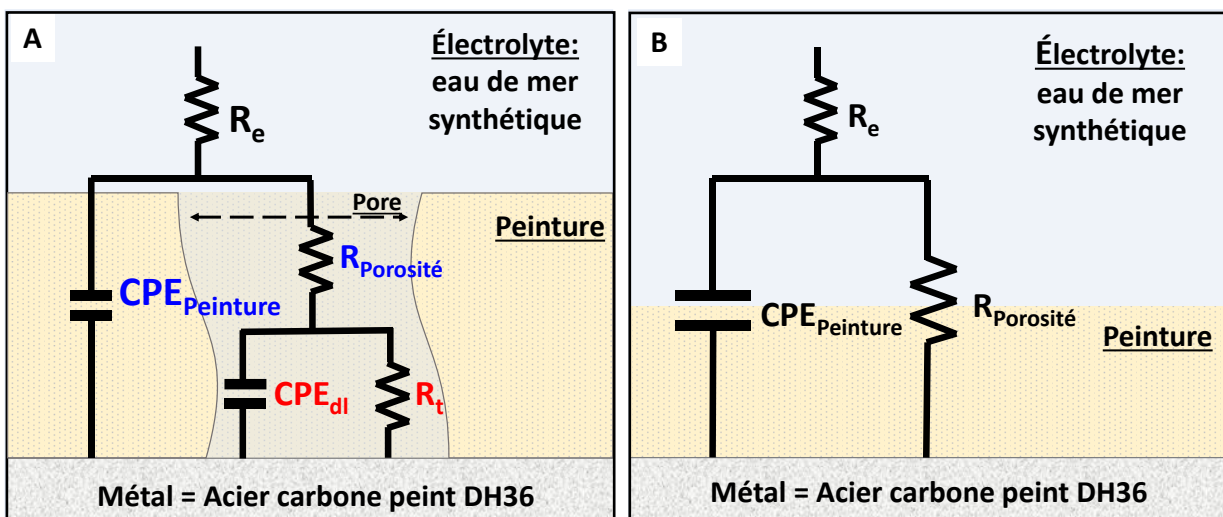


Figure 3 - 20 : CEE pouvant représenter l'interface d'un acier peint prenant en compte la présence de la porosité de la peinture en A ou en considérant uniquement la peinture en B.

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

La couche de peinture déposée manuellement, avec un aérographe, est assez irrégulière comme en témoigne l'erreur sur l'épaisseur mesurée sur les échantillons, de l'ordre de 38%, pour une épaisseur estimée à $391 \pm 148 \mu\text{m}$. L'utilisation d'un CPE est justifiée dans ce cas.

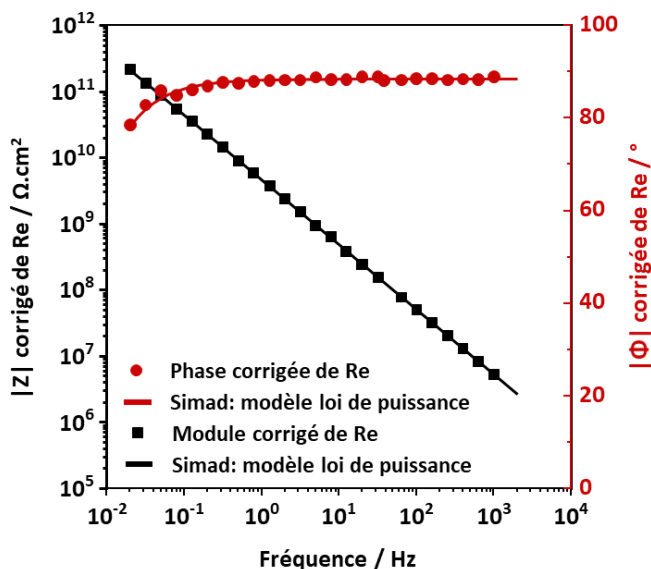


Figure 3 - 21 : Spectres d'impédance expérimentaux et modélisés via l'utilisation du modèle figure 3-19 B et le logiciel de modélisation de Simad [131]: représentations de Bode au potentiel de corrosion en eau de mer synthétique et dans les conditions standard pour l'acier peint

La figure 3-21 superpose, en représentation de Bode, les points expérimentaux et ceux obtenus via l'utilisation du modèle décrit en figure 3-20 B. La bonne concordance entre les tracés renforce l'idée que le modèle choisi est bien représentatif de l'interface. Les valeurs obtenues pour chaque composant sont données dans le tableau 3-6 :

Tableau 3 - 6 : Valeurs estimées pour les différentes composantes du circuits CEE représentant l'acier de carbone DH36 peint dans l'eau de mer synthétique dans les conditions standard

Re / $\Omega.\text{cm}^2$	CPE _{peinture}		R _{porosité} /	Tests pris en compte	χ^2
	α	Q _{eff, LP} peinture / $\text{F.cm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}$	$\Omega.\text{cm}^2$		
54 ± 2	$0,981 \pm 0,003$	$3,7.10^{-11} \pm 2,3.10^{-12}$	$2,2.10^{+12} \pm 5,6.10^{+11}$	6/7	1-2

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

Pour cette interface, acier carbone peint/électrolyte, la résistance de polarisation du système correspond à « $R_{porosité}$ », égale à $2,2 \cdot 10^{+12} \pm 5,6 \cdot 10^{+11} \Omega \cdot \text{cm}^2$. La résistance de l'électrolyte, « R_e », est négligeable par rapport à « $R_{porosité}$ ». L'estimation graphique de la résistance de polarisation, par la valeur du module à basse fréquence (ici 20 mHz), n'est pas possible en raison de l'absence d'un comportement résistif (plateau). Le processus de la peinture relaxe donc à des valeurs de fréquences beaucoup plus basses que 20 mHz. La modélisation des diagrammes d'impédance est donc nécessaire dans ce cas pour estimer une valeur de « R_p » par spectroscopie d'impédance. Cette valeur, très élevée de résistance de porosité, correspond bien aux ordres de grandeur de résistance trouvés dans la littérature pour une peinture [54].

Pour ce cas d'étude, la présence d'une couche de peinture d'épaisseur variable présentant une importante hétérogénéité en composition chimique sur l'ensemble de la couche (*Fig. 3-18 B*), permet d'envisager une distribution normale des constantes de temps pour le comportement CPE. Pour modéliser cette dispersion normale des constantes de temps liée à cette couche de peinture, un modèle « Loi de puissance » a été utilisé [110] (*Eq. 2-18*). Ce modèle est adapté dans le cas d'une couche aux fortes propriétés protectrice induisant un comportement CPE (phase indépendante de la fréquence) sur l'ensemble de la plage de fréquence d'étude. Ceci correspond bien à notre cas d'étude. L'impédance d'une telle loi correspond à l'équation 2-18 (*cf. 2.4.3.4*). Pour ce matériau une permittivité « ϵ » de 3.6 (résine époxy) a été considérée [89]. Pour rappel, ce modèle considère une variation normale de la résistivité sur l'épaisseur « δ » de la peinture (*Eq. 2-17*).

La formule analytique utilisée pour modéliser les diagrammes d'impédance à partir de ce modèle de loi de puissance et le CEE *figure 3-20 B* est présentée ci-dessous :

$$Z_{LP}(\omega) = R_e + \left(\frac{1}{\frac{1}{Z_{LP}(\omega)} + \frac{1}{R_{porosité}}} \right) \quad (\text{Eq. 3-3})$$

Avec $Z_{LP}(\omega)$ le modèle loi de puissance qui est présenté dans le chapitre 2 partie 2.4.3.4. A partir de ce modèle, il n'est pas possible d'obtenir directement une capacité de double couche à partir des paramètres CPE (*Eq. 2-21*) sans connaître la valeur de résistivité « ρ_δ » (*cf.*

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

2.4.3.4). Dans notre cas, cette valeur de résistivité « ρ_δ » ne peut pas être estimée d'après la fréquence de coupure haute fréquence « $f_{\delta, \max}$ » (cf. Eq. 2-22) car une résistance ohmique liée à la peinture est présente à haute fréquence (cf. 3.1.2). Cependant, il est possible d'estimer cette valeur de capacité d'après les valeurs des épaisseurs estimées expérimentalement par observation au microscope optique et traitement de l'image selon l'équation 2-10 (cf. 2.4.3.2.2). Une valeur de $8,1 \cdot 10^{-6} \pm 2,6 \cdot 10^{-6} \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour une épaisseur de $440 \pm 145 \mu\text{m}$ est estimée en moyenne. Cette valeur est tout à fait cohérente avec une capacité liée à une peinture fortement protectrice contre la corrosion.

3.1.2.3 Représentation de l'interface acier martensitique/ eau de mer synthétique

Pour un acier inoxydable, la surface est recouverte d'une couche d'oxyde de type Fe-Cr-O, deux interfaces sont donc à prendre en compte : l'interface « couche d'oxyde/solution » et l'interface « métal/solution » lorsque la couche est perméable à l'eau de mer synthétique ou détériorée (porosité ouverte). Au moins deux processus résisto-capacitifs pourraient être proposés pour modéliser l'interface comme illustré en *figure 3-22 A*, avec les phénomènes faradiques (« Z_f » et CPE_{dl}) et les caractéristiques diélectriques du film d'oxyde (CPE_{film} et R_{film}).

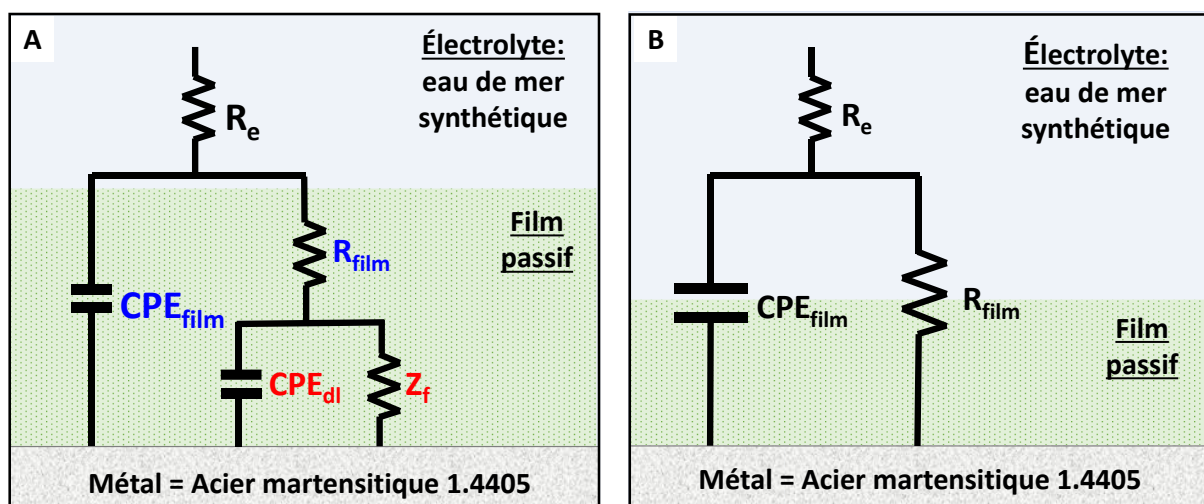


Figure 3 - 22 : Modèles électriques équivalents issus de la littérature [21], [95], [139] pour représenter une interface acier passivé/eau de mer : en (A) un double circuit R//CPE en parallèle et en (B) un seul système R//CPE.

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

Le processus de transfert de charges se déroule à la base à l'interface eau de mer métal en cas de détérioration du fil d'oxyde ou imprégnation de ce dernier par l'eau de mer, une disposition en parallèle des deux processus est envisagée (Fig. 3-22 A). Pour cette étude, une pré-passivation chimique dans l'acide nitrique est réalisée (annexe n°1). Le diagramme d'impédance obtenue pour la nuance martensitique 1.4405 en eau de mer synthétique est représenté en figure 3-23, avec le module (A) et la phase (B) en fonction de la fréquence.

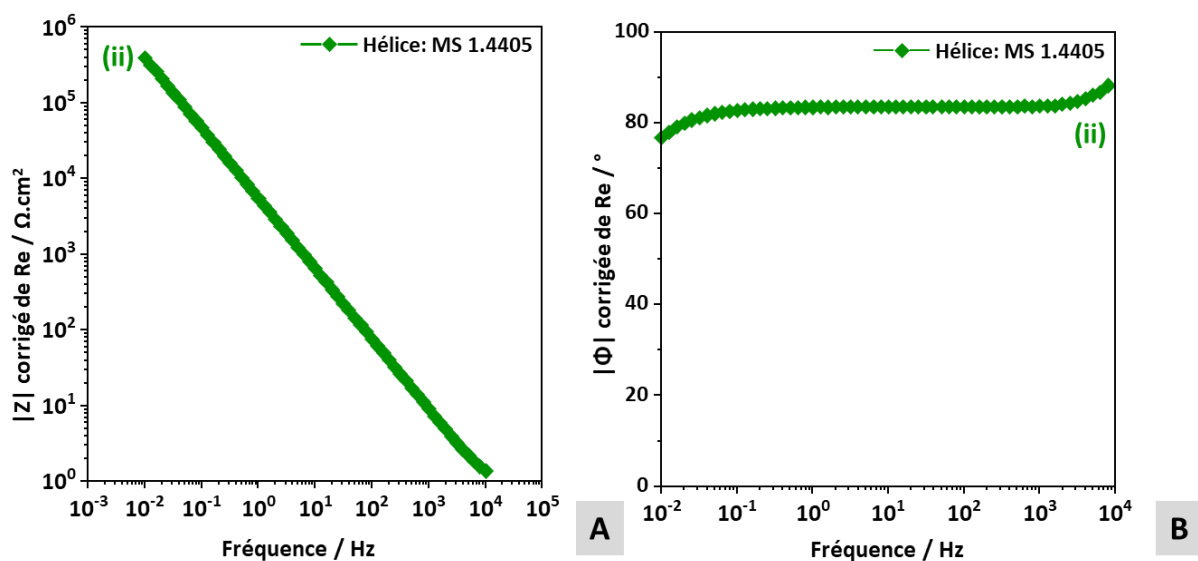


Figure 3 - 23 : Diagrammes de Bode en fonction de la fréquence, pour l'acier martensitique 1.4405 « MS 1.4405 » : le module (A) et la phase (B) dans les conditions standard au potentiel de corrosion. Un seul processus apparaît clairement sur ces diagrammes.

En effet comme pour l'acier peint étudié précédemment (cf. 3.1.2.2), le module (Fig. 3-23 A) présente une pente uniforme sur toute la plage de fréquence. De même pour la phase (Fig. 3-23 B) avec une valeur élevée de l'ordre de 80° . Cette observation est contradictoire avec le CEE envisagé initialement (Fig. 3-22 A) comprenant deux systèmes résisto-capacitifs [95], [139], [140]. Cependant, d'après T.T.T. Mai [9], les constantes de temps de chaque processus se déroulant au niveau de l'interface d'un acier inoxydable sont souvent très proches et donc difficiles à discriminer. Dans ce cas, un simple circuit de type Randle est alors utilisé (Fig. 3-22 B). La capacité et la résistance du modèle seront alors qualifiées de « globales » relative aux propriétés diélectriques du film d'oxydes soit : « R_{film} » et « CPE ».

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

C'est en effet ce type de circuit (Fig. 3-22 B) qui est retrouvé pour un acier inoxydable passivé à l'acide nitrique dans les travaux de D.Willender et al. [141] .

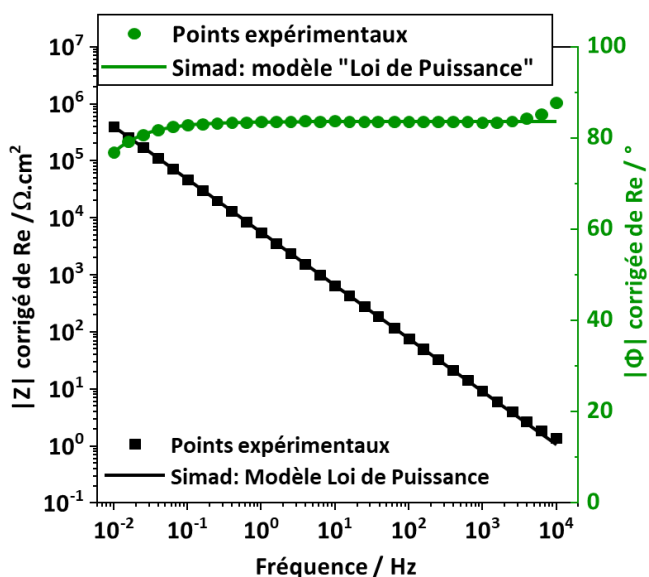


Figure 3 - 24 : Modélisation des diagrammes d'impédance avec un CEE de type Randle (Fig. 3-22 B) et le modèle loi de puissance pour l'acier martensitique 1.4405 dans les conditions standard au potentiel de corrosion immergé en eau de mer synthétique : représentation Bode

La relativement bonne corrélation entre les points expérimentaux et la modélisation, avec un circuit Randle (Fig. 3-23 B) a permis d'estimer les valeurs des différents composants du circuit (Tableau 3-6).

Tableau 3 - 7 : Estimations des valeurs de chaque composant du circuit décrit dans la Figure 3-22 B obtenues via la modélisation sur le logiciel Simad et le modèle loi de puissance, pour la nuance martensitique immergée en eau de mer synthétique au potentiel de corrosion et dans les conditions standard

Re / (Ω.cm ²)	CPE _{film}		R _p / Ω.cm ²	Tests pris en compte
	α	Q _{eff} film/ F.cm ⁻² s ^(α-1)		
11 ± 1	0,92 ± 0,01	3,4.10 ⁻⁵ ± 4,8.10 ⁻⁶	2,4.10 ⁶ ± 7,8.10 ⁵	9/13

Comme dans le cas de l'acier peint, il n'est pas possible d'estimer une valeur de capacité directement d'après les paramètres du CPE. Pour ce CEE (Fig. 3-22 B) ne prenant en

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

compte que la présence du film passif, le modèle loi de puissance (Eq. 2-18) a également été utilisé pour modéliser le CPE_{film} . Dans la *partie 2.4.3.4*, il a été vu qu'à partir de l'impédance de la loi de puissance (Eq. 2-18), il était possible d'estimer la valeur du paramètre « Q » (Eq. 2-19) dont la valeur estimée est donnée dans le *tableau 3-7*.

La valeur de résistance liée à la porosité du film (*Tableau 3-7*) mesurée est plutôt cohérente avec les faibles densités de courant enregistrées de l'ordre du $nA.cm^{-2}$ pour ce matériau. Ces résultats appuient donc le fait que la passivation chimique de la surface de cette nuance a permis d'améliorer les propriétés de protection contre la corrosion de cette dernière. Le caractère protecteur du film passif est majoritaire par rapport aux autres phénomènes interfaciaux non discriminés dans notre cas. Conformément à ce qui était attendu, cette valeur de résistance « R_p » est du même ordre de grandeur que celle obtenue par mesure LPR (*cf. 3.1.1.5*) confortant également le choix du circuit équivalent.

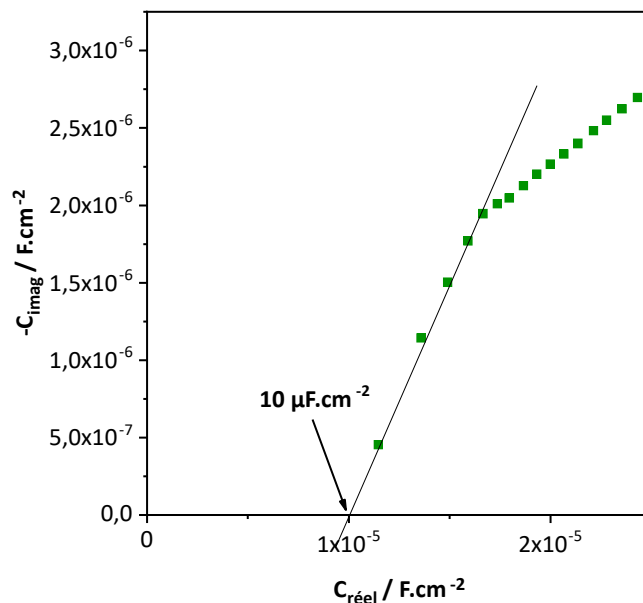


Figure 3 - 25 : Diagramme de la capacité complexe dit de « cole-cole » pour un essai à l'abandon d'un acier martensitique passivé chimiquement après 2h d'immersion en eau de mer synthétique à 20°C et sous conditions d'aération naturelle et condition statique.

Finalement avec le tracé du diagramme de la capacité complexe corrigée de « Re », pour la partie réelle, dit « cole-cole » (*cf. 2.4.3.4*), il a été possible d'estimer une valeur de capacité de la couche de passivation égale à $12 \pm 2 \mu F.cm^{-2}$. Cette valeur est cohérente avec celles dans la littérature pour ce type de couche d'oxyde [89], [118]. En reprenant la formule

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

(Eq. 2-10) reliant la capacité à l'épaisseur avec une permittivité de « ϵ » égale à 12 pour un film passif, une épaisseur de $0,9 \pm 0,1$ nm. Cette valeur est également cohérente avec certains travaux comme ceux de *M.E. Orazem et al. [118]*. Un exemple de l'estimation de la valeur par extrapolation de la valeur réelle de la capacité complexe sur les points aux hautes fréquences est présenté *figure 3-25*.

3.1.2.4 Représentation de l'interface alliage NAB/eau de mer synthétique

Dans la *partie 3.1.1.*, il a été vu que la nuance NAB, dans les conditions standard, montre un début de formation d'un dépôt d'oxyde Al_2O_3/Cu_2O , qui permet de garantir de bonnes propriétés de résistance à la corrosion. Une caractérisation au Microscope Electronique à Balayage, représentée dans la *figure 3-26*, confirme les observations faites précédemment, avec la présence d'un dépôt clairsemé et hétérogène.

C'est, en effet, ce que mettent en évidence les *figures 3-26 A et C*, avec les images en contraste chimique de l'interface avec deux phases qui se distinguent : une sombre (mise en évidence en rouge) et l'autre plus claire.

L'image en électrons secondaires (« SED »), (*Fig. 3-26 D*), met en évidence la topographie de surface, au niveau de la frontière entre ces deux zones : la zone claire semble composée de cristaux cubiques et la zone sombre, de cristaux en forme d'aiguille. De plus, il semblerait cependant que le substrat soit encore bien visible, les différentes phases chimiques plus ou moins riches en Cu, Aluminium ou Fer peuvent donc encore être détectées [20], [35], [38], [49]. Il sera alors difficile de savoir si l'analyse élémentaire révèle l'hétérogénéité du dépôt à la surface (cristaux) et/ou du substrat : i.e microstructure ([38])

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

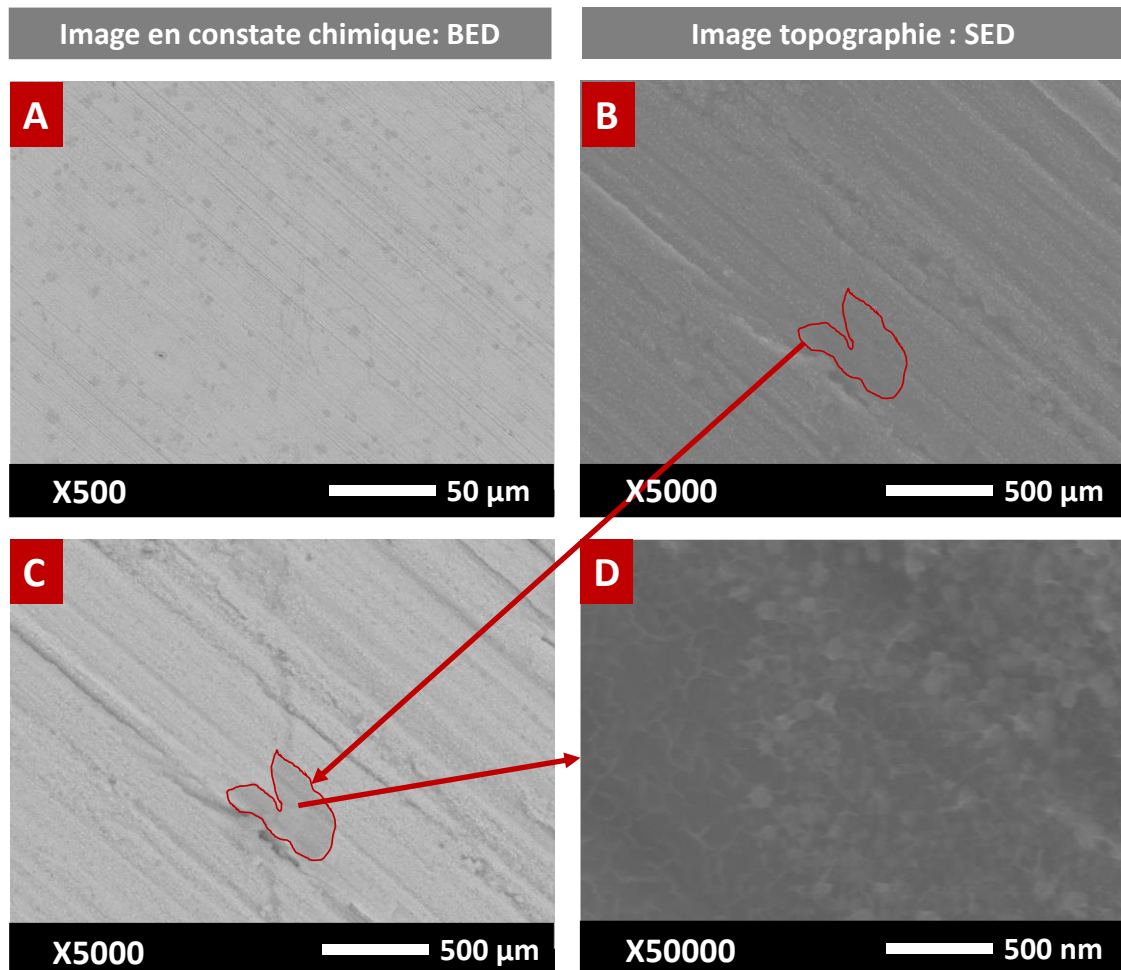


Figure 3 - 26 : Image MEB d'une surface de NAB après 2h d'immersion en eau de mer synthétique à 20°C à l'abandon dans les conditions standard en électrons rétrodiffusés « BED » (contraste chimique) à différents agrandissements en (A) et (C) et en analyse de la topographie de surface en électrons secondaires, « SED », en (B) et (D)

Une analyse élémentaire, EDX, a permis de différencier les zones détectées, vis-à-vis de leur composition chimique. La zone sombre, dont les spectres EDX sont présentés en *figure 27 B*, révèle la présence majoritaire de fer avec la présence d'aluminium, cuivre et manganèse. Ces éléments constituent les éléments principaux de ce type de nuances (*cf. 2.1.1.1, Tableau 2-3*). Cette phase serait donc une phase riche en Fer, ce qui expliquerait la forme des cristaux du dépôt dont la structure semble être analogue à celle des oxydes de fer observés pour les autres interfaces (*cf. 3.1.1.3.1*). Cela serait cohérent avec la présence de l'élément oxygène. La phase claire, quant à elle, présentant des cristaux cubiques est majoritairement constituée

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

de cuivre : l'élément le plus important de la nuance NAB. Les cristaux d'après leur forme pourraient correspondre à des cristaux de Cu_2O [142] ceci serait en bon accord avec ce qui est rapporté dans la littérature (cf. 1.1.3.2.1). La présence d'oxydes de Fer et de Cu_2O et également du magnésium indique une augmentation locale du pH car ces oxydes se développent à des pH supérieurs à 9 [7], [142]. Cela conforte le fait que la nuance NAB est soumise à un processus de corrosion généralisée avec des zones polarisées cathodiquement où des ions hydroxydes sont produits.

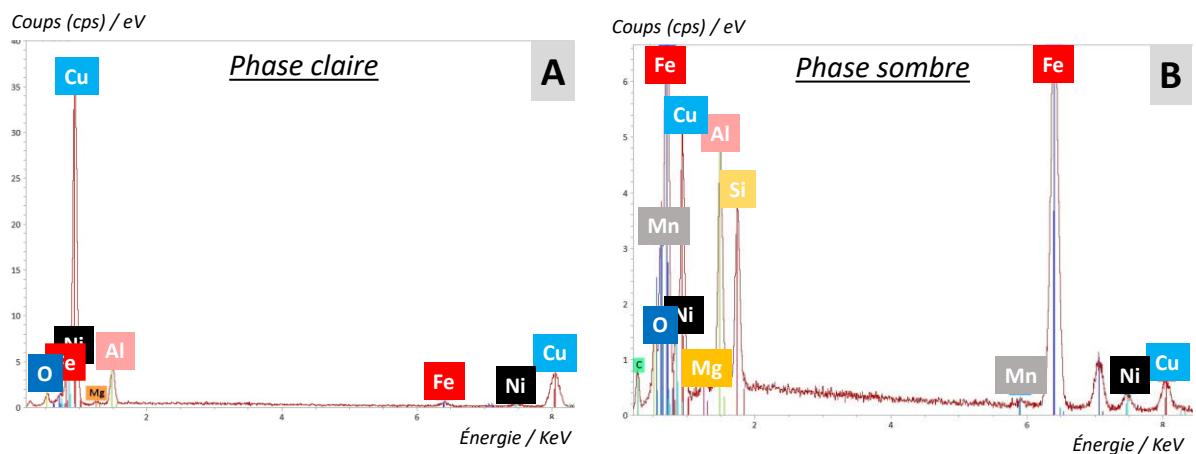


Figure 3 - 27 : Spectres EDX, analyses élémentaires, des phases distinguées en contraste chimique figure 3-25 A et C pour une nuance NAB après 2h d'immersion dans l'eau de mer et dans des conditions standard

Dans ces observations, deux interfaces sont alors distinguées : les zones recouvertes d'un film à composition variable et les surfaces « à nu » elles-mêmes chimiquement hétérogènes. Deux processus sont donc attendus, une impédance moyennée sur toute la surface représentant le début de formation du film d'oxydes, et le deuxième processus représentant le transfert de charge qui se déroule au niveau des pores et zones non recouvertes.

D'après les courbes expérimentales obtenues, 3 phénomènes sont distingués. Le premier, présente un pic de relaxation à 90° pour une fréquence de 10 kHz (Fig. 3-27 B), correspondant à la première pente observée pour le module entre 400 Hz et 10 kHz (Fig. 3-28 A).

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

Le pic de relaxation du deuxième processus (Fig. 3-28 B), à 60° pour une fréquence de 10Hz, représenté par une deuxième pente au niveau du module de l'impédance (Fig. 3-28 A) entre 100 Hz et 0,1 Hz. Pour des fréquences inférieures à 0,1 Hz une autre pente est observée avec un début de pic de relaxation à 10 mHz.

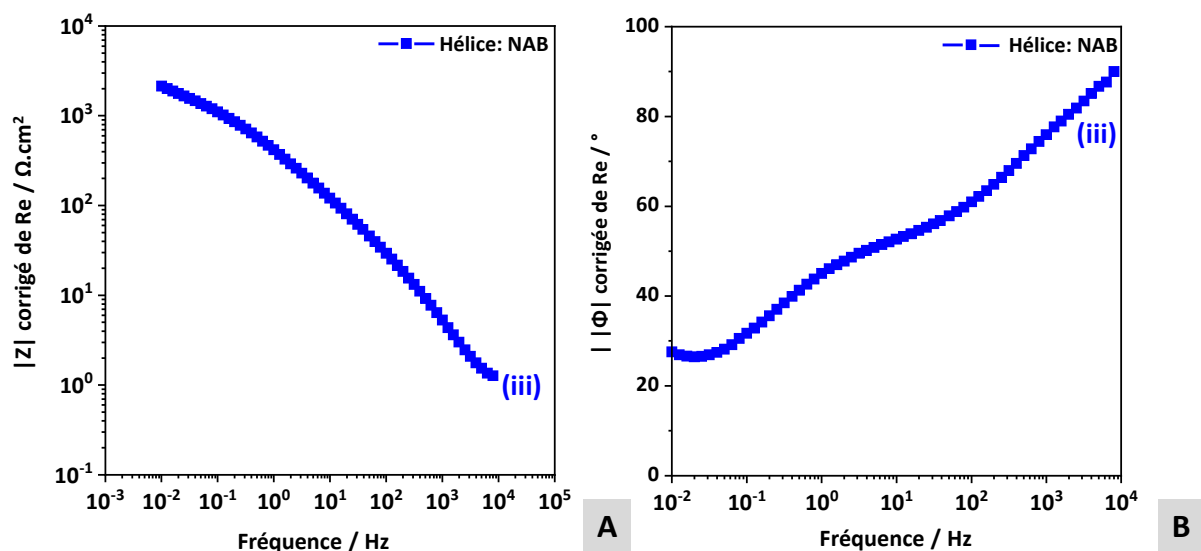


Figure 3 - 28 : zoom de la figure 3-4 avec sur les résultats d'impédance de l'alliage Nickel Aluminium Bronze « NAB » avec le module (A) et la phase (B) en fonction de la fréquence : représentation de Bode

La nuance NAB étant sensible à la corrosion généralisée plusieurs réactions électrochimiques peuvent se dérouler à l'interface. Une impédance faradique « Z_f » globale sera alors utilisée en parallèle de la capacité de double couche « CPE_{dl} ». Dans la littérature, pour des conditions opératoires proches de celles étudiées ici (i.e. temps de conditionnement dans l'eau de mer de quelques heures seulement), les nuances de type NAB, en milieu chloruré, sont bien représentées par des CEE avec deux groupements résisto-capacitifs en parallèle. Q. Luo et al. [36] et Y.Chen et al. [37], proposent, en plus, un processus de diffusion qui représenterait la diffusion des espèces à travers le film formé sous polarisation cathodique. Dans notre cas, ce dernier processus pourrait correspondre au phénomène observé vers 10 mHz. Ce dernier pourrait être lié à un régime limité par le transport de matière sous protection cathodique : système limité par la diffusion du dioxygène. Il sera alors pris en compte dans l'impédance dite faradique globale. En fonction de ces observations, le CEE,

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

figure 3-29, a été utilisé pour modéliser l'interface. Pour rappel l'impédance Faradique « Z_f » représentée comprend alors les résistances de transferts de charges anodique « R_{ta} » et cathodique « R_{tc} » avec en série l'impédance de diffusion de type Warbrug « Z_w ».

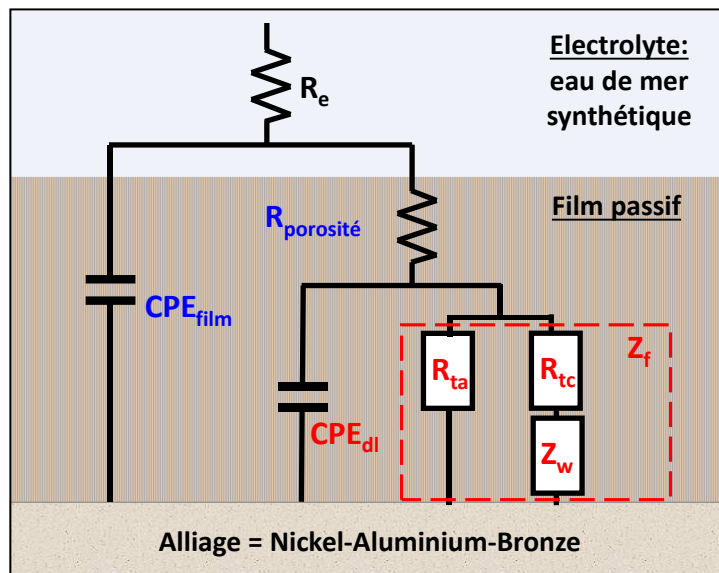


Figure 3 - 29 : CEE représentant la nuance NAB immergée dans l'eau de mer après des conditionnements [36] [37].

La bonne concordance, (Fig. 3-30), entre les courbes obtenues via l'utilisation du circuit figure 3-30 et le logiciel *Ec-lab* [130] avec les points expérimentaux renforce la confiance dans le circuit proposé par . Q. Luo et al. [36] et Y.Chen et al. [37], pour représenter l'interface de la nuance NAB dans nos conditions opératoires.

Un phénomène basse fréquence de diffusion est bien discriminé pour les derniers points (vers 10 mHz) alignés avec une pente à 45°. Il est alors mesuré à part par rapport aux résistances de transferts de charges qui ne sont pas distinguables « $R_{t\ global}$ ».

3.1 Caractérisation des différents matériaux dans les conditions standard

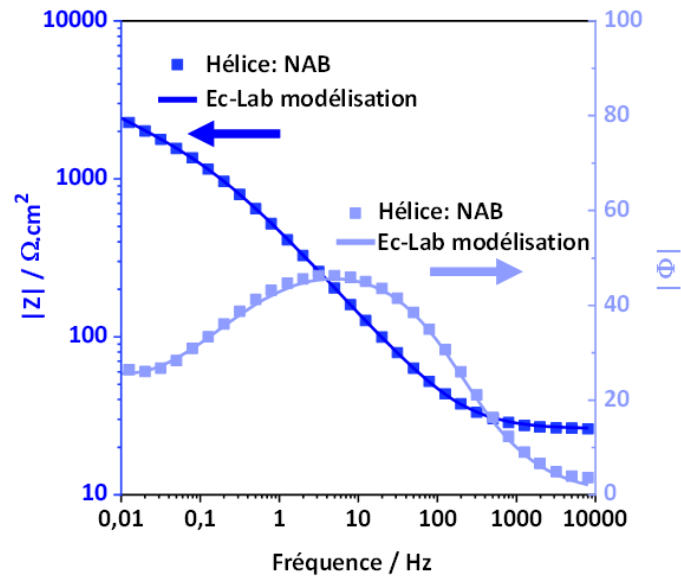


Figure 3 - 30 : Représentation de Bode non-corrigé de IR après 2h à l'abandon dans les conditions standard: superposition des points expérimentaux avec les courbes obtenues via le logiciel EC-lab [130] et les modélisations avec le circuit décrit en figure 3-29.

Le tableau 3-8, résume les valeurs obtenues pour chaque phénomène d'après les modélisations réalisées avec EC-lab [130]:

Tableau 3 - 8 : Valeurs moyennes (4 répétitions) pour chaque composante du CEE décrit en figure 3-28 pour l'alliage NAB immergé en eau de mer synthétique à l'abandon dans les conditions standard au potentiel d'abandon

Re / Ω.cm ²	CPE _{dl}		R _t global/ Ω.cm ²	CPE _{film}		R _{porosité} / Ω.cm ²	Z _w	χ ²	Tests pris en compte
	α ₁	Q _{dl} / F.cm ⁻² 2 _S ^(α-1)		α ₂	Q _{film} / F.cm ⁻² 2 _S ^(α-1)		σ _w / W.cm ² .s ^{-1/2}		
27 ± 1	0,80 ± 0,01	1,4.10 ⁻⁴ ± 2,6.10 ⁻⁴	89 ± 21	0,5 ± 0,01	5,2.10 ⁻³ ± 1,1.10 ⁻³	2318 ± 210	209 ± 7	0,001- 0,04	4/6

Ce modèle permet une bonne modélisation des points expérimentaux (valeur de $\chi^2/|Z|$ » inférieure à 0,1). Les valeurs de résistances sont plutôt cohérentes avec une résistance liée au dépôt de l'ordre de 2 kΩ.cm², plus élevée que l'impédance faradique. De plus le paramètre « σ_w » lié à l'impédance de diffusion de type Warburg (cf. 2.4.3.3) dont les unités sont celles d'une résistance montre une valeur intermédiaire d'une centaine d'Ohm ce

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

qui appuie le fait qu'après 2h dans l'eau de mer un film a commencé à se former. Le phénomène à plus hautes fréquences semble correspondre aux phénomènes faradiques avec un paramètre « α » de 0,85. Il est attendu que les phénomènes faradiques relaxent à fréquences intermédiaires, cela est peut-être dû à la relaxation des deux phénomènes résisto-capacitifs qui est proche en termes de fréquence.

En considérant comme pour l'acier non-peint (*cf.* 3.1.2.1.) une dispersion 2D des constantes de temps liée à la présence d'un dépôt inhomogène, la valeur de capacité effective « C_{eff} » de double couche (loi de Brug, *Eq.2-15*) est de l'ordre de $36 \pm 4 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le deuxième phénomène lié plutôt à la présence d'un film d'oxydes d'aluminium et cuivre donne une capacité effective d'environ $7 \pm 2 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les paramètres « α » des deux capacités représentées par des CPE sont dépendantes de la fréquence d'après le tracé du « α_{eff} » non présenté ici. L'utilisation du CPE sera alors ici purement mathématique pour modéliser la dispersion des constantes de temps de chaque processus mais n'aura aucune signification physique. La dispersion ici des constantes de temps est surtout lié à une géométrie variable de l'interface reliée alors à une dispersion des courants et ou des potentiels. Dans ces cas l'utilisation plutôt d'un modèle de type Young (*cf.* 2.4.3.4) pourrait être envisager pour caractériser la couche d'oxyde plutôt que le modèle de Brug qui concerne normalement les capacités de doubles couches uniquement.

De plus le processus lié à la présence du film présente un paramètre « α » égale à 0,5. Cela traduit la présence soit d'un deuxième processus de diffusion lié cette fois-ci à une réaction faradique anodique qui pourrait être liée à la diffusion du cuivre qui représente l'élément majoritaire de cette nuance. Au regard de ces différents aspects, le modèle proposé semble donc trop simple et reste à être optimiser. Dans la littérature peu de travaux arrive à statuer sur un modèle pour représenter le NAB en eau de mer avec par exemple les travaux de *Q. Luo et al.* [36] et *Y.Chen et al.* [37]. L'établissement d'un modèle plus complexe pourrait faire l'objet d'un autre projet de recherche.

3.2 Impact de la température

La température des mers et océans est très variable. A l'échelle du laboratoire, trois températures ont été testées : 20°C (condition de référence), 10°C et 30°C. Pour chaque température, plusieurs mesures électrochimiques (SIE et mesures potentiodynamiques) ont été réalisées.

3.2.1 Lois de polarisation

Après les 2h de conditionnement qui précèdent les mesures électrochimiques sur l'acier carbone (EIS et potentiodynamique), l'observation au MEB des surfaces à chaque température, présentées en *figure 3-31*, met en évidence que l'augmentation de température entraîne une augmentation de la taille des particules de dépôt formées entre 10°C et 30°C. A l'opposé, le nombre de particules semble plus important à 10°C par rapport à 20°C et 30°C. L'augmentation de la température serait alors favorable à la croissance des particules du dépôt. Ces observations sont en accord avec ce qui a pu être vu dans la littérature [26], [51], [85] (*cf.1.3.1*).

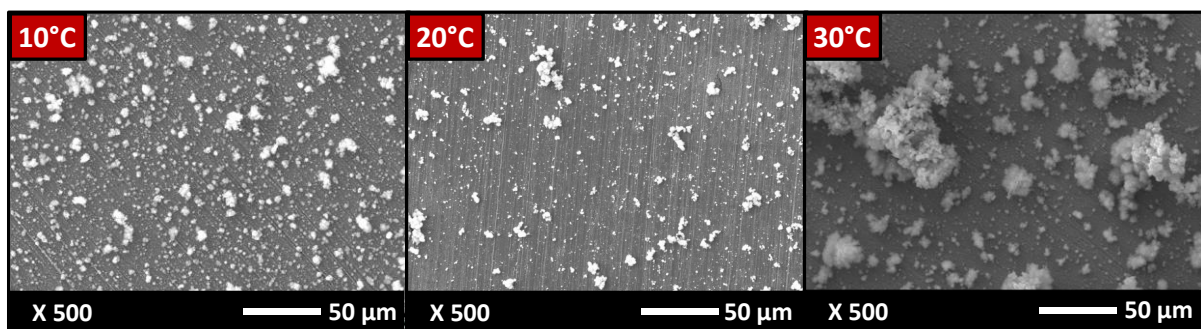


Figure 3 - 31 : Images MEB du centre de l'interface d'un échantillon d'acier de carène DH36 non peint dans l'eau de mer synthétique après 2h à l'abandon à 10°C, 20°C et 30°C en condition statique

L'effet de la température sur la croissance des particules de dépôt est confirmé avec les analyses élémentaires EDX présentées en *figures 3-32*. En effet, pour le dépôt formé à 30°C, la présence d'oxygène est majoritaire quel que soit la zone analysée de l'échantillon : avec particules (*Fig. 3-32 D et E*) ou sans particules (*Fig. 32-C*). Conformément à ce qui a été vu

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

précédemment à 20°C pour l'acier carbone (cf. 3.1.2.1), ces oxydes/hydroxydes semblent être majoritairement des oxydes de Fer et hydroxydes de magnésium.

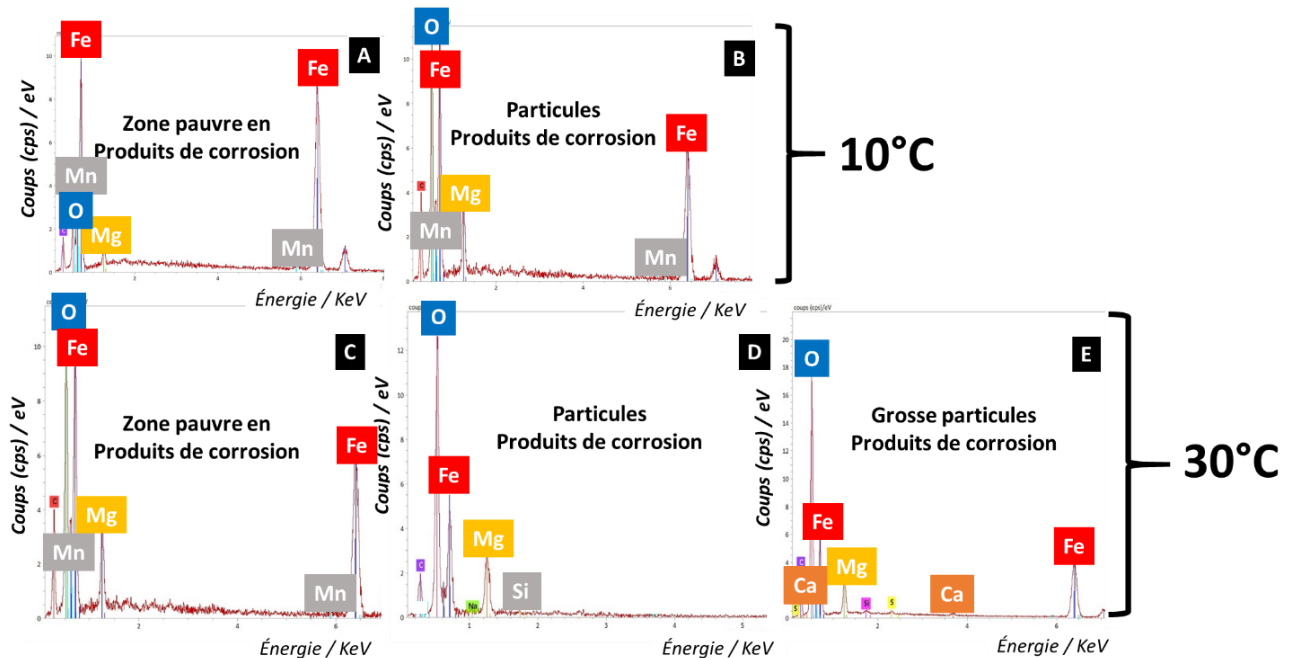


Figure 3 - 32 : Analyses EDX des différentes zones des échantillons d'acier carbone non-peint conditionner 2h dans l'eau de mer synthétique en condition statique et aération naturelle à 10°C et 30°C

Des observations, au microscope optique, mettent en évidence la présence d'une fine pellicule, aux trois températures *figure 3-33 A, B et C* (zone plus claire) par rapport à des zones plus sombres de substrat. Ceci confirme la présence d'une couche poreuse de produits de corrosion sur la surface. L'observation de particules de taille beaucoup plus grosses à 30 °C (*Fig. 3-33 C*) par rapport à 20°C et 10°C, où les particules sont plus nombreuses et petites, confirme les observations à plus petite échelle avec le MEB.

A 30°C la présence de calcium est également détectée. Cela s'explique via l'augmentation de la température qui est alors favorable à la nucléation et la croissance des carbonates en parallèle de la couche d'hydroxydes de magnésium/hydroxydes/oxydes de fer [85].

3.2 Impact de la température

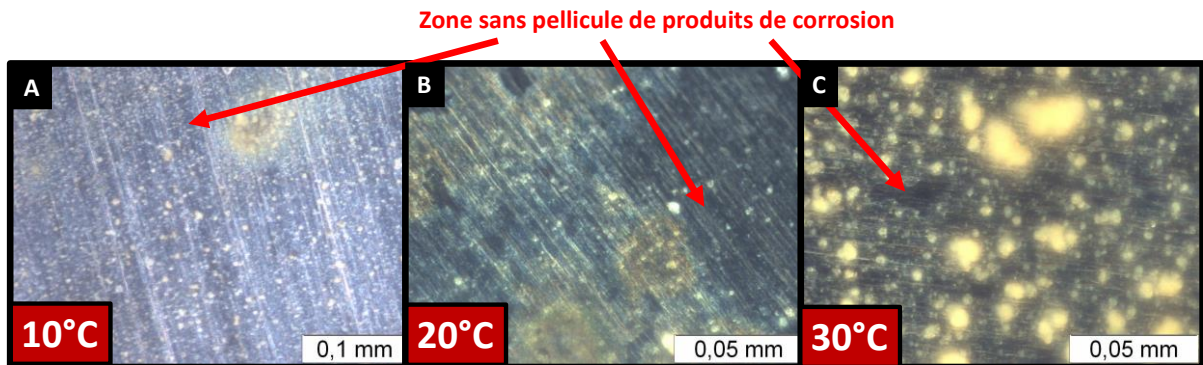


Figure 3 - 33 : Image au microscope optique des centres (zones où les dépôts sont plus présents) des échantillons d'acier carbonés conditionnés à l'abandon sous condition statique, aération naturelle à 10°C (A), 20°C (B) et 30°C (C)

Ces observations sont en accord avec ce qui a pu être vu dans la littérature en ce qui concerne les effets de la température sur la formation de ces dépôts (cf. 1.3.1 et 1.2.2.2)

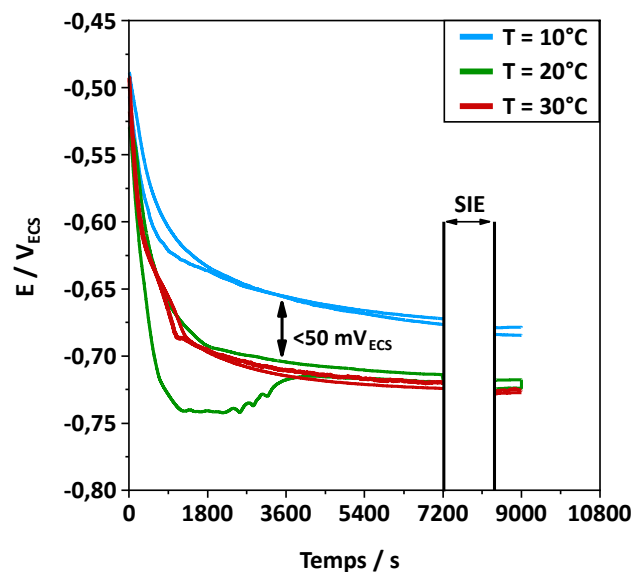


Figure 3 - 34 : Suivi du potentiel à l'abandon durant les périodes de pré-conditionnement, pré et post mesures d'impédance dans l'eau de mer synthétique à températures variables, en condition statique et aération naturelle

Le suivi des potentiels de corrosion en fonction du temps pendant les 2h de conditionnement (Fig. 3-34), ne montre aucune différence significative entre les mesures à 20°C et 30°C. Une très légère différence (de l'ordre de 50 mV) est observée entre les mesures effectuées à 10°C et 20°C. L'impact de la température est donc être considérée comme négligeable en termes d'impact sur le potentiel de corrosion dans cette gamme de température.

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Tableau 3 - 9 : Potentiels et densités de courant de corrosion mesurés à partir des courbes de polarisation présentées en figure 3-34, pour un acier carbone non-peint en eau de mer synthétique à 10°C ; 20°C et 30°C en condition statique et aération naturelle

Température	E_{corr}	i_{corr}	Tests pris en compte
	V_{ECS}	$A.cm^{-2}$	
10°C	-0,68 ± 0,01	$3.10^{-5} \pm 4.10^{-6}$	6/8
20°C	-0,72 ± 0,01	$2.10^{-5} \pm 4.10^{-6}$	6/9
30°C	-0,73 ± 0,01	$4.10^{-5} \pm 4.10^{-6}$	4/4

Les valeurs de densité de courant de corrosion permettent de conclure à l'absence d'impact fort de l'augmentation de la température sur le comportement électrochimique (E_{corr} et i_{corr}) de l'acier carbone en eau de mer synthétique entre 10°C et 30°C. Les valeurs de densités de courant de corrosion, présentées dans le tableau 3-9, sont très proches pour les 3 températures dans les conditions d'abandon du système (circuit ouvert).

Sous polarisation cathodique, l'impact de la température semble être plus soutenu : entre 20°C et 30°C à -0,9 V_{ECS} les densités de courant doublent (de 30 $\mu A.cm^{-2}$ contre 60 $\mu A.cm^{-2}$) pour un ΔT de 10°C (Fig. 3-34). Ceci est en bon accord avec les nombreux travaux portant sur le sujet [4], [26], [70], [71], [85]. Dans la zone de réduction du dioxygène (plateau entre E_{corr} et $\approx -1 V_{ECS}$), la cinétique de la réaction redox n'est plus régie par le processus du transfert de charge mais est limitée par le transport de matière, lié ici à la disponibilité du dioxygène dissous à l'interface. La disponibilité du dioxygène est dépendante, à la fois du processus de diffusion qui est directement proportionnel à la température (cf. 1.1.1.4) mais également de la solubilité qui, elle, diminue lorsque la température augmente. Dans notre cas, il semblerait, d'après les augmentations des densités de courant observées en figure 3-35, que l'impact de la diminution de la solubilité du dioxygène avec l'augmentation des températures soit négligeable [26]. [85] [70]. Cet impact plus prononcé au niveau du palier de diffusion du dioxygène avec la prédominance de l'augmentation de la vitesse de diffusion du dioxygène

3.2 Impact de la température

sur la baisse de sa solubilité avec l'augmentation de la température, est cohérent avec ce qui était vu dans la littérature (cf. 1.3.1).

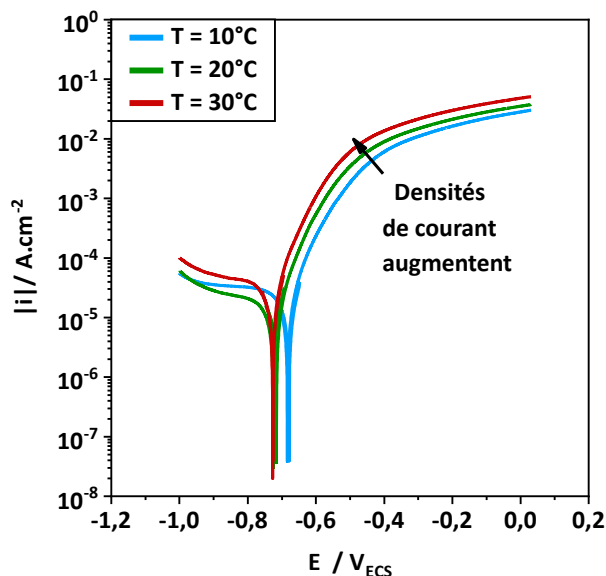


Figure 3 - 35 : *Courbes de polarisation pour l'acier de carène non-peint en eau de mer synthétique, pour une vitesse de balayage $2mV \cdot s^{-1}$ à $10^\circ C$, $20^\circ C$ et $30^\circ C$ en condition statique et aération naturelle*

En revanche ces observations ne semblent pas valables en comparant les courbes obtenues à $10^\circ C$ et $20^\circ C$ (Fig. 3-34) avec pour $10^\circ C$ une plus faible diminution de la valeur de densité de courant sous polarisation cathodique. Il est possible que dans les conditions statiques, entre $10^\circ C$ et $20^\circ C$ la solubilité du dioxygène aqueux dans l'eau de mer synthétique contrôle les cinétiques de réaction. Dans ce cas, la baisse de la quantité de dioxygène disponible entrainerait une baisse légère des densités de courant comme observé en figure 3-35. Toutefois, cette remarque est à considérer avec précaution car les écarts en densité de courant sont faibles entre les 2 températures.

3.2.2 Modèles CEE pour chaque interface étudiée

D'après les résultats précédents, dans nos conditions opératoires, la température semble impacter principalement la cinétique des processus (cathodique), sans modification des mécanismes. Dans ce cas, il est possible d'envisager que le modèle CEE développé à $20^\circ C$ partie 3.1.2.3, soit également valable à $10^\circ C$ et $30^\circ C$, où seules les valeurs d'impédances et amplitudes sur les diagrammes évolueront. Pour rappel, à $20^\circ C$, le modèle finalement retenu

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

est le modèle de type Randle ne prenant en compte que le processus faradique avec une capacité de double couche « C_{dl} » et une impédance faradique « Z_f » (Fig. 3-14 B) en série avec la résistance de l'électrolyte « R_e ».

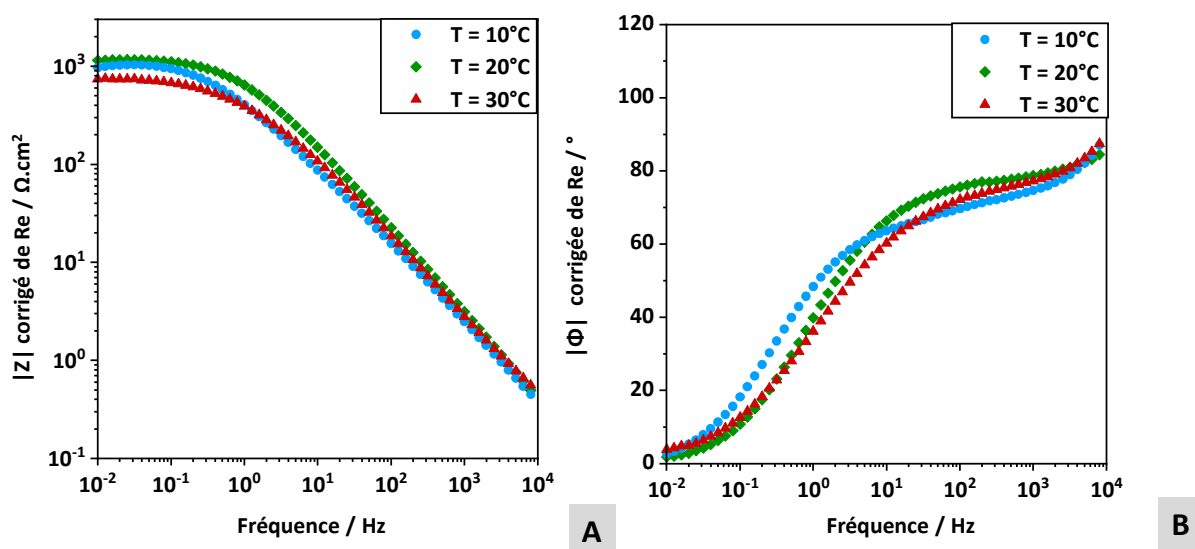


Figure 3 - 36 : Diagrammes d'impédance obtenus pour l'acier carbone non-peint en eau de mer synthétique à l'abandon à différentes températures en condition statique et aération naturelle, diagramme de Bode corrigé de « R_e » et avec le module (A) puis la phase (B) respectivement

Les figures 3-36 confirme bien ce qui a été vu au niveau des courbes de polarisation, avec un impact minime de la température pour les échantillons d'acier carbone en solution à l'abandon au niveau de modules (Fig. 3-36 A) et phase (Fig. 3-36 B). Le module à basses fréquence en-deçà de 100 mHz (plateau résistif) présente une légère différence avec à 10 mHz un module de : $\approx 726 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 30°C, $\approx 1037 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 10°C et $\approx 1162 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 20°C. Ces valeurs sont équivalentes aux résistances de polarisation (cf. 2.4.2). Entre 20°C et 30 °C, on observe bien une diminution du module de l'impédance qui est conforme avec le fait qu'en augmentant la température, les cinétiques des réactions sont plus élevées, ceci induit une diminution des résistances.

3.2 Impact de la température

En utilisant la même méthode de traitement des diagrammes et le même modèle CEE que celui utilisé à 20°C et le logiciel Ec-Lab [130], (cf. *partie 3.1.2*), les modélisations à 10°C et 30°C ont été réalisées. La *figure 3-37*, superpose les points expérimentaux et la courbe obtenue via la modélisation des diagrammes d'impédance avec le CEE décrit en *figure 3-14 B* sur le logiciel *Ec-Lab* [130]. Aux trois températures, on observe une bonne corrélation entre les points expérimentaux et la modélisation dans la plage de fréquence concernée par la présence d'un CPE. Cette plage se situe entre 10 Hz et 1 kHz d'après le tracé des « α_{eff} » (cf. 3.1.2.1.2 pour 20°C). Le modèle choisi semble donc être pertinent dans la fenêtre des trois températures testées. Les perturbations aux basses fréquences liées à la corrosion de l'interface (cf 3.1.2.1.2), sont d'autant plus importante que la température augmente. Cela pourrait expliquer l'impossibilité de modéliser les points à basses fréquences.

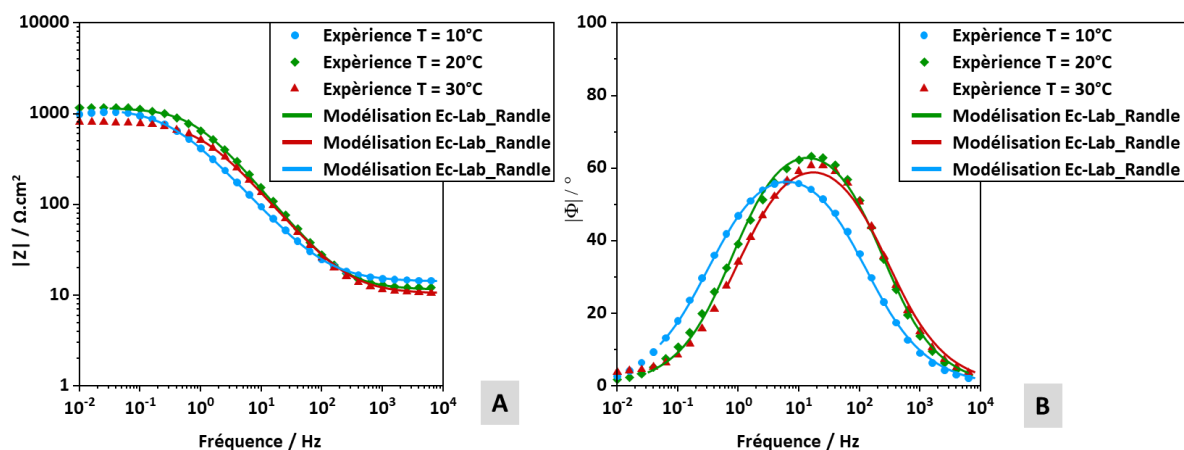


Figure 3 - 37 : Superposition des *points expérimentaux* avec les *modélisations des diagrammes d'impédance*, avec le logiciel *Ec-lab* [130] via l'utilisation du CEE présenté dans la *figure 3-14 B* pour un *acier carbone immergé en eau de mer synthétique en condition statique* et à 10°C, 20°C et 30°C : *diagramme de Bode avec le module (A) et la phase (B) en fonction de la fréquence*

Suite à l'utilisation du CEE à un seul processus résisto-capacitif (*Fig. 3-14 B*), à chaque température et la modélisation des interfaces avec ce dernier, une estimation des valeurs pour chaque composante du circuit a été calculée via *Ec-Lab* [130], (*Tableau 3-10*), tandis que la valeur de capacité a été estimée suivant le modèle de Brug (*Eq. 2-15*).

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Tableau 3 - 10 : Estimation des valeurs pour chaque composante du CEE décrit en *figure 3-14 B* représentant l'interface de l'acier der carène en eau de mer synthétique à l'abandon en condition statique et aération naturelle à 10°C, 20°C et 30°C.

Température	Re / $\Omega.cm^2$	CPE _{dl}			Z _f / $\Omega.cm^2$	Tests pris en compte
		α	Q _{dl} / $F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$	Ceff _{Brug dl} / $\mu F.cm^{-2}$		
10°C	13 ± 1	0,8 ± 0,01	2,3.10 ⁻⁴ ± 4,5.10 ⁻⁵	91 ± 16	1404 ± 494	4/8
20°C	12 ± 1	0,81 ± 0,01	1,2.10 ⁻⁴ ± 2,1.10 ⁻⁵	62 ± 5	1268 ± 182	8/11
30°C	10 ± 1	0,78 ± 0,02	1,6.10 ⁻⁴ ± 3,3.10 ⁻⁵	68 ± 6	585 ± 129	4/4

D'après le *tableau 3-10*, les valeurs obtenues à 20°C et 30 °C sont très proches. Conformément à ce qui a été observé avec les courbes de polarisation (*Fig. 3-35* et *tableau 3-10*), le comportement à l'abandon entre ces deux températures peut être considéré comme négligeable.

Entre 10°C et 20°C, la capacité de double couche diminue, ceci est cohérent avec l'écrantage de la surface par le dépôt. Les valeurs sont exprimées en fonction de la surface géométrique et non-réelle, la capacité de double couche qui normalement ne devrait pas évoluer, est divisée dans ce cas par une surface plus grande que la surface réelle sans dépôt. De ce fait la capacité mesurée diminue avec l'augmentation de la température. Elle est alors de plus en plus sous-estimée par rapport à la réalité. Cependant, quelle que soit la température, la valeur de la capacité estimée est dans les ordres de grandeurs de 60 $\mu F.cm^{-2}$, ceci indique alors que même à 30°C, le dépôt de produit de corrosion bien que d'avantage couvrant n'ait pas de propriété réellement protectrice. La surface reste active aux trois températures avec une valeur de capacité de double couche élevée.

L'évolution de l'impédance faradique est cohérente avec le fait que l'augmentation de la température entraîne une légère augmentation des vitesses de corrosion. Dans ce cas, les résistances diminueront avec l'augmentation de la température ce qui est bien observée dans le *tableau 3-10*.

3.3 Impact des conditions d'aération

D'après ce qui a été décrit dans la littérature, les conditions d'aération influence la teneur en dioxygène dissous dans le milieu (*cf.* 1.4.3). Pour cette étude, seule la nuance martensitique a été étudiée, sous différentes conditions d'aération. Dans les conditions réelles, le matériau d'hélice, via les phénomènes de cavitation ou encore les simples rotations de l'hélice, est sujet à des variations de concentration de dioxygène (équivalent à un bullage plus ou moins intense).

Trois conditions ont été étudiées : une aération dite naturelle, une saturation du milieu par bullage de dioxygène ou alors un bullage d'argon pour obtenir un milieu pauvre en dioxygène. Pour l'aération dite naturelle, la cellule électrochimique est laissée ouverte durant les caractérisations électrochimiques. Pour les bullages, 30 min avant les mesures un bullage intense de dioxygène ou argon est effectué, puis, durant les mesures, un flux de gaz (O_2 ou Ar) est maintenu au-dessus de la solution.

3.3.1 Lois de polarisation

A l'abandon, le potentiel a été mesuré durant les 2h de conditionnement qui précèdent les mesures d'impédance et les 10 min entre les mesures d'impédance à l'abandon et les mesures potentiodynamiques (*Fig.* 3-38). Une diminution du potentiel de corrosion est constatée pour un milieu désaéré : i.e. un ΔE de 40 mV_{ECS} est mesurée avec -0,18 V_{ECS} en milieu saturé et naturel et -0,22 V_{ECS} en milieu désaéré. Même si cette variation reste relativement faible, cette diminution avec la teneur en dioxygène dissous pourrait être liée à une fragilisation du film passif reliée à un appauvrissement du milieu en dioxygène pour une teneur en chlorure identique. Cette explication reste cependant une hypothèse qui demanderait plus d'investigations qui n'ont pas pu être mises en place par faute de temps. En revanche aucun impact n'est constaté entre le milieu dit « naturel » et le milieu saturé en

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

dioxygène (bullage de dioxygène). Il semblerait donc que le bullage n'ait qu'un impact faible sur la teneur en dioxygène dissous en condition statique.

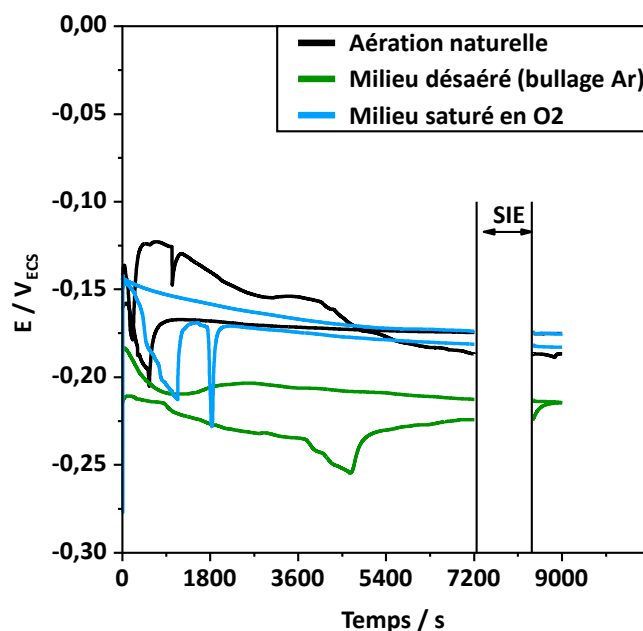


Figure 3 - 38 : Courbes de suivi du potentiel à l'abandon vs temps pour l'acier martensitique 1.4405 dans différentes conditions d'aération à 20°C et condition statique.

Les valeurs de potentiels et densités de courant de corrosion, obtenues à partir des courbes de polarisation (Fig. 3-39), appuient ces observations d'après les valeurs présentées dans le tableau 3-10 :

Tableau 3 - 11 : Valeurs des potentiels et densités de courant de corrosion pour l'acier martensitique 1.4405 après 9000 s d'immersion en eau de mer synthétique (OCP +SIE) à 20°C et condition statique pour différentes conditions d'aération

Aération	E_{corr}	i_{corr}	Répétitions des tests
	V_{ECS}	$A.cm^{-2}$	
Naturelle	$-0,18 \pm 0,02$	$1.10^{-8} \pm 2.10^{-9}$	4/5
Milieu désaéré (bullage Argon)	$-0,22 \pm 0,01$	$1.10^{-8} \pm 2.10^{-9}$	6/7
Milieu saturé en O ₂	$-0,18 \pm 0,01$	$2.10^{-8} \pm 8.10^{-9}$	5/7

À l'abandon, l'impact des conditions d'aération est faible, la cinétique étant davantage contrôlée par la réaction anodique (palier de passivation). Après les 2h à l'abandon les

3.3 Impact des conditions d'aération

surfaces semblent intactes quelles que soient les conditions d'aération, aucune piqûre n'est constatée au microscope optique. Les processus interfaciaux devraient donc rester identiques et le modèle CEE restera celui utilisé dans les conditions standard (Fig. 3-22 B, partie 3.1.2.3).

Sous polarisation cathodique, dont les courbes de polarisation sont présentées en figure 3-39, un impact non négligeable est observé au niveau du palier de diffusion de l'oxygène entre $-0.4 V_{ECS}$ et $-1 V_{ECS}$. En effet, une différence d'une décade est mesurée avec des densités de courant de l'ordre de $6 \mu A.cm^{-2}$ en milieu désaéré (Fig. 3-39, courbe verte) et $70 \mu A.cm^{-2}$ en milieu saturé en dioxygène (Fig. 3-39, courbe bleue). Ces observations sont cohérentes avec les résultats de Z. Cui *et al.* [16] et de Y. Chen *et al.* [37] ou encore H. Zeng *et al.* [91]. En milieu désaéré, le palier de diffusion semble moins étendu (arrêt à $-0,8 V_{ECS}$). Ceci est cohérent avec la diminution de la disponibilité en O_2 dissous dans ces conditions. Pour une forte réaction de réduction du dioxygène dissous, la réduction de l'eau sera « négligeable » plus longtemps par rapport à la réaction de réduction du dioxygène dissous. Le potentiel à partir duquel la réaction de réduction de l'eau débutera sera donc plus bas.

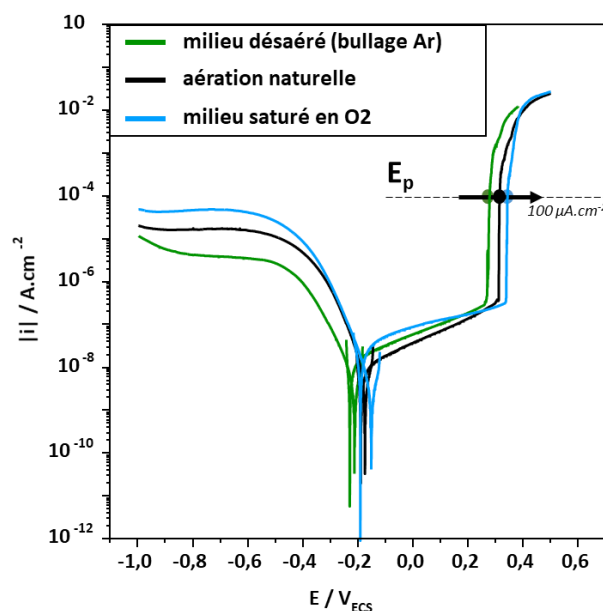


Figure 3 - 39 : Courbes de polarisations mesurées après 2h30 de conditionnement à l'abandon (OCP +SIE) dans différentes conditions d'aération à 20°C et condition statique pour la nuance 1.4405 passivée immergée en eau de mer synthétique

Finalement, sous polarisation anodique, le potentiel de piqûre « E_p » voit sa valeur évoluer légèrement vers des potentiels plus anodiques entre le milieu désaéré (Fig. 3-39,

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

courbe verte), le milieu naturel (Fig. 3-39, courbe noire) et le milieu saturé (Fig. 3-39, courbe bleue). Ce comportement pourrait être expliqué par une fragilisation du film passif en milieu désaéré comme évoqué précédemment.

3.3.2 Modèles CEE pour chaque interface étudiée

D'après les diagrammes obtenus en représentation de Bode (Fig. 3-40), les modules d'impédance (Fig. 3-40 A) et la phase (Fig. 3-40 B) sont similaires quelles que soient les conditions d'aération.

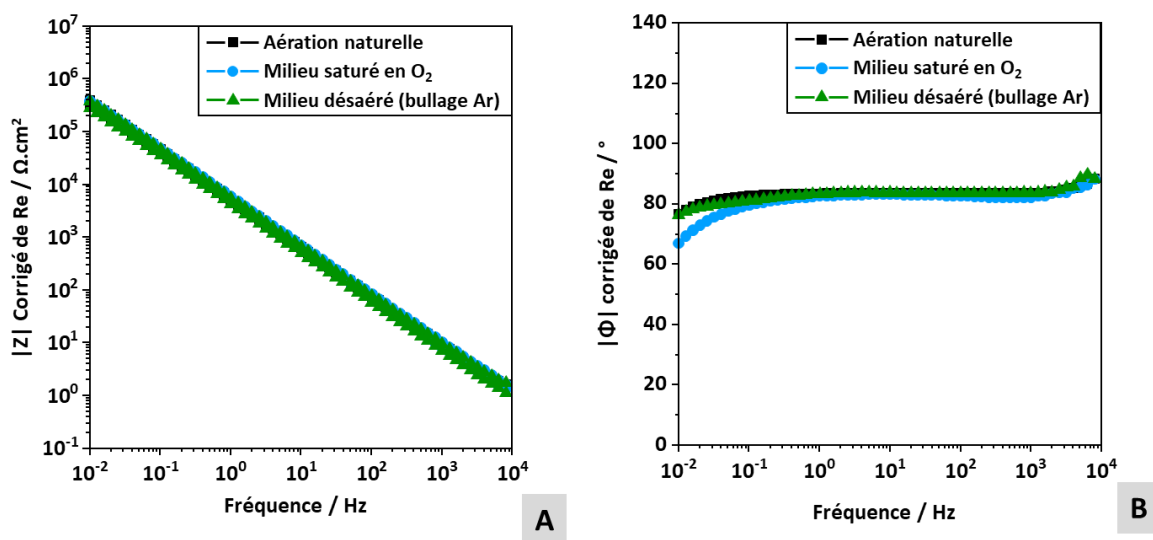


Figure 3 - 40 : Spectres d'impédance en représentation de Bode avec le module (A) et la phase (B) en fonction de la fréquence pour la nuance 1.4405 après 2h d'immersion en eau de mer synthétique à 20°C, condition statique et différentes aérations

Les courbes obtenues via le logiciel *Ec-Lab* [130] et les points expérimentaux, présentés en figure 3-41, sont superposables. L'utilisation du modèle CEE de type Randle (Fig. 3-22 B, aération naturelle) est validée pour l'étude de la nuance martensitique 1.4405 à l'abandon en milieu désaéré et saturé. Les valeurs du facteur de convergences « $\chi^2/|Z|$ » étaient bien inférieures à 0,1 : i.e. entre 0,003 et 0,02.

3.3 Impact des conditions d'aération

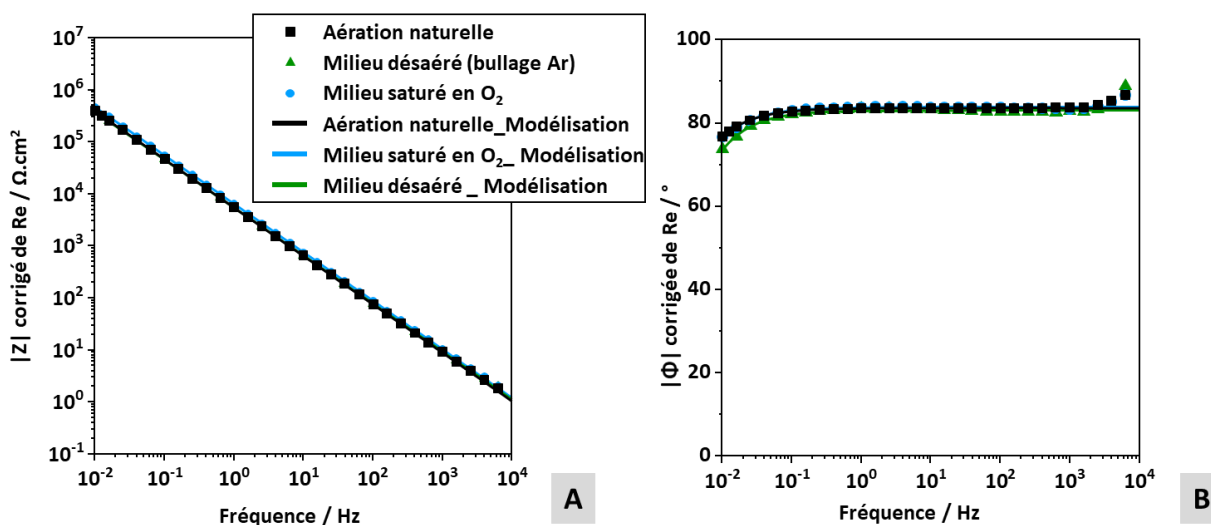


Figure 3 - 41 : Superposition des courbes obtenues via l'utilisation du circuit figure 3-22 B partie 3.1.2.3. et du logiciel Ec-Lab [130] et des points expérimentaux pour l'acier martensitiques lors des mesures d'impédance à 20°C en eau de mer synthétique et condition statique dans différentes conditions d'aération

Les valeurs moyennes de chaque composante du circuit équivalent ont été estimées et sont résumées dans le *tableau 3-12* pour chaque condition.

Tableau 3 - 12 : Estimation des valeurs de chaque composant du circuit de Randle décrit en figure 3-22 B selon les conditions d'aération du milieu pour l'acier martensitique caractérisé à 20°C en eau de mer synthétique après 2h à l'abandon en condition statique

Aération	Re / $\Omega.cm^2$	CPE _{film}		R _{porosité} / $\Omega.cm^2$	Tests pris en comptes
		α	Q _{eff, film} / $F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$		
Argon	12 ± 1	0,93 ± 0,01	3,8.10 ⁻⁵ ± 5, 9.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁷ ± 7,5.10 ⁶	4/6
Naturelle	11 ± 1	0,92 ± 0,01	3,3.10 ⁻⁵ ± 4,2.10 ⁻⁶	2,3.10 ⁶ ± 5,9.10 ⁵	10/13
O ₂	12 ± 1	0,93 ± 0,01	2,5.10 ⁻⁵ ± 1, 5.10 ⁻⁵	3,2.10 ⁶ ± 1,3.10 ⁶	4/7

La modélisation du CPE et la mesure du paramètre « Q » (Eq. 2-20) ont été obtenues d'après la loi de puissance (Eq. 2-18) et le logiciel Simad (cf. 2.4.3.4). La valeur de « α » a quant à elle été estimée d'après le tracé du diagramme du « α » (Eq. 2-14). Que ce soit la valeur de « Q », la résistance globale ou encore le paramètres « α » (Tableau 3-12), les valeurs obtenues

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

dans les trois conditions sont très proches. Ceci est conforme à la superposition des courbes au niveau des diagrammes d'impédance dans les trois conditions d'aération présentées dans la *figure 3-40*. A l'abandon, la variation du taux de dioxygène dans le milieu aurait un impact négligeable sur cette nuance martensitique. Ceci est cohérent avec le fait qu'un plateau de passivation est présent : i.e. les densités de courant évoluent peu, avec la présence du film passif et surtout la cinétique est contrôlée par la réaction anodique, le plateau de passivation cathodique à plus de 200 mV de E_{corr} : i.e. les plateaux débutent à $-0,4 V_{ECS}$ jusqu'à environ $-1 V_{ECS}$ alors que E_{corr} est de l'ordre de $-0,2 V_{ECS}$. Il semblerait donc que la teneur en dioxygène dissous dans le milieu n'affecterait que les densités de courant sous polarisation cathodique (cinétique limité par le transport de matière), conditions de polarisation dans lesquelles les matériaux d'hélice se trouvent dans tous les cas sous PCCI ou en corrosion naturelle (*cf. 1.2.1*).

Pour estimer une valeur de capacité dans les deux autres conditions d'aération par rapport aux conditions standard, le diagramme de « cole-cole » et l'extrapolation de la valeur de capacité réel a été utilisée (*cf. 3.1.2.3*). Dans un milieu saturé en dioxygène une capacité moyenne de $11 \pm 1 \mu F.cm^{-2}$ est mesurée et en milieu pauvre en dioxygène (bullage d'argon) une capacité moyenne de $13 \pm 2 \mu F.cm^{-2}$ est estimée. Par comparaison avec la valeur estimée dans les conditions standard qui est de $12 \pm 2 \mu F.cm^{-2}$, ces résultats appuient les conclusions faites précédemment concernant l'impact négligeable des variations des conditions d'aération sur la corrosion de l'acier martensitique.

3.4 Impact de la vitesse de rotation

Dans cette sous-partie, l'objectif est d'évaluer si les courbes de polarisation changent selon les conditions dynamiques. Les interfaces ont été caractérisées dans le reste du manuscrit en conditions statiques, cependant, dans la réalité, même amarrés, les navires subissent la houle, l'environnement reste toujours en condition dynamique. L'électrolyte sera alors plus ou moins renouvelé à l'interface.

3.4.1 Adaptation du protocole de caractérisation électrochimique

Pour représenter le renouvellement de l'électrolyte à l'échelle du laboratoire, une électrode tournante est utilisée (cf. 2.2). Les vitesses de rotation ont été choisies suivant les recommandations de mise en service des navires, proposées dans la norme *Afnor* [53]. Les résultats obtenus, en condition statique (partie 3.1) serviront de référence par rapport aux résultats obtenus dans cette partie. Deux vitesses de rotation ont été testés : 1473 rpm et 4418 rpm pour des surfaces de 1,3 cm². Après de nombreux ajustements du protocole, le paramètre retenu est une vitesse de balayage de 0,5 mV.s⁻¹ pour les mesures potentiodynamiques, au lieu de 0,2 mV.s⁻¹. Cette modification du protocole a été effectuée car une vitesse de balayage de 0,2 mV.s⁻¹ s'avérée trop lente au regard de l'évolution de l'interface conduisant à une très forte perturbation des mesures de caractérisations électrochimique. Dans un souci de comparaison des résultats en condition statique avec ceux en condition dynamique, une étude de la variation de vitesse de balayage en potentiel a donc été réalisée.

L'objectif est de s'assurer qu'une variation de la vitesse de balayage en potentiel de 0,2 à 0,5 mV.s⁻¹ impacte peu les lois de polarisation. La *figure 3-42* confirme cette hypothèse pour l'acier martensitique 1.4405 représentant le matériau d'hélice (*Fig. 3-42 A*) et l'acier de carène non-peint (*Fig. 3-42 B*).

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

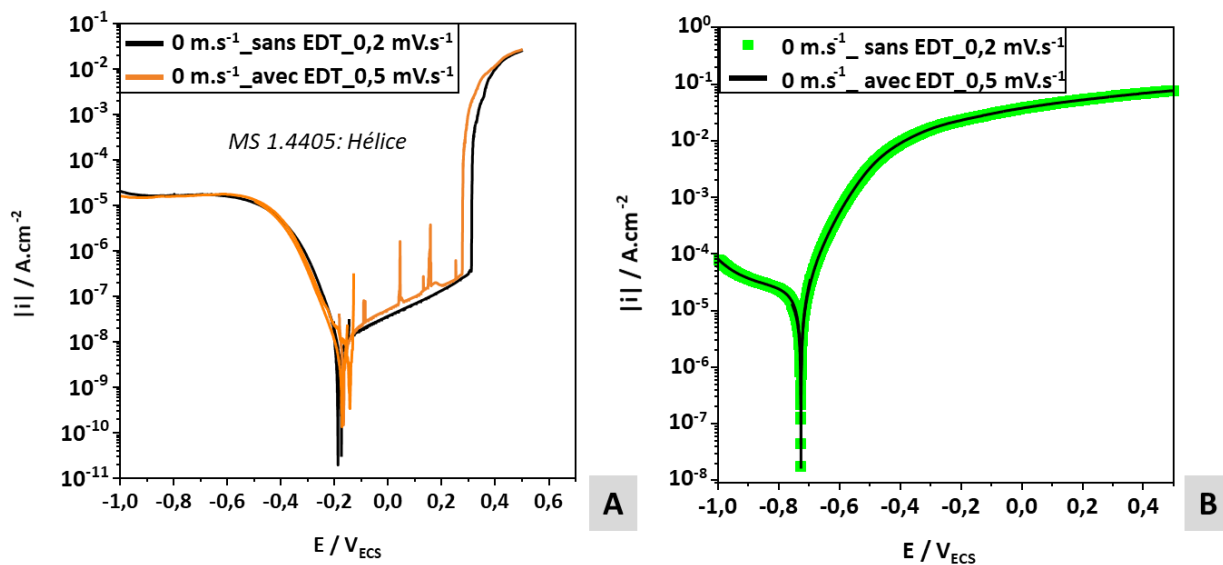


Figure 3 - 42 : Variation de la vitesse de balayage en potentiel lors des mesures potentiodynamiques sur l'acier martensitique 1.4405 passivé à l'acide nitrique (A) et l'acier carbone DH36 (B) lors des mesures de caractérisations électrochimiques dans les conditions standard en eau de mer synthétique

Les courbes obtenues dans les conditions dynamiques peuvent donc être comparées à celles obtenues dans les conditions standard (partie 3-1). Pour conforter cette hypothèse, l'évaluation des résistances de polarisation, « R_p », a été réalisée pour les différentes vitesses de balayage dans le cas de l'acier carbone et de l'acier martensitique. La méthode LPR (« Linear Polarization Resistance ») a été utilisée (cf. 2.3.2.1). Le tableau 3-13 résume les valeurs obtenues pour les deux vitesses de balayage.

Tableau 3 - 13 : Valeurs de résistance de polarisation calculées via la méthode LPR à $\pm 10 \text{ mV}_{\text{OCP}}$.

Vitesse de balayage pour les mesures potentiodynamiques	DH36 non-peint		MS 1.4405	
	$R_p_{\text{DH36}} / \Omega.\text{cm}^2$	Tests pris en compte	$R_p_{\text{MS}} / \Omega.\text{cm}^2$	Tests pris en compte
$0,5 \text{ mV.s}^{-1}$	1440 ± 82	2/2	$1,6.10^6 \pm 3,5.10^5$	5/6
$0,2 \text{ mV.s}^{-1}$	1278 ± 210	6/9	$1,4.10^6 \pm 5,0.10^5$	6/6

3.4 Impact de la vitesse de rotation

D'après les résistances de polarisation calculées et présentées dans le *tableau 3-13*, les deux vitesses de balayage semblent peu impacter les processus de corrosion. Ces observations sont valables pour l'acier carbone mais également l'acier martensitique. Cela valide l'utilisation des résultats dans les conditions standard (*partie 3.1*) comme référence malgré la modification de la vitesse de balayage.

3.4.2 Matériau de carène non-peint : Acier DH36

3.4.2.1 Loi de polarisation

Contrairement à ce qui a été vu dans la littérature, un impact significatif est observé sous condition dynamique au niveau des potentiels d'abandon (*Tableau 3-14*) par rapport à la température ou l'impact était moindre dans nos conditions expérimentales [10].

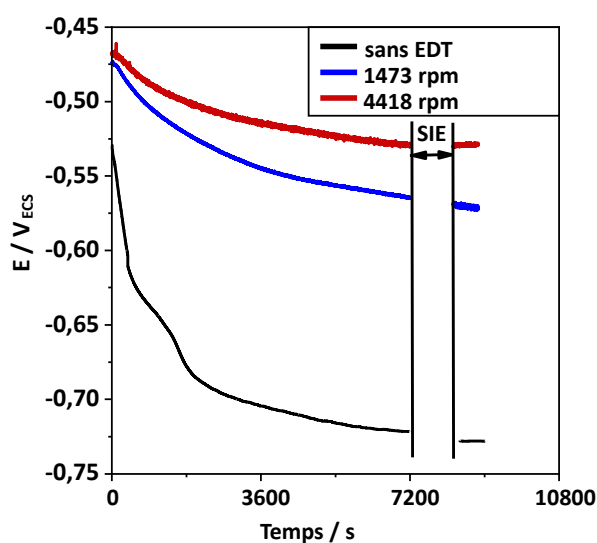


Figure 3 - 43 : Evolution du potentiel à l'abandon durant les 2h de conditionnement qui précèdent les mesures d'impédance « SIE » puis durant les 10 min qui séparent les mesures SIE et potentiodynamiques pour l'acier carbone DH36 en eau de mer en condition dynamique (0 rpm, 1473 rpm et 4418 rpm) à 20°C et aération naturelle (cellule partiellement ouverte).

De plus, d'après la *figure 3-43*, plus la vitesse de rotation augmente et plus les valeurs de potentiel de corrosion évoluent vers des valeurs positives, suggérant un anoblissement du matériau via l'augmentation de l'apport en dioxygène à la surface. Le dépôt de produit de corrosion formé à la surface serait d'autant plus important. Une augmentation de la vitesse de rotation entraîne une augmentation des potentiels de pratiquement 200 mV_{ECS} entre le

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

potentiel de corrosion en condition statique et sous conditions dynamiques (i.e. de $-723 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ et $-543 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ respectivement). Ces valeurs correspondent bien aux ordres de grandeurs de potentiels issus de la littérature pour des aciers carbone non-peints immergés en eau de mer [4], [15], [75], (cf. 1.3.2).

Toutefois, la différence entre les deux vitesses de rotation étudiées est relativement faible, les potentiels de corrosion étant quasiment identiques à l'erreur près : seulement 13 mV de différence pour une vitesse qui a doublé (Tableau 3-14).

Tableau 3 - 14 : Valeurs de potentiel et densités de courant de corrosion estimées via lecture graphique et méthode de Tafel pour l'acier carbone en eau de mer synthétique en régime statique et dynamique à 20°C et aération naturelle (cellule partiellement ouverte).

Carène non-peinte : DH36 (acier carbone) Variation vitesse	Potentiels de corrosion	Densités de courant de corrosion	Tests pris en compte
	V_{ECS}	A.cm^{-2}	
0 rpm (ss EDT)	$-0,72 \pm 0,01$	$2.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	8/11
1473 rpm	$-0,56 \pm 0,03$	$3.10^{-4} \pm 4.10^{-5}$	5/5
4418 rpm	$-0,54 \pm 0,01$	$3.10^{-4} \pm 2.10^{-5}$	3/5

Sous polarisation anodique, l'impact de la variation de vitesse est faible (Fig. 3-44 A). En revanche, une augmentation de l'ordre d'un facteur 10 des densités de courant de corrosion est constatée avec l'augmentation des vitesses. Cette augmentation globale des densités de courant semble être liée à l'augmentation des cinétiques de réaction sous polarisation cathodique. Ceci est cohérent avec ce qui a été vu dans les conditions standard avec à l'abandon un système qui serait limité par les réactions cathodique du point de vue de sa cinétique (cf. 3.1.1.4.1). En effet, la partie cathodique des courbes de polarisation (Fig. 3-44 A) présente une décade de différence entre les conditions statiques et à 1473 rpm en accord avec l'augmentation de i_{corr} (Tableau 3-14). Les images à chaque vitesse sous polarisation cathodique montrent bien une corrosion de la surface beaucoup plus soutenue à 4418 rpm en comparaison avec les images obtenues à 1473 rpm (Fig. 3-44 B). Lors du rinçage des échantillons, après mesure pour enlever les résidus de sel, la couche de produits de

3.4 Impact de la vitesse de rotation

corrosion s'est avérée pulvérulente avec (Fig. 3-44 B), avec des parties blanche et orange qui se décollent très rapidement. Les parties blanches, d'après les études faites dans les sections 3.1.2.1 et 3.1.1.1.1, seraient probablement des zones polarisées cathodiquement majoritairement avec la formation du dépôt calco-magnésien caractéristique et les zones orangées, des zones polarisées anodiquement principalement avec la formation d'oxydes/hydroxydes de fer. Selon *F. Dubois* [124], la couleur orange correspondrait plutôt aux hydroxydes de fer de types lépidocrocite qui seraient pulvérulents par rapport à la magnétite de couleur noire. C'est en effet ce qui est observée avec les échantillons de DH36 en particulier sous conditions dynamique.

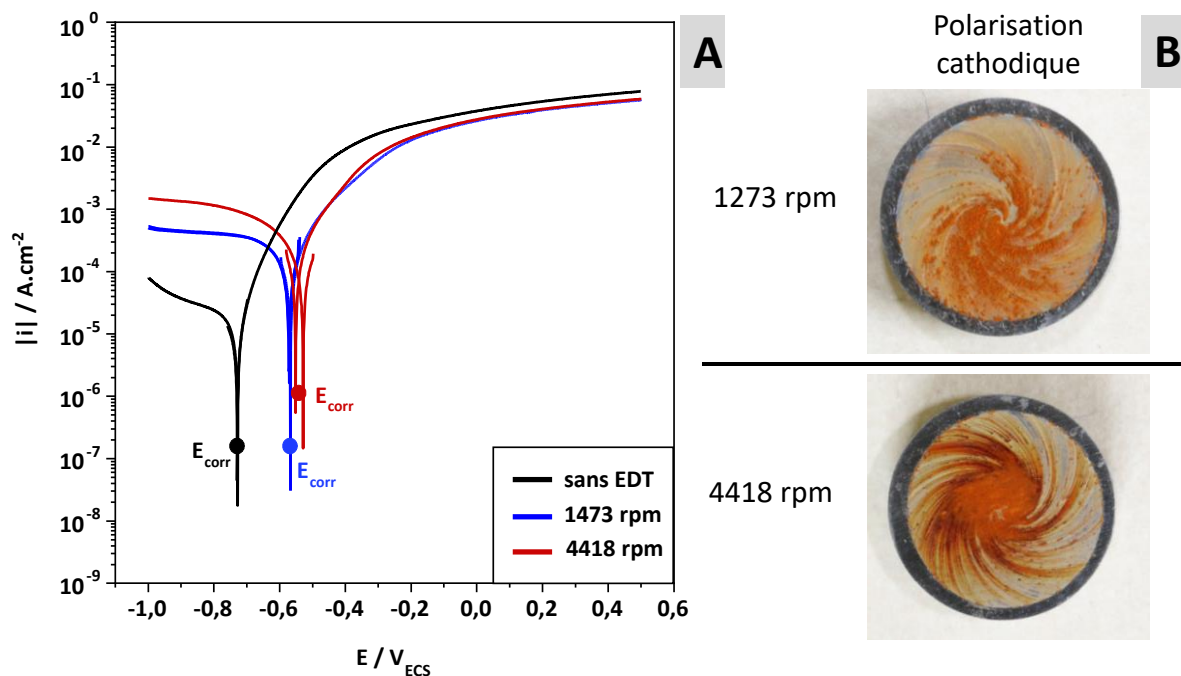


Figure 3 - 44 : Courbes de polarisation (A) et photos des états de surfaces après ces mesures (B) pour l'acier carbone non-peint à différentes vitesses de rotation de l'EDT à 20°C et aération naturelle en eau de mer synthétique

Visuellement, l'accélération de la vitesse de corrosion est observable aussi sous polarisation cathodique figure 3-44 B, avec la présence d'une zone orangée, caractéristique de la présence de produits de corrosion de types oxydes de Fer, beaucoup plus conséquente à 4418 rpm. La présence de corrosion localisée (piqûres) est observée en régime dynamique, avec une forte concentration de piquûres à 4418 rpm. Ces phénomènes de corrosion localisée apparaissent lorsque l'état de surface de l'acier carbone est très dégradé. Ce type d'acier étant sensible à la corrosion uniforme, les différents produits de corrosion (oxydes/hydroxydes de

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Fer et calco-magnésien) seront présents. Cette différence de composition chimique fera que certaines zones seront plus nobles que d'autres (*cf. 1.1.4 et 1.1.1.3*), ceci entraîne des risques de couplage galvanique au sein même de la surface de l'acier. La corrosion localisée au niveau des zones moins nobles, ici les zones riches en oxydes/Hydroxydes de fer (observation visuelle), est alors rencontrée [29]. [45]. Les risques de corrosion localisée seront d'autant plus grands que la dégradation de la surface, et donc la vitesse de corrosion, sera importante. Avec la mise sous conditions dynamiques, de nouveaux processus de corrosion (galvanique, érosion) surviennent en plus du processus initial de corrosion généralisée. Les mesures d'impédances pourront être alors modifiées voire perturbées, en particulier à 4418 rpm (régime turbulent).

3.4.2.2 Modèles CEE pour chaque interface étudiée

La mise sous régime dynamique entraîne une augmentation de la cinétique de réduction du dioxygène sous polarisation cathodique. De plus, l'utilisation d'une EDT permet de travailler sous contrôle de diffusion pure [4], [9], [10], [15], [89]. Il faut donc s'attendre à discriminer, par mesure d'impédance, au moins deux processus à l'abandon : le phénomène de transfert de charge et une composante liée à la diffusion du dioxygène qui n'était pas observé en régime stationnaire (*cf. 3.1.2.1.*). La présence d'une couche de produit de corrosion pourra cette fois être discriminée également dans ces conditions dynamiques.

Les spectres d'impédance présentés en *figure 3-45*, semblent confirmer ces hypothèses avec une identification d'au moins 3 constantes de temps au niveau de l'évolution de la phase (*Fig. 3-45 B*). Les deux premières constantes identifiées comme « n°1 et 2 » correspondent correspondrait au processus de transfert de charge et à la présence du dépôt de produits de corrosion.

Une troisième constante de temps est identifiée entre 10 mHz et 30 mHz pour les courbes obtenues à 1473 rpm et 4418 rpm (*Fig. 3-45 A*, courbes bleue et rouge). Cette

3.4 Impact de la vitesse de rotation

troisième constante de temps, présente uniquement sous régime dynamique, pourrait correspondre à une impédance de diffusion.

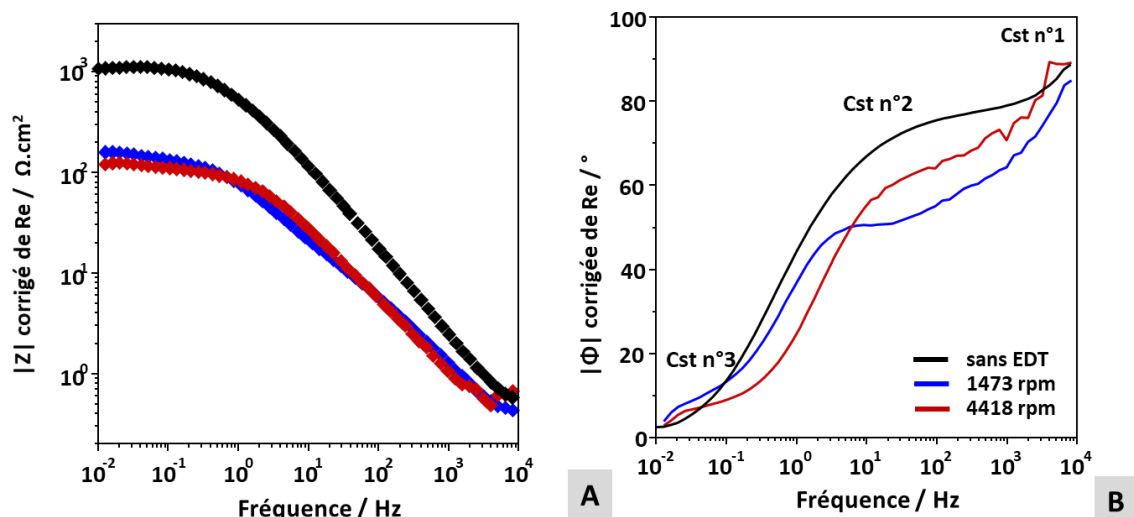


Figure 3 - 45 : Diagrammes de Bode avec le module en (A) et la phase en (B) en fonction de la fréquence pour l'acier carbone DH36 non-peint immergé en eau de mer synthétique à 20°C et aération naturelle sous condition statique et dynamique (1473 rpm et 4418 rpm).

Les spectres d'impédance obtenus à 1473 rpm et 4418 rpm en représentation de Bode présentés *figure 3-45 A*, mettent bien en évidence l'augmentation des courants avec une baisse des modules à 1473 rpm et 4418 rpm. Le facteur 10 est d'ailleurs bien retrouvé pour le module à basse fréquence à 10 mHz (*Fig. 3-45 A*): avec en condition statique (*Fig. 3-45 A*) une valeur de 1000 Ω.cm² contre 160 et 120 Ω.cm² pour les courbes à 1473 rpm et 4418 rpm. Le phénomène aux hautes fréquences, en régime dynamique (*Fig. 3-45 A*, courbe bleue pour 1473 rpm et rouge pour 4418 rpm) au-delà de 1 kHz, ne semble pas être impacté par l'augmentation de la vitesse contrairement aux autres phénomènes. En revanche, les baisses de module d'impédance (*Fig. 3-45 A*), enregistrées à fréquences intermédiaires (entre 1 Hz et 100 Hz) et aux basses fréquences (en deçà de 100 mHz) semblent montrer que le dépôt de produits de corrosion, qui est plus conséquent sous conditions dynamiques, ne semble pas avoir de très bonnes propriétés protectrices.

Pour représenter l'interface en régime dynamique, le modèle choisi est donc celui présenté *figure 3-46 B* qui intègre en plus du circuit initial en condition statique (*Fig. 3-46 A*) une impédance de diffusion convection désignée par « Z_{wd} » (*Fig. 3-46 B*). Cette impédance a

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

pour équation celle présentée dans le chapitre 2 (Eq. 2-12) [86]. Cette dernière est en effet utilisée dans le cas de l'utilisation d'une électrode tournante (cf. 2.4.3.3). Les résistances transferts de charges exprimées par « $R_{t \text{ globale}}$ » et l'impédance de diffusion discriminée sous conditions dynamiques forment alors l'impédance faradique (Fig. 3-46 B). La présence du dépôt est également ajoutée avec un groupement « $CPE_{\text{dépôt}}//R_{\text{porosité}}$ » disposé en parallèle du premier groupement, pour représenter la couche de produits de corrosion présente sur toute la surface et plus couvrante dans le cas des essais sous conditions dynamiques.

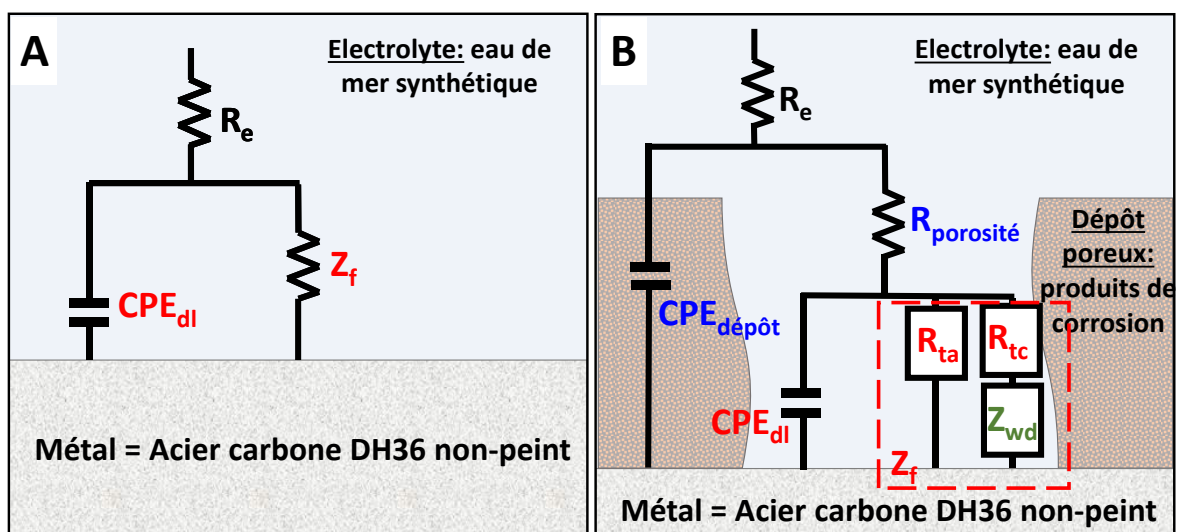


Figure 3 - 46 : CEE représentant l'interface de l'acier carbone DH36 non-peint à l'abandon après 2h e vieillissement à 20°C et aération naturelle en régime statique (A) et dynamique (B) comprenant une impédance de diffusion convection en plus.

Contrairement aux conditions statiques, trois constantes de temps sont distinguées avec le tracé du « α_{eff} » présenté figure 3-47. La première constante n 2 correspondant à l'impédance faradique, la première au dépôt et la dernière à l'impédance de diffusion liée à la diffusion du dioxygène sous régime cathodique. Pour rappel ce matériau est sujet à l'abandon à un phénomène de corrosion généralisée. Le modèle envisagé semble donc valide d'après ce tracé (Fig. 3-47).

Le décalage vers les hautes fréquences des pics entre 1473 rpm et 4418 rpm observé figure 3-44 peut être lié à l'augmentation des cinétiques de réaction entre les deux vitesses.

3.4 Impact de la vitesse de rotation

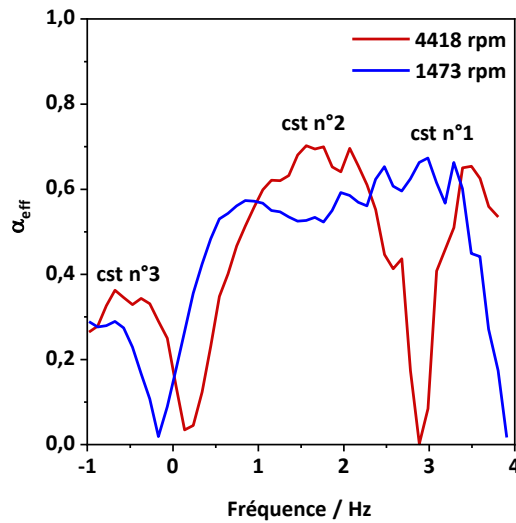


Figure 3 - 47: Tracé du « α_{eff} » pour l'acier carbone non-peint immergé dans l'eau de mer synthétique à 20°C et en conditions statiques pour différentes vitesses de rotation : 0 rpm, 1473 rpm et 4418 rpm (utilisation d'une EDT)

La modélisation de l'interface avec le modèle *en figure 3-46 B* via *Ec-Lab* [130] semble bien représentative de ce qui se déroule expérimentalement à l'interface métal/électrolyte. Globalement, la modélisation et les points expérimentaux coïncident bien (*Fig. 3-48 A et B*), seuls les points aux extrémités hautes et basses fréquences divergent. Ces perturbations peuvent être liées aux régimes dynamiques qui entraînent des bruits parasites (vibrations) difficiles à éviter. Cette partie du spectre n'est donc pas modélisée.

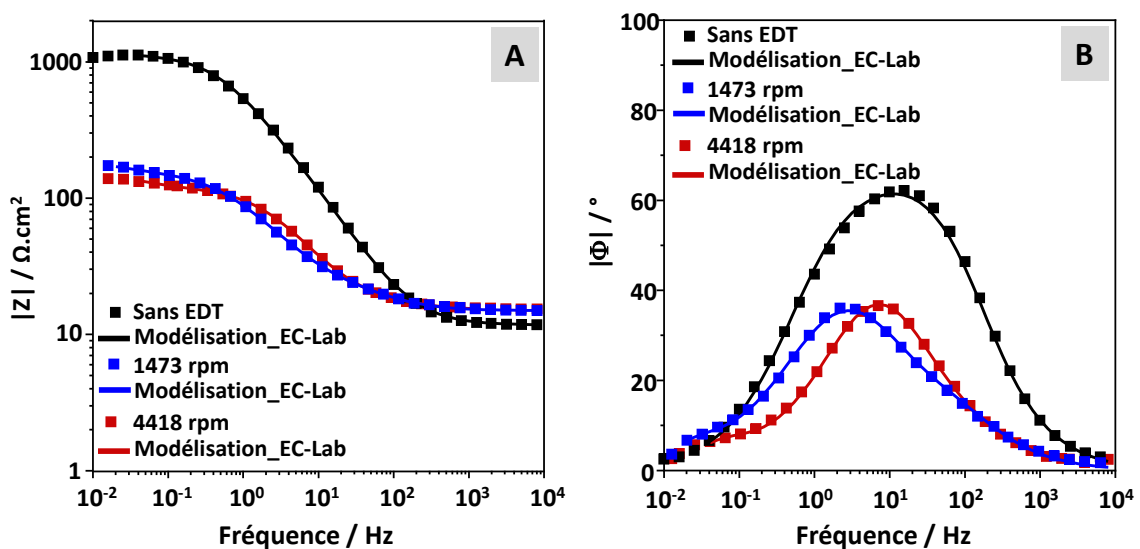


Figure 3 - 48 : Superposition des diagrammes d'impédance obtenus via la modélisation avec le circuit, décrit en figure 3-45-B, et les points expérimentaux pour l'acier carbone DH36 immergé en eau de mer synthétique dans différentes condition dynamique

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Le *tableau 3-15* donne les valeurs obtenues suite aux modélisations réalisées dans chaque condition dynamique étudiée.

Tableau 3 - 15 : Moyenne des valeurs obtenues pour chaque composante du CEE décrit en figure 3-45 B pour l'acier carbone DH36 immergé en eau de mer synthétique à l'abandon dans différentes condition dynamique et à 20°C aération naturelle

Vitesse / rpm	Re / $\Omega.cm^2$	CPE _{dl}			R _{t global} / $\Omega.cm^2$	CPE _{dépôt}		R _{porosité} / $\Omega.cm^2$	Z _{wd}		Nbr tests pris en compte
		α	Q _{dl} / $F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$	Ceff _{dl, Brug} / $\mu F.cm^{-2}$		α	Q _{dépôt} / $F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$		R _d / $\Omega.cm^2$	T _d / s	
0	12 ± 1	0,81 ± 0,01	1,2.10 ⁻⁴ ± 2,1.10 ⁻⁵	62 ± 5	1268 ± 182						8/11
1473	16 ± 1	0,80 ± 0,02	7,8.10 ⁻⁴ ± 9,9.10 ⁻⁵	216 ± 22	14 ± 1	0,76 ± 0,04	1,5.10 ⁻³ ± 2,9.10 ⁻⁴	132 ± 6	29 ± 5	14 ± 4	5/5
4418	14 ± 1	0,91 ± 0,01	2,9.10 ⁻⁴ ± 6,4.10 ⁻⁵	156 ± 45	7 ± 2	0,71 ± 0,08	1,4.10 ⁻³ ± 8,4.10 ⁻⁴	115 ± 17	26 ± 2	8 ± 1	4/6

Comme attendu, en général, les résistances diminuent avec l'augmentation de la vitesse rotation pour la résistance de transfert de charge globale. Cette évolution est cohérente avec le fait que la corrosion, et donc les courants enregistrés à l'abandon, augmentent avec la mise en place de l'agitation. Une diminution d'un facteur 10² est constatée pour la résistance « R_{t globale} ». Cette forte diminution est cohérente avec le gain d'un facteur 10 constaté entre i_{corr} à 0 rpm et 1473 rpm (*Tableau 3-15*). De même entre 1473 rpm et 4418 rpm une légère baisse des résistance R_{t globale} et R_{porosité} est observée.

L'hypothèse de l'accélération du processus de diffusion avec l'augmentation de la vitesse de rotation semble être validée. En effet, l'impédance de convection diffusion « Z_{wd} » diminue avec l'augmentation de la vitesse : les paramètres « R_d », « T_d » sont bien réduits entre les deux vitesses testées.

La valeur de résistance « R_{t globale} » plus faible que celle de R_{porosité}, semble être cohérente avec le fait que les paramètres désignés comme CPE_{dl} »et « R_{t, globale} » correspondraient bien au processus de transfert de charge sous le régime dynamique [89], [108].

3.4 Impact de la vitesse de rotation

Sous conditions dynamiques, le dépôt de produits de corrosion est beaucoup plus important qu'en régime statique comme le montre les photos de la surface *figure 3-44-B*. Par comparaison entre les conditions statiques et dynamiques, la capacité est sous-estimée pour la capacité de double couche (ici CPE_{dl}) par rapport à la surface libre réelle où les processus faradiques peuvent se dérouler. Pour rappel l'équation de Brug (*Eq. 2-15*) a été utilisée pour estimer une valeur de capacité. Même sous-estimées, ces capacités de double couche sont beaucoup trop élevées pour avoir une signification physique. En effet une capacité de double couche ne dépasse pas les $100 \mu F \cdot cm^{-2}$ [89]. Il est donc difficile de conclure sur la nature exacte des CPE. Ces grandes valeurs de capacité peuvent signifier qu'en réalité, ces capacités sont des capacités globales regroupant plusieurs phénomènes non-discriminés comme suggéré dans les travaux de *T.T.T.Mai* [9]. Dans ces travaux, quatre constantes de temps sont identifiées dans des conditions d'étude similaires aux nôtres. Le modèle choisi semble trop simple pour ce cas d'étude. Par comparaison entre les paramètres CPE_{dl} et $CPE_{dépôt}$, les mêmes ordres de grandeurs sont observés pour « Q » et « α ». Il faut donc s'attendre à des valeurs de capacités trop élevées pour les capacités de dépôts même si la nature du modèle pour modéliser ce dépôt n'a pas pu être clairement définis. Le modèle CEE choisi demanderait à être revue par la suite.

3.4.3 Matériau d'hélice : Acier Martensitique 1.4405

3.4.3.1 Loi de polarisation

Le potentiel de corrosion de l'acier martensitique, comme l'acier carbone, en condition dynamique augmente (*Fig. 3-49*). Les raisons de cette augmentation, dans le cas présent, pourraient être le renforcement du film passif, malgré les piqûres métastables, lié au renouvellement des espèces qui est plus rapide sous conditions dynamiques. Ceci pourrait être dû au fait que la teneur en dioxygène dissous localement est renouvelée plus rapidement (*cf. 1.3.3*).

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

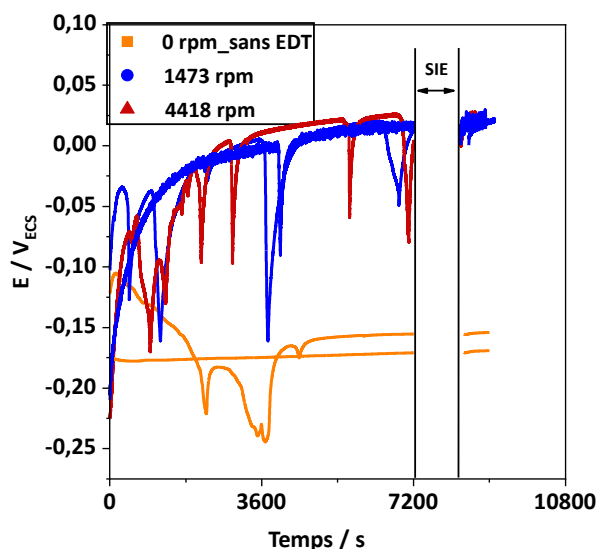


Figure 3 - 49 : Courbes potentiels vs temps pour l'acier martensitique 1.4405 immergé en eau de mer synthétique à 20°C et en aération naturelle à différentes conditions dynamiques : 0, 1473 et 4418 rpm

Les valeurs de i_{corr} et E_{corr} mesurées par extrapolations de Tafel, présentées dans le *tableau 3-16*, montrent bien l'anoblissement de la nuance avec des potentiels de corrosion qui augmentent d'environ 170 mV_{ECS} entre les deux conditions extrêmes (statique et 4418 rpm). Les densités de courant enregistrées à l'abandon (*Tableau 3-16*) semblent peu influencées par le passage aux conditions dynamiques avec une valeur qui reste aux environs de $2,0 \cdot 10^{-8}$ A.cm⁻². Le potentiel de piqûre (déterminé pour une densité de courant de 100 µA.cm⁻²) évolue vers des valeurs plus positives en passant de 0,28 V_{ECS} en condition statique à 0,38 V_{ECS} en dynamique. Cela confirme un probable renforcement du film passif (*Fig. 3-50*).

Tableau 3 - 16 : Valeurs de potentiel et de densités de courant de corrosion pour les trois conditions dynamiques pour l'acier martensitique 1.4405 à 20°C et sous aération naturelle

Hélice: acier 1.4405 (Martensitique), variation vitesse après 2h30 à l'OCP	E_{corr}	i_{corr}	Tests Pris en compte
	V _{ECS}	A.cm ⁻²	
0 rpm (ss EDT)	-0,160 ± 0,01	$1,5 \cdot 10^{-8} \pm 2,6 \cdot 10^{-9}$	6/6
1473 rpm (EDT)	-0,017 ± 0,004	$1,7 \cdot 10^{-8} \pm 2,5 \cdot 10^{-9}$	3/5
4418 rpm (EDT)	0,012 ± 0,002	$2,1 \cdot 10^{-8} \pm 5,7 \cdot 10^{-9}$	3/5

3.4 Impact de la vitesse de rotation

Sur la portion cathodique, les courbes de polarisation évoluent avec l'apparition à 10^{-7} A.cm⁻² d'un nouveau palier. Le second palier 2.10^{-5} A.cm⁻² (Fig. 3-50, désigné comme palier n°2), commun aux trois conditions dynamiques (0, 1473 rpm et 4418 rpm), semble être associé à la diffusion du dioxygène. Dans ce cas, la mise sous conditions dynamiques semble avoir un effet sur la limitation du système par la diffusion du dioxygène dissous. Le palier semble, en effet, progressivement disparaître avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

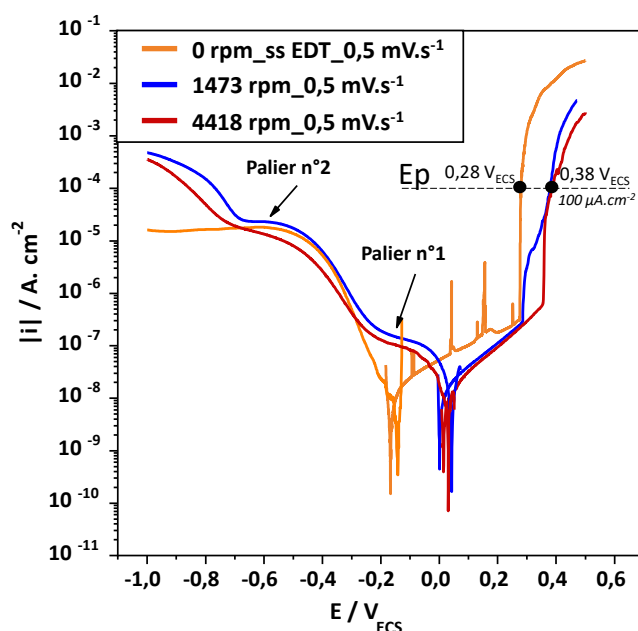


Figure 3 - 50 : Courbes de polarisation obtenues dans différentes conditions dynamiques (0 rpm, 1473 rpm et 4418 rpm) pour un acier martensitique 1.4405 passivé puis conditionné en eau de mer durant 2h30 (OCP +SIE) à 20°C et sous aération naturelle

Concernant le palier, aux environs de 10^{-7} A.cm⁻², entre -0,1 à -0,2 V_{ECS} (Fig. 3-50, courbes rouges et bleue), il pourrait être lié plutôt au comportement du film passif sous protection cathodique. Des tests avec d'autres vitesses, permettraient d'établir à partir de quand ce phénomène apparaît et surtout comment il évolue. Une caractérisation de ce film passif avant et après polarisation dans cette zone par XPS, permettrait également d'identifier l'évolution chimique de ce film passif [16], [21], [143].

3.4.3.2 Modèles CEE pour chaque interface étudiée

Dans les différentes conditions dynamiques, il a été vu que le comportement à l'abandon de l'acier martensitique n'était fortement modifié. Il faut s'attendre, en ce qui

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

concerne les spectres d'impédance, à peu de variations par rapport aux conclusions et modèles développés dans la partie précédente 3.1.2.3.

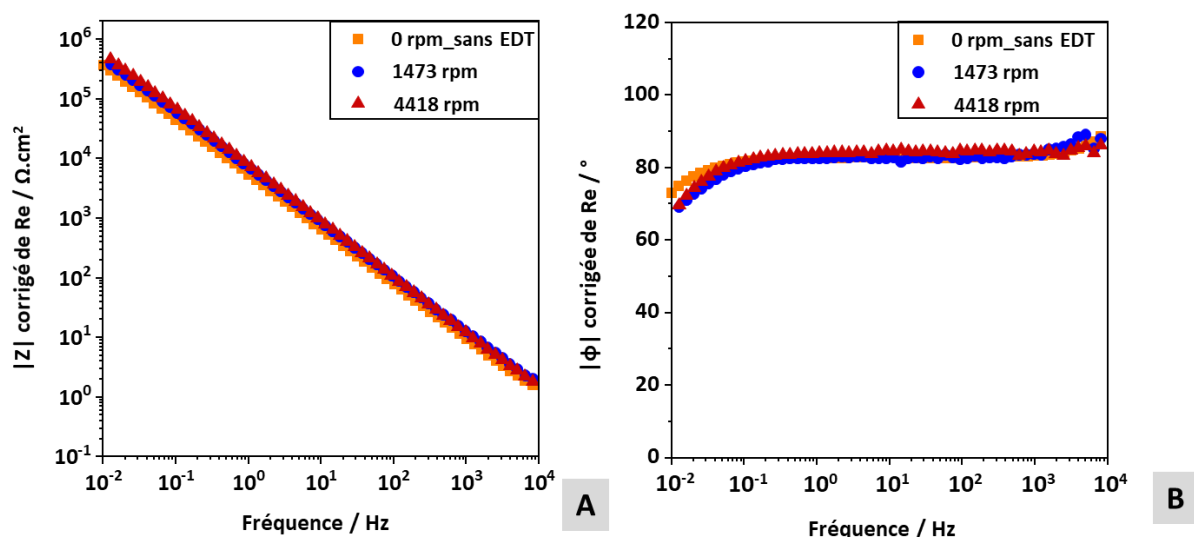


Figure 3 - 51 : Diagrammes d'impédance à l'abandon obtenus dans trois conditions dynamiques (0 rpm, 1473 rpm et 4418 rpm) pour l'acier martensitique passivé chimiquement après 2h à l'abandon à 20°C et aération naturelle : représentation de Bode avec le module (A) et de la phase (B) en fonction de la fréquence

C'est en effet ce qui est constaté avec les diagrammes de Bode. Les modules (Fig. 3-51 A) comme les phases (Fig. 3-51 B), montrent des comportements identiques entre les conditions dynamiques et statiques. Contrairement à l'acier carbone, aucune constante de temps supplémentaire n'apparaît. Le modèle présenté en figure 3-22 B partie 3.1.2.3, a donc été utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance. La figure 3-52 superpose les points expérimentaux des diagrammes, avec les courbes obtenues par modélisation des diagrammes d'impédance à l'aide du logiciel *EC-lab* [130] et le CEE décrit en figure 3-22 B.

La bonne concordance entre les courbes de modélisation et les points expérimentaux, sur toute la plage de fréquence d'étude, valide l'utilisation du CEE de type Randle (Fig. 3-22 B), choisi pour représenter l'interface de l'acier martensitique même sous conditions dynamiques. Le tableau 3-17 reprend les valeurs calculées par le logiciel *Simad* en condition statique (cf. 3.1.2.3.) par comparaison avec celles calculées sous conditions dynamiques. Comme dans les conditions standards un modèle loi de puissance (Eq. 2-18) a été utilisé pour

3.4 Impact de la vitesse de rotation

modéliser le CPE (cf.3.1.2.3). La bonne concordance entre les points expérimentaux et les courbes en traits pleins valide l'utilisation de ce modèle d'après les diagrammes *figure 3-52*.

Seule à haute fréquence, une divergence est observée entre les points expérimentaux et le modèle avec la loi de puissance. Le modèle loi de puissance considère un comportement purement CPE (au sens physique : phase indépendante du temps) à haute fréquence. Ceci n'est pas le cas pour les points expérimentaux qui eux augmentent vers 10 kHz.

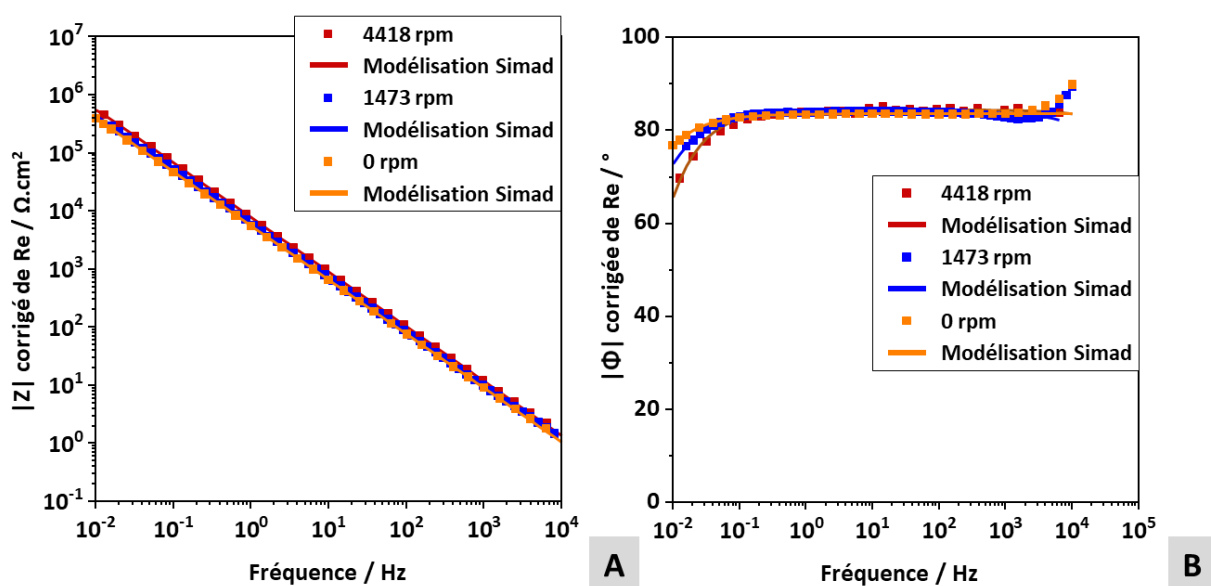


Figure 3 - 52 : Diagramme de Bode expérimentaux et modélisés à 0 rpm, 1473 rpm et 4418 rpm à l'abandon après 2h de conditionnement à l'abandon à 20°C et aération naturelle pour l'acier martensitique en eau de mer synthétique

Conformément à ce qui a été vu précédemment, les valeurs dans ce *tableau 3-17* confirment une nouvelle fois l'absence d'impact des conditions dynamiques sur le comportement de l'acier martensitique avec des variations faibles de résistances et de paramètres CPE.

Chapitre 3 : Impact des paramètres physiques sur les cinétiques électrochimiques des interfaces métalliques présentes à l'échelle d'une carène

Tableau 3 - 17 : Résumé des valeurs obtenues pour chaque composante du circuit décrit en figure 3-22 B, dans les trois conditions dynamiques (0 rpm, 1473 rpm et 4418 rpm) pour l'acier martensitique passivé chimique à 20°C en eau de mer synthétique à l'abandon après 2h à l'abandon

Vitesse	Re / $\Omega.cm^{-2}$	CPE _{film}		R _{porosité} / $\Omega.cm^{-2}$	Tests pris en compte	χ^2
		$Q_{eff, film} / F.cm^{-2}s^{(\alpha-1)}$	α			
0 rpm (ss EDT)	12 ± 1	3,4.10 ⁻⁵ ± 4,5.10 ⁻⁶	0,92 ± 0,01	2,4.10 ⁶ ± 7,6.10 ⁵	10/13	<2
1473 rpm	13 ± 1	2,7.10 ⁻⁵ ± 2,1.10 ⁻⁶	0,93 ± 0,01	1,7.10 ⁶ ± 7,7.10 ⁵	5/6	
4418 rpm	12 ± 2	2,7.10 ⁻⁵ ± 6,5.10 ⁻⁶	0,92 ± 0,02	2,5.10 ⁶ ± 5,10.10 ⁵	4/6	

Comme dans les précédents cas pour ce matériau (cf. 3.1.2.3 et 3.3.2), le paramètre « Q » a été estimé d'après l'équation (Eq. 2-20) provenant de l'impédance du modèle loi de puissance utilisé pour modéliser le CPE (Eq. 2-18). Toujours à partir du tracé du diagramme de la capacité complexe « C_rf(-C_{imag}) » une valeur de capacité de couche passive a été estimée pour les deux vitesses de rotations testées (Fig. 3-25). Pour rappel à 0 rpm (conditions standard) une valeur de C_{film} = 12 ± 2 μF.cm⁻² a été estimée. Pour une vitesse de rotation de 1473 rpm une valeur de C_{film} = 12 ± 1 μF.cm⁻² a été estimée et C_{film} = 10 ± 3 μF.cm⁻² pour une vitesse de 4418 rpm. L'impact de la mise sous condition dynamique de l'électrolyte via l'utilisation d'une électrode tournante est donc bien négligeable même en termes de valeur de capacité avec des valeurs obtenues très proches.

Bilan du chapitre

Les points importants à retenir de ce chapitre sont :

- ▶ La modification des conditions physiques du milieu, température, conditions d'aération ou encore vitesse, impacteront les densités de courant en particulier sous polarisation cathodique. Une augmentation des densités de courant plus ou moins significative est enregistrée sous variation de température, conditions d'aération ou en régime dynamique.
- ▶ Conformément à ce qui a été vu dans la littérature, les évolutions les plus significatives des densités de courant se trouvent être, lorsque les matériaux sont sous polarisation cathodique, dans la zone de courant/potentiel limitée par la diffusion du dioxygène (i.e. critères de PCCI) et sous conditions dynamiques (cf. 1.3).
- ▶ L'acier martensitique présente, une fois passivé chimiquement, de meilleures propriétés de résistance à la corrosion que la nuance NAB avec des densités de courant beaucoup plus faibles
- ▶ La passivation de la nuance NAB par immersion en eau de mer n'est pas suffisante dans les conditions d'études de ce chapitre. Cette passivation permettrait de garantir une meilleure résistance à la corrosion de ce type de nuance. Les densités de courant trouvées dans la littérature semblent, en effet, beaucoup plus faibles pour des temps de vieillissement beaucoup long (plusieurs semaines voire mois).
- ▶ Un acier carbone fraîchement peint présente un comportement très capacitif avec des densités de courant de l'ordre du pA.cm^{-2} . Les mesures d'impédances ont permis de caractériser ce comportement diélectrique avec l'estimation d'une valeur de résistance et une capacité représentant les propriétés intrinsèques de la peinture. Dans ce cas le matériau peut être assimilé à un quasi-isolant pour les modélisations numériques.

- ▶ Des modèles loi de puissances ont été utilisés et sont validés pour l'acier carbone peint et l'acier martensitique.
- ▶ Finalement, suivant les interfaces métal/électrolyte étudiées par spectroscopie d'impédance, plusieurs mécanismes ont pu être discriminés suivant les interfaces. Notamment pour les surfaces présentant un dépôt de produits de corrosion plus ou moins recouvrant (NAB et l'acier carbone). Au moins deux constantes de temps ont pu être discriminées liées au dépôt de produits de corrosion et sa porosité, et aux processus faradiques. Des constantes de diffusion ont pu être également discriminées dans les cas où le dépôt est suffisamment présent et fait obstacle à la migration des espèces vers l'interface métallique. Pour les surfaces mieux « protégées contre la corrosion », avec un film recouvrant toute la surface et qui présente de bonnes propriétés protectrices (acier carbone peint et martensitique), une seule constante de temps est observée.
- ▶ Certains modèles (NAB et acier carbone sous conditions dynamiques) CEE demandent à être approfondis. Mais il a pu être vu que les mécanismes de corrosion étaient beaucoup plus complexes que ceux envisagés initialement. L'impact du vieillissement pour le NAB et la mise sous condition dynamique pour l'acier carbone non-peint semblent impacter significativement les densités de courant et donc indirectement la signature électrique des navires et cela même dans les conditions d'abandon.

Chapitre 4

Impact du vieillissement des interfaces sur les paramètres électrochimiques

Introduction :

Dans les conditions réelles, les interfaces des matériaux exposées au milieu marin évoluent au cours du temps, avec la formation de dépôts divers, dépendant des conditions d'exposition. Ce chapitre a pour objectif d'étudier certains scénarios de vieillissement sur plusieurs heures ou jours. L'idée est de déterminer comment les propriétés électrochimiques des matériaux évoluent, avec la formation de ces dépôts de produits de corrosion et/ou de type calco-magnésien. Un suivi in-situ par mesure d'impédance a été réalisé ainsi que des caractérisations de surface après exposition. Cette technique de mesure électrochimique apparaît comme la méthode la plus appropriée, et surtout une des plus utilisées, pour suivre in-situ l'évolution des paramètres physico-chimiques au fil du temps d'après la littérature [14], [54]–[56], [60], [61], [64], [138], [144], [145].

Sommaire

4.1	VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS PEINTS.....	187
4.1.1	TEST DE VIEILLISSEMENT NATUREL.....	187
4.1.2	SIMULATION DE L'AUGMENTATION DU POURCENTAGE DE DEFAUTS.....	196
4.2	VIEILLISSEMENT DE L'ACIER CARBONE NON-PEINT SOUS POTENTIEL CATHODIQUE FIXE.....	200
4.2.1	VIEILLISSEMENT SOUS 7 JOURS A $-0,8 V_{ECS}$	200
4.2.1.1	<i>Caractérisation physique de la surface après 7 jours.....</i>	200
4.2.1.2	<i>Suivi par impédance de la formation du dépôt calco-magnésien.....</i>	203
4.2.1.3	<i>Modélisation de l'interface métallique par un CEE.....</i>	205
4.2.2	IMPACT DU POTENTIEL DE PROTECTION CATHODIQUE.....	209
4.3	CONSEQUENCE DE L'ARRET DE LA PROTECTION CATHODIQUE SUR LE DEPOT CALCO-MAGNESIEN.....	212
	BILAN DU CHAPITRE.....	221

4.1 Vieillissement des échantillons peints

La peinture fraîchement déposée sur l'acier de carène DH36 s'est révélée très protectrice. Les mesures d'impédance ont mis en évidence une résistance de $1,6 \cdot 10^{12} \pm 2,8 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ et une capacité liée aux propriétés intrinsèques de la peinture de l'ordre de $8,1 \cdot 10^{-6} \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. L'idée, avec cet essai complémentaire, est d'évaluer comment ces peintures se dégradent avec le temps et surtout quelles seront les conséquences de cette dégradation sur les densités de courant mesurées.

La dégradation « naturelle » de ce type de peinture peut prendre plusieurs années [14], [54]. Par conséquent, des tests de vieillissement accélérés sont souvent réalisés. Pour ce faire de nombreuses techniques existent, dont la plupart ont été répertoriées par *D. Loveday et al.*[55] (*cf.* 1.2.2.1). Parmi celles-ci, des échantillons avec une partie des surfaces connues non-peintes ont été caractérisés par voie électrochimique (impédances et courbes de polarisation). Cela permet de représenter la dégradation du revêtement associée, dans ce cas, à la proportion de surface non-peinte. C'est cette hypothèse qui est utilisée dans le cadre des simulations numériques. De ce fait, il est apparu légitime de partir sur cette technique de vieillissement accéléré.

4.1.1 Test de vieillissement naturel

Dans un premier temps, un suivi de la dégradation naturelle de l'échantillon, dans les conditions standard (*cf.* 3.1), a été réalisé sur deux ans. Pour cela, un échantillon fraîchement peint a été immergé, comme illustré en *figure 4-1*, dans environ 200 mL d'eau de mer synthétique, renouvelée régulièrement. La surface immergée, représentée en rouge (*Fig. 4-1*), a une surface de $4,52 \text{ cm}^2$. Cette surface représente un peu plus du double des surfaces caractérisées dans les conditions standard sans vieillissement dans le *chapitre 3 partie 3.1* (i.e. surface de $2,2 \pm 0,1 \text{ cm}^2$).

4.1 Vieillessement des échantillons peints

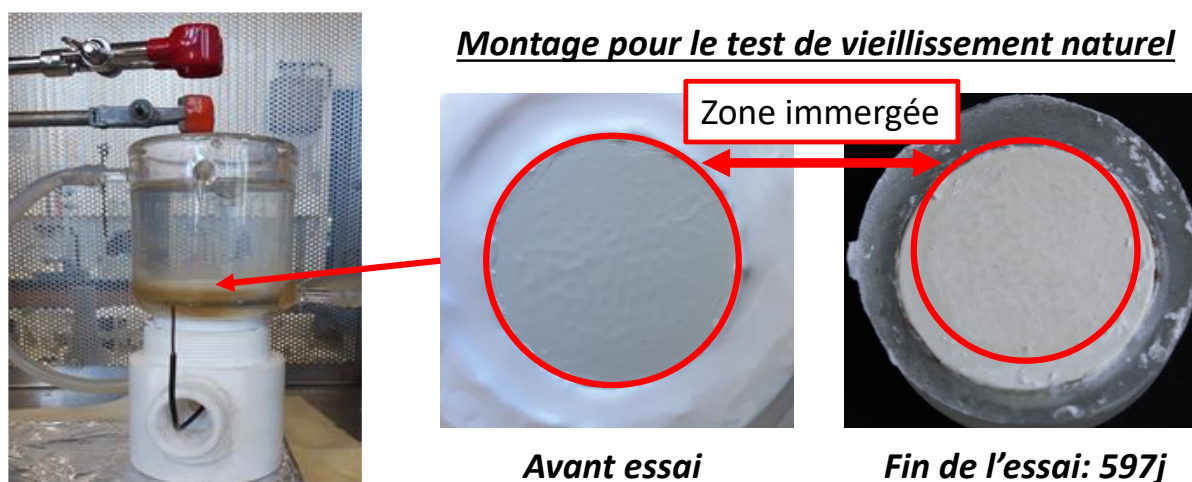


Figure 4 - 1 : Cellule de mesure et état de surface de l'échantillon avant et après essai de vieillissement naturel dans les conditions standard en eau de mer synthétique.

Des caractérisations potentiodynamiques et par spectroscopie d'impédance, ont été réalisées régulièrement (i.e. environ toutes les deux semaines) sur 597 jours. Étant donné le fort caractère protecteur de la peinture, la séparation des mesures en balayage cathodique et anodique n'est pas apparue nécessaire. Un balayage à la fois cathodique puis anodique, a donc été réalisé à la suite à ± 500 mV par rapport au potentiel de corrosion, les résultats sont présentés en *figure 4-2*, avec le suivi des potentiels et densités de courant de corrosion en fonction du temps (via la méthode d'extrapolation de Tafel, cf. 2.3.2.1).

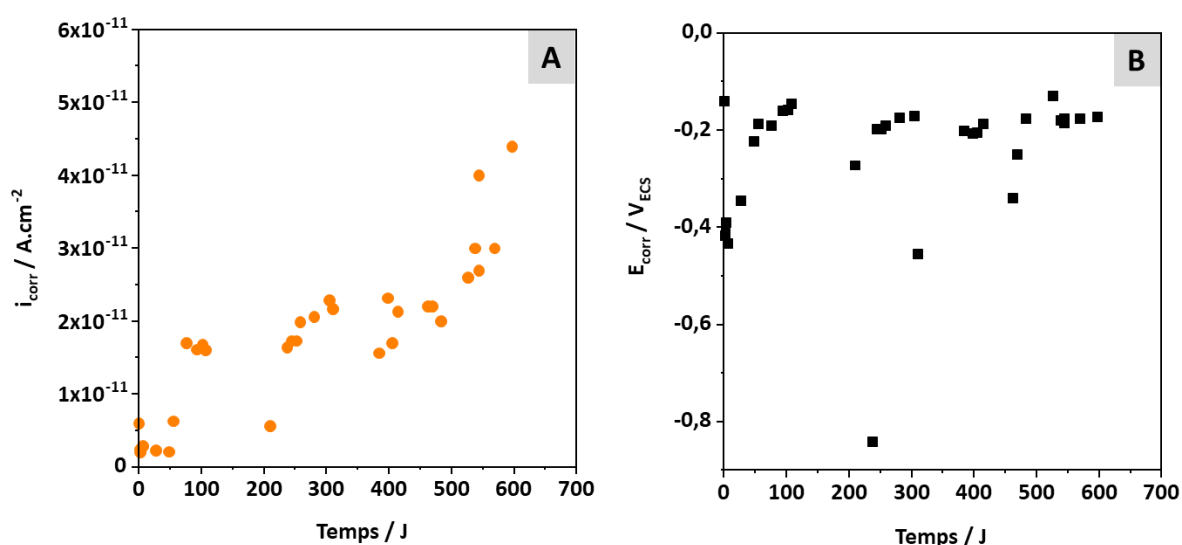


Figure 4 - 2 : Suivi dans le temps des densités de courants (A) et potentiel de corrosion (B), « i_{corr} » et « E_{corr} » respectivement, obtenus par la méthode d'extrapolation de Tafel dans les conditions standard en eau de mer synthétique

Chapitre 4 : Impact du vieillissement des interfaces sur les paramètres électrochimiques

Les premières mesures potentiodynamiques se sont révélées identiques à celles mesurées pour une peinture « fraîche » (cf.3.1.1). Une tentative d'accélération du processus de dégradation par sur-polarisation a été réalisée à (T0+2 jours, T0+3 jours et T0+6 jours). Cependant, malgré des polarisations à ± 2 V par rapport au potentiel de corrosion, les valeurs de densités de courant sont restées de l'ordre de la dizaine de $\text{pA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Il est important de souligner que les sur-polarisations à fort potentiel entraînent une libération de gaz (H_2 sous polarisation cathodique et O_2 sous polarisation anodique) altérant l'adhérence de la peinture à la surface métallique [14], [60], [138]. Pour éviter ce phénomène ne représentant pas le vieillissement de la peinture, il est recommandé de ne pas dépasser des valeurs de potentiel de PCCI égaux à $-1 V_{\text{ECS}}$. Des disques isolants sont tout de même disposés aux alentours des anodes PCCI pour protéger la peinture de ce risque de sur-polarisation. A notre échelle le dégagement de H_2 n'a pas été observé à cause des très faibles courants liés à l'importante résistance de la peinture : i.e. $3,5\cdot 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$. La *figure 4-3* illustre l'évolution de la résistance de la peinture sur les 597 jours. Pour rappel, cette résistance correspond à la valeur du module des impédances mesurées à 10 kHz.

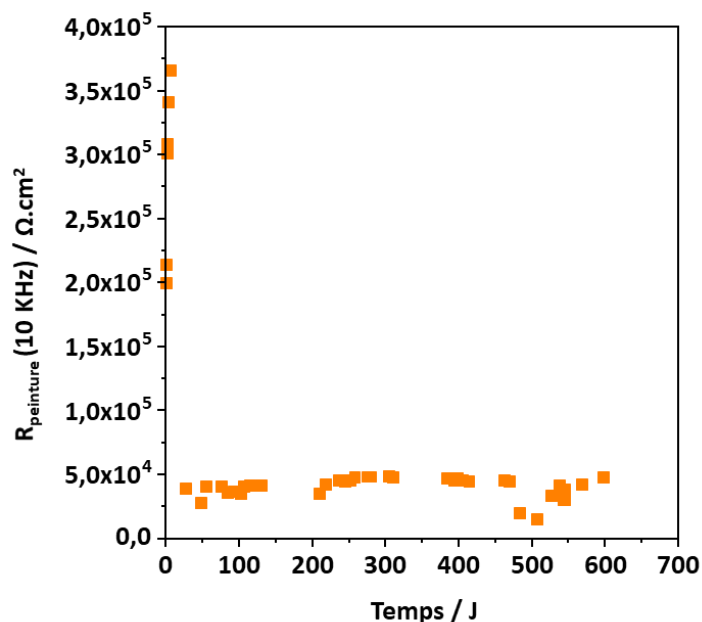


Figure 4 - 3 : Suivi de la résistance de la peinture sur les 597 jours d'immersion en eau de mer synthétique avec renouvellement hebdomadaire dans les conditions standard.

Même si en ce qui concerne les densités de courant, l'impact de la sur-polarisation des premiers jours n'a pas eu d'effet majeur, la *figure 4-3* met en évidence une chute de la

4.1 Vieillesissement des échantillons peints

résistance de la peinture qui se stabilise vers $3,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ces propriétés ont donc été altérées.

Le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps présenté en *figure 4-2 B*, montre une stabilisation autour de $-0,2 V_{\text{ECS}}$ (pour $T > 50$ jours). La densité de courant de corrosion semble augmenter avec le temps : i.e. avec des valeurs passant de quelques $\text{pA} \cdot \text{cm}^{-2}$ à $40 \text{ pA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (*Fig. 4-2 A*). Cette augmentation de la densité de courant pourrait témoigner d'un début de dégradation de la peinture, liée à une infiltration d'eau progressive dans le revêtement. Elle reste cependant modérée, ce qui est cohérent avec l'évolution de la résistance « R_{peinture} à 10 kHz », qui est assez limitée après les sur-polarisations (*Fig. 4-3*). Cette hypothèse est renforcée par les mesures d'impédance réalisées avant chaque mesure potentiodynamique. Une diminution progressive du module aux basses fréquences est constatée (*Fig. 4-4 A*). Cette diminution est liée à la diminution de la résistance liée à l'augmentation de la porosité de la peinture [14], [54], [58], [61], [62], [135].

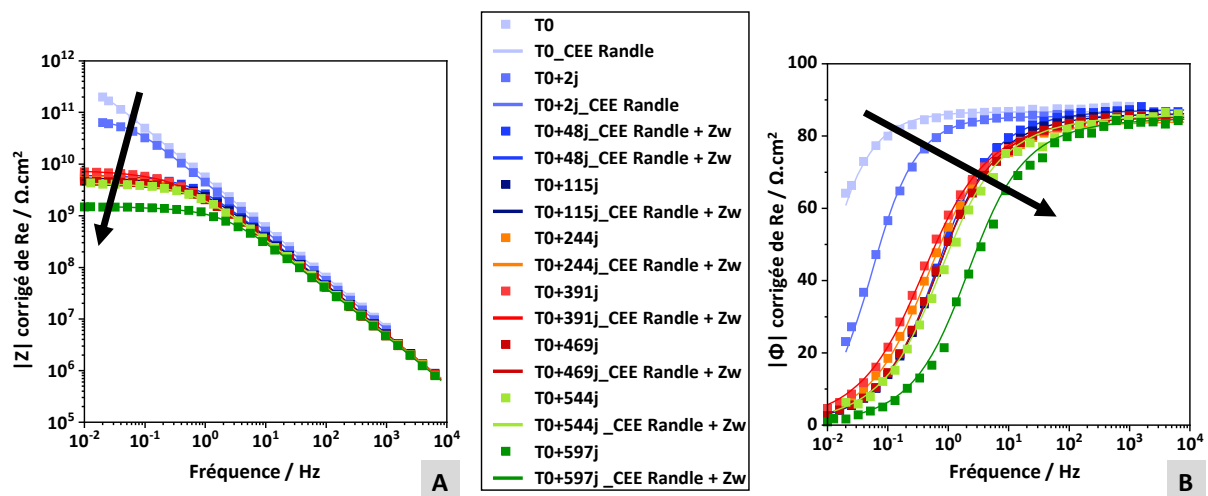


Figure 4 - 4 : Diagramme d'impédance en représentation de Bode avec le module (A) et la phase (B) en fonction de la fréquence au fil du temps sur 597 jours dans les conditions standard pour l'acier DH36 peint en eau de mer synthétique

Dès les premiers jours, un comportement résistif à basse fréquence, entre $0,01 \text{ Hz}$ et $0,1 \text{ Hz}$, est constaté *figure 4-4 A*. Ce comportement résistif devient de plus en plus étendu selon la fréquence avec le temps (au-delà de 1 Hz à 597 jours) et est relié au décalage de la phase, vers des fréquences plus élevées (*Fig. 4-4 B*). Ce décalage est dû à la réduction de la résistance

Chapitre 4 : Impact du vieillissement des interfaces sur les paramètres électrochimiques

de porosité de la peinture avec l'infiltration d'eau au travers de cette dernière. L'infiltration progressive d'eau entraîne une accélération des cinétiques de transfert de charges. Ceci induit un décalage vers de plus hautes fréquences (temps plus court). Cela est conforme avec ce qui a été vu dans la littérature [14], [54]–[56].

Au bout d'un certain temps, cette infiltration peut être à l'origine du décollement de la peinture, observé lors de la découpe transversale de l'échantillon réalisée à posteriori, pour une caractérisation au MEB (*Fig. 4-5*). Contrairement aux autres échantillons peints, la couche de peinture s'est totalement décollée lors de la découpe. L'enrobage des échantillons dans une résine a cependant permis de la caractériser.

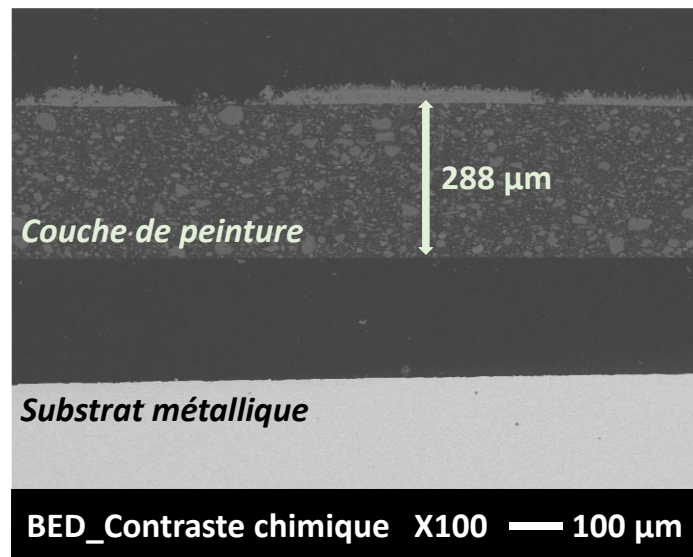


Figure 4 – 5 : Coupe transversale en MEB d'un échantillon d'acier DH36 peint après 597 jours d'immersion en eau de mer synthétique à température ambiante en conditions statiques avec une aération naturelle

Le décollement de la peinture constaté lors de la découpe, met évidence un début de fragilisation de l'interface comme observés dans la littérature [14], [54] avec une perte d'adhérence de la peinture [54], [58], [138], [144], [145]. Cette coupe transversale n'a pas permis au-delà du décollement de la peinture, d'observer l'apparition de porosité ou de produits de corrosion, qui pourraient témoigner d'une dégradation plus importante de la peinture (*Fig. 4-5*). La cartographie élémentaire EDX, en figures 4-6, souligne simplement la présence d'une couche de calcaire poreuse avec une structure irrégulière, à la surface de l'échantillon (*Fig. 4-6 A et B* vue de dessus et coupe transversale).

4.1 Vieillissement des échantillons peints

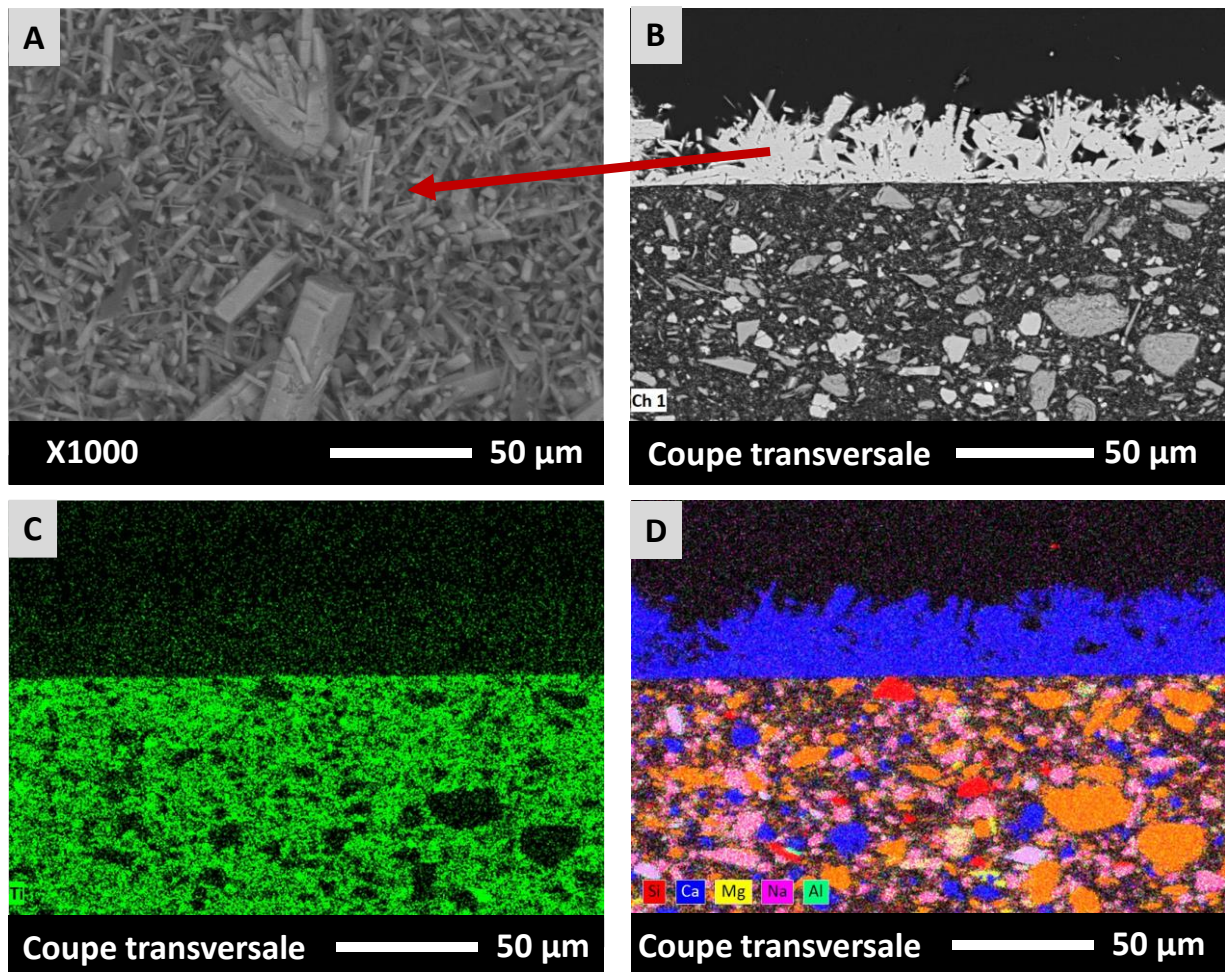


Figure 4 – 6 : Cartographie de la coupe transversale réalisée sur l'acier DH36 peint après 597 j d'immersion en eau de mer synthétique statique à température ambiante et aération naturelle, vue de dessus (A), coupe transversale initiale (B), cartographie du Ti (C) et d'autres éléments majeurs (D)

Cette cartographie met, en effet, en évidence la porosité de cette couche de carbonate (Fig. 4-6 D, représenté en bleu) ainsi que la grande hétérogénéité de la peinture avec les nombreux minéraux présents dont le Ti (Fig. 4-6 C) ou encore le Ca, Mg et Al (Fig. 4-6 D). La présence de ces minéraux permet notamment de limiter les effets de l'infiltration d'eau comme le gonflement du revêtement selon C. Vosgien Lacombe et al. [145] ou encore J.L. Luo et al.[138]. La présence d'une couche de carbonate pourrait expliquer la stabilisation de la résistance de la peinture sur toute la période de mesure après les sur-polarisations et le temps de formation de cette couche. Elle témoigne également d'une certaine réactivité à la surface de l'échantillon.

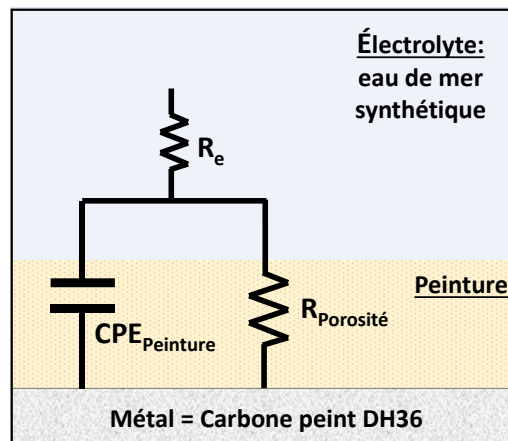


Figure 4 – 7 : CEE représentant l'acier peint immergé en eau de mer sans défauts

Durant les 27 premiers jours d'immersion en eau de mer synthétique, le circuit de type Randle (Fig. 4-7) avec une loi de puissance pour modéliser le CPE, a été utilisé comme dans le cas de la peinture fraîchement déposée (cf. 3.1.2.2). Pour rappel, dans ce cas, seul la couche de peinture est observée par spectroscopie d'impédance. Toutefois, avec l'infiltration progressive de l'électrolyte, qui a été accéléré par les sur-polarisations des premiers jours, une perte progressive de la résistivité du film est constatée. En effet, la résistance liée à la porosité de peinture diminue progressivement durant les 27 premiers jours (Tableau 4-1). En revanche, en ce qui concerne les valeurs du paramètre CPE « Q » obtenu via l'équation dérivée de la loi de puissance (Eq. 2-20) et « α », ils évoluent peu.

Dans notre cas, il est difficile de se rendre compte de l'évolution de la capacité d'après ces paramètres. La résistance élevée à haute fréquence liée à la chute ohmique de la peinture (Fig. 4-3) empêche l'estimation de la capacité de la peinture d'après le diagramme de « cole-cole » (cf. 2.4.3.4). De même pour l'estimation de la capacité effective (Eq. 2-21) haute fréquence liée à la fréquence caractéristique « f_δ » (Eq. 2-22), la phase (Fig. 4-4) ne présente pas une valeur supérieure à 90° (comportement CPE plus observé) à la valeur maximale de fréquence qui est de 10 kHz [110], [118], [119].

Théoriquement, cette capacité, liée aux propriétés intrinsèques de la peinture, devrait augmenter avec la diminution de la résistivité de la peinture. Le revêtement deviendrait avec le temps de moins en moins protecteur. La capacité de cet échantillon à « T0 » peut être estimée d'après l'équation (Eq. 2-10) qui avec l'épaisseur de 288 μm donne une capacité de

4.1 Vieillissement des échantillons peints

$1,1 \cdot 10^{-5} \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette valeur est cohérente et reste de l'ordre de grandeur de celle estimée dans la caractérisation des surfaces fraîchement peintes (cf. 3.1.2.3).

Tableau 4 - 1: Résumé des valeurs obtenues au court du temps, suite à la modélisation de l'acier carbone peint immergé en eau de mer synthétique dans les conditions standard avec le modèle décrit en figure 4-7.

	CPE _{peinture}		R _{peinture} Ω.cm ²	Fréquences / Hz
	α _{peinture}	Q _{peinture} / Ω.cm ²		
T0	0,96802	3,01613E-11	3,5905E11	0,1 Hz-10 kHz
T0+2j	0,95956	3,49458E-11	8,4814E10	0,1 Hz-10 kHz
T0+3j	0,95341	3,86239E-11	6,5387E10	
T0+6j	0,95536	4,21977E-11	3,3217E10	0,4 Hz-6 kHz
T0+27	0,95449	4,57124E-11	1,3675E10	2 Hz-7 kHz
T0+48j	0,96336	4,38299E-11	2,896E9	10 Hz-10 kHz

Après les sur-polarisations effectuées les premiers jours d'immersion, la phase montre en figure 4-4 B, que le comportement CPE aux hautes fréquences, est valable sur des plages de fréquences de plus en plus petites. Cet aspect est vérifié selon les valeurs de fréquences présentées dans le tableau 4-1, avec au départ un comportement CPE observé entre 0,1 Hz et 10 KHz puis au fil du temps à « T0+48 j » le comportement est réduit à la plage de fréquences de 10 Hz à 10 kHz. L'infiltration d'eau induirait alors l'apparition d'un second processus à plus basse fréquence à partir de 48 jours d'immersion. C'est ce que laisse envisager le tracé du « α_{eff} » (Fig. 4-8), où jusqu'à 27 jours seul le plateau haute fréquence, lié au comportement résisto-capacitif de la peinture est observé. Toutefois, à « T0+48j », un deuxième processus apparaît entre 10 mHz et 1 Hz avec une valeur de « α_{eff} » de l'ordre de 0,5 voire 0,6. Le signal est assez perturbé dans les basses fréquences. Ces perturbations pouvant être liées aux très faibles courants mesurés.

Une valeur de « α », avoisinant les 0,5, peut correspondre soit à un phénomène de diffusion soit au cas d'une électrode poreuse (cf. 2.4.3.3). Comme ce processus semble relié à une diffusion de l'électrolyte de plus en plus importante au travers de la peinture, l'ajout d'un

processus de diffusion a été envisagé dans un premier temps, en plus du modèle initial (Fig.4-7). Cependant, pour obtenir une bonne modélisation des diagrammes d'impédance, ce processus devait être ajouté en parallèle de la résistance de porosité de la peinture, ce qui physiquement n'a pas de sens puisque les phénomènes de diffusion liés au transport des espèces vers l'interface, doivent être disposés en série avec la résistance considérée.

Cette observation amène donc à l'hypothèse que le modèle initial de type Randle évoluerait plutôt vers le modèle d'une électrode poreuse comme présenté dans les travaux de F. Hilario [106] ou encore Y. Ben Amor et al. [149]. Ce modèle plus complexe n'a malheureusement pas pu être développé dans cette étude.

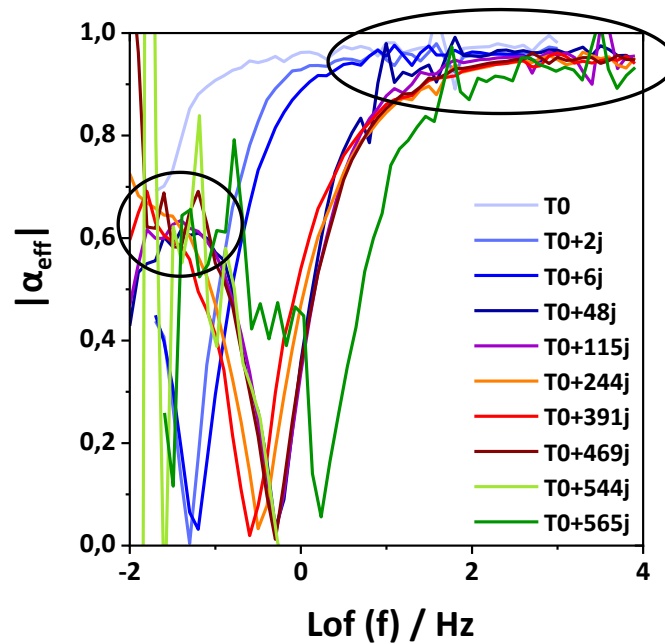


Figure 4 – 8 : Evolution dans le temps du tracé du paramètre « α_{eff} » pour un acier peint immergé en eau de mer synthétique dans les conditions standard.

Le décollement de la couche de peinture, observé figure 4-5, semble appuyer cette hypothèse d'électrode poreuse qui induit alors un phénomène de délamination de la peinture via l'infiltration d'eau entre la peinture et l'acier.

4.1.2 Simulation de l'augmentation du pourcentage de défauts

Afin d'illustrer l'augmentation de la porosité de la peinture et l'augmentation non négligeable des densités de courant, un test de vieillissement simulant une dégradation mécanique (arrachement de peinture) a été réalisé. Par convention, lors des simulations numériques de la signature électrique des navires, les courants sont souvent considérés comme proportionnels à la surface de carène non-peinte (% de défauts). Nous allons vérifier cette hypothèse expérimentalement. En vue de vérifier cette hypothèse, surfaces connues (système de pochoirs) ont été laissées sans peinture comme illustré en *figure 4-9* :

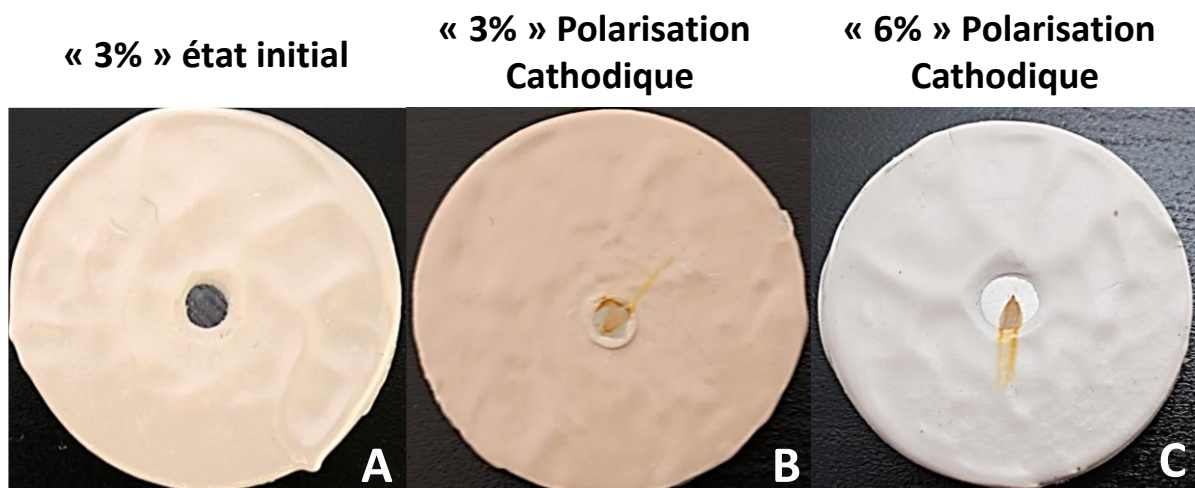


Figure 4 - 9 : Etat de surface avant mesure pour un acier DH36 partiellement peint, vieillissement accéléré par dégradation mécanique (A) et état après polarisation cathodique pour un acier de carène à 3% surface sans peinture (B) et 6% en (C)

La méthode de caractérisation habituelle avec mesure d'impédance et mesures potentiodynamiques a été utilisée (cf. 2.3.2.3.1). Pour cette étude, nous nous concentrerons sur la polarisation cathodique, condition qui nous intéresse le plus par rapport à l'application finale : i.e. étude du système sous protection cathodique. Les surfaces totales des échantillons sont égales à 3 cm². La *figure 4-10* présente les courbes « $i = f(E)$ » obtenues pour différents pourcentages de surface sans peinture.

La courbe noire de la *figure 4-10*, représente la courbe de polarisation obtenues dans les conditions standard pour un échantillon sans peinture (100%). Les courbes à 3% et 6% en surface non-peinte ont été obtenues en considérant uniquement la surface non-peinte. Si

l'hypothèse que seule la surface accessible est accessible (principalement au processus de corrosion), les courbes expérimentales obtenues en densités de courant pour ces mêmes pourcentages devraient donc se superposer. Cette hypothèse apparaît comme valable, en effet, pour des potentiels au-delà de $-1 V_{ECS}$.

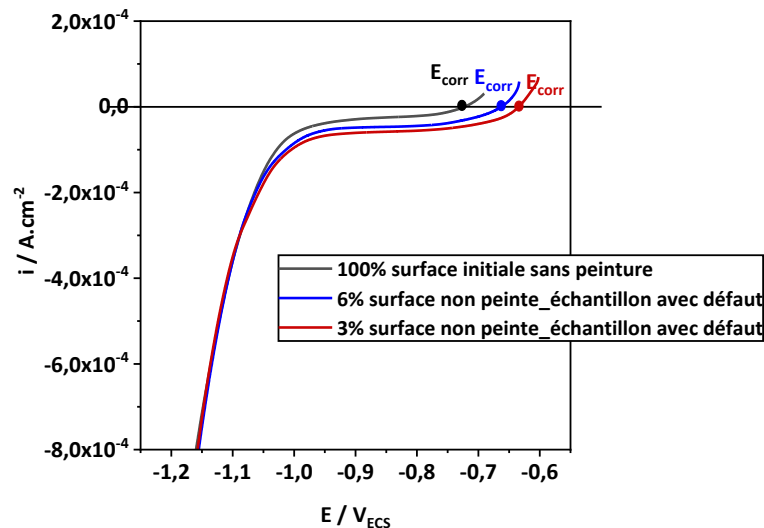


Figure 4 - 10 : Courbes de polarisation cathodique de l'acier de carène partiellement peint avec différents pourcentages de surface sans peinture dans les conditions standard immergé en eau de mer synthétique

A des potentiels supérieurs à « E_{corr} » jusqu'au potentiel $-1 V_{ECS}$, zone correspondant aux potentiels pris pour la PCCI selon la norme *Afnor* [53], un décalage est observé au niveau du palier de diffusion du dioxygène. Des effets de bords ou encore des problèmes d'accessibilité de molécules de dioxygène peuvent expliquer cette différence. Les courants ne semblent pas uniquement dépendre du pourcentage de surface libre. Les états de surfaces après mesures de polarisation cathodique (*Fig. 4-9*) comme anodique ont révélé un état de dégradation plus avancé pour les échantillons avec petits défauts (3%) avec une corrosion localisée plus importante (*Fig. 4-9 B*). Cette accélération de la corrosion sur les plus petits défauts, pourrait être liée à la formation d'un couplage galvanique entre la zone peinte et non-peinte, la phase peinte n'étant pas totalement isolante. Un couplage peut donc avoir lieu entre les deux surfaces. Dans ce cas les surfaces non-peintes seront en position anodiques. Plus la surface de l'anode sera petite par rapport à la surface de la cathode et plus la corrosion sera accélérée pour l'anode (*cf 1.1.4*).

4.1 Vieillissement des échantillons peints

Une chute ohmique liée à la peinture est également constatée lors des mesures d'impédance réalisées au préalable. En considérant la résistance comme égale au module de l'impédance à hautes fréquences, zone résistive au-delà de 1 kHz d'après la *figure 4-12*, une résistance ohmique « R_{peinture} » de $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $130 \Omega \cdot \text{cm}^2$ est mesurée pour un pourcentage de surface libre de 6% et 3% respectivement.

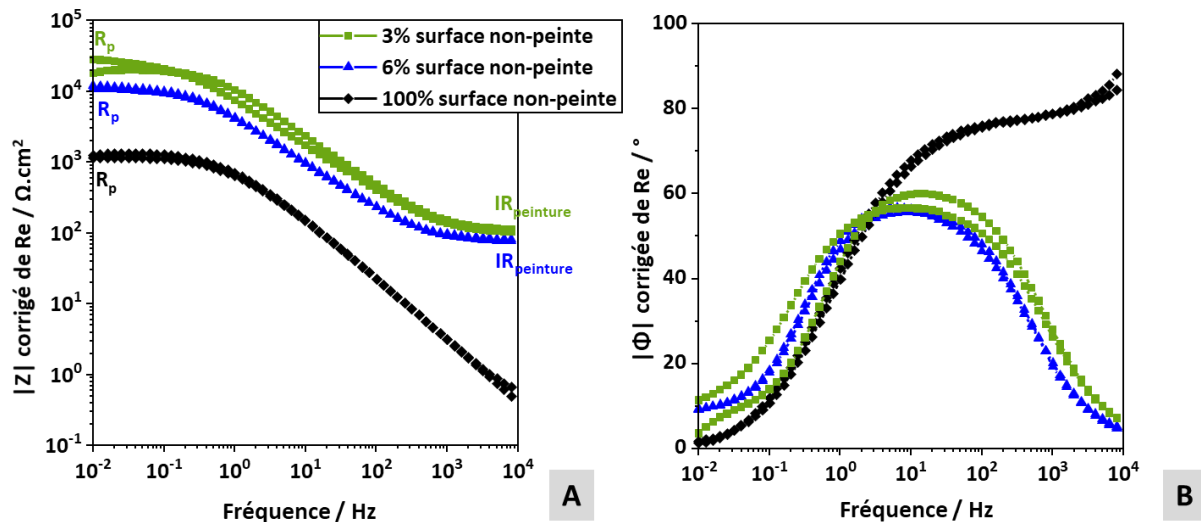


Figure 4 - 11 : Diagrammes de Bode obtenus par SIE avec le module (A) et phase (B) en fonction de la fréquence pour différents pourcentages de surface libre à 20°C, en condition statique et aération naturelle

Cette chute ohmique liée à la peinture peut également être à l'origine de ce décalage des potentiels de corrosion observé *figure 4-10*. Ces diagrammes d'impédance semblent indiquer également que dans le cas d'échantillons partiellement peints une seule constante de temps et donc un seul phénomène sera discriminé entre 1Hz et 100 Hz.

Dans les différents travaux effectués sur le vieillissement accéléré des peintures, les mesures d'impédances semblent cependant révéler la présence d'au moins deux constantes de temps [14], [54], [56], [57], [59]–[62], [137], [138]. Une première à haute fréquence, qui serait liée à la présence de la peinture, et à plus basse fréquence une seconde qui serait l'illustration des phénomènes liés aux processus de corrosion de la surface sans peinture. Au regard des diagrammes d'impédance obtenus dans notre cas d'études, le phénomène de corrosion semble être le seul phénomène distingué étant donné les valeurs d'impédance obtenues. Les ordres de grandeur des modules pour les deux types d'échantillons à 3% et 6% (*Fig. 4-11 A*), sont proches de ceux d'un échantillon non peint (courbes noires). De plus, la

phase du processus prédominant pour les échantillons avec défauts semble relaxer aux mêmes fréquences intermédiaires, entre 1 et 100 Hz, que le matériau sans peinture (100% de défauts). Cela laisse à penser que le phénomène qui se déroule dans cette plage de fréquences est identique pour les trois pourcentages testés. Néanmoins pour l'échantillon sans peinture (100% de défauts) le phénomène intermédiaire qui avait été identifié, d'après les valeurs de capacité et résistance obtenues, était attribué au dépôt de produit de corrosion également présent dans le cas des échantillons partiellement peints comme le montre les photos dans la *figure 4-9 B et C*. Les fréquences de relaxation pour les processus faradiques et le dépôt de produits de corrosion sur les surfaces sans peinture (*cf. 3.1.2.1.2*) font que la nature des processus aux fréquences intermédiaires est difficile à attribuer.

Malgré la chute ohmique observée pour les échantillons à 3% et 6%, le phénomène de corrosion du métal est prédominant sur les autres processus, ceci aura pour conséquence de fausser les interprétations par rapport aux conditions réelles. Cette constatation a également été faite par *J.Luo et al.* [138], qui montrent alors qu'en isolant le défaut de la partie peinte, avec un système de cylindre vertical autour du défaut, les effets de bords et la prédominance des phénomènes faradiques sont contournés. Ces résultats ont également été repris dans les travaux de *S.Touzain et al.* [14].

A l'échelle de la maquette, l'idée initiale était de représenter la dégradation de la peinture par des échantillons peints et certains non peints connectés entre eux électriquement. Dans ce cas les effets de bords seront évités. Cependant dans la réalité, ces effets de bord seront présents. Pour les étudier ainsi que leur impact sur les densités de courant sous protection cathodique, il est possible d'envisager aussi de réaliser plusieurs défauts sur le même échantillon.

4.2 Vieillessement de l'acier carbone non-peint sous potentiel cathodique fixe

Comme évoqué dans le *chapitre 1 partie 1.2.2.2*, un dépôt calco-magnésien est susceptible de se former aux interfaces métalliques sous protection cathodique. Ce dépôt est à l'origine d'une baisse des courants à injecter au bout d'un certain temps sous protection cathodique à l'échelle des navires. Pour simuler la mise sous protection cathodique à l'échelle du laboratoire, la méthode de chronoampérométrie a été utilisée (*cf.* 2.3.2.2). L'étude de l'évolution des interfaces et de leurs propriétés physiques a été étudiée in-situ par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique aux différents potentiels choisis [17], [18], [74], [127], [146], [25], [26], [45], [51], [64], [66], [70], [71].

4.2.1 Vieillessement sous 7 jours à $-0,8 V_{ECS}$

Dans un premier temps, des caractérisations sur 7 jours de l'acier carbone non-peint sous protection cathodique, ont été réalisées : un potentiel de $-0,8 V_{ECS}$ (norme *Afnor* [53]) a été appliqué sur l'échantillon pendant 7 jours, avec un suivi par mesure d'impédance régulier: au bout de 2h puis 6h puis 12h et après, toutes les 12h. Trois tests identiques ont été réalisés. Cependant des soucis d'infiltration sous le joint ont été détectés lors du troisième test qui n'a donc pas été pris en compte dans les résultats.

4.2.1.1 Caractérisation physique de la surface après 7 jours

Conformément à ce qui était attendu, une baisse des densités de courant est observée sur les 4 premiers jours. Au-delà de ces 4 jours, une stabilisation des densités de courant est constatée en *figure 4-12 B*, avec des valeurs de l'ordre de $-15 \mu A.cm^{-2}$ sur les 3 jours restants par rapport à T_0 . Ce type de test montre une bonne reproductibilité entre les deux essais présentés. Même si à l'échelle du laboratoire les courants sont faibles, la variation de $5 \mu A.cm^{-2}$ sur les $20 \mu A.cm^{-2}$ mesuré au départ, n'est pas négligeable (+ 25%) à l'échelle du navire où les courants à imposer seront plus importants.

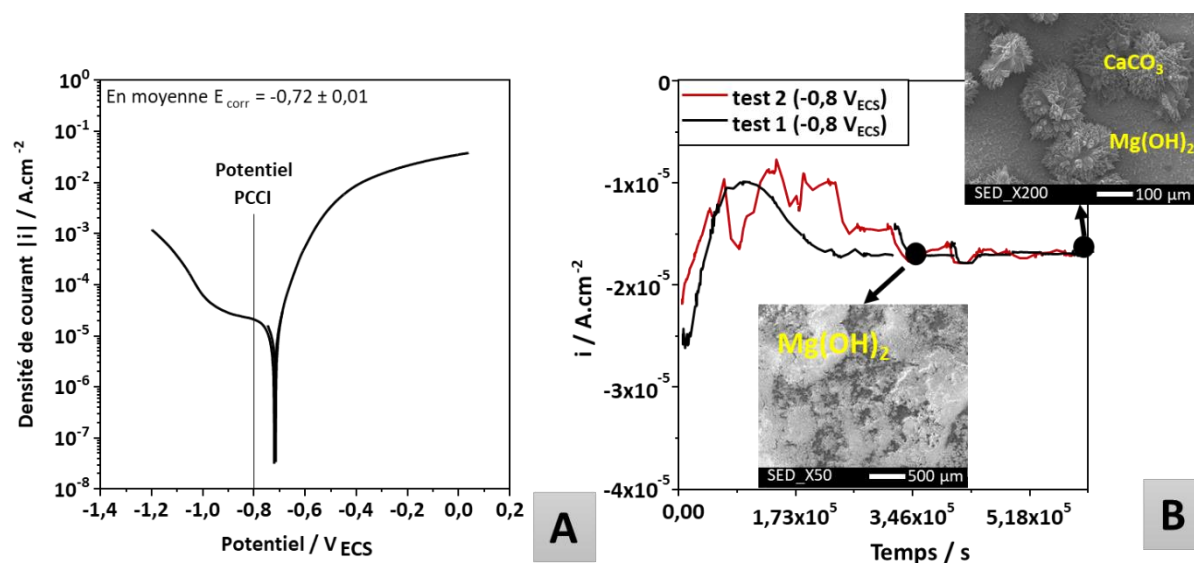


Figure 4 - 12 : Courbes de polarisation de l'acier carbone non-peint DH36 (acier de carène) en eau de mer synthétique obtenues dans les conditions standard (A) et suivi de la densité de courant en fonction du temps sur 7 jours de l'acier carbone sous protection cathodique à $-0,8 V_{\text{ECS}}$ (B)

La composition, l'épaisseur et les propriétés du dépôt formé, vont dépendre de nombreux paramètres physiques comme la température, le temps d'exposition, la vitesse ou encore le potentiel fixe de protection cathodique appliqué [4], [25], [48], [51], [66], [71] (cf.1.2.2.2) . De manière générale, le dépôt est normalement constitué de deux couches. La première, majoritairement composée d'hydroxydes de magnésium et la seconde de carbonates. La première sera assez poreuse et aura des propriétés moindres en termes d'effet barrière par rapport à la diffusion des espèces jusqu'à l'interface métallique. A contrario les carbonates, qui forment la couche externe de ce dépôt [25], [48], [51], offrent une meilleure protection contribuant à une diminution plus significatives des valeurs de courants.

Dans notre cas à $-0,8 V_{\text{ECS}}$, seule la première couche riche en magnésium est observée via les analyses EDX, après 4 jours d'immersion comme le montre la *figure 4-12 B*. Les carbonates se forment après ce délai et sont observés sous forme d'agglomérats pour des échantillons restés 7 jours sous protection cathodique pour simuler la mise sous PCCI (*Fig. 4-12 B*).

4.2 Vieillissement de l'acier carbone non-peint sous potentiel cathodique fixe

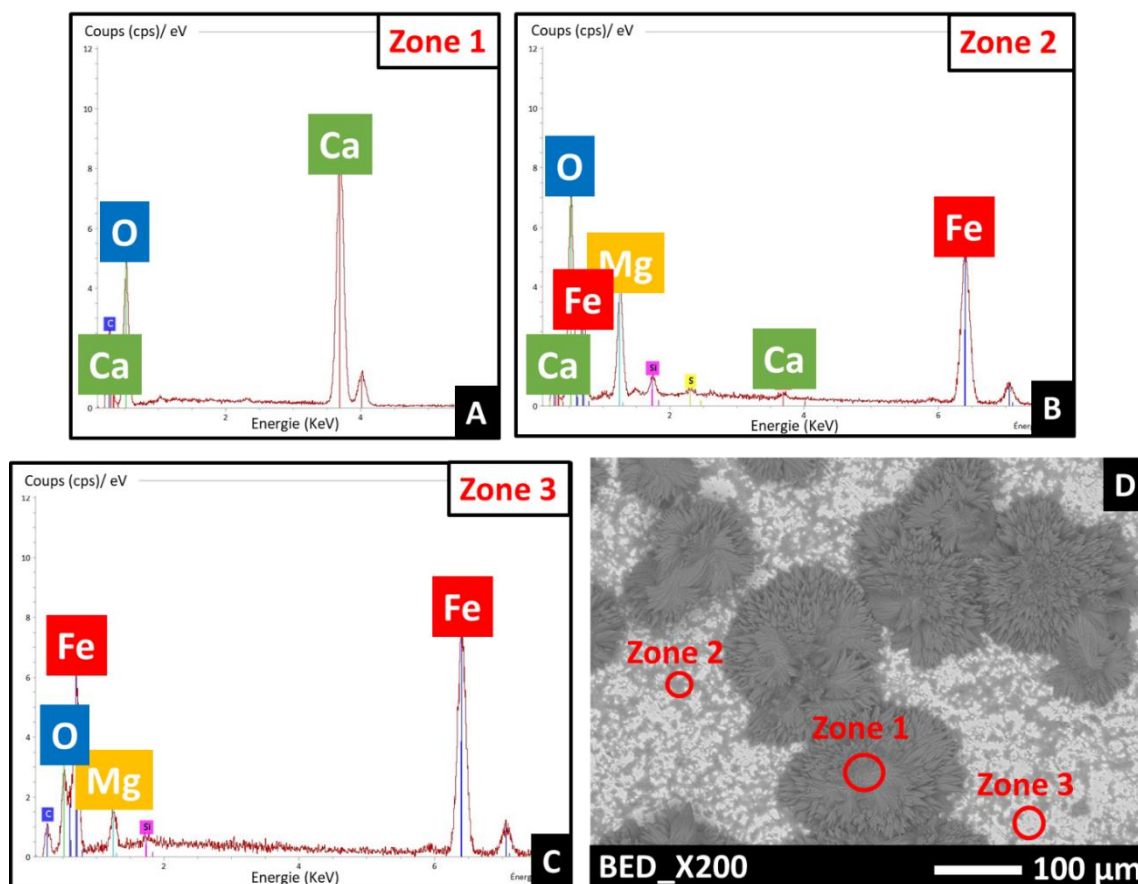


Figure 4 - 13: Analyse EDX et contraste chimique (« BED ») de l'interface de l'acier carbone DH36 en eau de mer synthétique après 7 jours sous $-0,8 V_{ECS}$ en condition statique, $20^{\circ}C$ et aération naturelle

L'image en contraste chimique de la surface, après 7 jours sous protection cathodique révèle, (Fig. 4-13 D) 3 phases distinctes. La zone 3 figure 4-13 C, correspond au substrat recouvert d'une fine couche d'hydroxydes de magnésium d'après l'intensité du pic du Fer et du pic d'oxygène qui est beaucoup plus bas. Cette zone est similaire en structure et composition à ce qui a été observé dans le chapitre 3 (cf. 3.1.2.1.1) et après polarisation cathodique (cf. 3.1.1.4.1). La zone 1 correspond aux agglomérats de carbonate qui se forment et recouvrent progressivement la surface par-dessus la couche d'hydroxyde de magnésium. Le magnésium n'est d'ailleurs pas détecté sur les gros agglomérats (Fig. 4-13 A) suggérant qu'ils ont une épaisseur supérieure à $1 \mu m$ (profondeur de la poire de diffusion [121]). La zone 2, spectre en figure 4-13 B, représente un état intermédiaire, où l'épaisseur de carbonate est encore faible, ceci permet de détecter le magnésium, l'oxygène et le fer (couches oxydes/hydroxydes interne).

La *figure 4-14* représentant une coupe transversale de l'échantillon, confirme les observations précédentes. En effet, les agglomérats de carbonate, sont bien présents au-dessus d'une couche riche en oxydes/hydroxydes de magnésium et Fer. L'épaisseur de ces gros agglomérats de carbonate, est bien supérieure à 1 μm (presque 50 μm pour le sommet des agglomérats (*Fig. 4-14 B*)). Un grandissement par 20, à l'interface métallique, permet d'observer la couche d'oxydes/hydroxydes de Magnésium et Fer, qui a une épaisseur beaucoup plus fine et irrégulière, inférieure ou égale à 1 μm (*Fig. 4-14 C*).

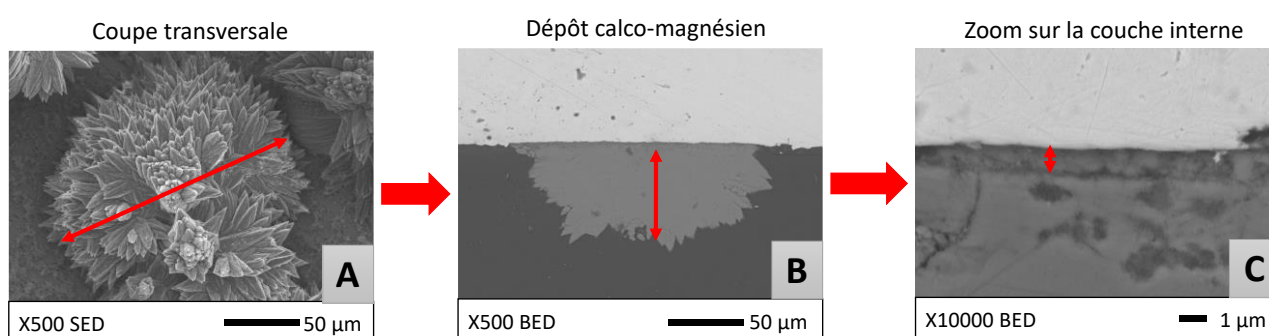


Figure 4 - 14 : Image MEB de la topographie du dépôt calco-magnésien formé après 7 jours de polarisation à $-0,8 V_{ECS}$ pour un acier « carbone » non-peint dans les conditions standards, image en électrons secondaires "SED" en (A) et la coupe transversale de cet échantillon en contraste chimique (électrons rétrodiffusés « BED ») en (B) avec un zoom sur la couche interne du dépôt (C)

Une analyse complémentaire en infrarouge suggère la présence de carbonate (cf *annexe n°2*), même si l'identification est compliquée avec des pics de faible intensité. Selon C. Carré *et al.* [48] ou encore C. Barchiche *et al.* [70], le fait que la couche à base de carbonate le fait que les carbonate se forment après les hydroxydes de magnésium, est lié à la concentration de magnésium dans l'eau de mer ou l'eau de mer synthétique (cf. 1.2.2.2) [48], [70].

4.2.1.2 Suivi par impédance de la formation du dépôt calco-magnésien

Pour les mesures d'impédance, la présence d'une première couche sur la surface métallique avec au-dessus des agglomérats d'épaisseur différentes, laisserait à penser que, au moins trois phénomènes résisto-capacitifs pourraient être discriminés, deux représentant les propriétés diélectriques de chaque couche du dépôt et un troisième représentant les

4.2 Vieillessement de l'acier carbone non-peint sous potentiel cathodique fixe

phénomènes faradiques. C'est en effet le modèle choisi par *M.S. Hong et al.* [51] ou encore *H. Karoui et al.* [26] pour leur modèles CEE afin de représenter l'interface d'un acier carbone recouvert d'un dépôt calco-magnésien constitué des deux couches : hydroxydes de magnésium et carbonate.

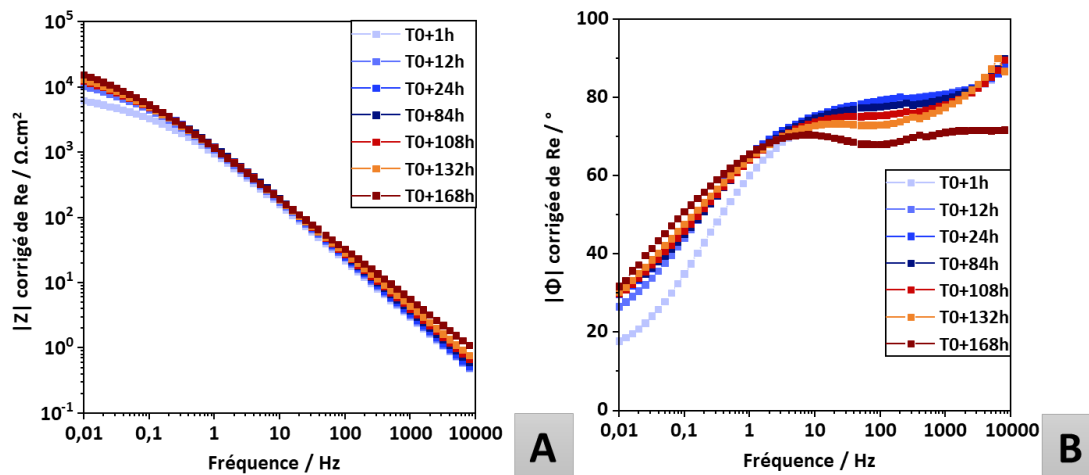


Figure 4 - 15 : Diagrammes d'impédance du suivi de l'acier DH36 non peint en eau de mer synthétique sous protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$ durant 7 jours (168h) avec le module (A) et la phase (B) en fonction de la fréquence en conditions statiques et aération naturelle

Les diagrammes d'impédance, enregistrés régulièrement durant ces 7 jours, montrent la croissance progressive du film. Ces propriétés barrières sont, en effet, de plus en plus importantes avec une augmentation des modules aux basses fréquences (*Fig. 4-15 A*). Progressivement, deux constantes de temps se distinguent l'une de l'autre entre 1 et 10 Hz et 1KHz et 10KHz d'après la phase mesurée (*Fig. 4-15 A*). Les courbes du module en fonction de la fréquence mettent également en évidence un phénomène à plus basses fréquences (inférieur à 1Hz) représenté par une troisième rupture de pente.

L'hétérogénéité en épaisseur et composition du dépôt, laisse envisager une dispersion des constantes de temps. C'est ce que suggère la forme « aplaties » des boucles capacitives (*Fig. 4-16*) en représentation de Nyquist. La représentation de Bode (*Fig. 4-15 A et B*), appuie cette hypothèse avec les modules hautes-fréquences entre 10 Hz et 10KHz qui présentent une pente proche de 1 et une phase formant un plateau dans cette même plage de fréquences sur les 48 premières heures (*Fig. 4-15 B*). Un CPE pour représenter les capacités non-idéales a

donc été utilisé. Les deux phénomènes distingués entre 1 et 10Hz et 1KHz et 10KHz sont de nature résisto-capacitifs avec des valeurs de phase entre 0,7 et 0,9. En revanche le phénomène relaxant à basse fréquence semble plutôt lié à un processus de diffusion à travers le dépôt avec un « α_{eff} » proche de 0,45 (graphique non présenté dans ce rapport de thèse). Les représentations de Nyquist montrent la présence de ce phénomène de diffusion par l'existence d'une pente à 45° environ pour les points aux basses fréquences (Fig. 4-16).

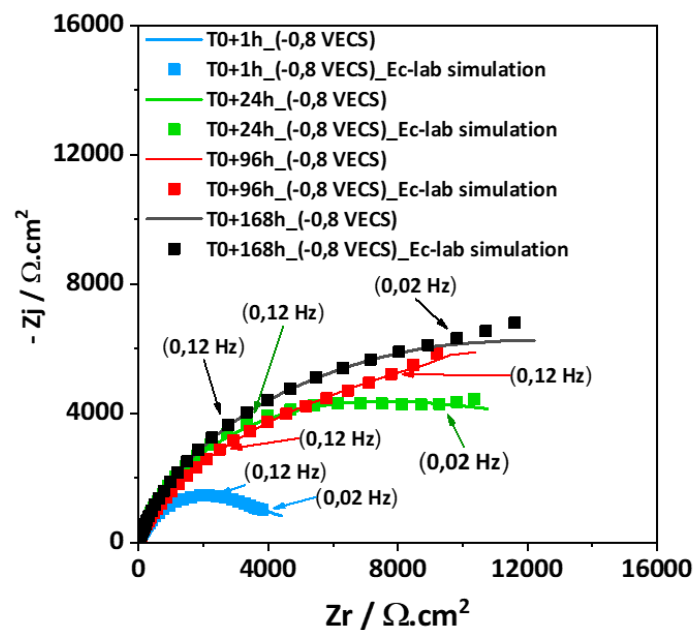


Figure 4 - 16 : Diagrammes de Nyquist des mesures d'impédance de l'acier DH36 non peint en eau de mer synthétique sous protection cathodique à -0,8 VECS au cours du temps avec les modélisation des ces courbes effectuées avec le logiciel Ec-Lab [130] et le CEE décrit en figure 4-18

4.2.1.3 Modélisation de l'interface métallique par un CEE

Contrairement à ce qui était envisagé, le dépôt semble dans notre étude être représenté par un unique système résisto-capacitif. La couche externe étant partiellement formée, il est possible qu'une seule capacité globale soit alors mesurée sur toute la surface immergée. Le modèle de CEE présenté en figure 4-17 a donc été utilisé pour modéliser les courbes d'impédances obtenues.

4.2 Vieillissement de l'acier carbone non-peint sous potentiel cathodique fixe

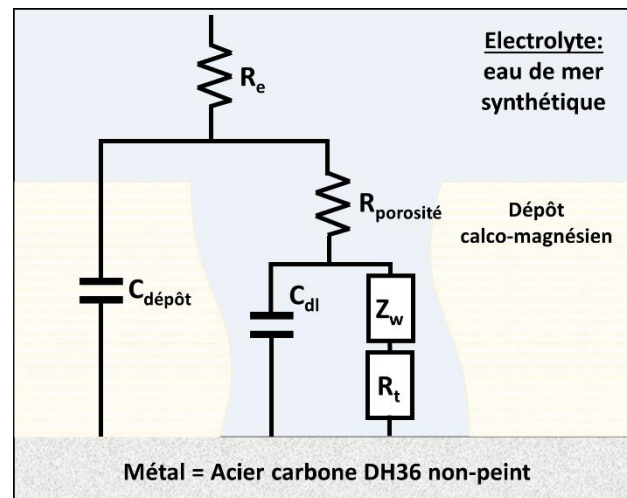


Figure 4 - 17 : Circuit électrique équivalent représentant l'interface de l'acier carbone DH36 sous protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$ durant 7 jours en condition statique et aération naturelle et à $20^{\circ}C$

Le processus résisto-capacitif à l'interface métal/solution (Fig. 4-17) est représenté par une capacité non-idéale « CPE_{dl} » en parallèle avec une résistance de transfert de charge, « R_t » liée à la réaction électrochimique de réduction du dioxygène d'après la courbe de polarisation vue précédemment représentée en figure 4-12 A. Le dépôt calco-magnésien est également représenté par un système résisto-capacitif, une capacité « $CPE_{dépôt}$ » liée aux propriétés diélectriques de ce dernier en parallèle avec une résistance liée à la porosité de ce film « $R_{dépôt}$ » représentée en figure 4-17. Le phénomène de diffusion des espèces au travers du dépôt aux basses fréquences, est représenté également en série avec la résistance de transfert de charge. Il est représenté par une impédance de diffusion de type Warburg « Z_w ». Le CEE représenté en figure 4-17 semble bien représenter l'interface métallique recouverte partiellement d'un dépôt calco-magnésien d'après la figure 4-16, avec une bonne cohérence des points expérimentaux et du modèle.

La valeur de capacités a été calculée via l'utilisation de l'équation de Brug (Eq. 2-15). Le choix d'une dispersion surfacique des constantes de temps a été fait d'après l'aspect visuel de la surface qui montre une topographie très variable en composition et surtout en structure (cf.2.4.3.4).

Concernant l'évolution des paramètres, la *figure 4-18 A* présente l'évolution de la capacité de double couche. Comme attendu, avec la croissance du dépôt, une diminution de la capacité est observée. La capacité étant exprimée en fonction de la surface initiale (géométrique), la réduction progressive de la surface active entraîne alors une sous-estimation de la capacité de double couche au fil du temps. Cette dernière diminuera progressivement avec la réduction de la surface sans dépôt, alors que normalement elle devrait rester constante le phénomène de transfert de charge n'évoluant pas : réaction de réduction du dioxygène (*Eq. 1-8*).

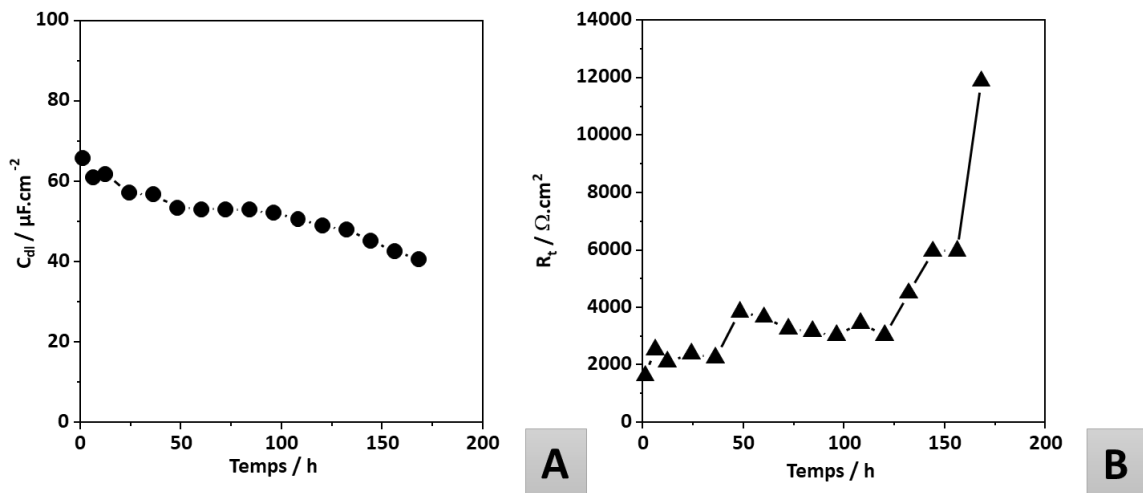


Figure 4 - 18: Evolution des composantes du circuit électrique équivalent décrit en figure 4-17 avec la capacité de double couche « C_{dl} » (A), la résistance de transfert de charge « R_t » (B), pour l'acier DH36 en eau de mer synthétique sous protection cathodique $-0,8V_{ECS}$ sous condition d'aération naturelle et en condition statique

Après 7 jours d'immersion, une estimation par traitement d'image à l'aide du logiciel « image J » a permis d'estimer que 86 % de la surface est recouverte de dépôt. La *figure 4-19 A*, met en évidence avec l'image MEB en contraste chimique les zones recouvertes d'un dépôt épais en gris et les zones avec peu de dépôt en blanc. Le traitement d'image réalisé, noircissement des zones grises, est représenté en *figure 4-19 B*.

4.2 Vieillissement de l'acier carbone non-peint sous potentiel cathodique fixe

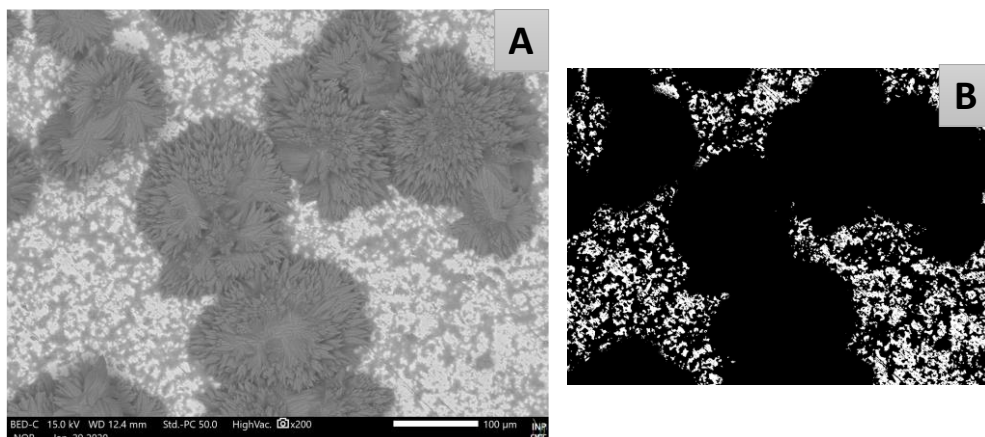


Figure 4 - 19 : Images MEB de la surface d'un acier carbone après 7 jours sous protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$ en eau de mer synthétique, image en contraste chimique (A) et image après traitement et comptabilisation de la surface noircie via le logiciel « Image J » en (B)

La résistance de transfert de charge augmente progressivement avec le temps (Fig. 4-18 B), de même pour le paramètre de diffusion (Fig. 4-20). Ce comportement est cohérent avec le recouvrement de la surface par le dépôt puis l'augmentation de son épaisseur sur les 7 jours, les espèces ayant de plus en plus de difficultés à atteindre la surface.

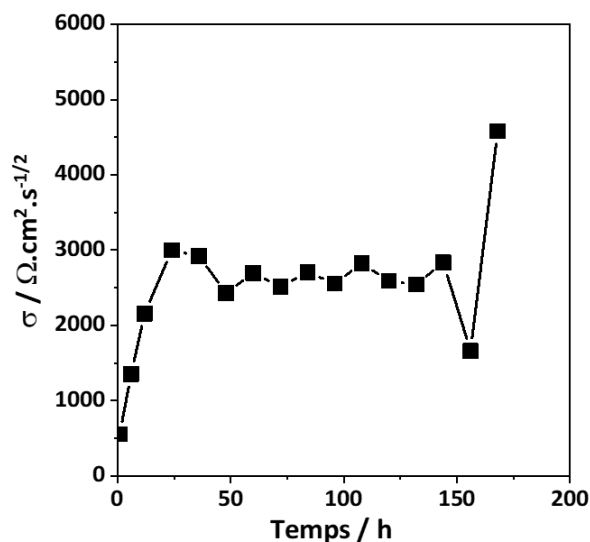


Figure 4 - 20: Evaluation du paramètre de Warburg pour l'impédance de diffusion « σ » pour l'acier DH36 en eau de mer synthétique durant les 7 jours sous protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$ à 20°C , condition statique et aération naturelle.

La cinétique de réaction est alors ralentie. Concernant les valeurs de capacités, les ordres de grandeur (entre 20 et $100 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) trouvés sont conformes à ceux issus de la

littérature, pour des capacités de doubles couches [89], [108]. Il en est de même pour la résistance de transfert de charge qui est généralement de quelques $K\Omega.cm^2$ [51], [64].

Il faut remarquer cependant au moins jusqu'à T0+108h, la capacité de double couche est celle caractéristique d'une surface totalement active (cf. 3.1.2.1.2). Le dépôt qui se forme, sans carbonate de calcium d'après la *figure 4-12 B*, ne serait donc pas protecteur dans notre cas d'étude. Dans ce cas, la présence du dépôt serait donc négligeable. Le modèle *figure 4-17* serait plus simple sans la présence du « $CPE_{dépôt}$ » et le « $R_{dépôt}$ ». C'est surtout les derniers jours que l'on peut observer une baisse plus nette de la capacité de double couche qui pourrait être reliée à la formation de carbonate de calcium. Ceci est cohérent avec la littérature où il a été déjà établi que les carbonates de calcium forment une couche nettement plus protectrice que les hydroxydes de magnésium [17], [18], [25], [48], [51]. Pour observer par spectroscopie d'impédance la présence d'un dépôt qui soit bien défini et que le modèle *figure 4-17* soit totalement justifié il faudrait polariser l'interface plus longtemps où alors choisir un potentiel plus cathodique. De plus il serait nécessaire de caractériser les propriétés diélectriques du dépôt via le modèle d'Young ou une loi de puissance par exemple (cf. 2.4.3.4).

4.2.2 Impact du potentiel de protection cathodique

L'impact du potentiel de protection cathodique sur la composition et structure du dépôt est un sujet qui est largement documenté dans la littérature [18], [25], [26], [48], [70], [71], [101]. La diminution du potentiel, typiquement $-0,9 V_{ECS}$, $-1 V_{ECS}$ voire $-1,2 V_{ECS}$ (valeurs qui reviennent souvent [18], [25], [26], [70], [71], [101]), va permettre de former un dépôt plus rapidement et donc entraîner une baisse des densités de courants plus significative. A $-0,8 V_{ECS}$ il a été vu dans la partie précédente 4.2.1, que la couche de carbonate, plus protectrice d'après la littérature [25], [48], ne commence à se former qu'après 7 jours. Le même type de mesures a donc été réalisé sur 4 jours mais à $-0,9 V_{ECS}$.

La comparaison (*Fig. 4-21*) entre les mesures sur 4 jours à $-0,8 V_{ECS}$ et $-0,9 V_{ECS}$ mettent en évidence une densité de courant plus importante en valeur absolue à $-0,9 V_{ECS}$ jusqu'au jour 3. A partir de 3 jours les densités de courant des courbes à $-0,9 V_{ECS}$ rejoignent les valeurs des courbes obtenues pour une valeurs de $-0,8 V_{ECS}$ autour de $-1,5.10^{-5} A.cm^{-2}$ après 4 jours.

4.2 Vieillissement de l'acier carbone non-peint sous potentiel cathodique fixe

Puis au bout de 4 jours, le film formé semble plus protecteur à $-0,9 V_{ECS}$ avec des densités de courant qui sont inférieures de l'ordre de $-10 \mu A.cm^{-2}$ contre $-20 \mu A.cm^{-2}$ à $-0,8 V_{ECS}$.

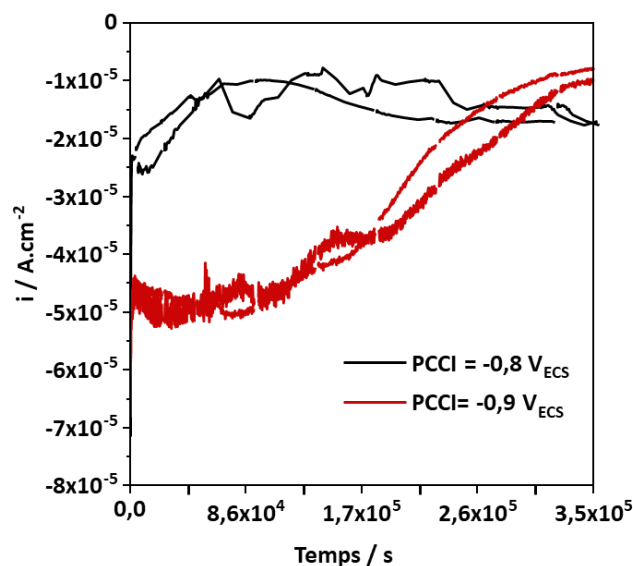


Figure 4 - 21 : Suivi des densités de courant sous 4 jours pour un acier carbone DH36 non-peint soumis à un potentiel de $-0,8 V_{ECS}$ et $-0,9 V_{ECS}$ en conditions statiques, $20^{\circ}C$ et aération naturelle en eau de mer synthétique

Les caractérisations au MEB et analyses chimiques élémentaires par EDX, mettent en évidence la présence d'une couche de carbonate recouvrant pratiquement toute la surface à $-0,9 V_{ECS}$ (Fig. 4-22 B) alors que cette même couche est absente après 4 jours à $-0,8 V_{ECS}$ (Fig. 4-22 A). Par comparaison au bout de 7 jours à $-0,8 V_{ECS}$, seul des agglomérats de carbonate sont visibles.

D'après ces résultats le pouvoir protecteur des carbonates par rapport aux hydroxydes de magnésium est confirmé pour notre cas d'étude. Le potentiel de protection cathodique choisi comme référence à $-0,8 V_{ECS}$ n'est peut-être pas le plus optimal au regard de la formation du dépôt. Dans tous les cas, la présence de ce dépôt n'est pas négligeable en termes d'impact sur les densités de courant.

Ce paramètre devrait donc être pris en compte dans les simulations numériques de la signature électrique des navires sous protection cathodique. Des tests avec des surfaces

Chapitre 4 : Impact du vieillissement des interfaces sur les paramètres électrochimiques

recouvertes de ce dépôt seraient donc envisageables pour se rapprocher des conditions réelles comme rapporté dans les travaux de *V. Degiorgi et al.* [63].

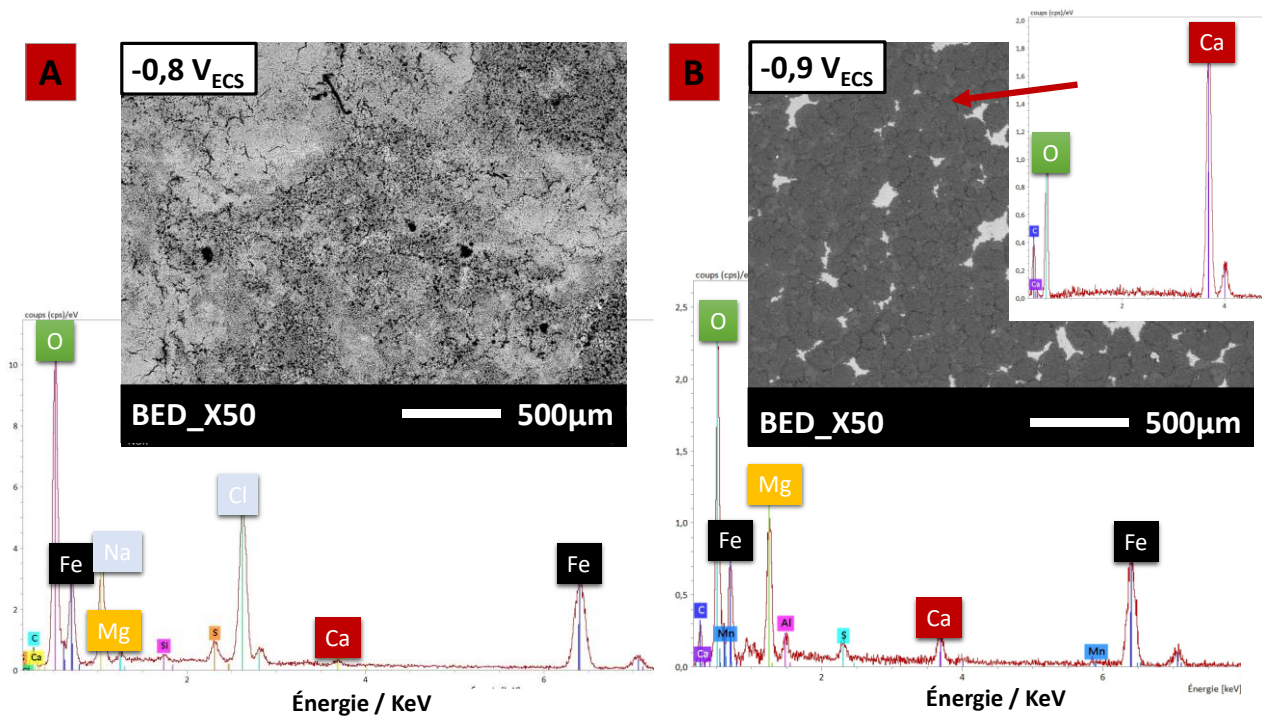


Figure 4 - 22: Analyse EDX et image en contraste chimique « BED » obtenues après 4 jours à -0,8 V_{ECS} et -0,9 V_{ECS} pour un acier carbone non-peint à 20°C, aération naturelle et conditions statiques en eau de mer synthétique.

4.3 Conséquence de l'arrêt de la protection cathodique sur le dépôt calco-magnésien

Lors des opérations, il arrive que la PCCI des navires soit stoppée sur une période plus ou moins longue pour des soucis de discrétion. A l'échelle du laboratoire, l'idée est d'évaluer les effets que cette coupure aura sur les interfaces métalliques et les dépôts formés. Une attention particulière sera apportée aux densités de courant lorsque la protection cathodique est remise en route après une période de coupure de 24h. Le protocole de mesure est schématisé dans la *figure 4-23*.

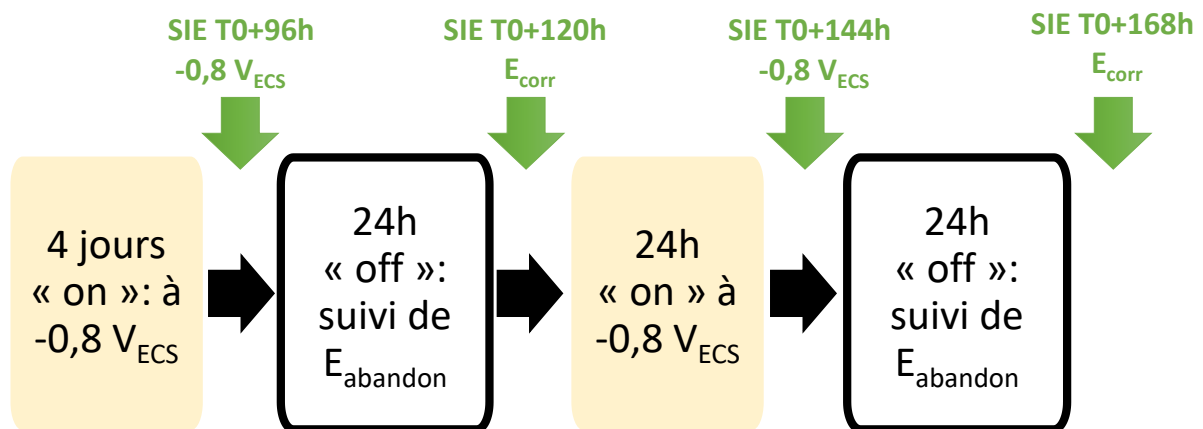


Figure 4 - 23 : Etapes des tests transition « on/off » de la protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$ à $20^{\circ}C$, condition statique et aération naturelle pour un acier carbone DH36 non-peint en eau de mer synthétique

Suite à l'étude d'échantillons sous protection cathodique pendant 7 jours (*partie 4.2.1.*), il a été vu que globalement, même si le dépôt calco-magnésien recouvre de plus en plus la surface et croît en épaisseur, le courant lui se stabilise au bout de 4 jours. Pour les tests on/off, la durée de polarisation de 4 jours à $-0,8 V_{ECS}$ a donc été choisie, puis par la suite une alternance de 24h de coupure et 24h de remise en route de la chronoampérométrie à $-0,8 V_{ECS}$ a été réalisée (*Fig. 4-23*). Durant les périodes de coupure, le potentiel à l'abandon est

mesuré. Trois tests identiques ont été réalisés et seront présentés. A notre connaissance aucune référence sur ce type de mesure n'a été trouvée dans la littérature.

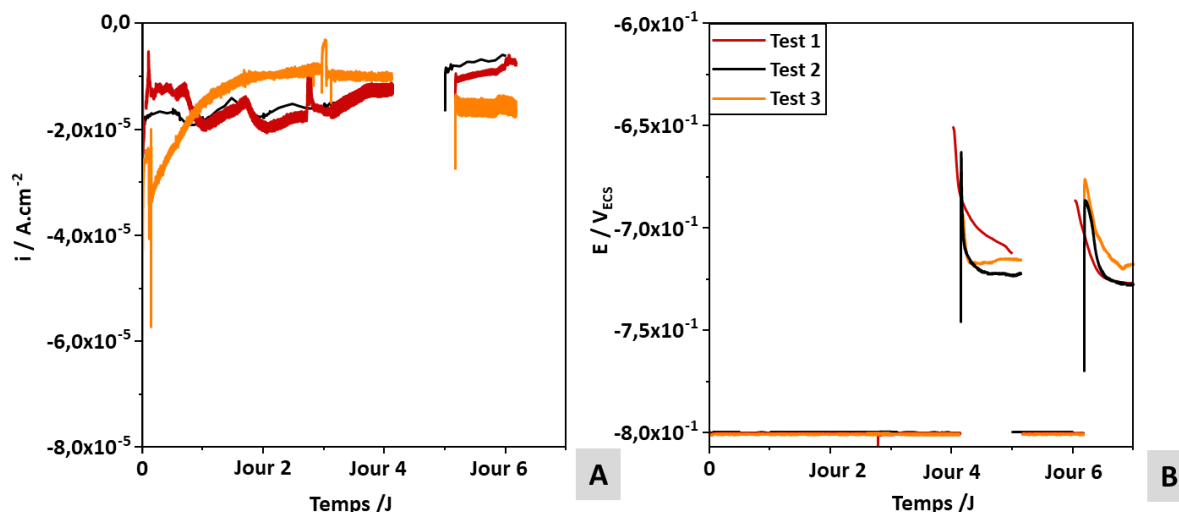


Figure 4 - 24 : Evolution des densités de courant et du potentiel **(A)** durant 7 jours avec des coupures de protection cathodique ($-0,8 V_{ECS}$) et du potentiel à l'abandon **(B)**

Comme dans la partie précédente 4.2.1.1, un gain de 5.10^{-6} A.cm⁻² est constaté à partir de 3 jours sous $-0,8 V_{ECS}$, les densités de courant se stabilisant entre le 3^{ème} et le 4^{ème} jour pour les trois tests (Fig. 4-24 A). La coupure de PCCI ne semble pas avoir impacté les densités de courant qui restent dans les mêmes ordres de grandeurs d'avant coupure (de l'ordre de $-15 \mu A.cm^{-2}$) comme représenté dans la figure 4-24 A. Aucune perte de protection (augmentation des densités de courant liées à un dépôt fragilisé) ou gain (baisse des densités de courant (dépôt plus protecteur), n'est constaté avec le suivi des densités de courant. Cependant, les mesures du potentiel à l'abandon durant les périodes de coupures mettent en évidence un processus transitoire qui augmente de $-0,8 V_{ECS}$ à environ $-0,67 V_{ECS}$, puis diminue à $-0,72 \pm 0,01 V_{ECS}$ cette évolution particulière pourrait être attribuée à un phénomène de décharge de capacité qui pourrait être liée à la présence du dépôt. Cela reste cependant une hypothèse à vérifier.

Les images MEB des échantillons à la fin des tests révèlent une surface très hétérogène, figure 4-25 A, avec des zones correspondant au dépôt calco-magnésien (Fig. 4-25 B) et d'autres majoritairement constituées d'oxydes/hydroxydes de fer (Fig. 4-25 C). Les éléments

4.3 Conséquence de l'arrêt de la protection cathodique sur le dépôt calco-magnésien

majoritaires présents dans la zone 1, (Fig. 4-26 A et C) correspondent bien avec la détection de Mg, de Ca et d'Oxygène à la présence du dépôt calco-magnésien.

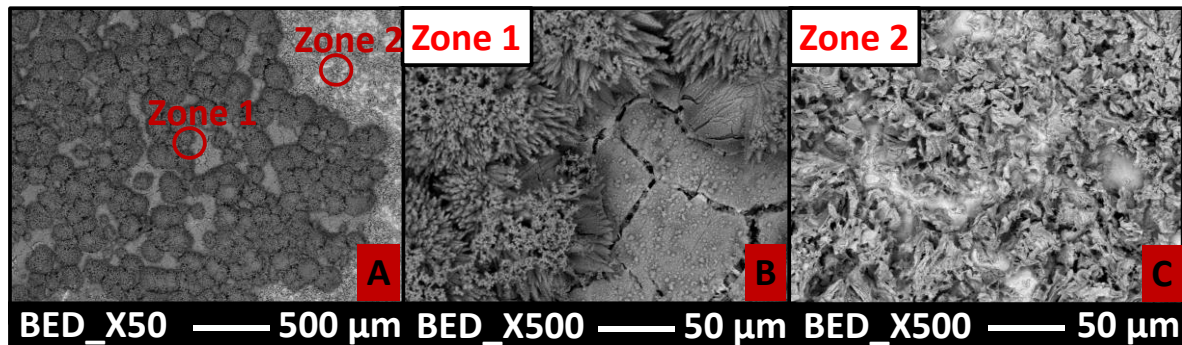


Figure 4 - 25 : Images obtenues avec un MEB de la structure d'un échantillon d'acier carbone après les tests de transitions « on/off » pour un potentiel de protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$: images « BED » en contraste chimique

La structure de type « couche + agglomérats », est en effet observée avec la couche plus fine d'hydroxyde de magnésium et la formation d'agglomérats de carbonate par-dessus. Ce qui est similaire à la structure du dépôt observée pour une polarisation continue à $-0,8 V_{ECS}$, (cf. 4.2.1).

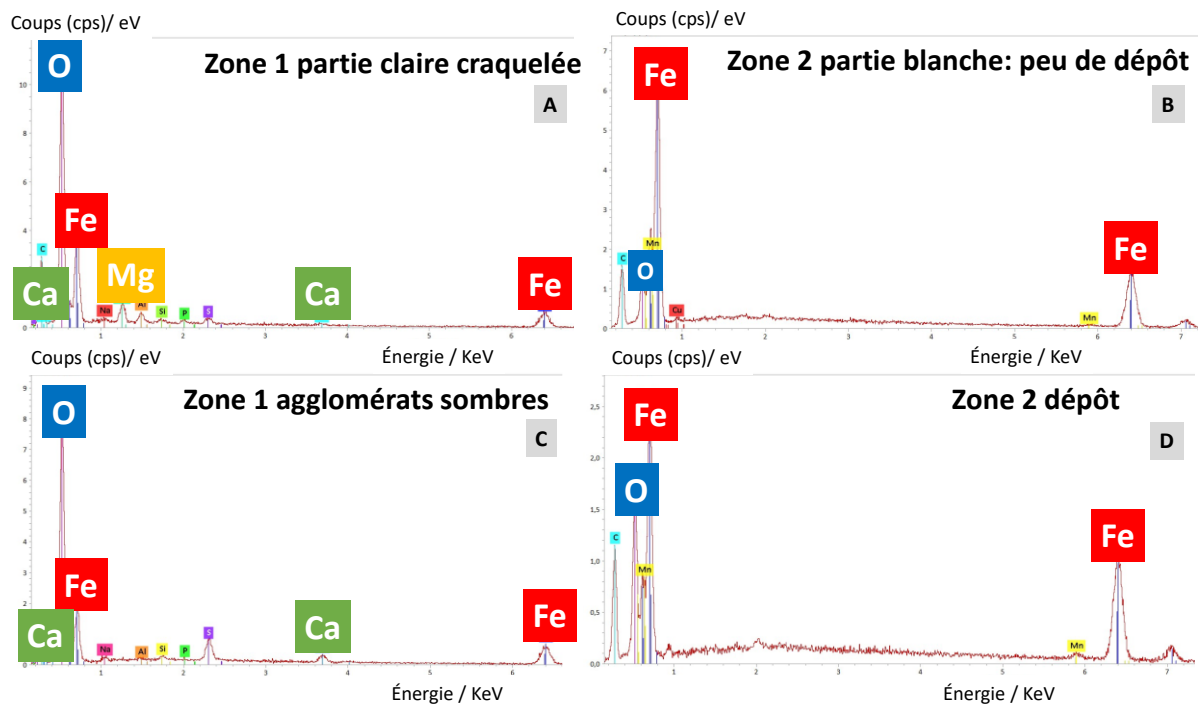


Figure 4 - 26: Analyse élémentaire EDX, sur chaque zone 1 et 2 identifiée en contraste chimique figures 4-26

Chapitre 4 : Impact du vieillissement des interfaces sur les paramètres électrochimiques

La zone 2 en revanche ne met pas en évidence les éléments Ca et Mg, caractéristiques du dépôt calco-magnésien. Cette absence de dépôt peut être liée à un décollement du dépôt lors des coupures de la polarisation ou alors à la dissolution du dépôt car les conditions thermodynamiques (pH par exemple) ne sont plus favorables à la formation d'oxydes. Ces hypothèses resteraient à être vérifiées pour la suite des investigations.

Pour cela, une coupe transversale d'un des échantillons a été réalisée afin d'évaluer les différentes couches formées ainsi qu'une cartographie élémentaire par EDX sur les parties avec dépôt calco-magnésien. La *figures 4-27* reprend les différents éléments présents et leur localisation à l'interface et montre bien la structure initiale du dépôt avec une première couche riche en Mg, zone rouge fine présentée en *figure 4-27 A et B*. La *figure 4-27 C* met en évidence la répartition de l'oxygène dans cette première couche. De ces observations et s'appuyant sur les données de la littérature, il est probable qu'il s'agisse d'une couche majoritairement composée de $Mg(OH)_2$ [25], [48], [51]. Les agglomérats de carbonate formés au-dessus de cette couche, sont également observés (*Fig. 4-27 A*, partie jaune).

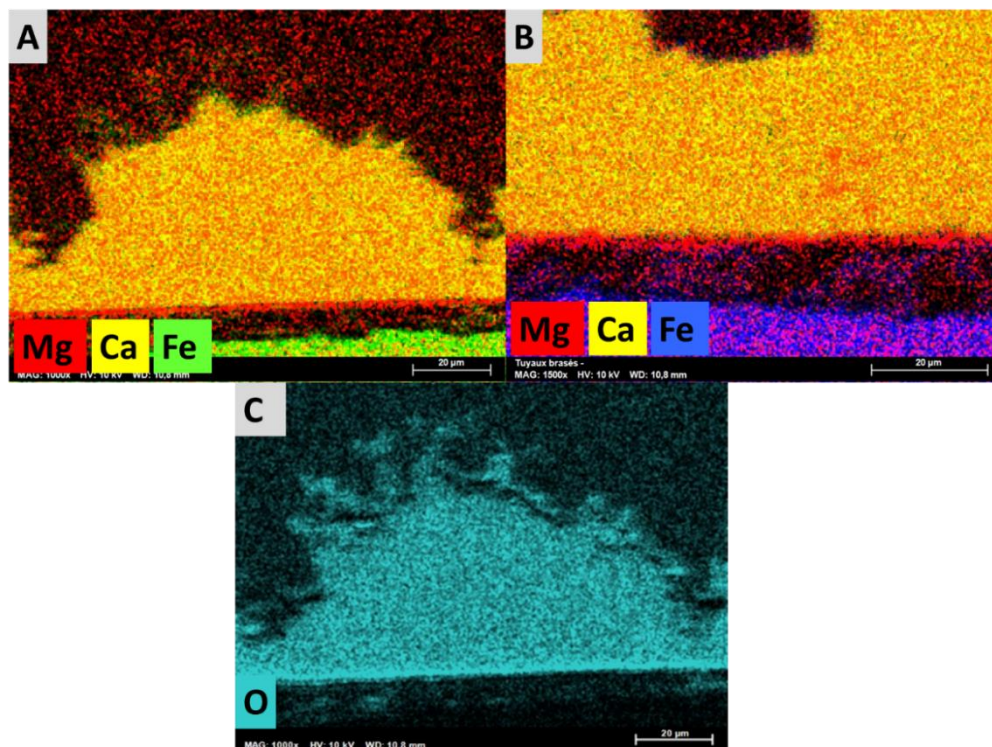


Figure 4 - 27 : Coupe transversale d'un échantillon d'acier carbone mis sous protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$ à $20^{\circ}C$ et en condition statique ayant subi deux coupures de 24h de la

4.3 Conséquence de l'arrêt de la protection cathodique sur le dépôt calco-magnésien

protection cathodique et une remise en route de 24h entre les deux sur les 3 derniers jours d'essais en eau de mer synthétique

Néanmoins, on peut observer que le dépôt est décollé de la surface (substrat) comme le montre la *figure 4-27 B*. Ceci n'est pas observé sur un échantillon mis sous protection cathodique continu durant 7j (*cf. 4.2.1*). Cela suggère donc bien une fragilisation du dépôt entraînée par les coupures répétitives de la protection cathodique. De plus, la présence de produits de corrosion de type oxydes/hydroxydes de fer a été observée, sur les agglomérats et entre le dépôt et le substrat (*Fig. 4-27 A*). Les produits de corrosion à base de fer pourraient aider au décollement du dépôt. D'autres éléments comme des sulfures (non-représentés ici) sont également caractérisés mais en moindre quantité.

Pour les mesures d'impédances, le même circuit que dans la *partie 4.2.1* a été utilisé pour modéliser les diagrammes. Les quatre premiers jours du test étant identiques, l'exploitation des diagrammes d'impédances a conduit à des résultats similaires (*Fig. 4-28*) à ceux obtenus durant les précédents essais de 7 jours « on » à $-0,8 V_{ECS}$ (*cf. 4.2.1*).

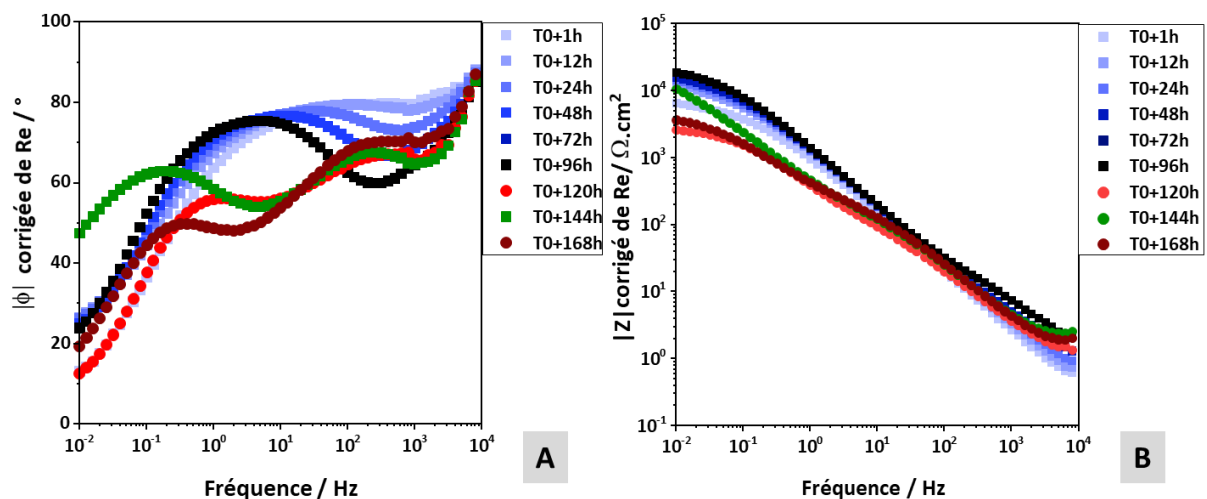


Figure 4 - 28: Evolution des diagrammes d'impédances lors des tests de transition de la protection cathodique « on/off » en fonction du temps pour un acier carbone DH36 en eau de mer synthétique dans les conditions standard en représentation de Nyquist avec la phase (A) et le module (B) en fonction de la fréquence

Durant les quatre jours, les deux constantes de temps liées au dépôt et phénomènes faradiques semblent se « séparer » de plus en plus. La constante liée au phénomène faradique de réduction du dioxygène (sous polarisation à $-0,8 V_{ECS}$) ou l'impédance faradique « Z_f »

(réduction du dioxygène et oxydation du Fer à l'abandon : corrosion généralisée), entre 1Hz et 100 Hz se décale progressivement vers des valeurs à plus basses en fréquences avec la croissance du dépôt. Les phénomènes faradiques sont de plus en plus ralentis. Le dépôt, quant à lui, relaxe toujours à des fréquences de l'ordre de 10 kHz.

A partir de ces diagrammes présentés en *figures 4-28*, et du tracé du α_{eff} (non-représenté ici), seulement 3 phénomènes sont discriminés même sous coupure de la protection cathodique. Le dépôt reste toujours caractérisé par une capacité et une résistance cette fois-ci globale, qui comprend le dépôt-calco-magnésien et les produits de corrosion du Fer. Ces derniers se sont formés lors des coupures de polarisation.

Ce décalage vers les hautes fréquences lors des coupures, accompagnée d'une diminution de la valeur de la phase et des modules (*Fig. 4-28 A et B*, courbes rouges) illustre bien la fragilisation du dépôt calco-magnésien, accompagnée de l'augmentation des cinétiques des phénomènes de corrosion à l'interface. Lors de la remise en route de la protection cathodique, au bout de 24h, les valeurs de phases réaugmentent légèrement ainsi que celles des modules, mais toutefois n'atteignent pas les valeurs mesurées avant coupure (« T0+96h »). Ceci confirme la fragilisation du dépôt. Pour modéliser l'interface, le même circuit CEE que dans la *partie 4.2.1* a été utilisé (*Fig. 4-17*) : lors des coupures de polarisation, le R_t devient alors « Z_f » car il englobe le R_t de la résistance de réduction du dioxygène et l'impédance faradique liée aux processus de corrosion. Le fort décalage du phénomène aux basses fréquences, lié à la diffusion des espèces, peut être lié aux changements de nature du dépôt et son décollement. Ceci rend l'accessibilité des espèces plus facile à l'interface. Le phénomène relaxe alors à des fréquences plus élevées.

La superposition des modélisations obtenues avec ce circuit (*Fig. 4-17*) et le logiciel Ec-Lab [130], avec les points expérimentaux, est globalement satisfaisante (*Fig. 4-29*). Le circuit choisi pour représenter l'interface de l'acier carbone DH36 soumis à transition de mise sous protection cathodique, semble valider nos observations et hypothèses faites aux préalables, vis-à-vis du comportement de l'interface métal/électrolyte sous transitoire « on/off » : observations MEB/EDX.

4.3 Conséquence de l'arrêt de la protection cathodique sur le dépôt calco-magnésien

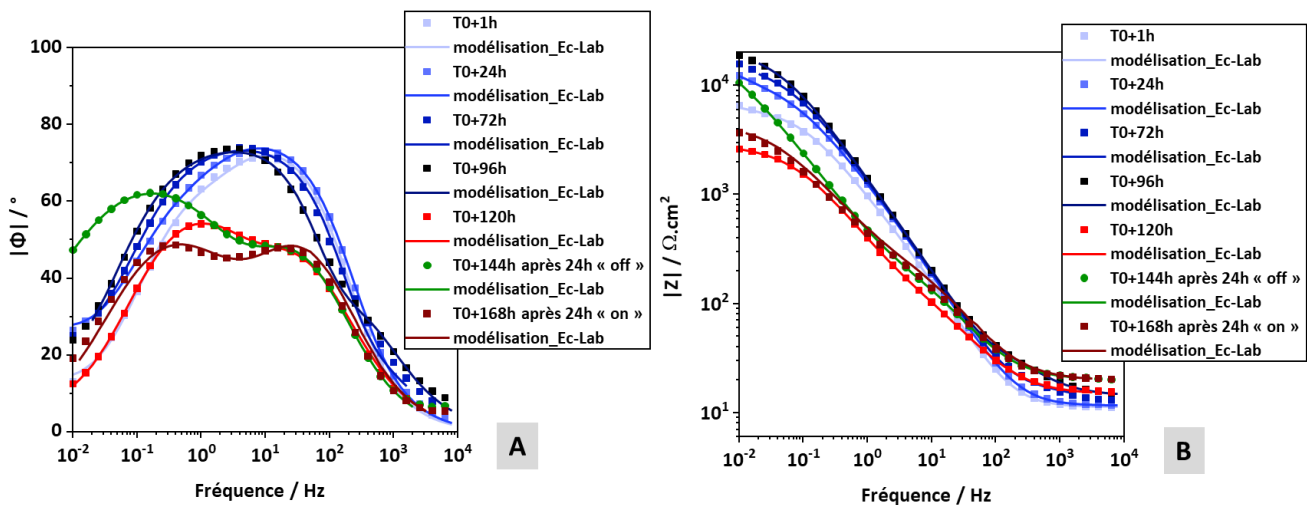


Figure 4 - 29 : Superposition des diagrammes d'impédances obtenus avec le CEE décrit en figure 4-17 et le logiciel Ec-Lab [130] et les points expérimentaux mesurés pour le test 2 réalisé sur un acier DH36 en eau de mer synthétique soumis à deux coupures PCCI et une remise en route à 20°C, aération naturelle et condition statique.

Des perturbations à hautes fréquences, dont l'origine n'a pas pu être identifiée, ont malheureusement empêché d'avoir de bonnes concordances entre les points expérimentaux et les modélisations lors des coupures de la protection cathodique. Pour 2 tests sur 3 la dernière mesure d'impédance à T0+168h, s'est avéré inexploitable. Une instabilité trop grande de l'interface serait une possible explication de la difficulté d'obtenir des mesures exploitables à hautes fréquences.

Malgré ces perturbations il a été possible d'évaluer comment chaque composante du circuit évolue durant ces essais de transition « on/off » de la PCCI. Les valeurs de capacités effectives ont été calculées à partir de l'équation de Brug (Eq. 2-15).

La croissance du dépôt calco-magnésien sur les 4 premiers jours est bien observée avec une réduction de la capacité de double couche « C_{dl} », et une augmentation de la résistance de transfert de charge « R_t » (Fig. 4-30 A).

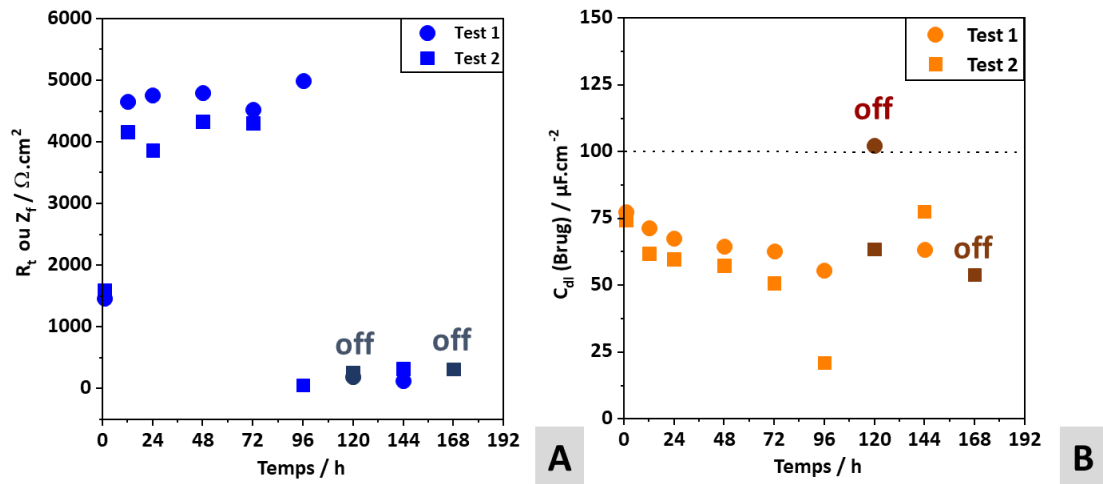


Figure 4 - 30: Evolution des résistances (A) et capacités (B) liées aux phénomènes faradiques qui se déroulent à la surface d'un acier carbone DH36 en eau de mer synthétique sous protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$ en conditions statiques, aération naturelle et à 20°C

Pour les phénomènes faradiques liés à la réduction du dioxygène sous PCCI et aux phénomènes de réduction et d'oxydation lors des coupures (Fig. 4-30 A, « Z_f au lieu de R_t »), la résistance augmente progressivement avec la croissance du dépôt. Les phénomènes faradiques sont donc ralentis en présence du dépôt calco-magnésien. En revanche, les coupures semblent favorables aux processus de corrosion avec des résistances de transferts de charges très faibles. Les capacités quant à elles augmentent fortement après 24h de coupure, ce qui semble cohérent avec l'absence de protection qui va entraîner à nouveau la corrosion de l'interface. Ces observations restent valables lors de la remise en route de la PCCI entre T0+120h et T0+144h. Les extinctions de la protection cathodique, fragiliseront donc les dépôts formés sous protection cathodique pouvant jouer un rôle de protection contre les phénomènes de corrosion.

Comme dans la partie 4.2.1.2, le modèle CEE choisi (Fig. 2-17) est à revoir car les capacités enregistrées pour la double couche sont caractéristiques d'une surface active donc le dépôt ne semble pas protecteur et les coupures font que même au bout de 7 jours les valeurs de capacités restent celle d'une surface active de l'ordre de $60 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$. Ces modèles non pas pu être mieux développés durant ce projet de thèse. De plus il serait nécessaire de caractériser les propriétés diélectriques du dépôt via le modèle d'Young ou une loi de puissance par exemple (cf. 2.4.3.4).

4.3 Conséquence de l'arrêt de la protection cathodique sur le dépôt calco-magnésien

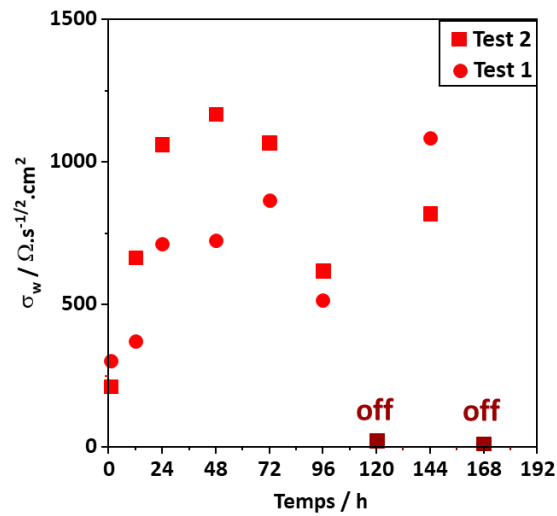


Figure 4 - 31: Evolution du paramètre « σ_w » de l'impédance de type Warburg au fil du temps, durant le test de transition « on/off » de la protection cathodique à $-0,8 V_{ECS}$ effectué sur un acier carbone en eau de mer synthétique à 20°C , aération naturelle et condition statique.

Le paramètre « σ_w » en *figure 4-31*, représentant l'impédance de diffusion du type Warburg disparaît pratiquement lors des phases de coupures. Ce qui serait cohérent avec le fait qu'à l'abandon le système ne serait quasiment plus limité par le transport de matière (dépôt très peu protecteur d'après les observations précédentes) mais cela reste une hypothèse à confirmer.

Bilan du chapitre

Les points importants à retenir pour ce chapitre sont :

- ▶ Le comportement de l'acier carbone peint devient de plus en plus résistif sur une longue période d'immersion en eau de mer. Il est caractérisé alors par une résistance liée à la porosité du dépôt formé, qui diminue et une capacité liée à ses propriétés intrinsèques qui augmentent avec le temps. Cela se traduit une perte des propriétés protectrices avec l'infiltration de l'électrolyte dans ce revêtement. Cette infiltration est confirmée avec l'apparition au bout de 48 J d'un comportement de type électrode poreuse par mesure d'impédance. Hypothèse qui reste cependant à être vérifiée. Dans tous les cas, un acier peint vieilli ne peut plus être assimilé à un comportement quasi-isolant dans les simulations numériques.
- ▶ Les densités de courant ne sont pas proportionnelles aux pourcentages de surface libre sous protection cathodique ($-0,8 V_{ECS}$). Les densités de courant, plus élevées, suggèrent notamment la présence d'effets de bord.
- ▶ La mise sous polarisation cathodique (potentiel fixe) entraîne bien une diminution des densités de courant (en valeur absolue) plus ou moins rapidement selon le potentiel choisi. Diminution qui conformément à la littérature est liée à la formation d'un dépôt calco-magnésien. L'alternance de phases « on/off » sur un acier sans peinture, provoque une fragilisation du dépôt formé à $-0,8 V_{ECS}$ qui semble perdre rapidement (24 h) ses propriétés protectrices : « E » diminue vers les valeurs de « E_{corr} » des conditions standard (cf. 3.1.1).
- ▶ L'alternance de phase de marche/arrêt de la protection cathodique entraîne des évolutions de densités de courant. Les signatures électriques des navires évolueront suivant les phases de transition avec lors des coupures des surfaces soumises au processus de corrosion naturel à l'abandon et sous protection cathodique une réduction des signatures électriques, avec une diminution des densités de courant. Ces dernières semblent peu impactées dans notre cas d'étude par les phases de coupures.

Chapitre 5

Du laboratoire au banc d'essai : changement d'échelle et simulation numérique

Introduction :

Dans ce chapitre, l'objectif est d'évaluer l'effet du changement d'échelle sur les courbes de polarisation. Pour cela un banc d'essai (maquette) à l'échelle 1/100^{ème}, a été mis en place au laboratoire G2Elab de Grenoble. Une première session de tests de caractérisation électrochimique a pu être réalisée sur la nuance NAB. Au travers de ces tests, le changement d'échelle, la distance entre les électrodes et la mise sous conditions dynamiques, ont été évalués. A partir de ces premiers tests, plusieurs interrogations ont pu être soulevées, qui donneront lieu à de futures expérimentations. En plus des futurs axes de recherche, ce chapitre présentera brièvement le solveur CorOnS, qui fait déjà l'objet d'une autre thèse menée au laboratoire G2Elab. Une utilisation de ce solveur, avec une comparaison des résultats obtenus expérimentalement et par simulation numérique, sera présentée.

Sommaire

5.1	IMPACT DU CHANGEMENT D'ECHELLE SUR LES LOIS DE POLARISATION.....	225
5.1.1	BANC D'ESSAI: STRUCTURE ET CARACTERISTIQUES.....	225
5.1.2	DU LABORATOIRE A L'ECHELLE D'UN BANC D'ESSAI.....	227
5.1.3	DISTANCE ENTRE LES ELECTRODES.....	230
5.1.4	MISE SOUS FLUX DE L'ELECTROLYTE.....	234
5.1.5	DU MODE POTENTIODYNAMIQUE A GALVANODYNAMIQUE.....	237
5.1.6	BILAN SUR CES TESTS SUR BANC D'ESSAI.....	241
5.2	MODELISATION NUMERIQUE D'UN PROBLEME DE CORROSION.....	242
5.2.1	LE SOLVEUR CORONS : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	242
5.2.2	UTILISATION DU SOLVEUR : CALCUL DES POTENTIELS DE COUPLAGE GALVANIQUE.....	245
5.2.3	LIMITATIONS DU SOLVEUR CORONS ACTUEL ET NOUVELLES PERSPECTIVES.....	249

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

La mise en place du banc d'essai (maquette), a été retardée et une seule session de mesure sur la nuance NAB a été réalisée. Ce matériau étant l'un des matériaux les plus commun pour les hélices de navire. Durant cette session de mesure, la nuance a été caractérisée avec le même mode opératoire que celui utilisé en laboratoire (cf. 2.3.2.3.1). Cette nuance NAB a été caractérisée uniquement sous polarisation cathodique. Dans les conditions réelles, ce matériau se trouve généralement en condition de polarisation cathodique, à l'échelle d'un navire. En corrosion « naturelle », lors du couplage galvanique avec les autres matériaux (cf. 1.1.4.) ou sous protection cathodique, le matériau est toujours polarisé cathodiquement. Il est le siège de réactions de réduction du dioxygène d'abord (Eq.1-8; cf. 1.1.3.1.) puis de l'eau à partir de $-1 V_{ECS}$ (Eq. 1-9; cf. 1.1.3.1.).

5.1.1 Banc d'essai : structure et caractéristiques

Pour ces mesures, le montage utilisé reste similaire à celui utilisé au laboratoire LEPMI. On retrouve en effet l'utilisation d'une électrode de référence à calomel saturé, l'utilisation d'une contre électrode et d'une électrode de travail faite du matériau à caractériser, pour ces tests, la nuance NAB.

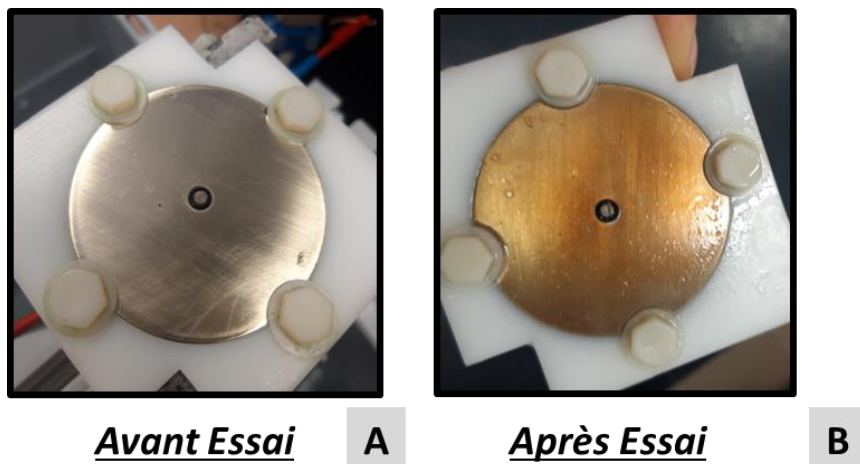


Figure 5 - 1: État des électrodes de travail polies avant (A) et après (B) tests de caractérisation dans les conditions standard en solution de NaCl à 32 g.L^{-1} .

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

L'électrode de travail a la forme d'un disque de 25 cm², poli manuellement puis dégraissé à l'acétone avant chaque essai (Fig. 5-1 A). Elle est disposée parallèlement à la surface de l'électrolyte, contrairement aux cellules électrochimiques utilisées au laboratoire où l'échantillon est placé perpendiculairement à la surface de l'électrolyte. Plusieurs dimensions et types de contres électrodes, ont été utilisés : une grille de platine de 16 cm², une grille de titane de 25 cm² ou encore un cylindre de platine (S > 30cm²). Aucune différence n'a été constatée selon la nature de la contre électrode utilisée.

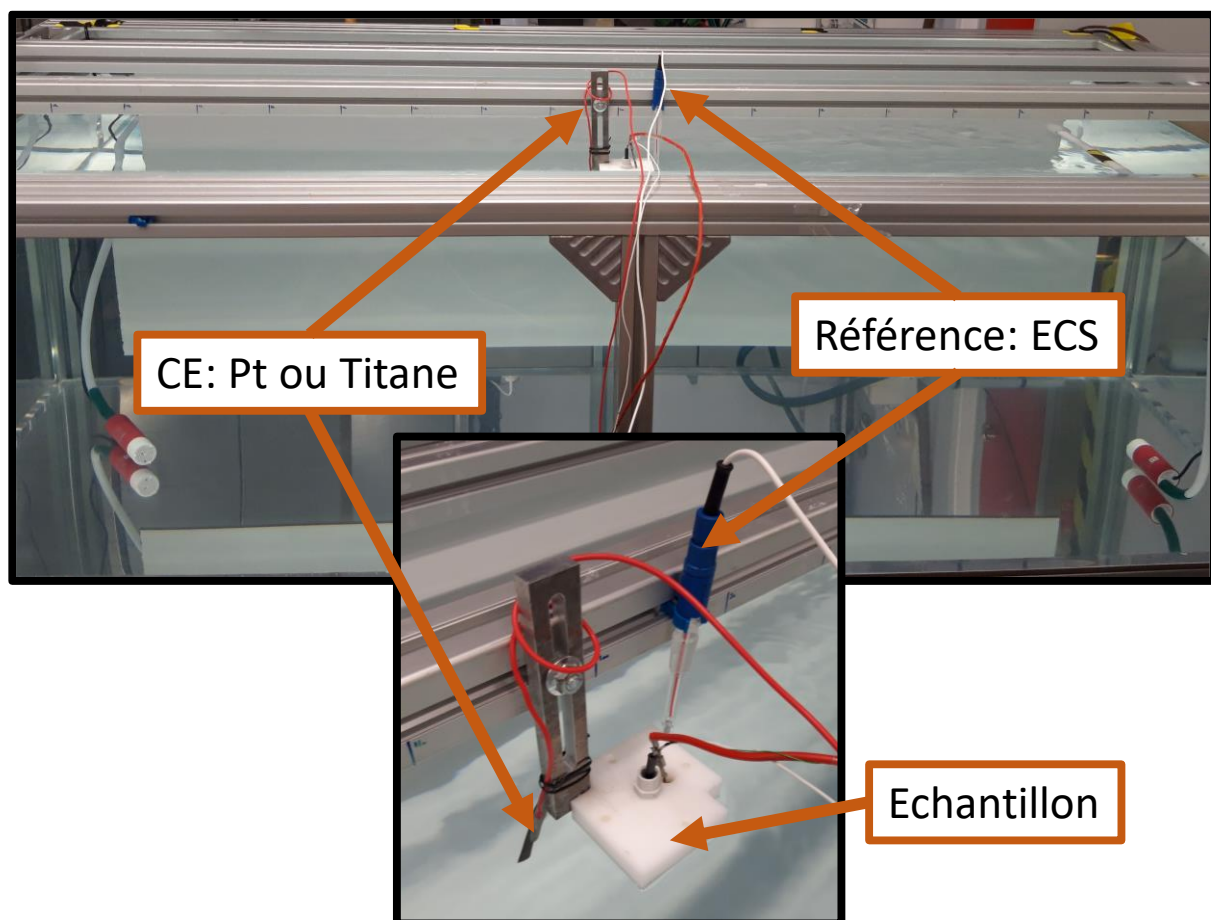


Figure 5 - 2: Banc d'essai du laboratoire G2Elab, montage à 3 électrodes pour une seule écaille de NAB (25 cm²) représentant l'électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode

Pour ce banc d'essai, l'électrolyte est une solution de chlorure de sodium à 32 g.L⁻¹. A cause de l'instabilité de l'eau de mer synthétique dans le temps (variation du pH et de la conductivité) et des grandes quantités nécessaires d'électrolyte, travailler avec une solution de chlorure de sodium est apparu plus indiqué.

L'inconvénient majeur sera l'absence de la formation du dépôt calco-magnésien qui impacte dans le temps les densités de courant mesurées (cf 4.2.1). Une étape de pré-conditionnement avec un volume de solution plus petit peut être envisagée, pour se rapprocher des conditions réelles de mesures, comme rapporté par *V.G. Degiorgi et al.* [63] dans leurs travaux de simulation de protection cathodique sur maquette.

La conductivité de l'électrolyte, assez stable dans le temps, est de 5 S.m^{-1} , valeur proche de celles mesurées dans l'eau de mer synthétique utilisée au laboratoire qui est de $5,2 \pm 0,1 \text{ S.m}^{-1}$. Deux bassins ont été utilisés pour les essais : un de 15L et l'autre de 760 L (*Fig. 5-2*). Avec ce banc d'essai, il est possible d'utiliser plusieurs électrodes de travail, reliées entre elles, pour obtenir des surfaces exposées plus grandes.

5.1.2 Du laboratoire à l'échelle d'un banc d'essai

L'objectif, avec ce premier test, est d'évaluer si les courbes de polarisation obtenues à l'échelle du banc d'essai (maquette), sont comparables à celles obtenues en laboratoire. Pour ce faire, les mêmes conditions standard qu'en laboratoire ont été appliquées, à savoir en condition statique, 20°C et une aération naturelle du milieu.

A l'échelle du laboratoire, les surfaces immergées pour la nuance NAB sont de 3 cm^2 . A l'échelle du banc d'essai, deux dimensions ont été testées : une électrode de 25cm^2 et deux électrodes reliées entre elles, pour obtenir 50 cm^2 de surface immergée.

Les courbes d'impédance obtenues en laboratoire après deux heures d'immersion au potentiel d'abandon (*Fig. 5-3*, courbe noire), sont proches de celles obtenues à l'échelle du banc d'essai, au facteur d'échelle près (*Fig. 5-3*, courbes rouge et verte).

La chute ohmique mesurée et désignée comme « Re » au niveau de la *figure 5-3 A*, liée principalement à l'électrolyte, ne semble pas être impactée par les changements de milieu et de dimension. Les valeurs à haute fréquence, sont du même ordre de grandeur que celles mesurées au LEPMI, elles sont comprises entre $20 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ et $30 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$, et cela malgré des connectiques légèrement différentes (fils plus longs) et un électrolyte différent : eau de mer synthétique (laboratoire) et solution de NaCl à 32 g.L^{-1} (banc d'essai).

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

Le tracé des diagrammes de Bode, corrigé de « Re », présentés en *figures 5-3 B et C*, révèle, à haute fréquence (au-delà de 1 kHz), de fortes perturbations pour les tests réalisés sur le banc d'essai. Ces perturbations peuvent s'expliquer en partie, par l'absence des systèmes de filtration des signaux électriques (cage Faraday et filtre passe-Haut, cf. 2.2). Il semblerait cependant, pour les tests réalisés sur la maquette (banc d'essai), à la surface près, que le nombre de processus électrochimiques soient identiques à ceux identifiés à l'échelle du laboratoire. En effet, les trois processus électrochimiques identifiés et présentés lors des tests de caractérisations électrochimiques réalisés en laboratoire (cf. 3.1.2.4), sont également observables à l'échelle du banc d'essai.

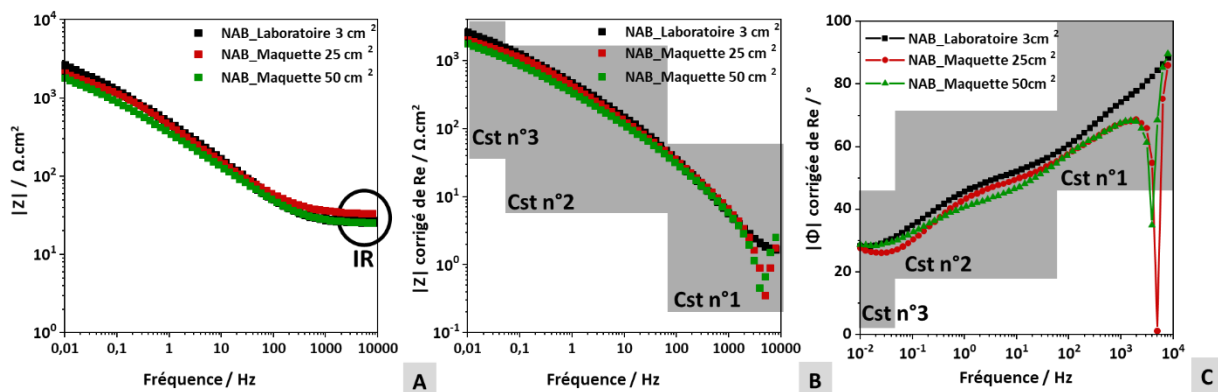


Figure 5 - 3 : Diagrammes de Bode pour la nuance NAB obtenus en laboratoire en eau de mer synthétique et à l'échelle du banc d'essai en solution NaCl à 32 g.L⁻¹ dans les conditions standard avec le module en fonction de la fréquence non-corrigé de Re (A) corrigée de Re (B) et la phase corrigée de IR (C)

La recherche du circuit électrique équivalent, pour les tests effectués sur le banc d'essai, ne sera pas présentée dans ce rapport car ils ne représentent pas le but principal de ces mesures. L'idée principale est de pouvoir faire le lien entre les deux échelles de mesure et voir si les courbes de polarisation obtenues en laboratoire, peuvent être transposées à plus grande échelle.

L'extrapolation des potentiels et densités de courant de corrosion, selon Tafel (cf. 2.3.2.1.), montrent que le changement d'échelle et de milieu ne semblent pas impacter les comportements électrochimiques de la nuance NAB.

Chapitre 5 : Du laboratoire au banc d'essai : changement d'échelle et simulation numérique

Tableau 5 - 1 : Résumé des paramètres E , I et i à l'abandon et à un potentiel sous protection cathodique ($-0,8 V_{ECS}$), obtenus expérimentalement pour la nuance NAB dans les conditions standard à différentes échelles eau de mer synthétique (laboratoire) ou en solution de chlorure de sodium (32 g.L^{-1}) pour le banc d'essai

Surface	Laboratoire	Banc d'essai	
	3 cm^2	25 cm^2	50 cm^2
$i_{\text{corr}} / \text{A.cm}^{-2}$	$1.10^{-5} \pm 1.10^{-6}$	$4.10^{-6} \pm 1.10^{-6}$	$4.10^{-6} \pm 1.10^{-7}$
$I_{\text{corr}} / \text{A}$	$3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	$1.10^{-4} \pm 3.10^{-5}$	$2.10^{-4} \pm 8.10^{-6}$
$E_{\text{corr}} / V_{\text{ECS}}$	$-0,25 \pm 0,01$	$-0,23 \pm 0,01$	$-0,24 \pm 0,01$
I / A (à $-0,8 V_{\text{ECS}}$)	$-7.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$	$-8.10^{-4} \pm 7.10^{-5}$	$-2.10^{-3} \pm 5.10^{-5}$
$i / \text{A.cm}^{-2}$ (à $-0,8 V_{\text{ECS}}$)	$-2.10^{-5} \pm 8.10^{-6}$	$-3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	$-4.10^{-5} \pm 1.10^{-6}$
Tests pris en compte	4/7	3/3	2/2

En effet, les potentiels de corrosion sont très proches ($< 20 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) entre l'échelle du laboratoire (3 cm^2) et l'échelle du banc d'essai (25 cm^2 et 50 cm^2). De même, pour les densités de courant, les ordres de grandeur sont proches entre la densité de courant moyenne en laboratoire égale à $1.10^{-5} \pm 1.10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ et celles mesurées à l'échelle du banc d'essai égale à $4.10^{-6} \pm 1.10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ (25 cm^2), moins d'une décade de différence est observée.

Les courants de corrosion montrent une certaine proportionnalité entre l'augmentation des surfaces immergées et les courants mesurés. En effet, le double de surface à l'échelle du banc d'essai, induit bien une multiplication par 2 des densités de courant : $1.10^{-4} \pm 3.10^{-5} \text{ A}$ pour une surface de 25 cm^2 et $2.10^{-4} \pm 8.10^{-6} \text{ A}$ pour une surface de 50 cm^2 (Tableau 5-1). Cette observation n'est, par contre, pas valable entre le passage de 3 cm^2 (échelle du laboratoire) et les 25 cm^2 à l'échelle du banc d'essai. La multiplication par 8,3 de la surface n'entraîne pas une multiplication par 8,3 des courants, mais seulement par 3,3 : $3.10^{-5} \pm 2.10^{-6} \text{ A}$ pour 3 cm^2 et $1.10^{-4} \pm 3.10^{-5} \text{ A}$ pour 25 cm^2 . Les variations de l'électrolyte, de l'état de surface (finitions de polissage) pourraient être des causes expliquant ces variations. Cela reste néanmoins à être vérifié, pour ce projet cet aspect n'a pas pu être approfondi.

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

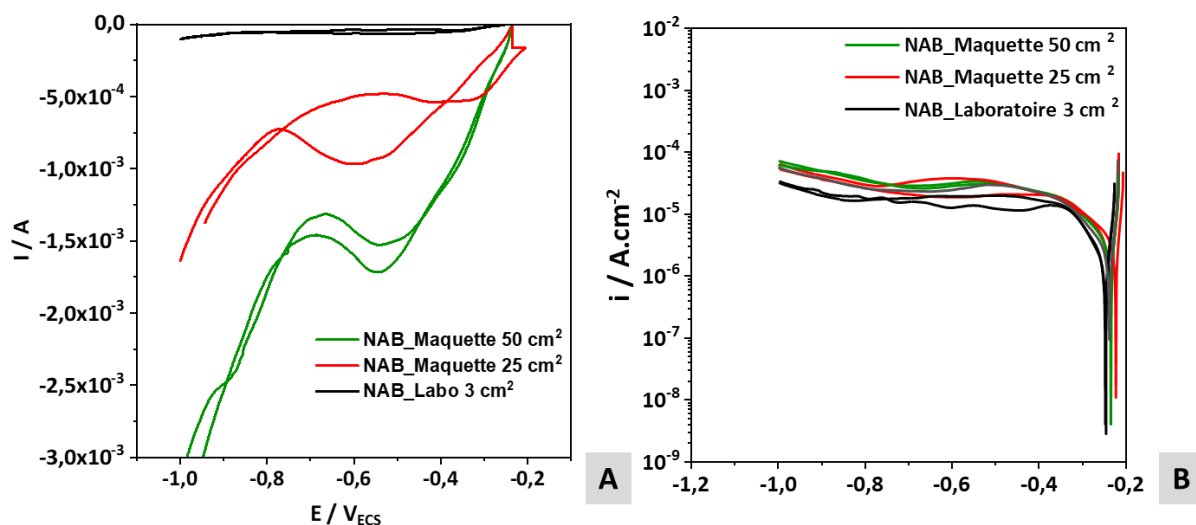


Figure 5 - 4 : Courbes de polarisation en échelle linéaire pour le courant (A) et en échelle semi-logarithmique pour les densités de courant (B) pour la nuance NAB dans les conditions standard à différentes échelles de mesures

Lorsque le système est sous polarisation cathodique, à $-0,8 V_{ECS}$ (Tableau 5-1 et en Fig. 5-4 A), la relation de proportionnalité des courants en fonction des surfaces disponibles est, cette fois-ci valable. Entre l'échelle du laboratoire et celle du banc d'essai, un facteur 9 est bien retrouvé entre 3 cm^2 et 25 cm^2 : avec $-7.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$ A (en laboratoire) et $-8.10^{-4} \pm 7.10^{-5}$ A (à l'échelle du banc d'essai). De même lorsque la surface est doublée à l'échelle du banc d'essai : avec $-8.10^{-4} \pm 2.10^{-5}$ A pour 25 cm^2 et $-2.10^{-3} \pm 5.10^{-5}$ A pour 50 cm^2 (Tableau 5-1). Cela se confirme lorsque les densités de courant sont tracées en échelle semi-logarithmique, les courbes se recourent bien sur toute la plage de polarisation cathodique, quelle que soit la surface disponible (Fig. 5-4 B).

Il est important de noter que, sous polarisation cathodique, les courbes présentées en figure 5-4 B, ne forment pas un plateau bien défini, contrairement à ce qui était attendu sous régime limité par la diffusion du dioxygène (Eq 1-8 Chapitre 1).

5.1.3 Distance entre les électrodes

Sur les tests réalisés à l'échelle du banc d'essai, l'effet de la distance entre l'électrode de travail et la contre électrode, a été évalué. Il a été vu, (chapitre 1 partie 1.1.4), que dans les conditions réelles, les surfaces métalliques peuvent être plus ou moins éloignées. Une

résistance liée à l'électrolyte, dépendante de la distance entre les électrodes, apparaît dans le processus de couplage galvanique qui se déroule spontanément. On parle alors de chute ohmique « IR ».

Le but est donc de voir, à l'échelle du banc d'essai, si une telle résistance peut être observée. Jusqu'à présent la distance entre les électrodes est réduite au maximum, pour s'affranchir de cette résistance qui aura un effet sur les courbes de polarisation obtenues. Pour ces essais, les électrodes (électrode de travail et contre électrode) ont été volontairement espacées de 1m50. Les résultats sont alors comparés à ceux obtenus dans les cas où les deux électrodes sont proches.

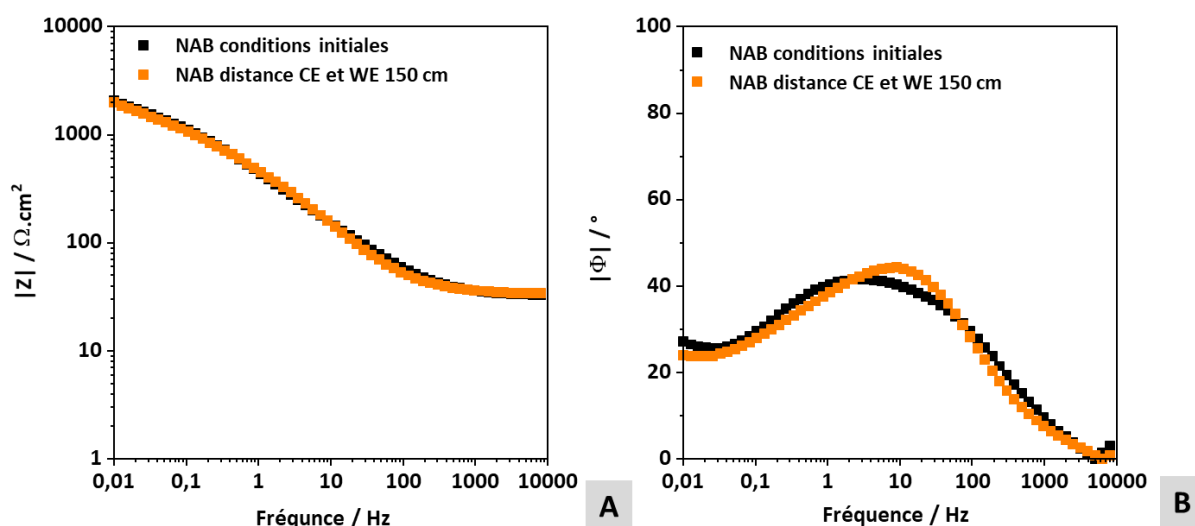


Figure 5 - 5 : Diagrammes de Bode module (A) et phase (B) en fonction de la fréquence au potentiel d'abandon (« E_{corr} ») pour la nuance NAB en solution NaCl (32 g.L⁻¹) à l'échelle du banc d'essai dans les conditions standard avec ou sans distanciation entre la contre électrode CE et l'électrode de travail (« WE »)

Les diagrammes de Bode, présentés dans les figures 5-5 A et B, ne révèlent aucune différence significative entre les deux conditions, les courbes se superposent pour les modules (Fig. 5-5 A) et les phases (Fig. 5-5 B). Ainsi à l'abandon, la distance entre les électrodes n'influencera pas le comportement électrochimique de la nuance NAB. La conductivité de l'électrolyte, à savoir 5 S.m⁻¹, semble donc suffisante pour assurer une mobilité des espèces ioniques similaires quelles que soient les distances mises en jeu à l'échelle du banc d'essai.

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

Les courbes de polarisation confirment ces observations avec, (Fig. 5-6) des courbes qui se superposent relativement bien à l'abandon, comme sous polarisation cathodique

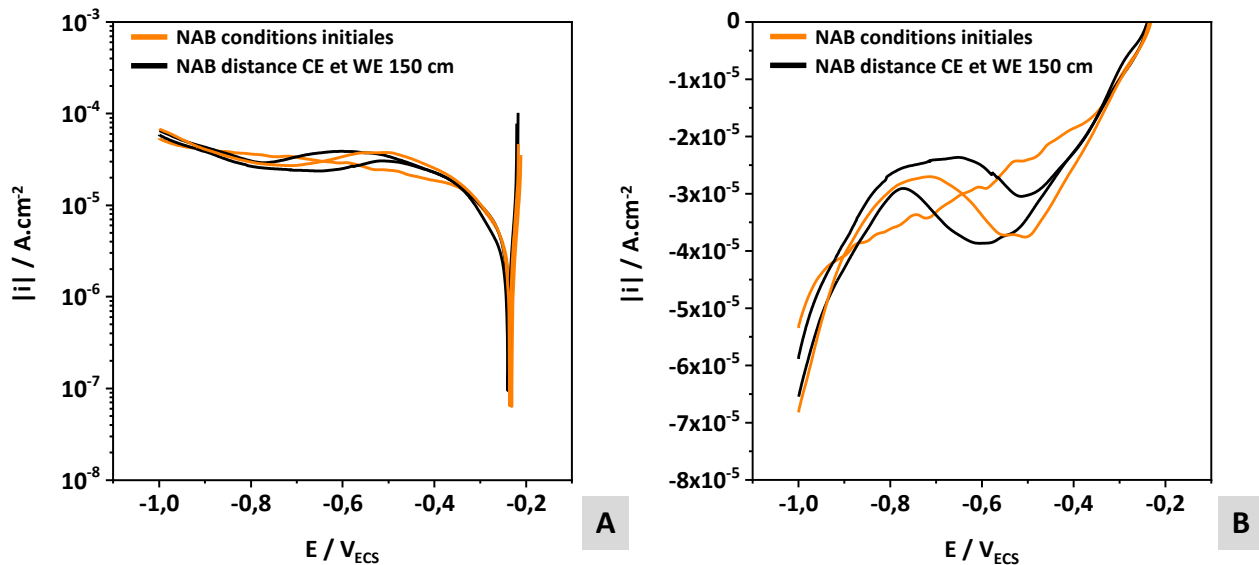


Figure 5 - 6 : Courbes de polarisation obtenus avec ou sans distanciation des électrodes pour la nuance NAB à l'échelle du banc d'essai dans les conditions standard dans une solution de chlorure de sodium à $32 g \cdot L^{-1}$.

Ces observations montrent qu'il ne sera donc pas possible à l'échelle du banc d'essai et à conductivité équivalente à l'eau de mer ($5 S \cdot m^{-1}$), d'évaluer l'impact de la distanciation entre les électrodes sur la chute ohmique. A l'échelle des navires, où les distances peuvent être beaucoup plus grandes, la contribution de la résistance liée à l'électrolyte (eau de mer) devrait être non négligeable, impactant les courants de PCCI à injecter et donc la signature électrique des navires. Cet aspect ne peut donc pas être étudié avec le banc d'essai.

Pour pouvoir modéliser la signature électrique des navires et obtenir des signatures électriques similaires à celles observées dans les conditions réelles, le postulat PSM (Physical Scale Modelling) sera donc toujours utilisé. Ce dernier permet de modéliser les phénomènes des conditions réelles à l'échelle de la maquette [3], [63], [78]. Pour ce postulat, la conductivité comme les densités de courant, doivent être ramenées à l'échelle : i.e. les données initiales (échelle 1) doivent être divisées par le facteur d'échelle « k ». Ce dernier est égal à $1/100^{\text{ème}}$ pour notre cas d'étude et correspond au rapport des dimensions : $L_{\text{navire}}/L_{\text{maquette}}$. Ce postulat

considère que le courant de PCCI et sa répartition dans l'eau de mers sont gouvernés par une simple loi d'Ohm :

$$E = I (R_p + R_{IR}) \quad (\text{Eq. 5-1})$$

avec « R_p » représentant la résistance de polarisation du matériau (propriétés physiques du matériau) et R_{IR} la chute ohmique. Cette dernière est dépendante de la géométrie du navire, à savoir sa surface (A) et sa longueur (L) :

$$R_{IR} = \frac{\rho L}{A} \quad (\text{Eq. 5-2})$$

« R_p » quant à elle peut être estimée expérimentalement via les mesures d'impédance ou les courbes de polarisation (*cf.* 2.3.2.1 et 2.4.2). Dans ce manuscrit certaines résistances de polarisation ont été calculées ou peuvent être évaluées directement d'après les diagrammes d'impédances. En considérant que les résistances « R_p » sont identiques entre les deux échelles, (ainsi que les potentiels) les courants seraient alors simplement dépendants du facteur d'échelle « k » :

$$I_{navire} = I_{maquette} \times (k)^2 \quad (\text{Eq. 5-3})$$

Expérimentalement, pour obtenir cette égalité, la conductivité initiale de l'eau de mer est donc diluée par le facteur d'échelle, soit par 100 dans notre cas :

$$\rho_{maquette} = \rho_{navire} \times k \quad (\text{Eq. 5-4})$$

Dans ce cas, la signature électrique est bien comparable entre les deux échelles. Par contre, les processus de corrosion aux interfaces seront modifiés en milieu dilué par rapport aux conditions réelles (milieu marin). Les résistances de polarisation, « R_p », seront différentes [63]. Pour contrer cette problématique, *V. Degiorgi et al.* [63], procèdent à des étapes de pré-conditionnement des surfaces métalliques. Par exemple, ils polarisent pendant un certain temps l'interface au courant PCCI voulu afin d'obtenir une couche de produit de corrosion (dépôt calco-magnésien) similaire à celle observée dans les conditions réelles : « R_p » équivalentes.

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

En ce qui concerne les modèles numériques, cela nécessite d'avoir des conditions limites, courbes de polarisation, prenant en compte ces états de surfaces. De nouvelles investigations, pour obtenir des courbes de polarisation avec des états de surface vieillis suivant les différentes conditions en solution, devront donc être envisagées.

5.1.4 Mise sous flux de l'électrolyte

Etant donné que les courbes de polarisation cathodique à l'échelle du banc d'essai pour la nuance NAB, sont proches de celles obtenues en laboratoire, l'impact de la mise sous conditions dynamiques a pu être étudié. Pour ce faire, un système de pompe a été disposé dans le fond de la cuve, comme illustré en *figure 5-7*, pour assurer une circulation de la solution le long de la surface des échantillons (« écailles »).

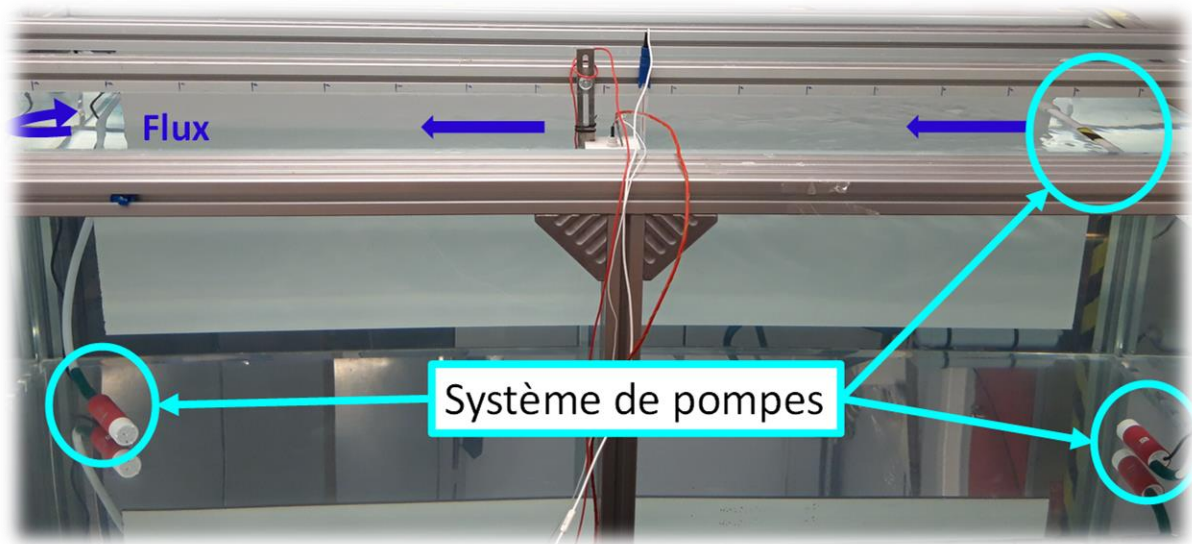


Figure 5 - 7 : Photo du banc d'essai avec le système de pompe, mis en évidence, permettant la circulation de l'électrolyte sur la surface principalement (le long de l'échantillon)

Le système mis en place ne permet pas de mesurer la vitesse de circulation d'eau. Pour cette partie nous parlerons donc de flux maximal et intermédiaire qui désigne alors respectivement une circulation à pleine puissance pour les pompes et à puissance intermédiaire.

Comme pour la nuance Martensitique et l'acier carbone, étudiés en *chapitre 3* (cf. 3.4), la mise sous conditions dynamiques du système entraîne une variation significative des potentiels de corrosion (Fig. 5-8). Dans ces conditions et pour ce matériau, une baisse de 40 mV du potentiel de corrosion est observée. Le matériau devient plus sensible à la corrosion, avec la circulation de l'électrolyte, et le renouvellement des espèces à l'interface. Pour rappel dans notre étude cette nuance est repolie et non vieillie pour les essais.

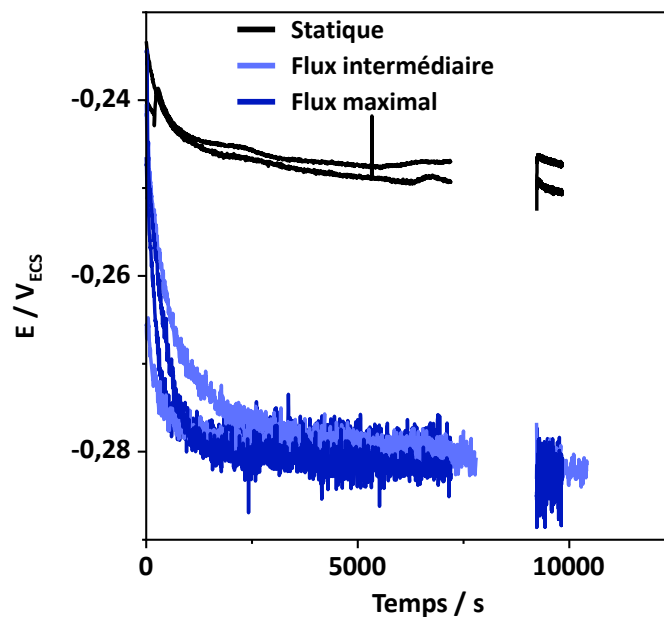


Figure 5 - 8 : Potentiel en fonction du temps pour la nuance NAB en solution de NaCl 32 g.L⁻¹ à l'échelle du banc d'essai à 20°C, aération naturelle et à différentes conditions dynamiques : 0, flux intermédiaire et maximal.

Une accélération des cinétiques de corrosion peut être observée avec les diagrammes d'impédance à basse fréquence. Effectivement, dans les conditions statiques les processus aux basses fréquences dans notre plage d'étude (10 mHz à 10 kHz) ne disposent pas du temps nécessaire pour relaxer, impliquant que le comportement résistif du module (plateau) ne peut pas être observé (cf. 2.4.2.).

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

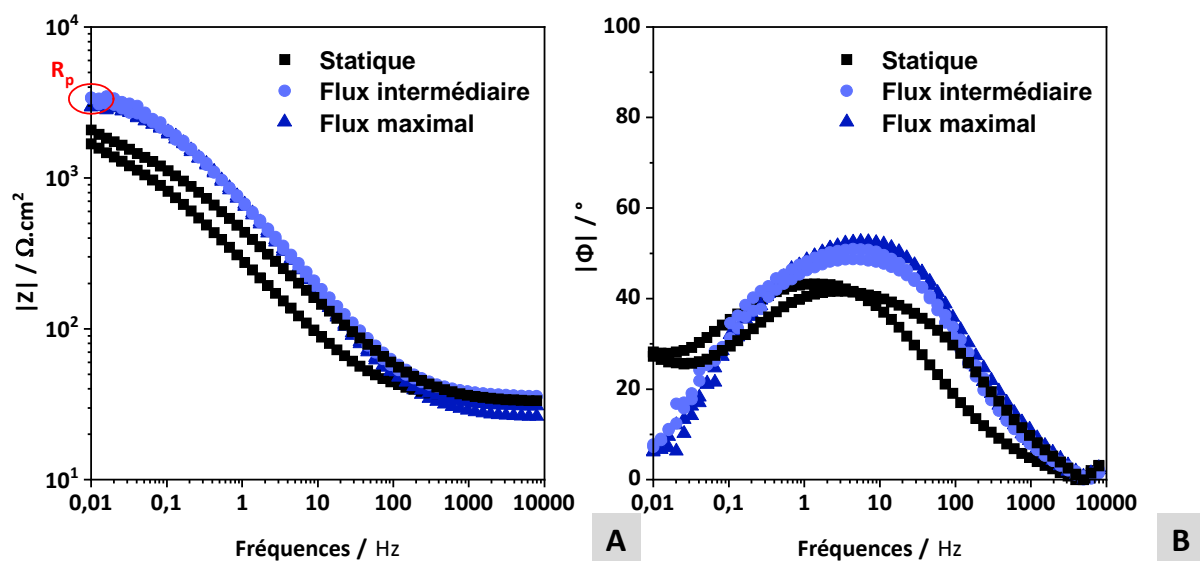


Figure 5 - 9 : Diagrammes de Bode, modules de l'impédance (A) et phases (B) en fonction de la fréquence pour la nuance NAB dans différentes conditions de circulation de l'électrolyte $\text{NaCl } 32 \text{ g.L}^{-1}$ à 20°C et aération naturelle à l'échelle de la maquette

Sous conditions dynamique cependant (Fig. 5-9 A, courbes bleues) un plateau est bien observé vers $3500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le flux intermédiaire et $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le flux maximal. Plus la vitesse est élevée et plus la résistance de polarisation diminue. La phase aura donc une valeur se rapprochant de 0 selon la figure 5-9 B. Ceci est bien observé avec les courbes bleues, avec une valeur inférieure à 10° , par rapport aux conditions statiques (courbes noires), qui ont une phase supérieure à 30° à 10 mHz.

L'accélération des cinétiques des réactions qui se déroulent à l'interface NAB/électrolyte, est également valable hors potentiel de corrosion. En effet, sous polarisation cathodique, pratiquement une décade de différence est observée entre les conditions dynamiques (Fig. 5-10, courbes bleues) et les conditions statiques (Fig. 5-10, courbes noires). Cette observation est valable dans la zone de potentiel où les courants sont plutôt stables : système limité par la diffusion du dioxygène (cf. 3.1.1.3.). Ce type de comportement avait déjà été constaté sous conditions dynamiques pour les autres matériaux étudiés à l'échelle du laboratoire (cf. 3.4.) : i.e. l'acier carbone non-peint et l'acier martensitique. Travailler en conditions dynamiques impactera donc les courants de protection cathodique et donc la signature électrique des navires en service. Pour cette nuance, à l'échelle d'un laboratoire, les

mêmes conclusions ont été rapportées par *G. Kear et al.* [40], en ce qui concerne de l'impact de la variation de la vitesse du bâtiment (ou de l'électrolyte) sur les valeurs de densités de courant.

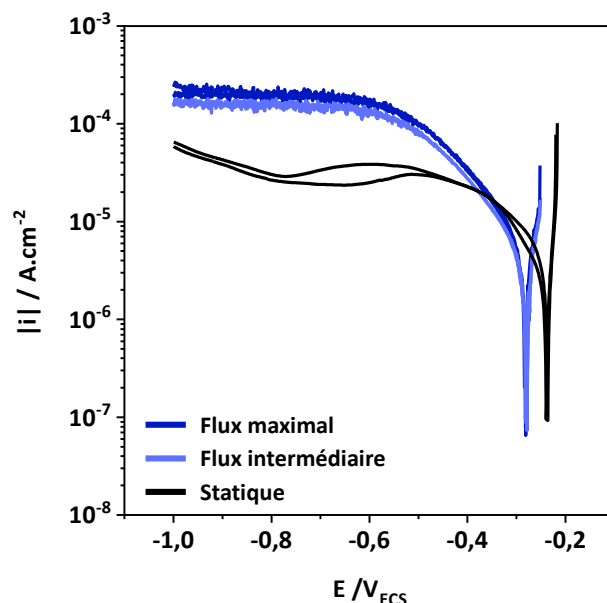


Figure 5 - 10 : Courbes de polarisation cathodique de la nuance NAB sous différentes conditions de circulation de l'électrolyte une solution de $\text{NaCl } 32\text{g.L}^{-1}$ à 20°C et aération naturelle : tests réalisés sur banc d'essai (maquette)

Pour rappel, les critères de potentiels pour la PCCI se situent entre $-0,75 V_{ECS}$ et $-1 V_{ECS}$, dans cette zone limité par la diffusion du dioxygène [53]. Sous conditions dynamiques, une meilleure stabilité des valeurs de densités de courants entre $-0,6 V_{ECS}$ et $-1 V_{ECS}$, est constatée, par rapport aux conditions statiques. Un renouvellement des espèces plus rapide, comme le dioxygène dissous sous polarisation cathodique, pourrait assurer une certaine uniformité des réactions aux interfaces comme rapporté dans les travaux de *G. Kear et al.* [40].

5.1.5 Du mode potentiodynamique à galvanodynamique

A l'échelle du laboratoire, les courbes de polarisation sont obtenues par mesures potentiodynamiques (balayage en potentiel). C'est un mode de mesure très utilisé dans la littérature même pour les études sous protection cathodique [9], [25], [64], [66], [76]. Le choix de travailler avec ce mode a donc été fait pour pouvoir comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature.

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

Dans les conditions réelles cependant, la PCCI, se fait comme son nom l'indique, en contrôle de courant. L'objectif avec ces tests, est de voir si le passage d'un contrôle en potentiel (effectué pour les tests en laboratoire) à un mode contrôle en courant (conditions réelles et banc d'essai) permet de retrouver des courbes de polarisation similaires. En théorie le passage d'un mode à l'autre devrait donner les mêmes courbes, sous réserve que le balayage en courant soit adapté en fonction du balayage en potentiel. Il faut donc connaître les courbes dans un mode pour passer à l'autre.

Une seule vitesse de balayage est utilisée, $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour le tracé des courbes potentiodynamiques. Cependant par cette méthode, les courants évoluent différemment durant ces mesures, avec des variations de courants plus ou moins fortes voire nulles (plateau de diffusion de l'oxygène par exemple). Pour pouvoir comparer les courbes en mode potentiodynamique et galvanodynamique, cela demande donc d'adapter le pas en courant pour chaque zone de la courbe de polarisation. Pour ce faire, les courbes potentiodynamiques ont été découpées en trois zones, et dans chaque cas, la vitesse de balayage en courant a été déterminée. Pour chaque portion, un temps est estimé ainsi qu'une quantité de courant. A partir de ces données, un pas est estimé en « $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ », et les trois portions de courbes sont :

- ▶ Entre $0,31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $-0,033 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: $0,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig. 5-11, zone (2)).
- ▶ Entre $-0,033 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $-0,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: $0,25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig. 5-11, zone (1)).
- ▶ Entre $-0,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $-0,056 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: $0,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig. 5-11, zone (2)).

La figure 5-10 superpose les courbes obtenues dans les deux modes. Les zones rouges représentent les parties limitées par le processus de transfert charge (Butler-Volmer, cf. 1.1.1.4.), où une même vitesse de $0,90 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a été appliquée. Pour la zone de plateau, processus limité par la diffusion du dioxygène, la vitesse de balayage est ralentie à $0,25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. La variation des densités de courant étant plus petite au niveau de la courbe potentiodynamique (Fig. 5-10, courbes noires,), le balayage doit être ralenti.

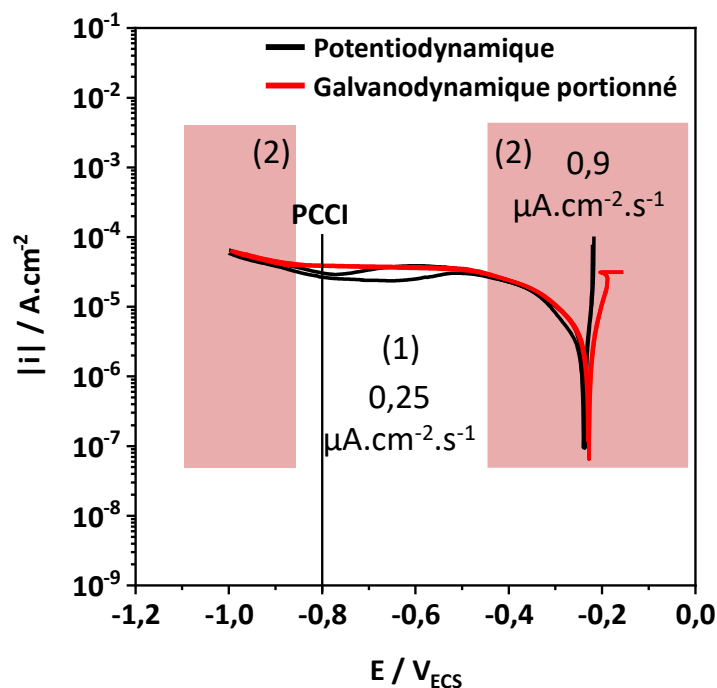


Figure 5 - 11 : Courbes de polarisation pour la nuance NAB dans une solution de chlorure de sodium à 32 g.L^{-1} , en mode galvanodynamique avec un balayage portionné pour le mode galvanodynamique dans les conditions standard

Les courbes rouges, obtenues en mode galvanodynamique, se superposent bien avec les courbes noires obtenues en mode potentiodynamique. Dans notre cas, avec des états de surface reproductibles entre chaque essai, l'utilisation des deux modes permet bien de retrouver des résultats identiques. Les courbes obtenues par mesures galvanodynamiques se révèlent beaucoup plus reproductibles. Les trois répétitions effectuées montrent des courbes qui se superposent très bien (Fig. 5-11). Le fait de travailler en contrôle de courant permet d'ailleurs d'obtenir des courbes beaucoup plus régulières au niveau de la zone de plateau (limitation par la diffusion du dioxygène) par comparaison avec les courbes potentiodynamiques. Sous contrôle de potentiel, l'interface et les cinétiques de réactions étant laissées libres, un comportement irrégulier est observé dans cette zone. Pour ce matériau, le travail en mode galvanodynamique serait donc plus approprié, les cinétiques de réactions étant contrôlées, cela évite les irrégularités de comportement lors de l'utilisation de ces données au niveau du solveur CorOnS. L'utilisation de ces courbes permettrait, en effet, d'éviter l'étape de lissage des courbes de polarisation nécessaire pour les simulations

5.1 Impact du changement d'échelle sur les lois de polarisation

numériques en cas de trop grosses irrégularités des densités de courant : cf. courbes noires obtenues en mode potentiodynamique (Fig. 5-11).

Toutefois, dans tous les cas, le passage en mode galvanodynamique à partir de courbes potentiodynamiques, requiert la connaissance en amont des courbes de polarisation, ce qui pose problème pour l'application finale dont l'objectif est de pouvoir simuler numériquement les courbes de polarisation par des expressions analytiques. Un balayage trop lent ou trop rapide entrainera une modification de l'allure des courbes de polarisation.

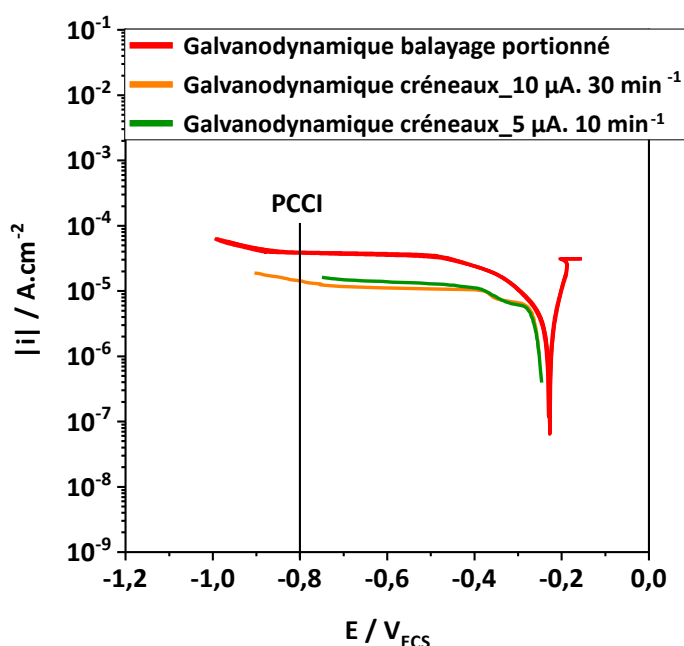


Figure 5 - 12 : Impact des méthodes de tracé des courbes de polarisation pour l'interface métallique NAB/solution de chlorure de sodium à 32 g.L⁻¹

C'est en effet ce qui a été constaté par le G2Elab (Fig. 5-12, courbes verte et orange) lors de ses propres tests sur le banc d'essai (maquette). Le but était de voir s'il était possible de retracer les courbes de polarisations obtenues en laboratoire par des créneaux de courants. En utilisant cette fois-ci un tracé en créneau de courant et non en balayage, les courbes obtenues se sont avérées assez différentes que ce soit pour des créneaux rapides ou lents comme le montre la figure 5-12. Les densités de courant pour les mesures en créneaux de courant sont en effet plus basses que celles enregistrées en balayage de courant : en moyenne d'une demi-décade.

Ces différences s'expliquent par le temps de stabilisation des interfaces et le vieillissement. Plus un matériau a le temps de réagir au courant auquel il est soumis, plus son interface, et donc son potentiel, auront le temps de varier.

A l'échelle des navires, un temps de stabilisation des potentiels est observé sous PCCI, dépendant de la quantité de courant injecté initialement, de l'état de surface et des conditions physiques du milieu. On parle alors de transitoire, c'est-à-dire du temps d'établissement de la PCCI pour que la structure soit suffisamment bien protégée. Durant cette période de transition, avec des signaux grandes amplitudes, les courants injectés peuvent être modifiés et la signature électrique des navires également. Cela représente l'une des problématiques majeures du projet général : être capable de modéliser ce transitoire et d'identifier les possibles évolution des signatures électriques.

5.1.6 Bilan sur ces tests sur banc d'essai

D'après les résultats présentés dans cette sous partie, le changement d'échelle ou encore la distance entre les électrodes à l'échelle du banc d'essai, ne semblent pas impacter le comportement électrochimique de la nuance NAB en solution NaCl sous polarisation cathodique.

La mise sous conditions dynamiques du milieu a montré une fois de plus que les densités de courant sont augmentées significativement (environ une décade de différence). Le travail sous conditions dynamiques s'avère bien un paramètre important à considérer pour les futurs modèles paramétriques et cela quel que soit le matériau étudié.

L'état de surface du métal et son évolution est également à considérer avec un réel impact sur les courbes de polarisation et les temps de stabilisation de l'interface à un potentiel donné.

Le mode de pilotage du système, en mode potentiodynamique ou galvanodynamique aura son importance lors des tests de vieillissement ou sur des balayages/ créneaux longs. Le passage d'un mode à un autre, pour les tests de caractérisations court (moins de 4h) est possible mais il nécessite de connaître les courbes de polarisation dans un des modes

5.2 Modélisation numérique d'un problème de corrosion

Cette sous partie permet d'avoir une vision d'ensemble sur le solveur CorOnS et son fonctionnement. Un exemple d'utilisation du solveur sera présenté avec une étude d'une carène sous corrosion naturelle : i.e. couplage galvanique entre surfaces non-peintes. Cette partie a été réalisée en collaboration avec le laboratoire G2Elab.

5.2.1 Le solveur CorOnS : principe de fonctionnement

Le solveur CorOnS a été mis en place, suite à une collaboration entre le G2Elab et la DGA, dans l'objectif de développer un outil numérique permettant la simulation des signatures électriques des navires (cf 1.2.3 et 1.2.4). Cet outil ambitionne l'aide à la conception des futurs systèmes de PCCI. Les travaux de recherches sur la discrétion électrique, passant par l'optimisation de ces systèmes PCCI, sont réalisés à l'aide de cet outil numérique.

Le calcul de la répartition du champ électrique dans un électrolyte se fait souvent par le biais des équations de Maxwell et Laplace [1], [3], [17], [20]. Pour ce faire l'électrolyte doit être considéré comme linéaire et isotrope. Ces conditions sont valables pour notre étude. Pour des systèmes plus complexes comme les navires, l'utilisation de ces équations n'est pas suffisante et des outils numériques supplémentaires sont utilisés. Deux méthodes sont principalement utilisées :

- ▶ La méthode des Éléments Finis, « MEF » ou encore « Finite Element Method » en anglais, désignée « FEM » dans l'usage. On retrouve cette méthode dans certains travaux comme ceux de *L. Demilier et al.* [2] qui sont également portés sur la discrétion électrique des navires.
- ▶ La méthode des intégrales de frontière, « MIF » ou encore « Boundary Element Method » en anglais, désignée « BEM » dans l'usage, qui semble être de plus en plus utilisée pour les problématiques de simulation de champs électriques sur des géométries complexe [13], [49], [52], [77], [81]–[83].

Cette méthode utilisée dans le solveur CorOnS, « MIF », présente l'avantage de se limiter au maillage de l'enveloppe de la structure et non au volume contrairement à la méthode « MEF » [2], [3]. La résolution des problèmes se trouve donc plus légère, donc rapide, avec moins de bruit numérique. Ceci contribue à l'amélioration de la précision de cet outil.

Cette méthode consiste à discrétiser le système étudié (par exemple la carène d'un navire) en petites surfaces identiques (maillage), à chacune desquelles est attribué un modèle de corrosion adapté à sa position et son environnement. Cette attribution des modèles se fait par le biais de plusieurs méthodes mathématiques et numériques qui ne font pas l'objet de ce manuscrit mais de la thèse développée au G2Elab [84]. Les grandeurs physiques souhaitées (courant, tension, champ électrique ...), sont alors obtenues en tout point de l'espace. Ces modèles forment les conditions limites du solveur. Ces conditions limites, sont dans la plupart des cas, des données obtenus expérimentalement comme des courbes de polarisation [13], [77], [79], [81], [83]. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont permis d'obtenir en partie ces données expérimentales.

Par exemple, si l'on prend le cas du système de PCCI d'un navire dans les conditions physiques, ce système peut être représenté par 4 éléments : une anode PCCI, la carène avec des zones peintes et non-peintes (défauts) et les hélices. Tous ces éléments caractérisés par des données physiques sont connectés électrochimiquement entre eux via l'électrolyte (l'eau de mer) mais également de manière électrique via l'intérieur du navire (*cf 1.2.1*).

Si l'on simplifie le système, en considérant la peinture comme un élément quasi isolant, les courants injectés dans les environs de la carène se répartiront entre les zones sans peinture de la carène et les hélices (*cf chapitre 1 partie 1.2.1*). C'est ce qu'on cherche à modéliser.

Pour présenter les étapes de résolution numérique de ce solveur, un simple cube pour modéliser le système de PCCI d'un navire représenté en *figure 5-13*, peut être utilisé. Dans ce cas, chaque face du cube, (*Fig. 5-13*) représente un élément du système rattaché aux conditions limites pour la résolution BEM. Ces conditions limites peuvent être :

- ▶ Une grandeur fixe, non nulle pour le courant imposé de la PCCI, nulle pour une face isolante (carène parfaitement protégée par la peinture).

5.2 Modélisation numérique d'un problème de corrosion

- ▶ Un ensemble de données comme par exemple les courbes de polarisation obtenues et présentées dans ce manuscrit.
- ▶ La conductivité de l'eau de mer dans le cube : 5 S.m^{-1} dans notre cas d'étude

Ces dernières sont associées à la face du cube souhaité : ici la carène non peinte modélisé par de l'acier carbone (Fig. 5-13, partie rouge) ou l'hélice modélisé par de l'acier martensitique dans le cas présenté ci-dessous (Fig. 5-13, partie verte).

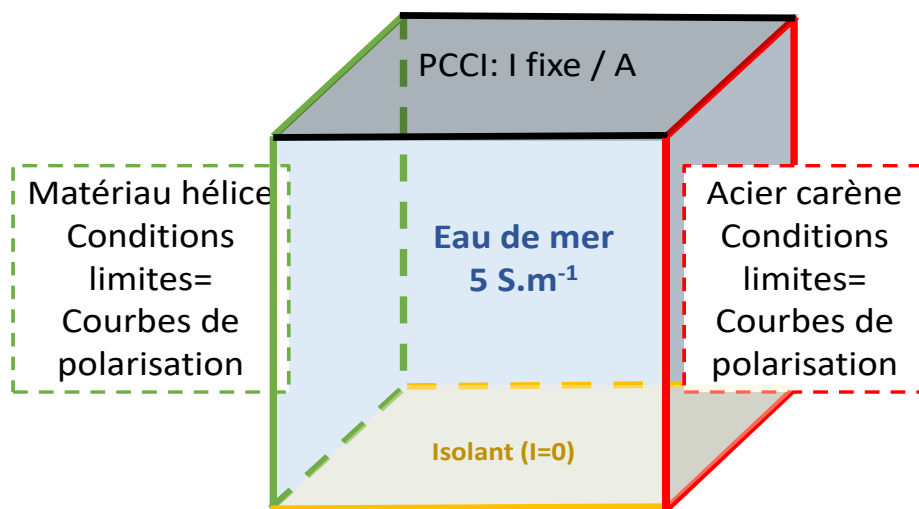


Figure 5 - 13 : Simplification du système de PCCI, présent à l'échelle des navires, pour la modélisation de la répartition des champs électriques dans l'eau de mer (signature électrique des navires).

L'utilisation de la méthode de résolution BEM permet alors de calculer à l'intérieur du cube, (Fig. 5-13) le champ électrique à partir des potentiels d'équilibres obtenus et la répartition des courants entre PCCI, carène et hélices. Ce cas simple permet de comprendre comment le solveur CorOnS fonctionne. Néanmoins dans la réalité, les géométries sont beaucoup plus complexes et un maillage est mis en œuvre pour représenter les systèmes comme illustré par la figure 5-14, pour le cas d'une coque de bateau. Dans ce cas le modèle simple, (Fig. 5-13) est appliqué à chaque petite « écaille » (de surfaces identiques ou non). Ce dernier sera adapté à la position et l'environnement des écailles. C'est-à-dire, la résistance de l'électrolyte lié à la distance entre les électrodes, la température, l'état de surface du matériau etc. Il est alors possible de déterminer en tout point de l'espace des grandeurs physiques comme les potentiels, les courants ou encore les champs électriques.

La *figure 5-14* présente une simulation réalisée avec le solveur CorOnS actuel et entre autres une simulation des lignes de courant par discrétisation de la surface de carène maillée. On observe d'une part la répartition des potentiels électrochimiques sur la surface maillée de la carène et les lignes de courant dans l'environnement d'autre part.

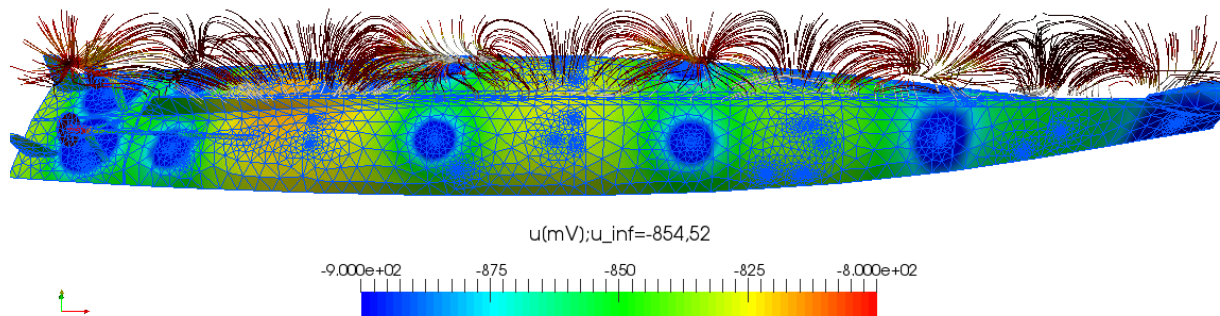


Figure 5 - 14 : Illustration d'une simulation des lignes de courants émises de la carène d'un navire au niveau de sa carène avec discrétisation de sa surface (maillage). Image donnée par le laboratoire G2Elab de Grenoble

Dans la partie suivante, une mise en application de l'utilisation de ce solveur est proposée. On se propose d'étudier le système lorsque la PCCI est éteinte : i.e. processus de corrosion naturelle à l'échelle du laboratoire (cf 1.2.3).

5.2.2 Utilisation du Solveur : calcul des potentiels de couplage galvanique

Le Solveur CorOnS actuel a été utilisé pour déterminer le potentiel de couplage galvanique entre l'acier de carène non-peint et un matériau d'hélice (ici l'acier martensitique), à l'échelle du laboratoire : i.e. la cellule électrochimique.

Pour cela, un maillage de cette cellule électrochimique, réalisé par *M. Nale (G2Elab)*, a été utilisé et représenté en *figure 5-15 B*. L'anode présente une surface de $0,4 \text{ cm}^2$ tandis que la cathode présente une surface de $0,7 \text{ cm}^2$ (*Fig. 5-15*).

5.2 Modélisation numérique d'un problème de corrosion

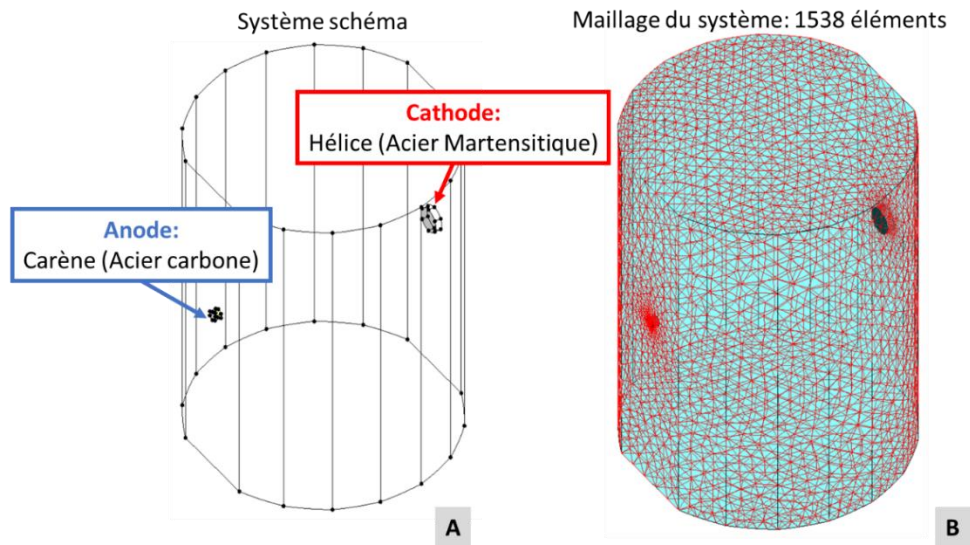


Figure 5 - 15 : Maillage de la cellule électrochimique avec le schéma initial (A) et une fois le maillage réalisé en (B)

Les conditions limites utilisées sont les courbes de polarisation obtenues pour chaque matériau dans les conditions standard, avec une réduction du nombre de points pour faciliter la résolution numérique. La *figure 5-16* présente les courbes initiales (traits pleins) et les points retenus.

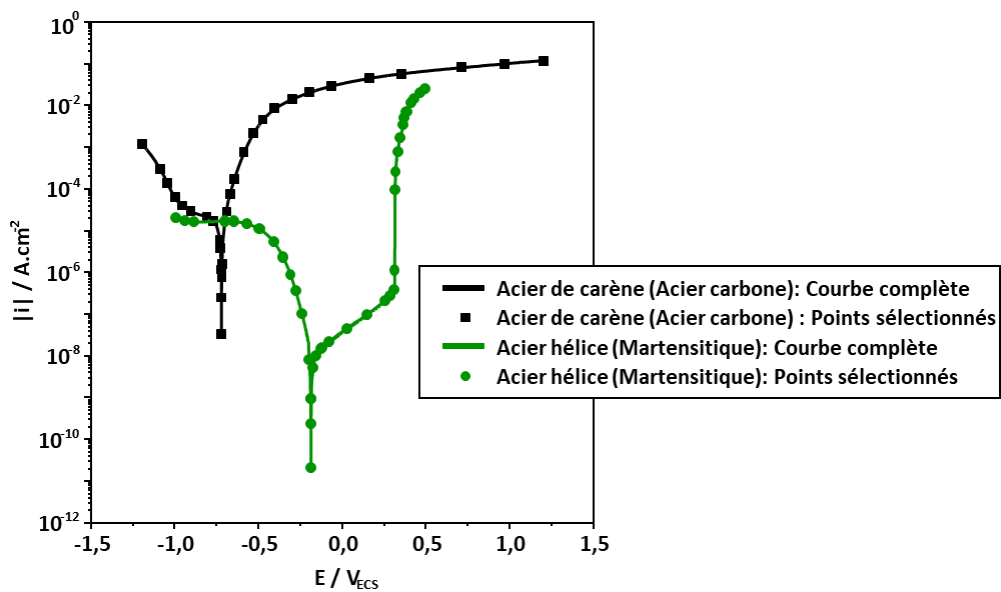


Figure 5 - 16 : Courbes expérimentales complètes (traits pleins) et points considérés pour l'application numérique (points) pour l'acier carbone et l'acier martensitique caractérisés dans les conditions standard (cf 3.1).

Après résolution numérique, le potentiel de couplage galvanique « E_{cg} » estimé est de $-0,66 V_{ECS}$. Le courant mesuré à l'anode est de $7,56 \cdot 10^{-6} A$, soit une densité de courant de $1,89 \cdot 10^{-5} A \cdot cm^2$ (prise en compte de la surface de l'anode).

Il faut savoir que, pour ce cas modélisé, un couplage galvanique entre de l'acier de carène non-peint (anode) et le matériau d'hélice (cathode), représente ce que l'on peut majoritairement observer à l'échelle des navires. Ceci, bien évidemment sans système de protection, qu'il soit passif (par anode sacrificielle) ou actif (par anode PCCI), (cf. 1.2.3).

Pour valider ce résultat, des mesures expérimentales, ont été réalisées avec la méthode ZRA (cf. 2.3.1.2.), pour réaliser un suivi du potentiel de couplage galvanique « E_{cg} » sur 15 heures. Les courbes obtenues pour trois essais identiques sont présentées dans la figure 5-17 A et B.

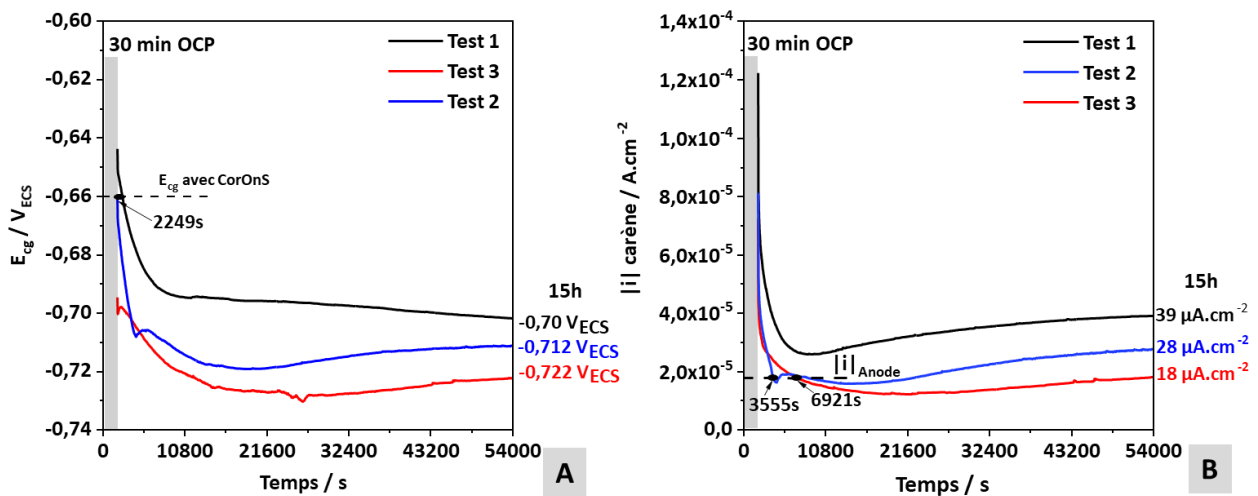


Figure 5 - 17 : Couplage galvanique entre l'acier martensitique 1.4405 (Hélice) et l'acier carbone DH36 (Carène), en mesure ZRA dans les conditions standard : potentiel de couplage galvanique (A) et densité de courant à la carène (B) en fonction du temps

Les conditions limites du solveur provenant de courbes de polarisation obtenues après seulement 2h30 d'immersion à l'abandon (temps court), les interfaces sont alors peu vieilles et le potentiel de couplage galvanique devrait donc correspondre à ces conditions. Les valeurs obtenues avec le solveur correspondent bien à des mesures en début de couplage galvanique, (Fig. 5-17 A et B, dans les 2 premières heures environs) pour les tests 1 et 2 couplant le

5.2 Modélisation numérique d'un problème de corrosion

matériau de carène et d'hélice. Les résultats calculés par CorOnS sont donc plutôt bien retrouvés expérimentalement.

Dans ce cas de la *figure 5-17*, l'anode est formée de l'acier le moins noble, ici l'acier de carène non peint (Surface $\approx 0,2 \text{ cm}^2$) et la cathode en acier martensitique pour représenter l'hélice (Surface $\approx 0,5 \text{ cm}^2$). Les valeurs de densité de courant enregistrées au niveau de l'électrode de travail (anode), confirment cela avec des valeurs positives.

En moyenne, pour ces tests, le rapport de surface considéré était de 0,45 en faveur de la cathode ($S_{\text{anode}}/S_{\text{cathode}}$). Dans ce cas de figure, la dégradation de l'acier de carène devrait être accélérée, avec un potentiel de couplage galvanique qui devrait se rapprocher du potentiel de corrosion de l'acier martensitique ($-0,18 \pm 0,02 \text{ V}_{\text{ECS}}$). L'acier carbone serait donc sous condition de polarisation forte se traduisant par des densités de courant élevées.

Tableau 5 - 2 : Valeurs de potentiel et densités de courant de corrosion obtenues pour chaque matériau caractérisé dans les conditions standards

	DH36 non-peint	MS 1.4405
$i_{\text{corr}} / \text{A.cm}^{-2}$	$2.10^{-5} \pm 4.10^{-6}$	$1.10^{-8} \pm 2.10^{-9}$
$E_{\text{corr}} / \text{V}_{\text{ECS}}$	$-0,72 \pm 0,01$	$-0,18 \pm 0,02$
Tests pris en compte	6/9	6/7

C'est en effet ce qui est constaté avec au départ un potentiel de couplage sur la première heure qui est plus élevé que le potentiel de corrosion de l'acier carbone : $+ 80 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($-0,64 \text{ V}_{\text{ECS}}$ au lieu de $-0,72 \text{ V}_{\text{ECS}}$). De même, les densités de courant sont très élevées au début, + de $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Le potentiel de couplage galvanique, comme les densités de courant diminuent cependant très rapidement pour revenir à des valeurs proches des celles de l'acier carbone à l'abandon (*Tableau 5-2*). Cette baisse de potentiel et densité de courant, qui traduit une baisse de la cinétique de corrosion de l'acier carbone, peut s'expliquer par une forte proportion de produit de corrosion formé à l'interface. Ce dernier a un effet protecteur au fil du temps avec une baisse de « I_{cg} » d'un facteur 3 par exemple pour le « test 1 » en *figure 5-17 B*.

5.2.3 Limitations du solveur CorOnS actuel et nouvelles perspectives

La version du solveur utilisée précédemment ne permet pas de prendre en compte les dimensions temporelles du système c'est-à-dire le temps que le système met à se stabiliser à un point de courant ou potentiel fixe. La prise en compte de l'évolution des paramètres expérimentaux qui peuvent impacter les phénomènes de corrosion demande à être optimisée également. Actuellement pour chaque cas d'étude il est nécessaire de rentrer de nouvelles données de courbes de polarisation. À l'avenir, l'objectif est de pouvoir développer des modèles de matériaux représentatifs des phénomènes de corrosion, qui permettront d'alléger la base de données actuelle.

Pour ce faire une nouvelle approche est en cours de développement avec un projet de thèse mené en parallèle au laboratoire G2Elab [84]. Pour améliorer le solveur actuel et prendre en compte l'aspect temporel du système PCCI, un modèle de circuit électrique équivalent a été développé. Le but est, comme dans le cadre des mesures d'impédance, de représenter les interfaces par des composantes électriques simples. Pour un unique élément de maillage par interface, le circuit devient alors celui présenté dans la *figure 5-18*.

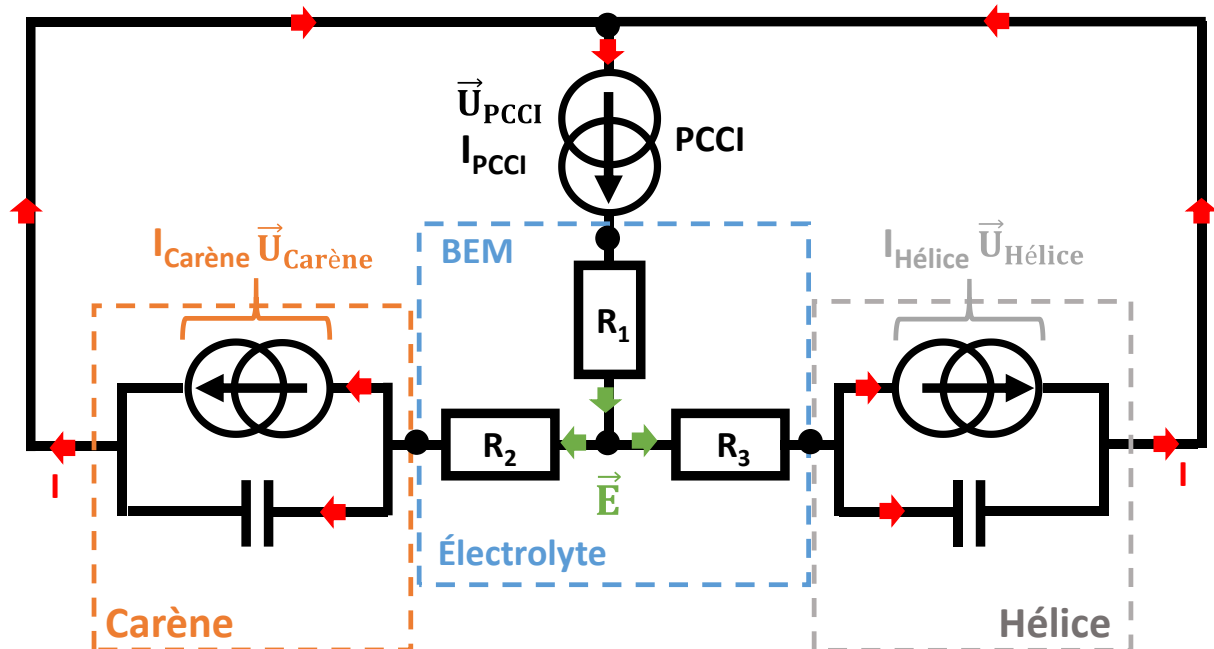


Figure 5 - 18 : Circuit électrique équivalent, utilisé pour représenter le système de PCCI pour le solveur CorOnS

5.2 Modélisation numérique d'un problème de corrosion

Chaque interface, à savoir la carène et l'hélice (*Fig. 5-18*), est représentée respectivement par des courbes de polarisation $U=f(I)$ représentées elles-même par un générateur de courant et une capacité en parallèle. Cette dernière introduit l'aspect temporalité du système énoncé précédemment. Une fois le système stabilisé, potentiels stables au niveau de la carène et des hélices, cette capacité sera ouverte et seule la courbe de polarisation sera prise en compte. On parle dans ce cas de capacités grands signaux par opposition aux capacités petits signaux obtenues par mesures d'impédances. La PCCI est, quant à elle, représentée par des valeurs fixes de courants ou potentiels. L'autre donnée forme alors une inconnue. Suivant le mode de pilotage, galvanodynamique ou potentiodynamique, les courants ou potentiels seront connus et l'autre donnée inconnue. Dans la réalité pour des systèmes avec une géométrie beaucoup plus complexe, ce circuit *figure 5-18* est adapté à chaque élément de maillage (« écaille »).

En combinant les formules de lois de mailles et nœuds, des équations de circuits sont obtenues. En reliant ces équations de circuits avec les équations BEM, une équation d'état (*Eq. 5-5*) prenant en compte à la fois la temporalité du système et également ses évolutions physiques peut être établie. C'est le côté novateur de ce solveur par rapport à ceux utilisés dans la littérature.

$$E \cdot \frac{dx}{dt} = Ax + Bs \quad (\text{Eq. 5-5})$$

Dans cette expression (*Eq. 5-5*), E représente la temporalité du système, « x » la matrice constituée des paramètres connus fixes et « s » les inconnues. Les matrices A et B sont issues des équations de nœuds et mailles obtenues à partir du circuit électrique (*Fig. 5-18*).

La résolution d'un tel système passe dans un premier temps par une résolution dans les conditions statiques hors protection cathodique. Dans ce cas, le système est en situation de corrosion dite naturelle : couplage galvanique. Une fois que la résolution numérique a convergé vers une solution, la PCCI est ajoutée. Une nouvelle résolution numérique est alors entamée puis résolue avant d'ajouter le côté transitoire. De premiers résultats ont déjà été

obtenus et même si certains points sont encore à optimiser, les principes de bases ont été établis [84].

Pour faciliter la résolution numérique dans cette nouvelle version du solveur, les courbes de polarisation seront remplacées par une expression analytique pour chaque interface. Les avantages d'utiliser ce type d'expressions analytiques sont : la possibilité de s'affranchir des bruits expérimentaux et cela facilite la résolution numérique mais également une réduction du nombre d'outils numériques. En effet, contrairement aux courbes de polarisation brutes qui demandent l'ajout de plusieurs étapes (routines numériques) dans le solveur pour les utiliser, l'association des expressions analytiques à des algorithmes d'optimisation (algorithme génétique ou autre méthodes) est suffisante.

Ces expressions analytiques se baseront sur des modèles physiques représentatifs des phénomènes de corrosion comme la loi de Butler-Volmer. Ces lois de cinétiques électrochimiques sont alors ajustées pour pouvoir retracer l'ensemble des courbes, comme dans les études de *T. Bellesse et al.* [147]. Dans ces expressions, des paramètres comme les potentiels, courants de corrosion ou encore les résistances de polarisation peuvent être utilisés. Les bases de données ne seraient plus alimentées par des courbes de polarisation mais par des paramètres déjà mesurés en laboratoire pour différents matériaux et scénarios de corrosion. Ces données seraient soit regroupées dans des tableaux, soit sous forme de modèles paramétriques modélisant l'évolution de ces derniers suivant l'évolution des conditions environnementales et surfaciques (vieillessement).

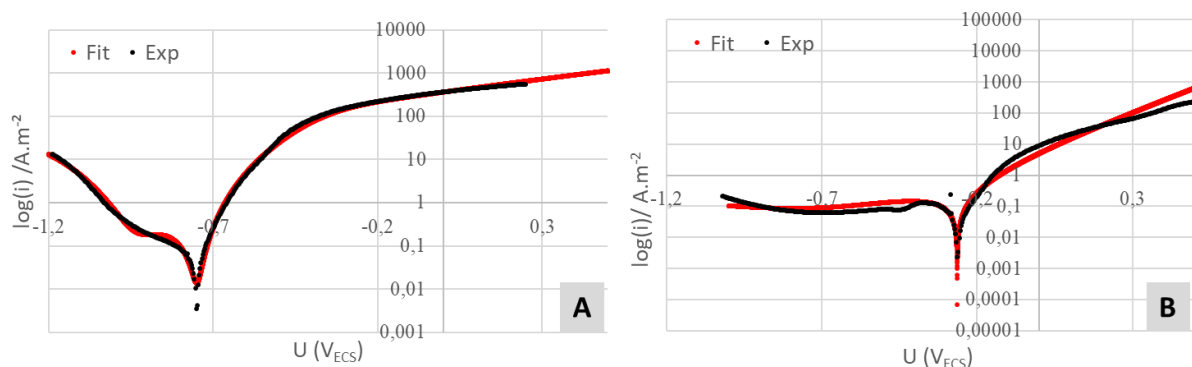


Figure 5 - 19 : Courbes obtenues par M.Nale (G2Elab), superposition des courbes de polarisation présentées dans ce rapport de thèse « Exp »(cf. 3.1) et les courbes obtenues avec

5.2 Modélisation numérique d'un problème de corrosion

l'utilisation de l'expression analytique de type (Eq. 5-8) (« Fit ») pour l'acier carbone DH36 (A) et la nuance NAB (B) dans les conditions standards

Des premiers résultats satisfaisants ont été obtenus en utilisant une expression analytique similaire à celle de *T. Bellesse et al.* [147], s'inspirant de l'expression de Butler-Volmer (Eq. 5-6):

$$J = j_0 \left[S \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] + (1-S) \cdot j_p \quad (\text{Eq. 5-6})$$

avec S étant un paramètre qui sert de facteur d'atténuation pour les zones limitées par la diffusion d'espèces (plateau). Cet outil mathématique n'a cependant pas de signification physique.

$$S = 2 \cdot \frac{e^{-A(\eta-U_p)^p}}{1 + e^{-A(\eta-U_p)^p}}$$

La *figure 5-19* compare les résultats obtenus au G2Elab [84], avec l'expression analytique (Eq. 5-6) et les courbes expérimentales obtenues en laboratoire (LEPMI) dans les conditions standard. Hors zone de plateau qui pour l'acier carbone n'est pas bien modélisé, les autres zones, limitées par le transfert de charges sont bien retracées. Ces premiers résultats sont donc prometteurs pour la suite.

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion

Ces travaux de recherche ont permis d'atteindre plusieurs objectifs. Le but principal était d'établir l'impact des différents paramètres physiques sur la corrosion des carènes de navire. Ces résultats sont ensuite implémentés dans le modèle de simulation numérique de la signature électrique des navires, le solveur Coron. Ceci dans l'idée de proposer une simulation qui se rapproche des conditions réelles en tenant compte de certains paramètres physiques. Ces recherches ont permis également d'appréhender le changement d'échelle (mise en place d'un pilote).

Pour ce faire, des caractérisations électrochimiques (potentiométrie et de spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été réalisées à l'échelle du laboratoire sur quatre interfaces différentes : un acier de carène (un acier carbone) peint et non peint représentant les zones de défauts et le matériau d'hélice, soit en acier inoxydable, soit en nuance NAB (plus courante). Ces études à l'échelle du laboratoire ont conduit à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion, permettant ainsi de mettre en évidence l'impact important du vieillissement (formation de dépôt) et de la mise sous conditions dynamiques du système. Ces deux paramètres semblent essentiels, afin de retrouver des simulations qui se rapprochent des conditions réelles. L'impact de ces paramètres sera également à investiguer à l'échelle du pilote.

En effet, en ce qui concerne le matériau de carène peint, conformément à ce qui a été vu dans la littérature, un comportement très résistif a été observé pour un échantillon sans défaut. Seules les propriétés diélectriques de la peinture, modélisées par une loi de puissance, ont été discriminées par spectroscopie d'impédance, avec une résistance dépassant la dizaine de $G\Omega.cm^2$ et une capacité très faible de l'ordre de $3.10^{-5} \mu F.cm^{-2}$. Il est donc envisageable d'assimiler cette interface à un isolant (fraîchement peint). En revanche, une fois vieilli (test de 597 jours) en eau de mer, même sans défaut apparent, cette hypothèse n'est plus valable. Effectivement, après 48 jours d'immersion en eau de mer synthétique, à minima une

deuxième constante de temps a été discriminée par spectroscopie d'impédance. Même si la nature de cette constante de temps, et donc le CEE, n'a pas pu être approfondie, cela montre clairement qu'au bout d'un certain temps d'immersion, la peinture ne peut plus être assimilée à un simple isolant dans les simulations numériques. Cette perte des propriétés barrières a été constatée également par une diminution de la résistance de peinture et une augmentation des densités de courant du pA.cm^{-2} à des dizaines de pA.cm^{-2} . Ces observations se sont révélées encore plus marquées dans le cas de la création de défauts (zone sans peinture), où le comportement électrochimique des échantillons, s'est d'autant plus rapproché de celui du même acier sans peinture. Contrairement à ce qui était attendu, le pourcentage de surface sans peinture (pourcentage de défauts) n'est pas proportionnel à la densité de courant mesurée sous protection cathodique. Alors que cette hypothèse est souvent utilisée dans les simulations numériques de la signature électrique des navires. Pour ce type d'interface, le vieillissement semble être un paramètre clés à prendre en compte.

En se focalisant sur les zones de défaut représentées par des échantillons d'acier carbone non-peint, nous avons pu observer une fois encore, que l'état de surface (vieillesse) était un paramètre important. De plus, la mise sous condition dynamique (vitesse) est apparue comme importante à prendre compte avec un impact non négligeable sur les processus de corrosion de cet acier. En effet, là où l'augmentation de la température entraînait majoritairement une augmentation d'une décade des densités de courant sous polarisation cathodique, la mise sous condition dynamique entraînait également des modifications du comportement électrochimique à l'abandon. Effectivement, le potentiel de corrosion augmentait de 200 mV, et la spectroscopie d'impédance a permis de discriminer des phénomènes supplémentaires, en plus de ceux observés dans les conditions réelles et lors de l'augmentation des températures de 10°C à 30°C. Nous nous sommes ensuite intéressés au vieillissement de l'acier carbone sous protection cathodique. Pour une polarisation durant 7 jours à $-0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$, nous avons pu confirmer une fois encore la formation du dépôt calco-magnésien qui opère dans ces conditions environnementales. Conformément à la littérature, la composition et la structure biphasée de ce dépôt, hydroxydes de magnésium et carbonate de calcium, ont pu être observées. Ce dépôt avait un rôle barrière, qui se manifestait par une baisse des densités de courant au fil du temps : ici après 4 jours d'immersion une baisse de $-5 \mu\text{A.cm}^{-2}$ était observée, baisse d'autant plus conséquente lorsque l'on augmente le potentiel

de polarisation. Une diminution supplémentaire de $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est constatée à $-0,9 V_{\text{ECS}}$, par comparaison avec les densités de courant mesurées à $-0,8 V_{\text{ECS}}$. Cela au détriment de la discrétion électromagnétique durant les premiers jours, car les courants enregistrés au départ sont beaucoup plus importants à plus fort potentiel de protection. Finalement, nous avons montré que l'interruption de cette protection cathodique sur 24 heures, ne semblait pas impacter directement les densités de courant mesurées pré et post coupure, malgré un dépôt pas totalement couvrant à la surface. En revanche, ces coupures ont pour effet de fragiliser ce dépôt, fragilisation qui s'est révélée lors de la découpe des échantillons avec l'observation d'un décollement de ce dépôt. Cette fragilisation a pu être confirmée par spectroscopie d'impédance et notamment via le suivi des propriétés diélectriques du dépôt grâce à la modélisation des spectres d'impédance avec un CEE à deux phénomènes résisto-capacitifs : l'un représentant le processus faradique et l'autre représentant la résistance et la capacité du dépôt calco-magnésien qui n'a pas pu être clairement modélisé. Après les coupures, les valeurs de résistances de transfert de charges (sous protection cathodique) ou l'impédance faradique (après 24h à l'abandon) diminuent de $4000 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ en moyenne et ne réaugmentent pas. Ceci témoigne de la fragilisation de ce dépôt par les interruptions de la protection cathodique.

Finalement, les deux matériaux d'hélices susceptibles d'être utilisés, ont confirmé l'importance de la mise sous conditions dynamiques, en particulier sous protection cathodique, avec une augmentation de plus d'une décade enregistrée sous polarisation cathodique pour le NAB et l'acier martensitique. En ce qui concerne l'acier martensitique, la réalisation des spectres d'impédance dans les conditions d'abandon n'a pas montré d'impact majeur sous variation des conditions dynamiques ou de la teneur en dioxygène dissous. En effet, seules les propriétés du film passif, modélisé par une loi de puissance, ont été observées.

Pour la nuance NAB, nous avons confirmé l'utilisation des courbes de polarisation comme conditions limites avec des résultats similaires obtenus à l'échelle du laboratoire et à l'échelle du banc d'essai. A l'échelle du pilote, nous avons pu également montrer l'impact négligeable de la distance entre l'anode et la cathode à cette échelle avec pour distance maximale $1\text{m}50$. La méthode PSM devra donc être utilisée pour retrouver des signatures électriques similaires aux conditions réelles. Nous n'avons cependant pas pu proposer un

modèle CEE suffisamment détaillé pour modéliser les processus électrochimiques qui semblent complexes pour cette nuance. En effet cette dernière, était dépendante du temps de vieillissement permettant ainsi d'assurer la formation d'une couche d'oxyde protectrice, améliorant sa résistance à la corrosion, comme déjà rapporté dans la littérature. Dans notre cas, ce film n'était pas suffisamment formé. Une étude approfondie des spectres d'impédance demandera donc à être effectuée dans le futur. Ce qui nous amène aux perspectives sur ces travaux de recherche.

2. Perspectives

Ces travaux ont permis de cibler les paramètres importants à prendre en compte pour les simulations numériques : la mise sous conditions dynamiques et de l'état de vieillissement des interfaces. Des tests complémentaires peuvent donc être envisagés pour compléter ces résultats.

Pour cela, de nouvelles mesures pourront être effectuées en combinant la mise sous conditions dynamiques avec la variation d'autres paramètres comme la température. La réalisation d'étapes de pré-conditionnement des interfaces plus longues (plusieurs heures, voire jours) pourrait être envisagées. Ceci permettrait d'obtenir, suivant les conditions d'étude (sous protection cathodique ou non), un dépôt conséquent se rapprochant plus des conditions réelles, avec les états de surfaces observées lors des maintenances. D'autres paramètres importants comme la salinité ou encore le biofouling pourraient à terme être pris en compte également.

Toujours à l'échelle du laboratoire, il pourrait être envisagé d'approfondir les interprétations des spectres d'impédance pour la nuance NAB ou alors l'acier carbone peint vieilli sans défaut apparent ou encore l'acier carbone non-peint sous protection cathodique avec interruption de cette dernière. Des modèles plus complexes sous protection cathodique continue ont déjà été proposés dans la littérature. Cependant l'utilisation d'un modèle de type Young ou loi de puissance pourraient être envisagés pour modéliser les variations des propriétés diélectriques du dépôt calco-magnésien. Dans notre cas, la spectroscopie d'impédance était surtout utilisée afin de mieux comprendre comment les interfaces interagissaient avec le milieu d'étude.

À l'échelle du pilote, les autres interfaces (acier carbone et acier martensitique) devront être testées. Cela permettrait d'évaluer l'impact du changement d'échelle sur le comportement électrochimique des interfaces étudiées en laboratoire. Pour l'acier carbone, le changement d'électrolyte (solution de chlorure de sodium à 32 g.L^{-1}), à l'échelle du banc d'essai, devrait entraîner des modifications des densités de courant sous polarisation cathodique (densités de courant plus grandes) car le dépôt calco-magnésien ne pourra pas se former. Une étape de pré-conditionnement en eau de mer synthétique serait à envisager.

Les tests de transition on/off peuvent également être optimisés, avec par exemple plus de transitions « on/off » (test plus long) afin de déterminer le temps de désolidarisation du dépôt permettant une protection du substrat. Des tests en mode galvanostatique pourraient être envisagés pour se rapprocher des conditions réelles de PCCI. Sous tests de vieillissement, suivant le mode de pilotage en courant ou potentiel, il est très probable que les processus se déroulant à la surface du substrat soient différents.

Le dernier point majeur envisagé en perspective serait le développement de modèles paramétriques en fonction des expressions analytiques développées pour le nouveau solveur CorOns, permettant de retracer les courbes de polarisation des matériaux étudiés. Ces expressions auraient pour objectifs de modéliser les tendances d'évolution de certaines caractéristiques physiques (E_{corr} , i_{corr} , R_p ...) en fonction de plusieurs paramètres physiques (température, vitesse). Cette étape ultime permettrait d'alléger les résolutions numériques avec le solveur CorOns.

Bibliographie

- [1] M. T. Gudze and R. E. Melchers, "Operational based corrosion analysis in naval ships," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3296–3307, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.08.048.
- [2] L. Demilier *et al.*, "Corrosion related electromagnetic signatures measurements and modelling on a 1:40th scaled model," *WIT Trans. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 235–244, 2007, doi: 10.2495/ECOR070231.
- [3] A. Guibert, "Diagnostic de corrosion et prédiction de signature électromagnétique de structures sous-marines sous protection cathodique," Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [4] E. Bardal, *Corrosion and Protection (Engineering materials and processes)*, Engineerin. USA: Spriger-Verlag London Process Limited, 2004.
- [5] C. Lefrou, P. Fabry, and J.-C. Pognet, *Electrochimie : concepts fondamentaux illustrés*, Nouvelle. France: Collection Grenoble Science, 2013.
- [6] J. Creus, R. Sabot, and P. Refait, "Corrosion et protection des métaux en milieu marin," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, p. cor620, 2013.
- [7] M. Pourbaix, N. De Zoubov, J. Van Muylder, E. Deltombe, J. Scmets, and C. Vanleughenaghe, *ATLAS D'EQUILIBRES ELECTROCHIMIQUES*, CEBECOR. Paris: Paris : Gauthier-Villars & Cie, 1963.
- [8] G. Y. Koga, B. Albert, V. Roche, and R. P. Nogueira, "A comparative study of mild steel passivation embedded in Belite-Ye'elimité-Ferrite and Portland cement mortars," *Electrochim. Acta*, vol. 261, pp. 66–77, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.128.
- [9] T. Thi Tuyet Mai, "Etude du comportement électrochimique d'un acier de construction navale dans l'eau de mer," Grenoble INPG, 1990.
- [10] C. Guedes Soares, Y. Garbatov, and A. Zayed, "Effect of environmental factors on steel plate corrosion under marine immersion conditions," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 4, pp. 524–541, 2011, doi: 10.1179/147842209X12559428167841.
- [11] M. Faimali, E. Chelossi, F. Garaventa, C. Corrà, G. Greco, and A. Mollica, "Evolution of oxygen reduction current and biofilm on stainless steels cathodically polarised in natural aerated seawater," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 1, pp. 148–153, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.02.115.
- [12] ASTM, "ASTMD1141-98 (2003)_Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water," 2003.
- [13] Y.-S. Kim, S. K. Lee, H.-J. Chung, and J.-G. Kim, "Influence of a simulated deep sea

- condition on the cathodic protection and electric field of an underwater vehicle," *Ocean Eng.*, vol. 148, no. October 2017, pp. 223–233, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.oceaneng.2017.11.027.
- [14] S. Touzain, Q. Le Thu, and G. Bonnet, "Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests," *Prog. Org. Coatings*, vol. 52, no. 4, pp. 311–319, 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.09.007.
- [15] J. H. Kim, Y. S. Kim, and J. G. Kim, "Cathodic protection criteria of ship hull steel under flow condition in seawater," *Ocean Eng.*, vol. 115, pp. 149–158, 2016, doi: 10.1016/j.oceaneng.2016.02.024.
- [16] Z. Cui *et al.*, "Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in artificial seawater: Influence of dissolved oxygen and pH," *Corros. Sci.*, vol. 150, no. December 2018, pp. 218–234, 2019, doi: 10.1016/j.corosci.2019.02.002.
- [17] C. Deslouis, 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 12–13, pp. 1891–1901, May 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)00303-4.
- [18] C. Deslouis, 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 ," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 11, pp. 1837–1845, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00403-X.
- [19] Y. Xu, Q. Zhou, L. Liu, Q. Zhang, S. Song, and Y. Huang, "Exploring the corrosion performances of carbon steel in flowing natural sea water and synthetic sea waters," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 7, pp. 579–588, 2020, doi: 10.1080/1478422X.2020.1765476.
- [20] J. Basumatary and R. J. K. Wood, "Synergistic effects of cavitation erosion and corrosion for nickel aluminium bronze with oxide film in 3.5% NaCl solution," *Wear*, vol. 376–377, pp. 1286–1297, 2017, doi: 10.1016/j.wear.2017.01.047.
- [21] Č. Donik and A. Kocijan, "Comparison of the corrosion behaviour of austenitic stainless steel in seawater and in a 3.5 % NaCl solution," *Mater. Tehnol.*, vol. 48, no. 6, pp. 937–942, 2014.
- [22] M. Mouanga, M. Puiggali, B. Tribollet, V. Vivier, N. Pébère, and O. Devos, "Galvanic corrosion between zinc and carbon steel investigated by local electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 88, pp. 6–14, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.002.
- [23] Y. Liu, Z. Wang, and Y. Wei, "Influence of Seawater on the Carbon Steel Initial Corrosion Behavior," vol. 14, pp. 1147–1162, 2019, doi: 10.20964/2019.02.36.
- [24] R. E. Melchers, "Effect of Temperature on the Marine Immersion Corrosion of Carbon Steels," *NACE Int. Sci. Sect.*, no. September, pp. 768–782, 2002, doi: 0010-

9312/02/000171/\$5.00+\$0.50/0.

- [25] C. Barchiche *et al.*, "Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3 - Deposit of CaCO_3 in the presence of Mg(II) ," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 12, pp. 1645–1654, May 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(03)00075-6.
- [26] H. Karoui *et al.*, "Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on CaCO_3 and Mg(OH)_2 formation," *Desalination*, vol. 311, pp. 234–240, 2013, doi: 10.1016/j.desal.2012.07.011.
- [27] P. Refait, M. Jeannin, R. Sabot, H. Antony, and S. Pineau, "Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics," *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 375–382, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.035.
- [28] P. Refait, A.-M. Grolleau, M. Jeannin, E. François, and R. Sabot, "Corrosion of mild steel at the seawater/sediments interface: Mechanisms and kinetics," *Corros. Sci.*, vol. 130, no. October 2017, pp. 76–84, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.10.016.
- [29] P. Refait, M. Jeannin, R. Sabot, A. M. Grolleau, and E. François, "Localized corrosion of carbon steel in marine media: Galvanic coupling and heterogeneity of the corrosion product layer," *Eur. Corros. Congr. Eurocorr 2015*, vol. 2, p. 796, 2015.
- [30] J. S. Carlton, "Propeller Materials," in *Marine Propellers and Propulsion*, Elsevier, 2019, pp. 425–436.
- [31] M. Aucher, "Hélices marines Hélices marines," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 1, no. 0, pp. 4–40, 1996.
- [32] F. Ferrer, "Etude bibliographique sur les matériaux pour hélices," *DGA-Docuement interne-CESMAN*, pp. 0–53, 2000.
- [33] Z. Daya, D. Hutt, and T. Richards, "Maritime electromagnetism and DRDC Signature Management research," *Def. R&D Canada – Atl.*, no. December, p. 74, 2005.
- [34] C. Li, M. Du, J. Qiu, J. Zhang, and C. Gao, "Influence of temperature on the protectiveness and morphological characteristics of calcareous deposits polarized by galvanostatic mode," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 27, no. 1, pp. 131–139, 2014, doi: 10.1007/s40195-013-0010-6.
- [35] A. Schüssler and H. E. Exner, "The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater-I. protective layer formation and passivation mechanism," *Corros. Sci.*, vol. 34, no. II, pp. 1793–1802, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90017-B](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90017-B).
- [36] Q. Luo, Z. Qin, Z. Wu, B. Shen, L. Liu, and W. Hu, "The corrosion behavior of Ni-Cu gradient layer on the nickel aluminum-bronze (NAB) alloy," *Corros. Sci.*, vol. 138, no. May 2017, pp. 8–19, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.03.050.
- [37] Y. Chen, D. M. Qi, H. P. Wang, Z. Xu, C. X. Yi, and Z. Zhang, "Corrosion behavior of aluminum bronze under thin electrolyte layers containing artificial seawater," *Int. J.*

Electrochem. Sci., vol. 10, no. 11, pp. 9056–9072, 2015.

- [38] J. A. Wharton, R. C. Barik, G. Kear, R. J. K. Wood, K. R. Stokes, and F. C. Walsh, “The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 3336–3367, 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.053.
- [39] G. Kear, B. D. Barker, K. Stokes, and F. C. Walsh, “Flow influenced electrochemical corrosion of nickel aluminium bronze - Part II. Anodic polarisation and derivation of the mixed potential,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 12, pp. 1241–1248, Dec. 2004, doi: 10.1007/s10800-004-1759-0.
- [40] G. Kear, B. D. Barker, K. Stokes, and F. C. Walsh, “Flow influenced electrochemical corrosion of nickel aluminium bronze -Part I. Cathodic polarisation,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 12, pp. 1235–1240, Dec. 2004, doi: 10.1007/s10800-004-1758-1.
- [41] P.-J. Cunat, “Aciers inoxydables-Propriétés. Résistance à la corrosion,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. 1, no. 0, p. 31, 2000.
- [42] S. K. Jang, M. S. Han, and S. J. Kim, “Electrochemical characteristics of stainless steel using impressed current cathodic protection in seawater,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, no. 4, pp. 930–934, 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60380-5.
- [43] T. Hodgkiess and C. W. Lim, “Aspects of galvanic corrosion behaviour of a range of materials in seawater,” *Corros. Sci.*, vol. 35, no. 1–4, pp. 269–283, Jan. 1993, doi: 10.1016/0010-938X(93)90158-D.
- [44] N. Espallargas, R. Johnsen, C. Torres, and A. I. Muñoz, “A new experimental technique for quantifying the galvanic coupling effects on stainless steel during tribocorrosion under equilibrium conditions,” *Wear*, vol. 307, no. 1–2, pp. 190–197, 2013, doi: 10.1016/j.wear.2013.08.026.
- [45] S. M. Hoseinie, A. M. Homborg, T. Shahrabi, J. M. C. Mol, and B. Ramezanzadeh, “A Novel Approach for the Evaluation of Under Deposit Corrosion in Marine Environments Using Combined Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise,” *Electrochim. Acta*, vol. 217, pp. 226–241, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.146.
- [46] A. Mathiazhagan, “Design and Programming of Cathodic Protection for SHIPS,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 1, no. 3, pp. 217–221, 2010, doi: 10.7763/ijcea.2010.v1.36.
- [47] S. J. M. Thomas, P. P. Edwards, and V. L. Kuznetsov, “Sir Humphry Davy: Boundless Chemist, Physicist, Poet and Man of Action,” *ChemPhysChem*, vol. 9, no. 1, pp. 59–66, Jan. 2008, doi: 10.1002/cphc.200700686.
- [48] C. Carré, A. Zanibellato, M. Jeannin, R. Sabot, P. Gunkel-Grillon, and A. Serres, “Electrochemical calcareous deposition in seawater. A review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 1193–1208, 2020, doi: 10.1007/s10311-020-01002-z.

- [49] Y.-S. Kim, S. K. Lee, and J.-G. Kim, "Influence of anode location and quantity for the reduction of underwater electric fields under cathodic protection," *Ocean Eng.*, vol. 163, no. June, pp. 476–482, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.oceaneng.2018.06.024.
- [50] S. H. Xing, Y. Li, H. Q. Song, Y. G. Yan, and M. X. Sun, "Optimization the quantity, locations and output currents of anodes to improve cathodic protection effect of semi-submersible crane vessel," *Ocean Eng.*, vol. 113, no. 2016, pp. 144–150, 2016, doi: 10.1016/j.oceaneng.2015.12.047.
- [51] M. S. Hong, J. H. Hwang, and J. H. Kim, "Optimization of the cathodic protection design in consideration of the temperature variation for offshore structures," *Corrosion*, vol. 74, no. 1, pp. 123–133, 2018, doi: 10.5006/2492.
- [52] A. Guibert, O. Chadebec, J. L. Coulomb, C. Rannou, and R. P. Nogueira, "Ships hull corrosion diagnosis from close measurements of electric potential in the water," *EPJ Appl. Phys.*, vol. 52, no. 2, 2010, doi: 10.1051/epjap/2010145.
- [53] afnor, "Protection cathodique des coques de bateaux_NF EN 16222," 2012.
- [54] D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, "Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy: Part 2: Application of EIS to Coatings," *JCT CoatingsTech*, vol. 1, no. 8, pp. 88–93, 2004.
- [55] D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, "Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy: Part 3: Protocols for testing Coatings with EIS," *JCT CoatingsTech*, vol. 1, no. 8, pp. 22–27, 2005.
- [56] Blanc, "Etude d'un système de peintures par Spectroscopie d 'Impédance Electrochimique," *Ministère la défense_DGA Doc. intern*, vol. 1, pp. 1–20, 2002.
- [57] G. P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, and D. E. Tallman, "Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance - thermal cycling testing," *Prog. Org. Coatings*, vol. 39, no. 1, pp. 67–78, 2000, doi: 10.1016/S0300-9440(00)00106-5.
- [58] L. Fedrizzi, A. Bergo, and M. Fanicchia, "Evaluation of accelerated aging procedures of painted galvanised steels by EIS," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1864–1872, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.146.
- [59] L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian, and L. Valentinelli, "Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling," *Prog. Org. Coatings*, vol. 48, no. 2–4, pp. 271–280, 2003, doi: 10.1016/S0300-9440(03)00109-7.
- [60] S. Martinez, L. V. Žulj, and F. Kapor, "Disbonding of underwater-cured epoxy coating caused by cathodic protection current," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 2253–2258, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.06.003.
- [61] S. Skale, V. Doleček, and M. Slemnik, "Electrochemical impedance studies of corrosion protected surfaces covered by epoxy polyamide coating systems," *Prog. Org. Coatings*, vol. 62, no. 4, pp. 387–392, 2008, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.02.003.

- [62] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, and C. Jeffcoate, "EIS studies of coated metals in accelerated exposure," *Prog. Org. Coatings*, vol. 46, no. 2, pp. 149–158, 2003, doi: 10.1016/S0300-9440(02)00222-9.
- [63] V. G. DeGiorgi, E. Hogan, K. E. Lucas, and S. A. Wimmer, *Shipboard impressed current cathodic protection system (ICCP) analysis*, vol. 7. 2005.
- [64] M. Izadi, A. Yazdiyan, T. Shahrabi, S. M. Hoseinieh, and H. Shahrabi, "Influence of Temperature Variation on the Formation and Corrosion Protective Performance of Calcium Carbonate Deposits in Artificial Seawater," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 28, no. 7, pp. 4221–4233, 2019, doi: 10.1007/s11665-019-04189-7.
- [65] J. S. Noh, N. J. Laycock, W. Gao, and D. B. Wells, "Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 12, pp. 2069–2084, 2000, doi: 10.1016/S0010-938X(00)00052-4.
- [66] J. F. Yan, R. E. White, R. B. Griffin, and J. Yan, "Parametric Studies of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater Parametric Studies of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater," 1993, doi: 10.1149/1.2220970.
- [67] S. Bourrel, B. Levasseur, and C. Blayac, "Rapport D 'Essai_Evaluation de l'état de dégradation d'un système de peinture-Protection cathodique," *DGA_Direction Générale de l'Armement*, no. 0, pp. 1–7, 2013.
- [68] A. Giroud, "Protection cathodique_Courbe de polarisation," *Ministère la défense_DGA Doc. intern*, vol. 1, pp. 1–18, 1998.
- [69] A. Giroud, "Fregate de Surveillance type Floreal Protection Cathodique," *Cedocar*, pp. 1–30, 1997.
- [70] C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, P. Refait, and B. Tribollet, "Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: Role of sulphates, calcium concentration and temperature," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 17–18, pp. 2833–2839, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.067.
- [71] R. U. Lee and J. R. Ambrose, "Influence of Cathodic Protection Parameters on Calcareous Deposit Formation," *Corrosion*, vol. 44, no. 12, pp. 887–891, Dec. 1988, doi: 10.5006/1.3584961.
- [72] A. Neville and A. P. Morizot, "Calcareous scales formed by cathodic protection — an assessment of characteristics and kinetics," vol. 243, pp. 490–502, 2002.
- [73] D. Thierry, N. Larché, C. Leballeur, S. L. Wijesinghe, and T. Zixi, "Corrosion potential and cathodic reduction efficiency of stainless steel in natural seawater," *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 5, pp. 453–458, 2015, doi: 10.1002/maco.201307497.
- [74] O. Lopez, P. Zuddas, and D. Faivre, "The influence of temperature and seawater composition on calcite crystal growth mechanisms and kinetics: Implications for Mg

- incorporation in calcite lattice," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 73, no. 2, pp. 337–347, 2009, doi: 10.1016/j.gca.2008.10.022.
- [75] N. Larché, X. Hallet, J. Blanc, and D. Thierry, "Specific cathodic protection data for carbon steel in high flow rate seawater," *Eur. Corros. Congr. Eurocorr 2016*, vol. 2, pp. 1270–1282, 2016.
- [76] Y. Yang, J. D. Scantlebury, and E. V. Koroleva, "A study of calcareous deposits on cathodically protected mild steel in artificial seawater," *Metals (Basel)*, vol. 5, no. 1, pp. 439–456, 2015, doi: 10.3390/met5010439.
- [77] D. T. Kalovelonis, D. C. Rodopoulos, T. V. Gortsas, D. Polyzos, and S. V. Tsinopoulos, "Cathodic protection of a container ship using a detailed BEM model," *J. Mar. Sci. Eng.*, vol. 8, no. 5, 2020, doi: 10.3390/JMSE8050359.
- [78] D. J. Tighe-Ford, P. Khambhaita, S. D. H. Taylor, and A. Rayner, "Dynamic characteristics of ship impressed current cathodic protection systems," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 1, pp. 105–113, 2001, doi: 10.1023/A:1004122128009.
- [79] V. G. Degiorgi, E. D. Thomas, and K. E. Lucas, "Scale effects and verification of modeling of ship cathodic protection systems," *Eng. Anal. Bound. Elem.*, vol. 22, no. 1, pp. 41–49, 1998, doi: 10.1016/S0955-7997(98)80012-X.
- [80] V. G. DeGiorgi, "Evaluation of perfect paint assumptions in modeling of cathodic protection systems," *Eng. Anal. Bound. Elem.*, vol. 26, no. 5, pp. 435–445, 2002, doi: 10.1016/S0955-7997(01)00104-7.
- [81] J. Wu, S. Xing, C. Liang, L. Lu, and Y. Yan, "The influence of electrode position and output current on the corrosion related electro-magnetic field of ship," *Adv. Eng. Softw.*, vol. 42, no. 10, pp. 902–909, 2011, doi: 10.1016/j.advengsoft.2011.06.007.
- [82] N. G. Zamani, "Boundary element simulation of the cathodic protection system in a prototype ship," *Appl. Math. Comput.*, vol. 26, no. 2, pp. 119–134, 1988, doi: 10.1016/0096-3003(88)90046-X.
- [83] S. Xing, J. Wu, and Y. Yan, "Optimization of a ship's ICCP system to minimize electrical and magnetic signature by mathematical simulation," *WIT Trans. Eng. Sci.*, vol. 65, pp. 69–77, 2009, doi: 10.2495/ECOR090071.
- [84] M. Nale, "Développement et validation de modèles transitoires et multi-échelles de signatures électriques sous-marines de navires," Université Grenoble Alpes -G2elab-ERT, 2022.
- [85] A. A. Dastgerdi, A. Brenna, M. Ormellese, M. P. Pedefferri, and F. Bolzoni, "Experimental design to study the influence of temperature, pH, and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion of UNS S30403 stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 159, no. March, 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108160.
- [86] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, and C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann. Paris,

1996.

- [87] P. Refait, J. A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D. D. Nguyen, A. Romaine, and R. Sabot, "Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 79, pp. 210–217, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.108.
- [88] Agency European Defence, "CCNS Corrosion Control for navy ships," 2016.
- [89] B. Tribollet and M. E. Orazem, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley. Hoboken, N.J.: The Electrochemical society series, 2008.
- [90] G. Barral, B. L. E. Gorrec, and C. Montella, "Cours electroch," no. lut 1, 2003.
- [91] H. Zeng, Y. Yang, M. Zeng, and M. Li, "Effect of dissolved oxygen on electrochemical corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel in hot concentrated seawater," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 66, pp. 177–185, 2021, doi: 10.1016/j.jmst.2020.06.030.
- [92] D. Thierry, C. Leballeur, and N. Larché, "Galvanic series in seawater as a function of temperature, oxygen content, and chlorination," *Corrosion*, vol. 74, no. 2, pp. 147–152, 2018, doi: 10.5006/2638.
- [93] R. Jeffrey and R. E. Melchers, "Corrosion of vertical mild steel strips in seawater," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 2291–2297, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.06.020.
- [94] N. Le Bozec, C. Compère, M. L'Her, A. Laouenan, D. Costa, and P. Marcus, "Influence of stainless steel surface treatment on the oxygen reduction reaction in seawater," *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 4, pp. 765–786, 2001, doi: 10.1016/S0010-938X(00)00113-X.
- [95] F. L. Xu, J. Z. Duan, C. G. Lin, and B. R. Hou, "Influence of Marine Aerobic Biofilms on Corrosion of 316L Stainless Steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 22, no. 8, pp. 715–720, 2015, doi: 10.1016/S1006-706X(15)30062-5.
- [96] J. M. W. Baynham and R. A. Adey, "Simulating the transient response of ICCP control systems," *Model. Cathodic Prot. Syst.*, pp. 45–60, 2005, doi: 10.2495/1-85312-889-9/03.
- [97] I. Lanneluc, M. Langumier, R. Sabot, M. Jeannin, P. Refait, and S. Sablé, "On the bacterial communities associated with the corrosion product layer during the early stages of marine corrosion of carbon steel," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 99, pp. 55–65, 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.01.003.
- [98] "BioLogic.net." <https://www.biologic.net/products/vsp-3e/>.
- [99] "Gamry.com." <https://www.gamry.com/potentiostats/reference-600-plus/>.
- [100] A. Sadkowsky and J.-P. Diard, "On the Fletcher's two-terminal equivalent network of a three-terminal electrochemical cell," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 6, pp. 1907–1911, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.11.008.

- [101] S. M. Hoseinie, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, and M. F. Rad, "The Role of Porosity and Surface Morphology of Calcium Carbonate Deposits on the Corrosion Behavior of Unprotected API 5L X52 Rotating Disk Electrodes in Artificial Seawater," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 9, pp. C515–C529, 2016, doi: 10.1149/2.0191609jes.
- [102] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques stationnaires," *Tech. l'ingénieur*, vol. cor811, no. 0, pp. 1–22, 2010.
- [103] F. Bedioui, "Voltampérométrie . Théorie et mise en œuvre expérimentale," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P2126 V1, no. 0, p. 21, 1999.
- [104] P. Nagele, "Misuse of standard error of the mean (SEM) when reporting variability of a sample. A critical evaluation of four anaesthesia journals," *Br. J. Anaesth.*, vol. 90, no. 4, pp. 514–516, 2003, doi: 10.1093/bja/aeg087.
- [105] P. Barde and M. Barde, "What to use to express the variability of data: Standard deviation or standard error of mean?," *Perspect. Clin. Res.*, vol. 3, no. 3, p. 113, 2012, doi: 10.4103/2229-3485.100662.
- [106] F. Hilario, "Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO₂ pour applications biomédicales : propriétés électrochimiques et bioactivité," Université Grenoble Alpes, 2017.
- [107] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances," *Tech. l'Ingénieur*, vol. PE 2 210, no. 0, pp. 3–19, 1994.
- [108] D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, "Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy: Part 1: Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy," *CoatingsTech*, vol. 1, no. 8, pp. 46–52, 2004.
- [109] J. R. Macdonald, "Fundamentals of impedance spectroscopy," in *Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems*, John Wiley., J. . Macdonald, Ed. USA, 1987, p. 346.
- [110] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films_II Application," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, p. C458, 2010, doi: 10.1149/1.3499564.
- [111] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1473–1479, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [112] C. L. Alexander, B. Tribollet, and M. E. Orazem, "Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 2. Capacitance," *Electrochim. Acta*, vol. 188, pp. 566–573, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.11.135.
- [113] K. Jüttner, "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 10, pp. 1501–1508, 1990, doi: 0013-4686/90 \$3.00 + 0.00.

- [114] M. E. Orazem *et al.*, “Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. C215–C225, Mar. 2015, doi: 10.1149/2.033306jes.
- [115] C. L. Alexander, B. Tribollet, V. Vivier, and M. E. Orazem, “Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 3. Adsorbed Intermediates,” *Electrochim. Acta*, vol. 251, pp. 99–108, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.08.081.
- [116] G. J. J. Brug, A. L. G. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, “The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, no. 1–2, pp. 275–295, 1984, doi: 10.1016/S0022-0728(84)80324-1.
- [117] M. Benoit *et al.*, “Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals,” *Electrochim. Acta*, vol. 201, pp. 340–347, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.173.
- [118] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, “Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6218–6227, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.065.
- [119] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, “Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films_I Theory,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, p. C452, 2010, doi: 10.1149/1.3499564.
- [120] B. Tribollet, V. Vivier, and M. E. Orazem, *EIS technique in passivity studies: Determination of the dielectric properties of passive films*, no. 6. Elsevier Inc., 2018.
- [121] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement,” *Tech. l’ingénieur Tech. d’analyse par Imag.*, vol. 33, no. 0, p. 21, 2013, [Online]. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/>.
- [122] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux, “Spectrométrie Raman,” vol. 33, no. 0, 2021.
- [123] M. Dalibart and L. Servant, “Spectroscopie dans l’infrarouge,” *Tech. l’Ingénieur, Trait. Anal. Caractérisation*, vol. 33, no. 0, 1992.
- [124] F. Dubois, “Etude par spectroscopie raman de la corrosion d’aciers à ressorts de suspension automobile,” Grenoble INP, 2008.
- [125] S. Ceré, M. Vazquez, S. R. De Sanchez, and D. J. Schiffrin, “Surface redox catalysis and reduction kinetics of oxygen on copper-nickel alloys,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 505, pp. 118–124, 2001.
- [126] F. King, M. J. Quinn, and C. D. Litke, “Oxygen reduction on copper in neutral NaCl

- solution," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 385, pp. 45–55, 1994, doi: 022-0728(94)03705-1.
- [127] M. R. Belmonte *et al.*, "Characterization of steel surface under cathodic protection in seawater," *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 60, no. 3, pp. 160–167, 2013, doi: 10.1108/00035591311315418.
- [128] J. -F. F. Yan, R. E. White, R. B. Griffin, and J. -F. F. Yan, "Parametric Studies of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 5, pp. 1275–1280, 1993, doi: 10.1149/1.2220970.
- [129] B. Zhang, J. Wang, and F. Yan, "Load-dependent tribocorrosion behaviour of nickel-aluminium bronze in artificial seawater," *Corros. Sci.*, vol. 131, pp. 252–263, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.11.028.
- [130] Biologic, "Ec-Lab." Biologic, [Online]. Available: Biologic.net.
- [131] "Simad." LISE laboratory_Sorbonne University, 2010. Logiciel de modélisation des diagrammes d'impédance.
- [132] J. Duan, S. Wu, X. Zhang, G. Huang, M. Du, and B. Hou, "Electrochimica Acta Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater," vol. 54, pp. 22–28, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.04.085.
- [133] N. Murer, J. P. Diard, and B. Petrescu, "The effects of time-variance on impedance measurements: Examples of a corroding electrode and a battery cell," *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 10, no. 2, pp. 127–140, 2020, doi: 10.5599/jese.725.
- [134] Q. Meyer and C. Zhao, "Air perturbation-induced low-frequency inductive electrochemical impedance arc in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 488, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229245.
- [135] M. Mahdavian and M. M. Attar, "Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 12, pp. 4152–4157, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2006.03.012.
- [136] S. Skale, V. Doleček, and M. Slemnik, "Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 1045–1055, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.06.027.
- [137] F. Mansfeld, L. T. Han, C. C. Lee, and G. Zhang, "Evaluation of corrosion protection by polymer coatings using electrochemical impedance spectroscopy and noise analysis," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 19–20, pp. 2933–2945, 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(98)00034-6.
- [138] J. L. Luo, C. J. Lin, Q. Yang, and S. W. Guan, "Cathodic disbonding of a thick polyurethane coating from steel in sodium chloride solution," *Prog. Org. Coatings*, vol. 31, no. 4, pp. 289–295, 1997, doi: 10.1016/S0300-9440(97)00086-6.
- [139] D. Yang, Y. Huang, P. Peng, X. Liu, and B. Zhang, "Passivation behavior and corrosion

- resistance of 904L austenitic stainless steels in static seawater," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 14, no. 7, pp. 6133–6146, 2019, doi: 10.20964/2019.07.14.
- [140] S. Nagarajan, M. Karthega, and N. Rajendran, "Pitting corrosion studies of super austenitic stainless steels in natural sea water using dynamic electrochemical impedance spectroscopy," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, no. 2, pp. 195–201, 2007, doi: 10.1007/s10800-006-9231-y.
- [141] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, and A. Delblanc-Bauer, "Eis and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 275–289, Feb. 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00122-X.
- [142] L. Wang, H. Jia, L. Shi, N. Liao, X. Yu, and D. Jin, "Controlled synthesis of Cu₂O micro-crystals with various morphologies by adjusting solution conditions," *Inorg. Mater.*, vol. 46, no. 8, pp. 847–851, Aug. 2010, doi: 10.1134/S002016851008008X.
- [143] M. Vayer, I. Reynaud, and R. Erre, "XPS characterizations of passive films formed on martensitic stainless steel: Qualitative and quantitative investigations," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 10, pp. 2581–2587, 2000, doi: 10.1023/A:1004719213960.
- [144] A. S. Castela and A. M. Simões, "Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements," *Prog. Org. Coatings*, vol. 46, no. 2, pp. 130–134, 2003, doi: 10.1016/S0300-9440(02)00220-5.
- [145] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, and S. Touzain, "Effect of pigment and temperature onto swelling and water uptake during organic coating ageing," *Prog. Org. Coatings*, vol. 124, no. September 2017, pp. 249–255, 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.11.022.
- [146] S. J. Song and J. G. Kim, "Influence of magnesium ions in the seawater environment on the improvement of the corrosion resistance of low-chromium-alloy steel," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 1, 2018, doi: 10.3390/ma11010162.
- [147] T. Bellezze, G. Giuliani, and G. Roventi, "Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method," *Corros. Sci.*, vol. 130, no. June 2017, pp. 113–125, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.10.012.
- [148] M. G. S. Ferreira, A. M. P. Simões, C. Compere, B. Rondot, and M. Da Cunha Belo, "Semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater," *Mater. Sci. Forum*, vol. 289–292, no. PART 2, pp. 887–894, 1998, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.289-292.887.
- [149] Y. Ben Amor, L. Bouselmi, B. Tribollet, E. Triki, "Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior," *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 4820–4826, 2010, doi:10.1016/j.electacta.2010.01.109

Annexes

I) Passivation chimique de l'acier Martensitique 1.4405 (Mise en place du protocole) : Chapitre 2

Les premières caractérisations électrochimiques de l'acier martensitique passivé 24h à l'air libre, ont montré une faible résistance de cette nuance à l'eau de mer synthétique.

Durant les 2h de conditionnement dans l'eau de mer de très nombreuses piqûres se sont formées puis repassivées (*Fig. annexe 1 A*, courbes rouge). Ces piqûres (chute brutale du potentiel), sont problématiques pour le bon fonctionnement des mesures d'impédance et potentiodynamiques qui suivent. Ces dernières demandent une bonne stabilité du système (quasi-stationnarité) avec un potentiel au bout des 2h de conditionnement, qui évolue peu jusqu'à la mesure potentiodynamique. De plus, au niveau des courbes de polarisation en rouge, (*Fig. 1 B*) l'instabilité du film formé à l'air libre, rend l'acier peu résistant à la corrosion localisée : avec une absence de zone de passivation et un potentiel de piqûre « E_p » proche de celui à l'abandon, « E_{corr} », aux environs de $-0,15 V_{ECS}$ et E_p aux environs de $0,04 V_{ECS}$.

Pour pallier ce problème de stabilité, une passivation chimique de l'interface a été réalisée. Même si cette étape supplémentaire requiert la manipulation d'acide qui peut être contraignante à plus grande échelle, elle permet d'accélérer le processus de passivation et renforcer le film passif formé [65], [143], [148]. Pour cette étude l'acide nitrique a été utilisé. Cet acide est souvent utilisé pour la passivation chimique d'acier inoxydable [65], [143], [148].

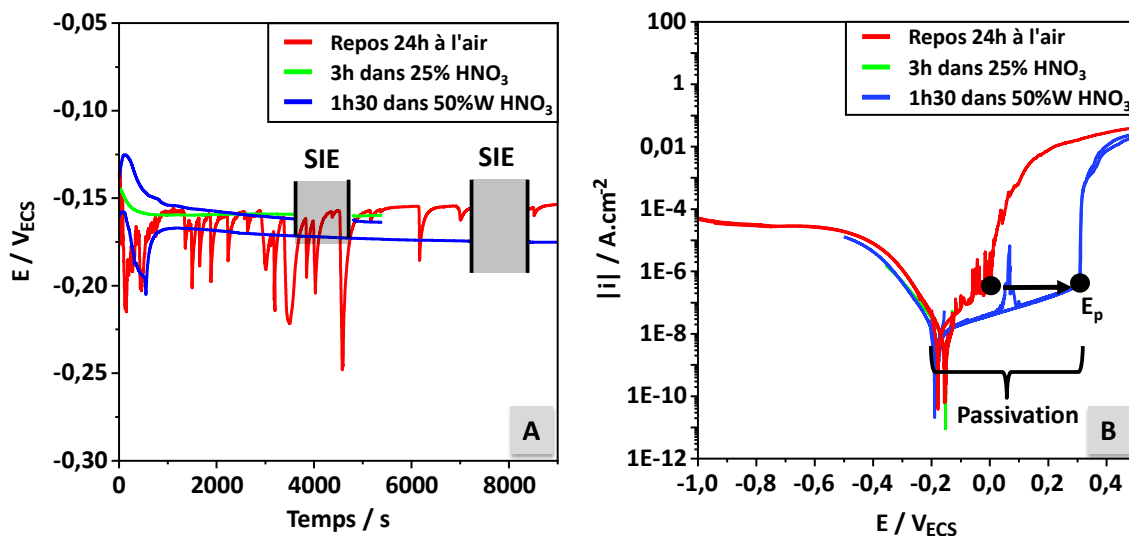


Figure 1 : Comparaison entre les différentes méthodes de préparation de l'échantillon martensitique 1.4405 en figure (A) l'enregistrement du potentiel durant les 2h de conditionnement précédant la mesure d'impédance « SIE » et les 10 min avant les mesures potentiodynamiques ; la figure (B) reprend les courbes de polarisation dans les conditions standard et en eau de mer synthétique

Notre objectif avec cette étape est l'obtention d'un film passif qui soit plus résistant à la corrosion localisée. Initialement, une immersion de 3h dans une solution concentrée à 25%*m* d'acide nitrique (HNO₃) a été testée. D'après *Noh et al.*[65], ce pourcentage permet d'atteindre un gain de résistance à la corrosion localisée maximal. Les résultats obtenus dans notre cas sont rapportés en *figures 1 A et B* (courbe verte). Le premier constat est que la passivation chimique permet en effet, sur un temps plus court (3h au lieu de 24h à l'air) de garantir la formation d'un film passif plus résistant à l'eau de mer. Une disparition quasi-totale de formation de piqûre est constatée (*Fig. A*, courbe verte) lors des étapes de conditionnement au potentiel d'abandon E_{corr} .

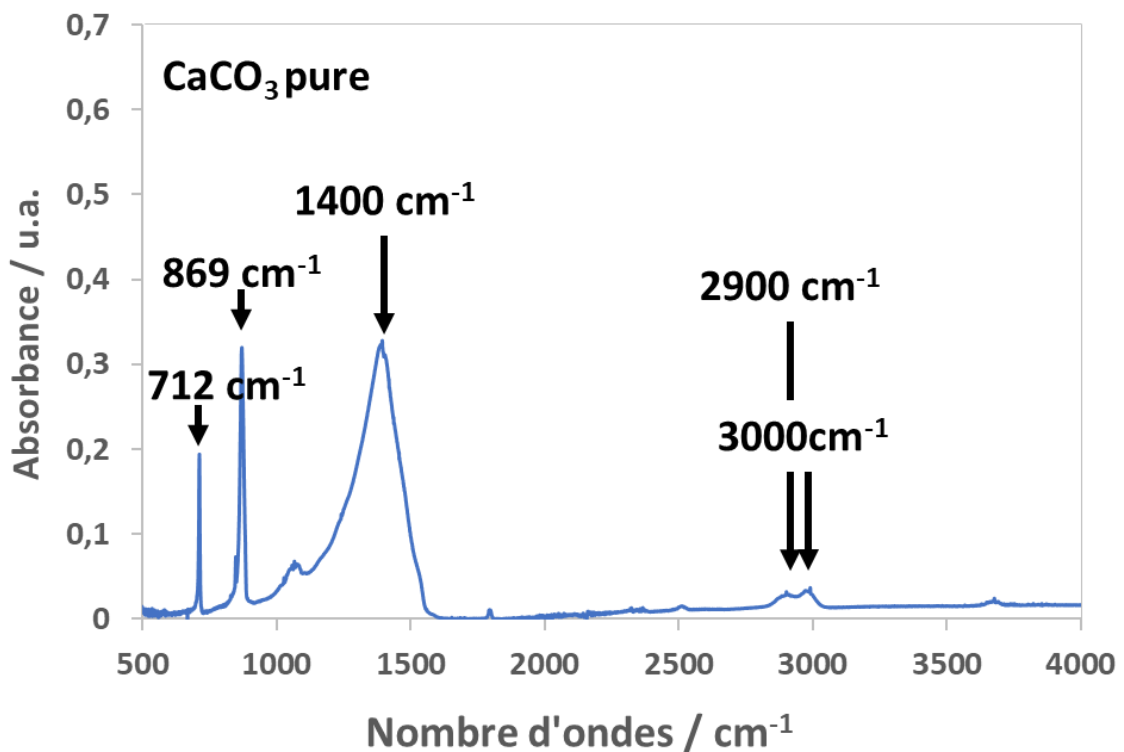
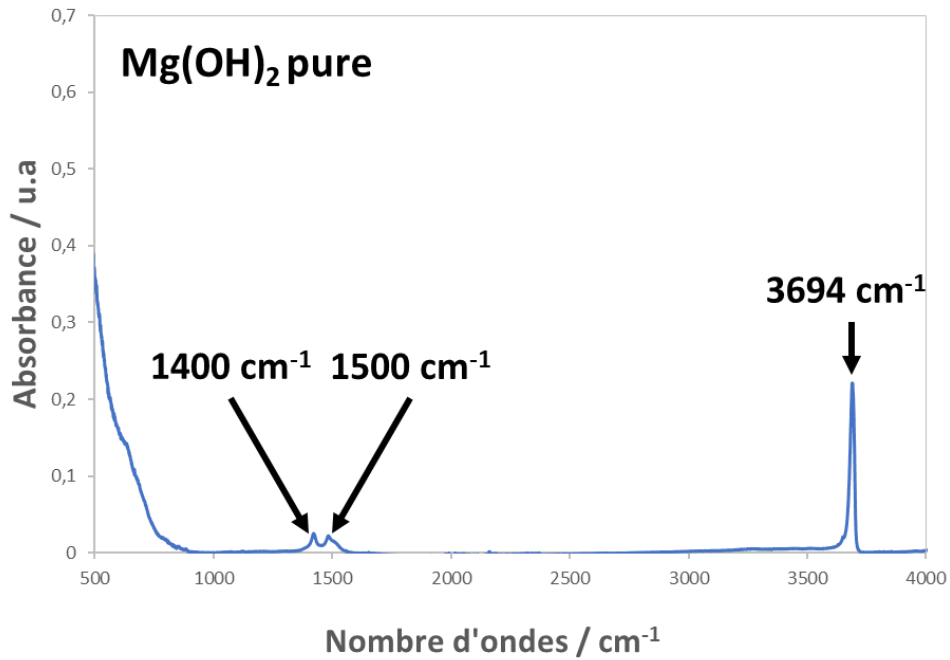
Même si ces résultats sont concluants, un test à une concentration plus importante a été effectué dans l'objectif d'avoir un pré-traitement le plus court possible à l'échelle du laboratoire. Les résultats obtenus sont représentés en bleu dans les *figures A et B*. Premièrement, selon la *figure 1 A*, le film semble toujours stable sur 1h ou 2h de conditionnement à l'abandon, avec des valeurs proches, en termes de potentiels, de celles enregistrées sous 3h d'immersion (*Fig. 1 A*, courbe verte) ou sous-passivation naturelle (*Fig. 1 A*, courbes rouges).

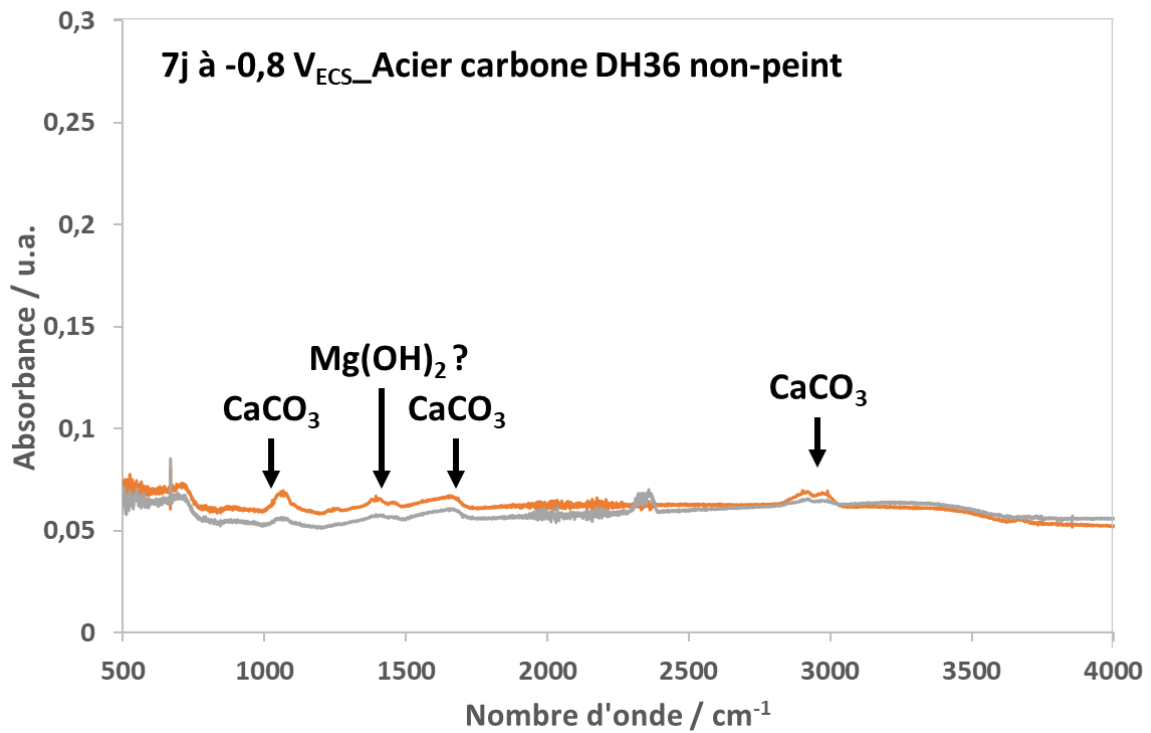
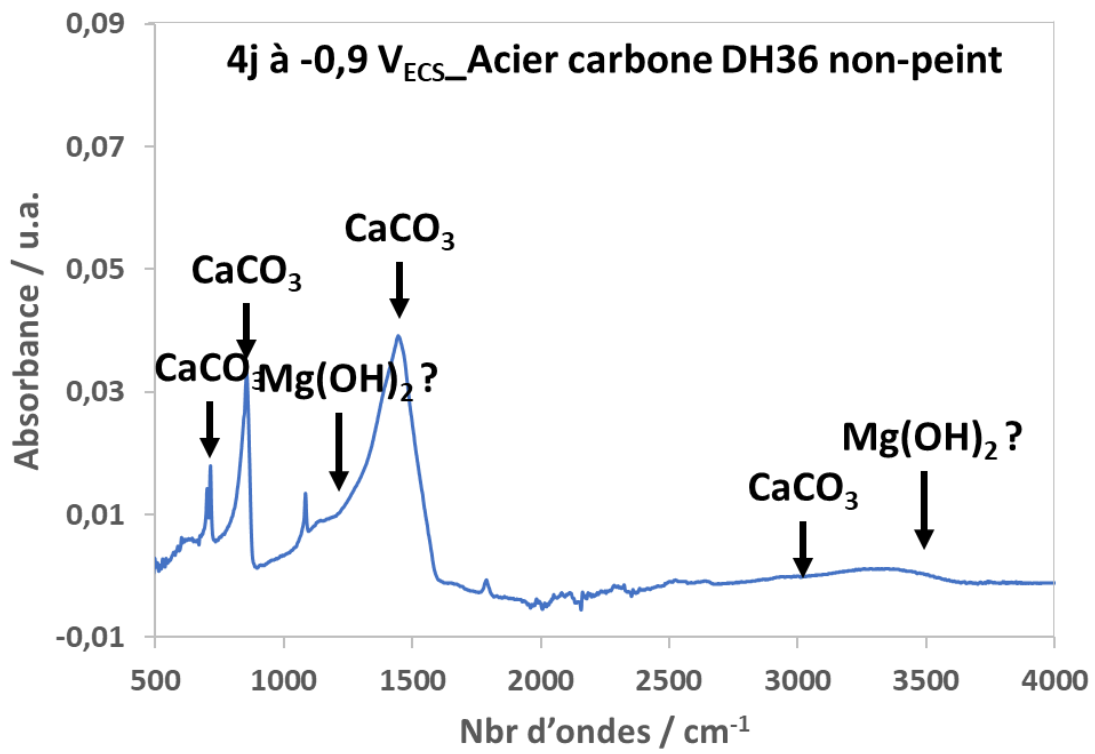
En *figure 1 B*, le comportement cathodique après 1h d'immersion dans une solution d'acide nitrique à 50%*m* reste similaire aux deux autres conditions testées : passivation naturelle (courbe rouge) et dans une solution à 25%*m* de HNO₃ avec une immersion de 3h (courbe verte). Ce qui correspond bien à ce qui était souhaité pour ces tests.

Sous polarisation anodique par rapport à la passivation à l'air libre (*Fig. 1 B*), la passivation chimique permet d'avoir une zone de passivation mieux définie et un potentiel de piqûre « Ep » plus élevé : i.e. de 0.04 à 0.3 V_{ECS} pour une passivation dans une solution à 25 %*m* et 50%*m* respectivement d'acide nitrique. Cette augmentation du potentiel de piqûre « Ep » témoigne d'une meilleure résistance de l'acier à la corrosion localisée surtout pour la passivation à 50 %*m* d'HNO₃. Ces résultats étant satisfaisants, cette étape plus courte de passivation a été retenue.

II) Spectre Infrarouge et analyses des échantillons d'acier DH36 non-peint sous protection cathodique (Chapitre 4)

Les spectres présentés ci-contre sont en absorbance en fonction du nombre d'onde. Les composants formants le dépôt calco-magnésien purs ont été caractérisés :





Résumé

Mots clés : *protection cathodique, corrosion, spectroscopie d'impédance électrochimique, banc d'essai, milieu marin*

Résumé Français : Ces dernières décennies, les recherches menées pour l'optimisation des systèmes de protection contre la corrosion portent à la fois sur la réduction de la consommation d'énergie et sur la discrétion électromagnétique des navires. Parmi les sources impactant la signature électromagnétique des navires, les processus de corrosion et de protection contre la corrosion, sont majoritaires. Il est devenu important de réduire cette signature, tout en garantissant une protection optimale contre la corrosion des navires. La prédiction de la signature électromagnétique des navires, passe très souvent par la modélisation numérique de la propagation des champs électromagnétiques. Le solveur CorOns, basé sur la méthode d'intégrale de frontière, à l'origine de la collaboration inter-laboratoires (DGA, G2Elab et LEPMI), a été développé dans ce contexte de recherche. Ce travail de recherche repose en amont sur l'étude expérimentale des interfaces et de leur évolution suivant les différents scénarios de corrosion rencontrés dans les conditions réelles. C'est dans cette démarche que s'inscrit ce projet de thèse. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et de la voltampérométrie, a permis de caractériser les différentes interfaces présentes à l'échelle de la carène d'un navire : matériau d'hélice (acier inoxydable et NAB) et de carène (acier carbone peint et non-peint) en eau de mer synthétique. Les différentes études menées durant ce projet, montrent que les densités de courant et donc indirectement les signatures électriques des navires, sont les plus impactées lorsque le système est limité par la diffusion du dioxygène dissous sous polarisation cathodique. A l'abandon (corrosion naturelle), la SIE a montré que le comportement de l'acier peint et l'acier martensitique passivé chimiquement, n'étaient pas impactés par la variation des conditions physiques du milieu. Un circuit R // CPE est utilisé pour caractériser la couche protectrice observée sur les matériaux. La dispersion normale des constantes de temps liée à la variation de résistivité des couches a été modélisée par une loi de puissance pour le CPE [110], [114], [118], [119]. Le même type de circuit est utilisé pour l'acier non-peint étudié à différentes températures. Dans ce cas, le CPE représente la double couche et est calculé par la loi de Brug (dispersion surfacique des constantes de temps)[116]. Toutefois sous conditions dynamiques à l'abandon ou encore sous vieillissement à $-0,8 V_{ECS}$ (condition de protection cathodique), l'acier non peint voit son interface fortement évoluer avec l'apparition par exemple d'un dépôt de produits de corrosion. Les conditions d'agitation de l'électrolyte et l'état de vieillissement de la surface, sont donc apparus comme les facteurs importants à prendre en compte pour les conditions limites du solveur CorOns. Finalement, l'impact du vieillissement a également été observé sur des échantillons peints, avec au bout de 2 ans d'immersion, une perte d'un facteur 10 pour la résistance caractéristique de la peinture. Même si visuellement la peinture ne présentait pas de défaut, la spectroscopie d'impédance a permis d'observer des

processus de corrosion supplémentaires qui laissent envisager un comportement intégrant une porosité dans la peinture. Cela suggère que les aciers peints vieilliss même sans défaut apparent ne peuvent plus être considérés comme des surfaces isolantes lors des simulations numériques. Une relation de non proportionnalité entre le pourcentage de surface libre (sans peinture) et les densités de courant a également été observée sous conditions de protection cathodique due à la présence d'« effet » de bords entre peinture et substrat. Le changement d'échelle avec des tests sur un banc d'essai pilote, a permis de valider l'utilisation des courbes de polarisation obtenues en laboratoire comme conditions limites au niveau du solveur CorOns.

Abstract

Keys words: *Cathodic protection, Corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Marine environment, Physical scale model*

Abstract: In recent decades, research for the optimization of corrosion protection systems has focused on both the reduction of energy consumption and the electromagnetic discretion of ships. Among the sources impacting the electromagnetic signature of ships, corrosion processes and corrosion protection are the most important. Representing a detection risk for naval vessels, this signature has to be reduced without comprising an optimal corrosion protection of ships. The prediction of the electromagnetic signature of ships is very often done by numerical modeling of the propagation of electromagnetic fields. The CorOns solver, based on the boundary element method, at the origin of the inter-laboratory collaboration (DGA, G2Elab and LEPMI), has been developed in this context. These researches are based on experimental studies of interfaces and their evolution according to different corrosion scenarios encountered in real conditions. The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and voltammetry, allowed to characterize the different interfaces present at the scale of the ship hull: propeller material (stainless steel and NAB) and hull (painted and unpainted carbon steel) in synthetic sea water. Studies carried out during this project show that diffusion of dissolved oxygen under cathodic polarization, is the main factor that influences current densities and thus the electrical signatures of the ships. Under open circuit conditions, EIS showed that the electrochemical behavior of painted steel and chemically passivated martensitic steel is not impacted by the variation of the physical conditions of the environment. A simple CPE//R circuit was used to modelize the protective layer formed onto the studied substrates. The normal distribution of time-constant related to the variation of the resistivity of the layers has been modeled by a power law model for the CPE [110], [114], [118], [119]. The same type of circuit was used for the unpainted steel studied at different temperatures. In this case, the CPE is modeled by Brug's (surface distribution of time-constant related to a distribution of capacitance = CPE behaviors) [116]. The dynamic conditions and the state of ageing of the surface appeared as key factors for the definition of the boundary conditions in the CorOns solver. Finally, the impact of ageing was also observed on the painted samples. After 2 years of immersion, the resistance of the painting decreases by a factor 10. Whereas visually the paint didn't show any defect, the impedance spectroscopy highlighted the observation of new corrosion process presumably due to progressive porosity of the paint deposited onto substrate. This suggests that painted steels, even without apparent defects, can no longer be considered as insulating surfaces along time in the numerical simulation approach. A non-proportional relationship between the percentage of painted free surface and the current densities was also observed under cathodic protection conditions, related to "boundary effect". Larger scale tests on physical scale model validated the use of the polarization curves obtained in the laboratory as boundary conditions in the CorOns solver.