



**HAL**  
open science

# Rôle de la structuration des patines formées sur acier autopatinable vis-à-vis de la résistance à la corrosion atmosphérique: Influence de la diminution des teneurs en SO<sub>2</sub> dans les atmosphères post-industrielles

Jean-Michel Morel

## ► To cite this version:

Jean-Michel Morel. Rôle de la structuration des patines formées sur acier autopatinable vis-à-vis de la résistance à la corrosion atmosphérique: Influence de la diminution des teneurs en SO<sub>2</sub> dans les atmosphères post-industrielles. Matériaux. Université de La Rochelle, 2022. Français. NNT : 2022LAROS015 . tel-03946573

**HAL Id: tel-03946573**

**<https://theses.hal.science/tel-03946573v1>**

Submitted on 19 Jan 2023

**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.



UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE



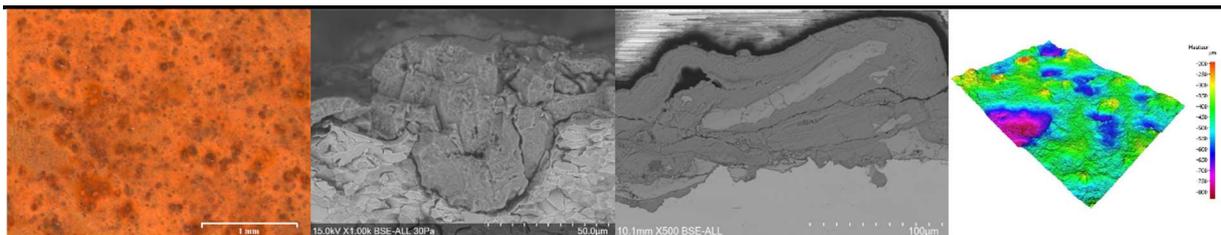
ÉCOLE DOCTORALE  
*Euclide (618)*

Laboratoire LaSIE – UMR CNRS 7356

THÈSE  
présentée par :  
Jean-Michel MOREL

soutenue le 9 mars 2022  
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle  
Discipline : Génie des Matériaux

**Rôle de la structuration des patines formées sur acier autopatinable vis-à-vis de la résistance à la corrosion atmosphérique : Influence de la diminution des teneurs en SO<sub>2</sub> dans les atmosphères post-industrielles.**



JURY :

Laurent ARURAUULT  
Delphine NEFF  
Vincent VIGNAL  
Emmanuel ROCCA  
Marie TOUZET CORTINA  
Juan CREUS  
Laurent GAILLET  
Vincent CHATEL

Professeur, Université Toulouse III, Président  
DR, Commissariat à l'Énergie Atomique, Rapportrice  
DR CNRS, Université de Bourgogne, Rapporteur  
MCF-HDR, Université de Lorraine, Examinateur  
MCF-HDR, Bordeaux INP, Examinatrice  
Professeur, La Rochelle Université, Directeur de thèse  
DR, Université Gustave Eiffel, Co-directeur de thèse  
Chargé d'Affaires Expertise, RTE, Invité



# Remerciements

Ce mémoire de thèse est le résultat d'un travail de recherche mené sur plusieurs années au sein du Laboratoire Structures Métalliques et à Câbles de l'Université Gustave Eiffel.

Je souhaite remercier mes directeurs de thèse Juan Creus du laboratoire LaSie de l'Université de La Rochelle et Laurent Gaillot de l'Université Gustave Eiffel pour l'encadrement de ce travail.

Je remercie également les rapporteurs Delphine NEFF et Vincent VIGNAL pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également tous les membres du jury, à commencer par Laurent Arurault, président du jury, Emmanuel Rocca et Marie Touzet-Cortina.

Ce travail n'aurait sans doute pas vu le jour sans le soutien de RTE et je remercie particulièrement Jean-Yves Astic, Vincent Châtel et Romain Migné pour avoir initié ce projet.

Mes remerciements vont également aux membres du laboratoire Lasie de l'Université de La Rochelle en particulier Christelle Rébéré pour les conseils de préparation des échantillons et l'essai VDA aux chlorures et Jeannin et Céline Remazeilles du Lasie pour m'avoir formé aux techniques de spectroscopie  $\mu$ Raman et Infra-Rouge. Merci également à Carine Churlaud du laboratoire LIENSs pour les analyses ICP.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire de SMC et en particulier Nicolas, Patrick et Yannick pour leur aide dans la conception et la fabrication des racks d'exposition ainsi que leur mise en place, Pauline et Christelle pour leur aide dans les préparations métallographiques et les essais de rugosité et Agnès pour le soutien logistique et sa traque des fautes. Merci également aux stagiaires Thibaut, Diataga et Sara qui ont participé à ce travail.

Ce travail a nécessité l'exposition et le prélèvement d'échantillons sur tout le territoire métropolitain et je tiens à remercier tous ceux qui ont grandement facilité ce travail :

- les équipes RTE des postes électriques de Agneaux, Grande-Synthe, Le Plessis-Gassot, Mions et Rueyres ainsi que l'équipe EDF Energies-Nouvelles du barrage de Sarrans pour m'avoir permis d'exposer mes échantillons dans les meilleures conditions ;
- le Conseil Départemental 49 pour les prélèvements sur les ouvrages de Saumur. Les Conseils Départementaux 22 et 34 ont également accepté le principe de ce type de prélèvement et je les en remercie même si la démarche n'a pas abouti ;
- Sotel S.A. et les entreprises Nexity et Picheta respectivement pour les prélèvements dans le poste électrique de Soleuvre (Luxembourg) et la Tour 3M à Cergy-Pontoise.
- les sidérurgistes Dillinger-France, Ilseburger Grobblech et Thyssen-Krupp pour avoir fourni gracieusement certains échantillons pour l'exposition naturelle.

Merci à toutes les autres personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à ce travail.

Enfin je remercie ma famille pour son soutien.



# Table des matières

<b>Table des matières</b> .....	<b>V</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Synthèse bibliographique</b> .....	<b>7</b>
1. L'acier autopatinable .....	9
1.1. Principe de l'acier autopatinable.....	9
1.2. Genèse de l'acier autopatinable .....	10
2. Définition et comportement .....	14
2.1. Principe de l'acier autopatinable.....	14
2.2. Comportement.....	15
3. La corrosion atmosphérique.....	16
3.1. Principe de la corrosion.....	16
3.2. Facteurs environnementaux .....	16
3.3. Produits de corrosion .....	20
3.4. Processus de formation des produits de corrosion .....	21
3.5. Effets des polluants et de la chimie de l'acier.....	25
3.6. Microstructure des couches de produits de corrosion (CPC).....	31
3.7. Mécanisme de réduction de la vitesse de corrosion .....	34
4. Performance des aciers autopatinsables .....	36
4.1. Endommagement de l'acier.....	37
4.2. Evaluation de la performance des patines .....	40
5. Modèles prédictifs.....	43
5.1. Modèle qualitatif.....	43
5.2. Modèle quantitatif.....	44
5.3. Essais en laboratoire.....	45
6. Evolution des environnements et des aciers .....	47
6.1. Evolution des conditions environnementales.....	47
6.2. Evolution de la teneur en soufre dans les aciers .....	49
7. Synthèse et discussion.....	49
<b>Expertises de patines naturelles</b> .....	<b>55</b>
1. Démarche .....	57
1.1. Corpus expérimental .....	57
1.2. Caractéristiques des sites et des aciers analysés .....	59
1.3. Protocole d'analyse multi-échelle.....	61
2. Patines anciennes .....	62
2.1. Patine en atmosphère industrielle : Sotel-HEA.....	62
2.2. Comparaison avec les autres patines formées sur acier autopatinable.....	74
3. Cas des aciers conventionnels.....	85
3.1. Aspect, épaisseurs et microstructure.....	85
3.2. Structure cristallographique .....	87
3.3. Composition chimique .....	87
3.4. Conclusion .....	88
4. Synthèse et conclusions .....	88

**Expositions naturelles ..... 93**

1.	Démarche .....	95
1.1.	Nature des aciers étudiés .....	95
1.2.	Environnements .....	97
1.3.	Exposition des échantillons .....	98
1.4.	Analyses des échantillons .....	99
2.	Caractéristiques macroscopiques des patines .....	100
2.1.	Caractérisation des patines après 24 mois d'exposition .....	100
2.2.	Effets de l'environnement et de la nuance .....	103
2.3.	Evolution des caractéristiques macroscopiques avec la durée d'exposition .....	103
3.	Caractérisation de la patine du site urbain de Paris .....	105
3.1.	Morphologie de la patine de l'acier autopatinable 2200 .....	106
3.2.	Phases présentes dans les patines .....	108
3.3.	Composition chimique : répartition des éléments d'alliage .....	109
4.	Influence de la durée d'exposition .....	110
4.1.	Surface des patines .....	110
4.2.	Profil de corrosion .....	110
4.3.	Phases et composition chimique .....	111
5.	Influence de la nuance d'acier sur le site de Paris .....	111
5.1.	Aspect de la surface et profil de corrosion .....	111
5.2.	Phases présentes dans la patine .....	113
5.3.	Composition chimique .....	115
6.	Influence de l'environnement .....	115
6.1.	Morphologie et phases présentes dans les patines .....	115
6.2.	Phases présentes dans la patine .....	117
6.3.	Composition chimique .....	118
7.	Composition chimique des patines .....	119
8.	Analyse cinétique de la formation des patines .....	122
8.1.	Effet de l'environnement .....	122
8.2.	Effet de la composition chimique des aciers .....	124
8.3.	Modélisation et extrapolation .....	125
9.	Relation perte d'épaisseur acier – épaisseur de patine .....	132
10.	Synthèse et conclusions .....	134

**Essais de vieillissement artificiel..... 139**

1.	Objectif .....	141
2.	Essai de type brouillard salin .....	141
2.1.	Principe de l'essai et paramètres .....	141
2.2.	Analyse des échantillons .....	143
3.	Résultats .....	143
3.1.	Aspect et épaisseur des patines formées .....	143
3.2.	Microstructure .....	145
3.3.	Phases présentes dans la patine .....	148
3.4.	Composition chimique .....	151
3.5.	Cinétique de formation .....	151

3.6.	Synthèse et discussion sur les essais type-VDA .....	154
4.	Formation de patines par méthode électrochimique .....	156
4.1.	Principe des essais.....	156
4.2.	Essais préliminaires.....	156
5.	Essais en immersion alternée .....	157
5.1.	Principe de l'essai .....	157
5.2.	Dispositif expérimental .....	157
5.3.	Caractérisation des échantillons.....	158
5.4.	Résultats .....	160
5.5.	Synthèse des essais d'immersion alternée.....	166
6.	Synthèse et conclusion.....	167
<b>Discussion.....</b>		<b>169</b>
1.	Structuration des patines .....	171
1.1.	Une structuration en « double couche ».....	171
1.2.	Evolution de la structuration .....	172
1.3.	Effets de l'environnement .....	173
1.4.	Effets des éléments d'alliage.....	174
2.	Cinétique de corrosion .....	175
2.1.	Modèle cinétique.....	175
2.2.	Effet des éléments d'alliage .....	175
2.3.	Effet de l'environnement.....	176
3.	Evaluation de la performance .....	176
<b>Conclusion.....</b>		<b>179</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>185</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>195</b>
Annexe 1 – Techniques de caractérisation .....		197
Annexe 2 – Chimie des aciers étudiés .....		199
Annexe 3 – Sites d'exposition .....		201
Annexe 4 – Patines expertisées - Rugosité.....		203
Annexe 5 – Patines expertisées - Chimie des patines.....		204
Annexe 6 – Patines naturelles – Aspects et épaisseurs.....		205
Annexe 7 – Patines naturelles – Rugosité.....		209
Annexe 8 – Patines naturelles - Pertes de masse .....		210
Annexe 9 – Exposition naturelle – Chimie des patines .....		212
Annexe 10 – Patines artificielles – Aspect et épaisseur.....		213
Annexe 11 – Patines artificielles - Pertes de masse.....		216
Annexe 12 – Patines artificielles - Chimie des patines.....		217

# Table des figures

Figure 1 - Exemple de station électrique avec charpente en acier galvanisé .....	3
Figure 2 - Comparaison du suivi de la perte d'épaisseur au cours du temps d'un acier ordinaire.....	9
Figure 3 - Exemples d'utilisations structurelles de l'acier autopatinable. ....	10
Figure 4 - Aspect de la surface d'oxydes protecteurs (à gauche) et non protecteurs (à droite) (MEBx500) [Deflorian 2002]. ...	15
Figure 5 - Schéma de principe d'une micro-pile de corrosion (à gauche) et.....	16
Figure 6 - Variation de la vitesse instantanée de corrosion du fer en fonction de conditions climatiques (à gauche) [Landolt, 1993] et variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur du film d'eau (à droite) [Tomashov, 1964]. ....	17
Figure 7 - Variation de la teneur en chlorures de l'atmosphère .....	18
Figure 8 - Morphologie de produits de corrosion en surface ; lépidocrocite (a) et goethite (b et c) [Morcillo, 2016-2].....	21
Figure 9 - Schéma de synthèse des conditions de formation des produits de corrosion en solution [Pons, 2002].....	21
Figure 10 – Effet de l'évolution des paramètres du milieu sur les phases composant les produits de corrosion.....	22
Figure 11 - Schéma simplifié du cycle d'humidification-séchage d'après Stratmann [Stratmann, 1987]. ....	23
Figure 12 - Processus de corrosion des milieux contenant NaCl : (a) forte teneur en Cl <sup>-</sup> ; (b) faible teneur en Cl <sup>-</sup> [Nishimura, 1995]. ....	26
Figure 13 - Effet du cuivre sur la vitesse de corrosion observée dans 3 types d'environnement [Larrabee, 1962]. ....	27
Figure 14 - Effet des atomes de chrome et de cuivre sur la microstructure des produits de corrosion selon Kimura et al. [Kimura, 2005].....	28
Figure 15 - Effet du phosphore sur la vitesse de corrosion observé dans 3 types d'environnement [Larrabee, 1962].....	29
Figure 16 - Effet du nickel sur la perte de masse d'échantillons exposés pendant 15,5ans en atmosphère marine [TRB 272, 1984]. ....	30
Figure 17 - Vue en coupe d'une patine protectrice présentant deux couches distinctes observées au MEB [Yamashita, 1994]. ....	31
Figure 18 - Représentation schématique des CPC formées sur un acier autopatinable (a) et un acier conventionnel (b) (d'après [Misawa 1971]). ....	32
Figure 19 - Modèle d'évolution des CPC sur un acier autopatinable d'après Yamashita et al. (d'après [Yamashita, 1994]).....	32
Figure 20 - Diagramme ternaire de la composition des patines [Yamashita, 1994]. ....	33
Figure 21 - Structurations alternatives de la patine des aciers autopatinsables selon Yamashita et Townsend [Yamashita, 1998]. ....	33
Figure 22 - Effet de la teneur en cuivre sur la vitesse de corrosion de l'acier par dissolution en milieu acide sulfurique [Williams, 1965]. ....	34
Figure 23 - Comparaison de la perte d'épaisseur d'un acier conventionnel, d'un acier au cuivre et d'un acier autopatinable [Bethlehem, 1971]. ....	37
Figure 24 - Vitesses de corrosion obtenues dans les différentes atmosphères [RFCS, 1975]. ....	38
Figure 25 - Relation entre l'épaisseur et la résistance de transfert de charge de la patine [Kihira, 1995]. ....	42
Figure 26 - Echelle d'aspect de la patine en relation avec son épaisseur selon Hara et al. [Hara, 2007]. ....	42
Figure 27 - Evolution de la teneur en dioxyde de soufre à Paris entre 1956 et 2001 [Source : Airparif]. ....	48
Figure 28 - Compilation des résultats de différentes études mettant en rapport la teneur en oxyde de soufre et la perte d'épaisseur à l'issue de la première année. ....	48
Figure 29 - Structuration supposée des patines formées sur les aciers autopatinsables (à gauche) et conventionnels (à droite) suivant l'année de début d'exposition.....	50
Figure 30 - Evolution de la teneur en dioxyde de soufre au Luxembourg entre 1990 et 2015. ....	59
Figure 31 - Synoptique des analyses réalisées sur une carotte d'échantillon.....	61

Figure 32 - Aspect de l'échantillon Sotel-HEA.....	63
Figure 33 – Aspect de la surface : aspect général (à gauche), réseaux de fissures et de structures vermiculaires (au centre, à gauche), structure cristallisée en plaquettes (au centre, à droite) et structure granuleuse (à droite).....	63
Figure 34 - Panorama MEB de la coupe polie réalisée sur l'échantillon Sotel-HEA observé aux électrons rétrodiffusés. ....	64
Figure 35 - Coupe fractographique de l'échantillon Sotel-HEA (MEB-BSE x450).....	64
Figure 36 – Patine dense (a) et détail de la couche stratifiée (b) (MEB-BSE x1000 et x7000).....	65
Figure 37 - Transition entre couches compacte et couches stratifiée : nette (a) et diffuse (b) (MEB-BSE x2200 et x1300). ....	66
Figure 38 - Couches stratifiées intercalées entre des couches de patine denses (MEB-BSE x350). ....	66
Figure 39 - Nid de porosité observé sur une coupe de patine (MEB-BSE x600).....	67
Figure 40 - Inclusions d'oxydes observées en électrons rétrodiffusés présentant différents niveaux d'oxydation (a) (MEB-BSE x3500) et inclusion de particules exogènes (b) (MEB-BSE x500). ....	67
Figure 41 - Décohésion structurante (a) (MEB-BSE x1000) et décohésion de stratifications (b) (MEB-BSE x3000). ....	68
Figure 42 - Diffractogramme DRX obtenu en mode symétrique sur l'échantillon Sotel HEA. ....	69
Figure 43 - Exemple d'une filiation de mesures $\mu$ Raman obtenues sur une coupe du HEA de la Sotel. ....	70
Figure 44 - Enrichissement en éléments d'alliage : coefficient Ex obtenu par ICP (à gauche) et par analyse EDS (à droite). ....	70
Figure 45 - Cartographies EDS montrant l'enrichissement de la patine en chrome (au centre) et en manganèse (à droite). ...	71
Figure 46 - Profil chimique élémentaire EDS obtenu sur une coupe de patine de l'échantillon Sotel-HEA.....	72
Figure 47 – Schéma des quatre couches observées sur l'échantillon Sotel-HEA. ....	74
Figure 48 - Morphologie type de la patine des UPN : aspect particulier de la surface de la patine (a)(MEB-BSE x1000) et coupe fractographique (b) (MEB-BSE x1000). ....	75
Figure 49 - Diffractogramme DRX obtenu sur l'échantillon Sotel-UPN avec agrandissement du pic à 57° en encart.....	76
Figure 50 - Echantillon de la Tour 3M : Aspect de la surface (à gauche) (MEB-BSE x2500) et coupe fractographique (à droite) (MEB-BSE x1000).....	77
Figure 51 – Filiation chimique MEB-EDS obtenue sur une coupe de patine de l'échantillon Tour-3M (à gauche) et cartographie MEB-EDS de la patine (à droite). ....	77
Figure 52 - Diffractogramme DRX obtenus sur l'échantillon Tour-3M. ....	78
Figure 54 - Coupe fractographique de la patine du pont ancien de Saumur (MEB-BSE x700). ....	78
Figure 55 - Diffractogramme DRX avec agrandissement du pic à 57° obtenu sur l'échantillon du pont ancien de Saumur. ...	79
Figure 56 - Relation entre vitesse de corrosion résiduelle et indice PAI* [Kamimura, 2006]. ....	80
Figure 57 - Coupes fractographiques des « nouveau et ancien » ponts de Saumur (MEB-BSE x1300 et x500). ....	83
Figure 58 - Diffractogrammes DRX comparés du pont nouveau (en haut) et du pont ancien (en bas).....	84
Figure 59 - Aspect de l'échantillon plat (à gauche) et de la cornière (à droite) après 8 années d'exposition. ....	86
Figure 60 – Epaisseurs relatives des couches externes et internes et particules de calamine enchâssées dans la patine de l'échantillon plat (a)(coupe polie MEB-BSE x500) et fissuration associée à des particules de calamine dans la patine de la cornière (b)(coupe fractographique MEB-BSE x700).....	86
Figure 61 - Diffractogramme DRX de la patine de l'acier plat après 8 années d'exposition. ....	87
Figure 62 - Comparaison entre la microstructure de la patine établie à partir des patines observées (à gauche) et les microstructures déterminées par Yamashita et al. [Yamashita, 1998] (à droite). ....	89
Figure 63 - Particules riches en chrome observées aux joints de grains de l'acier 2202 (MEB-BSE x5000).....	97
Figure 64 - Echantillons exposés sur le site de Lyon le jour du lancement de l'essai (à gauche) et détail de l'organisation de ces échantillons sur le rack (à droite). ....	98
Figure 65 - Synthétique des analyses réalisées sur les échantillons exposés en environnement naturel.....	99
Figure 66 - Caractéristiques des patines formées en environnements ruraux après 24 mois d'exposition.....	100
Figure 67 - Caractéristiques des patines formées en environnements urbains après 24 mois d'exposition. ....	101
Figure 68 - Caractéristiques des patines formées en environnements marins après 24 mois d'exposition. ....	102

Figure 69 - Evolution de l'épaisseur de patine en fonction de la durée d'exposition.....	104
Figure 70 – Points brillants observés sur un échantillon de nuance 2200 exposé 3 mois sur le site marin de Dunkerque.....	105
Figure 71 - Zone soufrée de l'échantillon de nuance 2200 exposé 3 mois à Dunkerque. Analyse EDS par zone (à gauche) et cartographie EDS de cette zone (à droite). .....	105
Figure 72 - Surface de l'échantillon 2200 après 2 années d'exposition sur le site de Paris (MEB-SE x50 à gauche, MEB-BSE x500 au centre, MEB-BSE x2200 à droite). .....	106
Figure 73 - Vue en coupe de la patine de l'échantillon exposé 2 années à Paris (a), stratifications (b) et détail de la structuration en « double couche » (c) (MEB-BSE x1000, MEB-SE x1500 et MEB-BSE x2200). .....	106
Figure 74 - Panorama de la patine de l'échantillon 2200 exposé 2 ans à Paris vue en coupe (MEB-BSE x350). .....	107
Figure 75 - Mises en évidence : d'une décohésion entre strates (a), d'une fissure dans le prolongement de l'interface acier-patine associée à un vide dans la couche stratifiée (b) et une fragmentation de la patine (c) (MEB-BSE x2500, x2000 et x1000).....	107
Figure 76 - Diffractogramme de l'échantillon de nuance 2200 exposés à Paris 24 mois. ....	108
Figure 77 - Filiation $\mu$ Raman sur une coupe d'un échantillon de nuance 2200 exposé 24 mois à Paris.....	108
Figure 78 - Filiation MEB-EDS obtenue sur un échantillon 2200 exposé 24 mois à Paris. ....	109
Figure 79 - Evolution de la surface de l'échantillon de nuance 2200 exposé sur le site de Paris en fonction de la durée d'exposition (MEB-SE x50). .....	110
Figure 80 - Profils de corrosion des échantillons de nuance 2200 exposés à Paris après 3 et 24 mois d'exposition (MEB-BSE x350).....	110
Figure 81 - Diffractogrammes d'échantillons de nuance 2200 exposés à Paris 3 mois (en haut) et 24 mois (en bas). .....	111
Figure 82 - Aspect de la surface d'échantillons de nuance 0000, 2200 et 2202 exposés 24 mois à Paris (MEB-SE x50). .....	112
Figure 83 - Profils de corrosion d'échantillons de nuance 0000, 2200 et 2202 exposés 24 mois à Paris (MEB-BSE x350). .....	112
Figure 84 - Précipités riches en chrome (à gauche) et vides (au centre et à droite) dans la patine d'un échantillon de nuance 2202 exposé 24 mois à Aurillac (MEB-BSE x2500, x1000 et x1000). .....	113
Figure 85 - Présence de précipités riches en chrome à la surface d'un échantillon exposé 3 mois à Dunkerque : sous une écaille. Vue d'ensemble (à gauche) et détail à droite (MEB-SE x250 (à gauche) et x5000 (à droite)). .....	113
Figure 86 - Diffractogrammes DRX des échantillons de nuance 0000, 2200 et 2202 exposés 24 mois sur le site de Paris. ....	114
Figure 87 - Filiation MEB-EDS obtenue sur un échantillon de nuance 2202 exposé 24 mois à Paris.....	115
Figure 88 - Surface des échantillons de nuance 2200 observée au MEB après 24 mois d'exposition (MEB-SE x50). .....	116
Figure 89 - Fissuration de l'échantillon de nuance 2200 exposé 24 mois à Cherbourg (MEB-BSE x50).....	116
Figure 90 - Coupes polies obtenues sur des échantillons de nuance exposés 24 mois sur les sites d'Aurillac, Paris, Cherbourg (MEB-BSE x350). .....	116
Figure 91 - Diffractogrammes DRX des échantillons de nuance 2200 exposés 24 mois à Aurillac, Paris et Cherbourg. ....	117
Figure 92 - Cartographie $\mu$ Raman obtenue sur une coupe polie d'un échantillon CR-0000.....	118
Figure 93 - Filiation MEB-EDS obtenue sur un échantillon de nuance 2200 exposé 24 mois à Cherbourg.....	119
Figure 94 - Enrichissement des patines en comparaison de l'acier pour les éléments cuivre, chrome et phosphore.....	120
Figure 95 - Enrichissements en éléments d'alliage en fonction de la quantité de produits formés sur les échantillons. ....	121
Figure 96 - Evolution des pertes de masse en fonction de la durée d'exposition et du site d'exposition pour la nuance 2200. ....	122
Figure 97 - Pertes de masse surfacique relevées sur les sites de Paris, Aurillac et Cherbourg après 24 mois d'exposition.....	124
Figure 98 - Représentation bi-logarithmique des pertes de masse en fonction de la durée d'exposition pour la nuance 2200. ....	125
Figure 99 - Relation entre $r_{corr}$ et la teneur en dioxyde de soufre de l'atmosphère pour trois études récentes.....	127
Figure 100 - Comparaison entre les pertes de masses théoriques et les pertes de masse observées pour les différents sites. ....	130

Figure 101 - Extrapolation des résultats pour des durées de 20 ans (barres foncées) et 50 ans (barres claires).....	131
Figure 102 - Relation entre épaisseur de patine et perte de masse des échantillons de la campagne d'exposition naturelle en échelle bi-logarithmique.....	133
Figure 103 - Comparaison des relations épaisseurs de patine-pertes de masse des échantillons pour trois études récentes.	134
Figure 104 - Evolution des paramètres d'essai au cours du temps pour les sous-cycles A et B.....	142
Figure 105 - Enceinte ASCOTT CC1000IP, vue d'ensemble (à gauche) et intérieur avec échantillons exposés (à droite).....	142
Figure 106 - Structuration des produits de corrosion formés sur les échantillons de nuance 2200 exposés 12 semaines aux essais VDA $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [0,01M] (à gauche (MEB-BSE x500)) et $\text{NaCl}$ [ $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ] (en surface de l'échantillon au centre et écaille à droite (MEB-BSE x500 et x90)).	146
Figure 107 - Strates structurées perpendiculairement à l'interface acier-patine sur un échantillon 0000 soumis à l'essai aux chlorures. Couche à l'interface acier-patine (a) et écaille (b) (MEB-BSE x1000 et x500).....	147
Figure 108 - Evolution de l'épaisseur des patines formées à la surface des échantillons exposés aux essais VDA.	148
Figure 109 - Diffractogrammes DRX obtenu sur l'acier 2200 après 12 semaines d'exposition à l'essai type VDA en milieux sulfates [0,1M] (en haut) et chlorures [ $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ] (en bas).....	148
Figure 110 – Spectres $\mu\text{Raman}$ obtenus sur l'échantillon 2200 soumis aux chlorures : Mélange akaganéite/magnétite (en vert) et Lépidocrocite (en bleu).....	150
Figure 111 - Enrichissements en éléments d'alliage de la patine formée sur les échantillons des nuances 2200 (à gauche) et 2202 (à droite) soumises aux essais aux sulfates.	151
Figure 112 - Cinétique de corrosion de la nuance 2200 pour les différents essais en représentation bi-logarithmique (à gauche) et paramètres déduits de la régression linéaire (à droite).	152
Figure 113 - Relation bi-logarithmique entre épaisseurs de patine et pertes de masse déterminées sur tous les échantillons soumis aux essais de type VDA aux sulfates en comparaison des échantillons exposés aux atmosphères naturelles.	154
Figure 114 - Evolution du potentiel de l'acier 2202 au cours d'un 'essai galvanostatique à $i=200\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [0,1M].	156
Figure 115 - Montage à trois électrodes de suivi du potentiel et acquisition de la courbe de polarisation.	158
Figure 116 - Evolution du potentiel libre (à gauche) et courbes de polarisation (à droite) d'échantillons non patinés.	159
Figure 117 - Aspect des échantillons après 120 h d'essai.....	160
Figure 118 - Aspect de la surface des échantillons : patine fissurée (a) (MEB-BSE x50), décollements (b) (MEB-BSE x50)) et microstructure de la patine (c) (MEB-BSE x1000).....	160
Figure 119 - Fractographie des patines formées sur les aciers 2200 (a) et 2202 (b) après 5 jours de tests (MEB-BSE x1100 et x1500).....	161
Figure 120 - Diffractogrammes DRX des échantillons 0000, 2200 et 2202 après 120h d'essai.....	162
Figure 121 - Cartographie et mesures MEB-EDS d'une stratification observée sur l'échantillon 2202.	163
Figure 122 - Evolution du potentiel des échantillons au cours de l'essai d'immersion alternée.....	163
Figure 123 - Courbes de polarisation avant et après l'essai d'immersion alterné pour l'échantillon 2202 comparé à la même nuance exposée 12 mois à Paris.....	164
Figure 124 - Schéma simplifié de l'évolution de la structuration des produits de corrosion sur l'acier autopatinable.	172

# Table des tableaux

Tableau 1 - Teneurs en cuivre, chrome, nickel et phosphore des premiers aciers de marques autopatinables. ....	11
Tableau 2 - Composition chimique des aciers autopatinables selon la norme EN 10025-5 [EN 10025-5, 2005]. ....	15
Tableau 3 - Humidité relative saturante (en %) en équilibre avec des solutions salines saturées à 20°C [Sutter, 2010]. ....	17
Tableau 4 - Extrait du tableau "Caractéristiques de l'eau de pluie en France en moyenne annuelle" [Source : Ecole des Mines de Douai citée par [Miquel, 2003]].....	19
Tableau 5 - Variations inter-régionales des caractéristiques de l'eau de pluie en moyenne annuelle (mg/m <sup>2</sup> /an) sauf pour le pH. [Source : Ecole des Mines de Douai citée par [Miquel, 2003]].....	19
Tableau 6 - Principales caractéristiques de l'environnement en fonction du macro type d'environnement considéré. ....	19
Tableau 7 - Structure cristallographique des composés oxydés du fer (Issue de [Monnier, 2009]). ....	20
Tableau 8 - Principales caractéristiques de 3 essais d'exposition à grande échelle. ....	26
Tableau 9 - Effet conjoint du cuivre et du soufre observé par Larrabee sur des échantillons exposés naturellement. ....	30
Tableau 10 - Composition chimique et indice de corrosion des échantillons exposés par le Cebelcor [RFCS, 1975]. ....	38
Tableau 11 - Exemple de caractéristiques de l'acier autopatinable suivant les types d'environnement. ....	39
Tableau 12 - Pertes d'épaisseurs pour les classes de corrosivité spécifiées par l'ISO 9223 après une année d'exposition. ....	44
Tableau 13 - Description des environnements extérieurs d'après la norme ISO 9223 [ISO 9223, 2012]. ....	44
Tableau 14 - Influence des éléments sur la résistance à la corrosion suivant l'annexe C de la norme ISO 9224 [ISO 9224, 2012]. ....	45
Tableau 15 - Paramètres des essais de vieillissement accéléré étudiés. ....	46
Tableau 16 - Evolution des émissions et dépôts acides en France entre 1990 et 1999 [Miquel, 2003]. ....	47
Tableau 17 - Teneur en soufre des aciers testés au cours de cette thèse (à gauche) et ceux d'un essai du Cebelcor (à droite). ....	49
Tableau 18 - Echantillons sélectionnés dans le cadre de la présente étude. ....	57
Tableau 19 - Illustration des structures ayant fait l'objet de prélèvements. ....	58
Tableau 20 - Caractéristiques des environnements dans lesquels les échantillons ont été prélevés. ....	59
Tableau 21 - Compositions chimiques déterminées par ICP-OES et indices de corrosion des aciers étudiés. ....	60
Tableau 22 - Techniques d'analyses mises en œuvre. ....	62
Tableau 23 - Caractéristiques des différentes couches mises en évidence dans la patine de l'échantillon Sotel-HEA. ....	74
Tableau 24 - Principales caractéristiques des environnements et des aciers ayant conduit à la formation des patines étudiées. ....	75
Tableau 25 - Pertes d'épaisseur déterminées sur l'échantillon Sotel-HEA et l'échantillon de la Tour 3M. ....	79
Tableau 26 - Paramètres $r_{corr}$ et $v_r$ déterminés pour les échantillons Sotel-HEA et la Tour 3M. ....	80
Tableau 27 - Principales caractéristiques des patines étudiées. ....	81
Tableau 28 - Comparaison des caractéristiques des patines des ouvrages nouveau et ancien de Saumur. ....	82
Tableau 29 - Caractéristiques chimiques comparées des aciers du plat et de la cornière. ....	85
Tableau 30 - Caractéristiques des patines présentes sur les aciers autopatinables après plusieurs décennies d'exposition. ....	88
Tableau 31 - Niveaux qualitatifs des teneurs en éléments d'alliage Cuivre, Chrome, Nickel et Phosphore des aciers de structure disponibles sur le marché. ....	95
Tableau 32 - Identification, types de produits approvisionnés et nuances commerciales des aciers étudiés. ....	95
Tableau 33 - Composition chimique des aciers étudiés (ICP-OES) et leur indice de corrosion I (Selon ASTM G101). ....	95
Tableau 34 - Caractéristiques métallographiques des aciers étudiés. ....	96
Tableau 35 - Caractéristiques des environnements. ....	97
Tableau 36 - Aspect et épaisseur des patines formées dans les trois environnements types : Aurillac, Paris et Cherbourg. ....	103

Tableau 37 - Comparaison des caractéristiques des profils de corrosion après 3 et 24 mois d'exposition. ....	110
Tableau 38 - Comparaison des profils de corrosion après 24 mois d'exposition. ....	112
Tableau 39 - Comparaison des profils de corrosion après 24 mois d'exposition. ....	117
Tableau 40 - Caractéristiques des environnements étudiés. ....	125
Tableau 41 - Comparaison entre $r_{corr}$ déduit des résultats et $r_{corr}$ issu du modèle de la norme ISO 9223. ....	126
Tableau 42 - Comparaison entre valeurs de $b$ déduites des résultats et valeurs de $b$ issues de la norme ISO 9224*. ....	127
Tableau 43 - Comparaison de la composition chimique de l'acier de référence de la norme ISO 9224 et l'acier 0000 de la présente étude pour les principaux éléments d'alliage. ....	128
Tableau 44 - Comparaison entre les valeurs de $b$ calculées et les valeurs de $b$ mesurées pour le site de Saint-Denis dans l'étude EDF [Legrand, 1971]. ....	128
Tableau 45 - Paramètres $r_{corr}$ et $b$ déterminés à partir des résultats bruts de l'étude Ungermann et al. [Ungermann, 2021]. .....	129
Tableau 46 - Comparaison entre les pertes de masse théoriques et les pertes de masse observées pour les différents sites. ....	132
Tableau 47 - Caractéristiques des échantillons soumis aux essais : indice de corrosion $I$ et teneurs massiques en principaux éléments d'alliage. ....	141
Tableau 48 - Aspect et épaisseur de la patine des échantillons exposés aux essais type VDA à 3, 6 et 12 semaines. ....	143
Tableau 49 - Indice PAI des échantillons exposés 12 semaines aux essais type VDA. ....	149
Tableau 50 - Phases mises en évidence par analyse $\mu$ Raman dans les couches internes et externes des échantillons soumis aux différents essais. ....	150
Tableau 51 – Synthèse des pertes de masse après 3 semaines d'exposition ( $D_3$ ) et le paramètre $b$ pour les 3 nuances testées. .....	153
Tableau 52 - Paramètres d'un cycle d'essai. ....	158
Tableau 53 - Caractéristiques des courbes de polarisation obtenus sur aciers nus après 30 minutes d'immersion. ....	159
Tableau 54 - Composition chimique en surface des patines déterminée par MEB-EDS. ....	163
Tableau 55 - Potentiels et courants de corrosion déduits des courbes de polarisation des échantillons de nuance 2202 sans patine, exposés naturellement et exposés artificiellement. ....	165
Tableau 56 - Potentiels et courants de corrosion déduits des courbes de polarisation des échantillons des différentes nuances exposées artificiellement et naturellement. ....	165



# Introduction



La première cause de dégradation des structures métalliques est la corrosion, en particulier la corrosion atmosphérique. On estime qu'environ 150 millions de tonnes d'acier sont ainsi dégradées chaque année par la corrosion à l'échelle mondiale, ce qui représente 3 à 4% du PIB selon l'OMC. En 2002, une étude initiée par la NACE estimait que le coût associé à la corrosion et à la lutte contre la corrosion des structures du réseau électrique des U.S.A. s'élevait à 6,9 milliards de dollars [NACE, 2002].

Afin de protéger les structures métalliques de la corrosion atmosphérique, différentes solutions peuvent être mises en œuvre dont les principales sont l'application d'un revêtement anticorrosion (peinture ou revêtements métalliques comme la galvanisation), le recours à des alliages résistants à la corrosion (aciers inoxydables ou alliages d'aluminium par exemple), l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion ou la conception à l'aide de matériaux non métalliques.

Parmi les solutions de type alliages à résistants à la corrosion atmosphérique, l'acier autopatinable se distingue par sa grande proximité métallurgique avec l'acier de structure destiné à être peint. En effet, les éléments d'alliage dont le cuivre, le chrome, le phosphore ou le nickel représentent moins de 5% en masse de sa composition chimique, ce qui lui confère une résistance améliorée à la corrosion atmosphérique tout en présentant un coût inférieur aux autres alliages de structure résistant à la corrosion atmosphérique et une mise en œuvre similaire à celle de l'acier conventionnel.

RTE (Réseau de Transport d'Electricité) qui est le gestionnaire du réseau français de transport de l'électricité haute tension en France métropolitaine souhaite étudier la possibilité de recourir à l'acier à résistance améliorée à la corrosion atmosphérique dans le contexte de recherches de solutions plus durables pour les structures de postes électriques. Les charpentes de poste électrique ont pour seul objet le support des dispositifs électriques mais leur maintenance présente un enjeu important en termes de sécurité des installations et de disponibilité de celles-ci. Actuellement ces installations sont généralement galvanisées ou peintes mais ces solutions présentent pour la première un impact relativement important en termes de développement durable et pour la seconde nécessite des remises en peinture régulières qui affectent leur disponibilité.



*Figure 1 - Exemple de station électrique avec charpente en acier galvanisé*

L'acier autopatinable doit assurer sa protection sur le long terme, aussi il est primordial de pouvoir anticiper sa performance puis de suivre son évolution. Ceci exige de bien comprendre les phénomènes physico-chimiques sous-jacents et leur évolution au cours de la vie de la structure. Or bien que des recherches ont été entreprises depuis le milieu du 20<sup>ème</sup> siècle pour comprendre l'origine de cette meilleure performance vis à vis de la corrosion, la multiplicité des paramètres entrant en jeu dans la corrosion rend ces études complexes.

Les causes exactes de l'amélioration des performances en termes de corrosion restent discutées et en particulier à travers plusieurs interrogations :

- La cinétique de corrosion réduite s'explique-t-elle par les stades initiaux de la corrosion ou par les propriétés de la patine formée ? En quels termes les deux sont-ils liés ? En effet, aujourd'hui les chercheurs s'attachent à mettre en évidence les différences entre les produits de corrosion formés sur les deux aciers pour expliquer la baisse de vitesse de corrosion, mais ces différences sont-elles la cause ou la conséquence de cette réduction de cinétique de dégradation ?
- Quelle est la différence fondamentale entre un acier conventionnel et un acier autopatinable ? La structuration en « double-couche » des produits de corrosion sur les aciers autopatinsables a semblé pendant longtemps être une caractéristique différenciante. Cependant cette hypothèse est aujourd'hui remise en cause par plusieurs auteurs qui ont observé une structuration en « double couche » des produits de corrosion sur des aciers conventionnels. Dès lors comment définir un acier autopatinable aujourd'hui ?

Par ailleurs les aciers autopatinsables normalisés aujourd'hui, notamment en Europe, sont le fruit de développements réalisés au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle. Or la technologie des aciers de structure a évolué depuis, avec notamment l'affinage des grains apporté par les traitements thermiques de normalisation puis thermomécaniques ainsi que l'amélioration de la propreté inclusionnaire des aciers et, en particulier, la réduction de la teneur en soufre grâce de la technologie du dégazage sous vide. Dans le même temps, les politiques de lutte contre la pollution atmosphérique initiées en particulier depuis le Smog de Londres en 1952 a des réductions très importantes des émissions de gaz polluants, en particulier le dioxyde de soufre. Il est nécessaire de déterminer dans quelles mesures ces changements ont affecté le rôle des éléments d'alliage dans le processus de corrosion et, plus largement, le comportement relatif des aciers conventionnels et autopatinable. L'acier autopatinable présente-t-il encore un intérêt par rapport à des aciers conventionnels dans les environnements post-industriels ?

Dans le but d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations, nous avons choisi de réaliser une étude multi-échelle aussi bien spatiale que temporelle sur différentes compositions chimiques d'acier de structure. Trois types d'expérimentation ont ainsi été réalisés : l'expertise de couches de produits de corrosion prélevées sur des structures existantes, l'exposition naturelle de plaquettes de différentes nuances d'acier dans des atmosphères de nature et corrosivité différentes et des essais accélérés en laboratoire afin de reproduire ces couches de produits de corrosion sur des périodes plus courtes.

Le présent manuscrit de thèse est construit autour de cinq chapitres décrivant les principaux résultats de cette étude :

- Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un état de l'art des travaux portant sur les aciers autopatinsables et en particulier leur développement historique et les différents modèles proposés pour expliquer leur comportement vis-à-vis de la corrosion. L'analyse de ces mécanismes permettra de décrire la problématique scientifique de nos travaux de thèse ;

- Le deuxième chapitre s'intéresse à l'étude de patines anciennes. Ces patines, formées par l'exposition pendant plusieurs dizaines d'années d'aciers de compositions chimiques différentes, ont été analysées à l'aide d'une large gamme de techniques et en particulier par analyse fractographique. Cette dernière technique qui n'a, à notre connaissance, jamais été mise en œuvre sur des aciers autopatinables permet d'apporter de nouvelles informations sur l'agencement des produits de corrosion. L'étude de ces patines anciennes a par ailleurs permis d'établir un modèle auquel ont été confrontées les patines obtenues lors des essais d'exposition naturelle et celles obtenues par essais accélérés ;
- Le troisième chapitre concerne les patines formées sur 3 nuances d'acier exposées pendant deux ans dans 6 atmosphères naturelles. Les patines formées ont ensuite été analysées depuis l'échelle macroscopique (cinétique et aspect) jusqu'à l'échelle microscopique (MEB, XRF,  $\mu$ Raman) ;
- Le quatrième chapitre est consacré aux essais accélérés. Deux types d'essais ont été mis en œuvre : un essai de brouillard salin cyclique dérivant d'un test utilisé dans l'automobile et un essai d'immersion alternée au cours duquel un courant est imposé de façon intermittente à l'échantillon dans le but d'accélérer les processus de corrosion. Ces essais visent à mieux comprendre les phénomènes de formation de la patine ainsi que, si possible, reproduire les caractéristiques des patines formées naturellement ;
- Le dernier chapitre est consacré à une discussion comparative entre les différents résultats obtenus et leur mise en perspective. Ce chapitre propose pour conclure un modèle de mécanisme de corrosion à différentes échelles de temps des aciers faiblement alliés intégrant ces différentes données.



# CHAPITRE 1

## Synthèse bibliographique



# 1. L'acier autopatinable

## 1.1. Principe de l'acier autopatinable

L'acier à résistance améliorée à la corrosion atmosphérique (terme de la norme NF EN 10025-5 [EN 10025-5, 2005], également connu sous le vocable usuel d'acier autopatinable ainsi que par des noms de marque (Corten, Diwiten, Intaten, Magyari-R, Atmofix...)) présente l'avantage de former une couche de produits de corrosion protectrice tout en présentant des coûts et des conditions de mise en œuvre similaires à celles de l'acier conventionnel.

La bonne résistance à la corrosion atmosphérique des aciers autopatins est obtenue par l'ajout de faibles quantités d'éléments chimiques en particulier le cuivre, le chrome, le nickel et le phosphore. Les teneurs respectives de ces différents éléments résultent d'un compromis entre leurs effets sur la résistance à la corrosion d'une part et leurs effets sur les caractéristiques mécaniques et technologiques ainsi que leur coût d'autre part. En effet, le phosphore dégrade fortement les caractéristiques mécaniques et en particulier la résilience pour de faibles teneurs (inférieures à 0,1%) tandis que les éléments cuivre, chrome et nickel dégradent notamment la soudabilité comme le met en évidence la formule du carbone équivalent proposée par l'Institut International de Soudure présentée à l'Équation 1. Plus cet indicateur est élevé et plus l'acier est difficile à souder. Pour chacun de ces éléments, les teneurs ne dépassent pas 1% en masse.

$$C_E = \%C + \left(\frac{\%Mn + \%Si}{6}\right) + \left(\frac{\%Cr + \%Mo + \%V}{5}\right) + \left(\frac{\%Cu + \%Ni}{15}\right)$$

Équation 1 - Formule du carbone équivalent suivant l'Institut International de Soudure (IIW)

La patine qui se développe à la surface de l'acier présente un caractère particulièrement adhérent et compact qui réduit drastiquement la vitesse de corrosion jusqu'à de faibles valeurs au bout d'un à trois ans environ d'exposition.

A titre d'exemple, la Figure 2 présente le suivi de la perte de masse d'un acier conventionnel en comparaison d'un acier autopatinable de marque Cor-Ten (Cuivre entre 0,25 à 0,55%wt ; chrome entre 0,50 à 1,25%wt et phosphore entre 0,07 à 0,15%wt) réalisé sur 5 ans d'exposition à l'atmosphère de Paris dans les années 60. Au début de l'exposition atmosphérique, les deux aciers présentent des pertes de masses similaires. Au bout de quelques semaines, l'acier « Cor-ten » présente une perte de masse plus faible probablement en lien avec la structuration de la couche de produits de corrosion formée dans le milieu. A partir de 3 ans d'exposition, la perte de masse évolue peu indiquant un cinétique de corrosion ralentie.

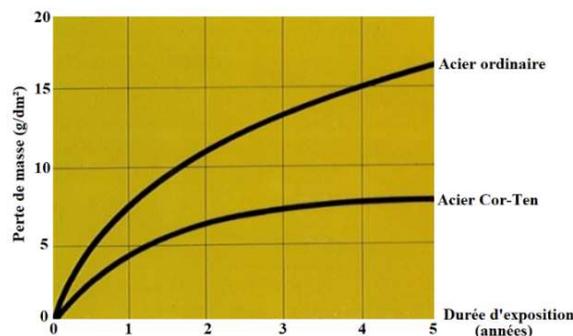


Figure 2 - Comparaison du suivi de la perte d'épaisseur au cours du temps d'un acier ordinaire et d'un acier autopatinable (Corten) dans un environnement urbain (Paris-centre) [Sacilor, 1975]

Les aciers autopatinables ont différentes applications dans le domaine des aciers de structure, les plus courantes étant les ouvrages d'art, les structures de réseaux électriques (charpentes de postes électriques et pylônes) et les bâtiments. La Figure 3 présente quelques exemples d'utilisations structurelles.

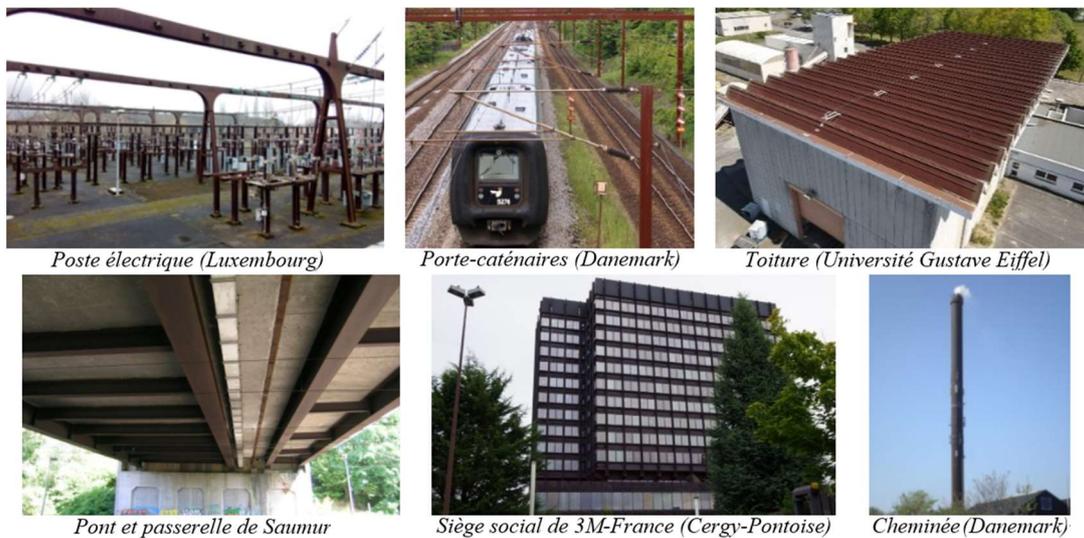


Figure 3 - Exemples d'utilisations structurelles de l'acier autopatinable.

## 1.2. Genèse de l'acier autopatinable

### 1.2.1. Recherches initiales (1800-1930)

Dès le tout début du 19<sup>ème</sup> siècle, il était connu que l'ajout de cuivre en faible quantité réduisait la vitesse de corrosion d'acier de fonderie en milieu acide. De ce fait, de nombreuses personnes ont tenté d'évaluer et de prédire le comportement d'aciers structurels en réalisant des essais de perte de masse dans l'acide sulfurique concentré (plusieurs pourcents à plusieurs dizaines de pourcent). On peut ainsi citer les essais d'Edwards et Philips dont les résultats ont été décrits par Marandet [Marandet, 1971] dans son étude bibliographique sur les origines des aciers autopatinables. Ces résultats ont été obtenus par dissolution d'échantillons d'acier comprenant différentes teneurs en cuivre (0,01 à 0,25%) dans une solution d'acide sulfurique à 6% pendant 24h.

Les premiers essais en atmosphère naturelle mettant en évidence l'effet du cuivre sur la vitesse de corrosion des aciers ont, d'après Marandet [Marandet, 1971], été réalisés par Williams. Ce dernier a exposé et aspergé d'eau plusieurs fois par jour des échantillons d'acier forgé contenant ou non du cuivre pendant 1 mois. Il a observé que les aciers présentaient une vitesse de corrosion d'autant plus faible que leur teneur en cuivre était importante.

En 1913 puis 1915, Buck de l'U.S. Steel Corporation a publié les résultats de deux études ayant pour objet là encore l'exposition d'échantillons de tôle de fer en atmosphère naturelle. Les résultats de ces études lui ont permis de montrer que dès 0,04% en masse de cuivre, l'effet du cuivre est notable sur la résistance à la corrosion du fer. Par ailleurs, au-delà d'une teneur comprise entre 0,15% et 0,34%, l'ajout de cuivre ne semble plus montrer d'effet notable sur l'amélioration de la tenue à la corrosion. Ces essais ont été reconduits pendant 18 mois dans 3 autres sites en atmosphères rurale, urbaine et marine sous la supervision de l'American Society for Testing Materials et les résultats publiés en 1919 aboutissent aux mêmes conclusions.

## 1.2.2. Développement de l'acier autopatinable (1930-1950)

Dans les années 1920-1930, de nombreuses recherches ont été menées dans le but de déterminer l'effet de différents éléments chimiques sur les propriétés mécaniques des aciers de structure et en particulier leur limite élastique. Certaines études visaient non seulement à déterminer l'effet d'ajouts d'éléments d'alliage sur les caractéristiques mécaniques mais également sur leur tenue à la corrosion. C'est ainsi qu'en 1933, la société sidérurgique U.S. Steel présente trois nouvelles familles d'aciers bas carbone à haute limite d'élasticité (HSLA : High Strength Low Alloy steel) parmi lesquelles le Cor-Ten [ASTM, 1936]. Le nom Cor-Ten provient de la contraction de « CORrosion resistance » et « TENsile strength ».

L'acier Cor-Ten a connu un succès rapide notamment sous la forme de wagons de transports de charbon ainsi que de tramways. Cependant, pour ces deux utilisations, l'acier était peint au moins partiellement. En Europe, les premiers aciers présentant une résistance améliorée à la corrosion atmosphérique grâce à l'addition de cuivre et de chrome ont été commercialisés dès le milieu des années 1920 mais leur utilisation était également réservée à des structures peintes [Fisher, 2005].

Pendant la seconde guerre mondiale, la raréfaction du chrome, du cuivre et du nickel pour les aciers de structure a conduit au développement d'aciers à haute résistance basés sur le carbone, le manganèse et le vanadium en substitut du chrome et du cuivre conduisant à la définition d'un nouveau standard pour les aciers à haute résistance.

En parallèle, certains sidérurgistes ont continué leurs recherches sur l'effet notamment du cuivre, du chrome et du nickel sur la résistance à la corrosion des aciers de structure à travers des essais d'exposition de longue durée. Ces recherches ont conduit à la commercialisation d'aciers autopatins concurrents au Cor-Ten (Mayari-R, Yolloy, Stelcoloy...) et ayant des teneurs en éléments d'alliage variables en fonction notamment de la composition chimique des minerais exploités [Bethlehem, 1971] [Fisher, 2005]. Les compositions chimiques des premiers aciers développés par les sidérurgistes ont servi de base à l'établissement des normes en particulier de la norme ASTM A588 [ASTM A588, 2005]. Le Tableau 1 compare les teneurs en cuivre, chrome, nickel et phosphore de ces premiers aciers autopatins développés.

Tableau 1 - Teneurs en cuivre, chrome, nickel et phosphore des premiers aciers de marques autopatins.

	<b>Cu (%)</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>P (%)</b>
<b>Cor-Ten B</b>	0,25 - 0,40	0,40 - 0,65	0,40 max	0,04
<b>Mayari R 50</b>	0,20 - 0,40	0,40 - 0,70	0,50 max	0,04
<b>Stelcoloy 50</b>	0,20 - 0,50	0,30 - 0,50	0,25 - 0,50	0,04
<b>Nax high Tensile</b>	0,30 max	0,50 - 0,90	-	0,04
<b>Yolloy high strength</b>	0,50 - 0,80	-	0,75 - 1,25	0,04
<b>Republic 50</b>	0,30 - 1,00	0,30 max	0,40 - 1,10	0,04
<b>High strength A</b>	0,30 - 0,50	0,50 - 1,00	0,80 max	0,04
<b>Kaisalloy 50</b>	0,20 - 0,35	0,10 - 0,25	0,30 - 0,60	0,04
<b>Jal-Ten</b>	0,30 min	-	0,50 - 0,70	0,035
<b>Dura plate 50</b>	0,30 - 0,50	0,40 - 0,70	0,40 max	0,04

Le Tableau 1 met en évidence que ces aciers se caractérisent par des teneurs minimales en cuivre de 0,20% et généralement une teneur de 0,30% en chrome. Les aciers ne présentant pas d'exigences sur le chrome ont en revanche une teneur minimale en nickel de l'ordre de 0,40%. Tous les aciers présentent une teneur identique en phosphore. Si l'origine de cette valeur identique n'est pas indiquée, il se pourrait qu'elle soit liée au fait que le phosphore limite fortement la soudabilité des aciers.

### *1.2.3. Développement de l'acier autopatinable (1950-1980)*

La seconde guerre mondiale ayant mis un frein à la production d'acier HSLA au cuivre-chrome-nickel, c'est seulement à partir de 1948 que les premières applications en acier autopatinable non peint ont vu le jour pour des structures de réseaux électriques et en particulier des pylônes [TRB 272, 1984].

Le recours à l'acier autopatinable pour la charpente de bâtiments et d'ouvrages d'art est un peu plus tardif puisque la première structure d'importance, le Siège social de l'entreprise John Deere à Moline (U.S.A.), a été achevé en 1964 [Fisher, 2005], la même année que le premier pont américain, le Moorestown Interchange sur le New Jersey Turnpike (U.S.A.) [AISI, 1995]. L'utilisation non peinte de ces aciers s'est étendue rapidement de manière quasi simultanée en Europe, en particulier les bâtiments et ouvrages d'art qui sont devenus le domaine de prédilection de ces aciers.

### *1.2.4. Questionnement de l'acier autopatinable (1980-1990)*

Les années 1980 ont marqué un coup de frein dans l'utilisation de l'acier autopatinable dans certains pays européens et en particulier la France. Deux éléments concomitants semblent en être à l'origine :

- Des pertes d'épaisseur localement très importantes ainsi que des désordres sur des assemblages mécaniques ont pu être observés sur différents types de structures. Ces défaillances ont conduit à définir des conditions d'emploi plus strictes pour les aciers autopatinsables. On peut citer quelques ponts aux U.S.A. victimes principalement de l'arrivée d'eau riches en sels de déverglaçage sur la structure dans des environnements fortement industriels [TxDOT, 2000]. Dans ce même contexte, des équipements de la route ont également présentés des dégradations rapides [TxDOT, 2000]. Des bâtiments ont subi des dégradations liées à des dispositions constructives inadaptées notamment une mauvaise ventilation de l'acier [BAST, 2004]. Enfin on peut citer les dégradations survenues sur les assemblages mécaniques de structures électriques du fait de contraintes mécaniques générées par formation de produits de corrosion très épais entre les éléments assemblés [Knotkova, 1995] ;
- L'augmentation de la durée de vie des peintures anticorrosion conduisant à un intérêt économique plus faible pour le recours à l'acier autopatinable.

### *1.2.5. Renouveau de l'acier autopatinable (2000-...)*

En France, l'acier autopatinable connaît un fort regain d'intérêt depuis le début des années 2000, en particulier dans le domaine des ouvrages d'art, du fait des réponses qu'il apporte à la préoccupation grandissante de la prise en compte du développement durable dans les projets d'infrastructure. En effet, l'acier autopatinable apporte des réponses aux trois axes du développement durable :

- Écologique : afin de protéger les ouvrages d'art et les structures de réseau électrique de la corrosion, celles-ci sont généralement peintes ou galvanisées. L'absence de galvanisation ou de (re)mise en peinture conduit à une économie de ressource, à la réduction des émissions de solvants et la réduction des déchets ;

- Economique : toutes les études relatives aux structures en acier autopatinables s'accordent sur les avantages de cette solution même si des différences existent sur l'étendue de ce gain économique en fonction des hypothèses prises en compte, en particulier la géométrie de la structure considérée. Dans une première approche, on peut estimer une économie initiale de 10% sur la charpente métallique à la construction et des économies bien plus importantes durant la vie en service de l'ouvrage du fait de l'absence de remise en peinture [AISI, 1995], [TxDOT, 2000], [ECCS, 2001], [Dolling, 2003], [Fisher, 2005] ;
- Social : les chantiers de remise en peinture peuvent générer des perturbations du trafic que ce soit celui de la voie portée ou de la voie franchie. Par ailleurs la couleur et l'aspect brut du matériau présentent l'avantage de faciliter l'intégration paysagère de certaines structures dans des environnements naturels en comparaison avec l'acier galvanisé [MacNeil, 1982].

### 1.2.6. *Acier autopatinable et structures de transport d'électricité*

La première utilisation de l'acier autopatinable dans les structures de réseau électrique remonte à 1948 [TRB 272, 1984] avec la mise en place d'une cornière en acier autopatinable sur un pylône galvanisé sur le site de Gary de U.S. Steel Corporation (Michigan). Encouragé par son bon fonctionnement, un pylône complet a été construit sur le même site tandis que Bethlehem Steel en construisait un sur son site de Burns Harbor (Indiana) [TxDOT, 2000] et General Electric dans le Massachusetts. La première ligne 500kV complète d'une longueur de 560km a été construite par Vepco en Virginie suivie d'autres lignes dans le Missouri et en Géorgie [Sacilor, 1975] puis dans de nombreux états. En 1993, la société Virginia Power and Light gérait un parc de plus de 8000 pylônes en acier autopatinable avec un retour d'expérience satisfaisant de plus de 25 ans [TxDOT, 2000]. On peut également citer le cas de l'Australie avec le bilan de son utilisation qui a été fait en 1982 avec un recul de 15 ans sur 142 pylônes construits en Tasmanie [MacNeil, 1982]. Fort du bon retour d'expérience, 260 autres structures étaient alors en projet sur ce territoire.

En Europe, il semble que les pays qui disposent du plus important retour d'expérience pour les structures électriques soient la République Tchèque et la Slovaquie. En effet, entre 1970 et 1990, environ 4000 supports de lignes aériennes et 130 structures de stations électriques ont été construits dans l'ancienne Tchécoslovaquie [Knotkova, 1995].

En France une seule expérience a été menée, il s'agit de 25 pylônes de la ligne 225kV Charpenay-Riorges construite en 1967 [EDF, 1977], [Sacilor, 1975].

Les gestionnaires de structures de transport d'électricité en acier autopatinable ont été confrontés à deux types de difficultés : la dégradation des assemblages mécaniques du fait de la corrosion continue entre les éléments assemblés par boulonnage et dont les produits de corrosion génèrent des contraintes très importantes conduisant à des déformations des éléments assemblés, voir à la rupture des boulons ; le second type de dégradation observé est la corrosion en continue à l'interface air-acier-sol [Zamanzadeh, 2019]. Dans certains pays, comme en France, ces dégradations connues depuis le milieu des années 1960 semblent avoir contribué à l'abandon de l'acier autopatinable pour cette utilisation tandis que, dans d'autres pays, des recherches ont permis de mieux appréhender ce phénomène et de trouver des solutions préventives et curatives [Brokenbrough 1985], [Knotkova 1995].

## 2. Définition et comportement

Les aciers autopatinables sont obtenus suivant les mêmes processus de fabrication et sur les mêmes lignes de production que les autres aciers de structure. Comme ces derniers, ils sont de type ferrito-perlitique et leurs performances mécaniques sont gouvernées principalement par leur composition chimique, leur propreté inclusionnaire et leur taille de grains. Un acier ayant une très faible teneur en inclusions et des grains plus fins présentera ainsi des caractéristiques de traction et de résilience plus importantes.

### 2.1. Principe de l'acier autopatinable

Le premier acier autopatinable, le Cor-Ten a été établi sur la base d'essais de corrosion atmosphérique de grande ampleur menés par U.S. Steel puis par d'autres sidérurgistes. Les résultats d'essais ont conduit à l'élaboration d'aciers dont les résistances mécaniques et à la corrosion étaient améliorées. Ces aciers contenaient les éléments cuivre, chrome et phosphore. A partir de 1968, face au développement de la soudure, des aciers autopatinables contenant des teneurs plus faibles en phosphore (<0,04 contre 0,07 à 0,15%masse) ont été développés car le phosphore est délétère pour tout ce qui touche aux transformations à chaud des aciers. Enfin, plus récemment des aciers autopatinables au nickel ont été développés au Japon spécifiquement pour le milieu marin. Ces aciers contiennent une teneur élevée en nickel de plusieurs pourcents. Ils ne seront pas détaillés ni étudiés dans le cadre de ce travail de thèse.

Les U.S.A. d'une part et les autres pays industrialisés dont l'Europe d'autre part, ont défini les aciers autopatinables de façon différente.

**Aux U.S.A.**, le développement rapide de nuances d'aciers autopatinables de différentes marques a conduit la normalisation américaine à définir de manière indirecte la composition chimique des aciers autopatinables. La première version de l'ASTM 242 [ASTM A242, 2013] spécifiait ainsi au choix : la composition chimique d'un des aciers de marque référencé dans cette norme ou une composition chimique permettant d'obtenir un indice de corrosion tel que calculé suivant la norme ASTM G101 [ASTM G101, 2004] de 6,0. Cet indice de corrosion provient de l'analyse statistique de l'évolution au cours du temps de la perte de masse des échantillons déterminée dans le cadre d'essais d'exposition de grande ampleur [Legault, 1974]. L'Équation 2 présente la formule empirique du calcul de l'indice de corrosion I pour laquelle les teneurs en éléments d'alliage sont à considérer comme teneurs massiques.

$$I = 26,01 \text{ Cu} + 3,88 \text{ Ni} + 1,20 \text{ Cr} + 1,49 \text{ Si} + 17,28 \text{ P} - 7,29 \text{ Cu} * \text{Ni} - 9,10 \text{ Ni} * \text{P} - 33,39 \text{ Cu}^2$$

*Équation 2 - Formule empirique du calcul de l'indice de corrosion I [ASTM G101, 2004]*

**En Europe**, les spécifications relatives aux aciers autopatinables reposent sur des nuances types pour lesquelles des gammes de teneurs autorisées sont définies pour chaque élément d'alliage. Deux types d'acier autopatinable ont été définis : les aciers autopatinables conventionnels au cuivre et chrome et les aciers autopatinables au phosphore. Bien que présentant des résistances différentes à la corrosion, le recours à l'une ou l'autre des nuances ne repose pas sur la résistance à la corrosion mais sur l'épaisseur des produits nécessaire. En effet, ils ne sont pas disponibles dans les mêmes gammes d'épaisseur : l'acier autopatinable au phosphore est disponible pour des produits ayant des épaisseurs allant jusqu'à 6 mm et les aciers autopatinables conventionnels pour des épaisseurs supérieures.

Le Tableau 2 donne l'exemple de spécifications de compositions chimiques auxquelles doivent satisfaire les aciers autopatinables conventionnels S355J2W et les aciers autopatinables au phosphore S355J2WP.

Tableau 2 - Composition chimique des aciers autopatinables selon la norme EN 10025-5 [EN 10025-5, 2005].

(%wt)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
<b>S355J2W</b>	0,19	0,55	0,45-1,60	0,035	0,035	0,35-0,85	0,20-0,60
<b>S355J2WP</b>	0,15	0,80	Max 1,10	0,05-0,16	0,035	0,25-1,35	0,20-0,60

## 2.2. Comportement

### 2.2.1. Conditions de formation de la patine

L'acier autopatinable nécessite une alternance de périodes sèches et humides pour former une patine protectrice. Les aciers présentant une surface constamment humide forment des patines qui atténuent peu la cinétique de corrosion. L'alternance permet aux produits de corrosion de précipiter puis d'évoluer soit par oxydation, soit par dissolution puis re-précipitation ce qui permet de densifier la couche de patine. En revanche, les surfaces exposées directement au soleil ou à la pluie forment des patines plus protectrices et moins poreuses [Morcillo, 2014].

### 2.2.2. Aspect de la patine

Les produits de corrosion prennent initialement une couleur orange vif. Cette couleur évolue rapidement vers des teintes plus sombres et se stabilise au bout d'une période variable allant de 3 à 6 ans environ [Sacilor, 1975].

La teinte et la texture semblent dépendre à la fois de la composition chimique, de l'environnement ainsi que de l'orientation de la surface mais peu d'études décrivent de manière explicite les relations entre ces paramètres.

### 2.2.3. Morphologie de surface des patines

A l'échelle macroscopique, la patine présente une surface rugueuse et légèrement pulvérulente. A une échelle microscopique, il semble qu'une patine protectrice semble plus rugueuse qu'une patine non protectrice selon des observations faites par plusieurs auteurs, [Fabis, 1981], [Deflorian, 2002] et illustrées sur la Figure 4.

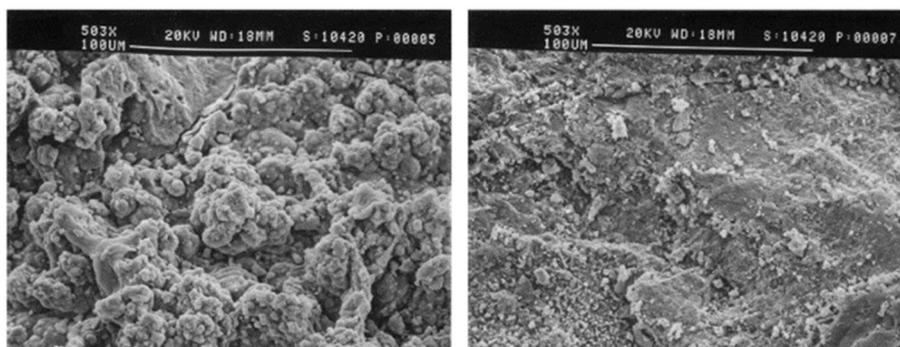


Figure 4 - Aspect de la surface d'oxydes protecteurs (à gauche) et non protecteurs (à droite) (MEBx500) [Deflorian 2002].

### 3. La corrosion atmosphérique

#### 3.1. Principe de la corrosion

La corrosion atmosphérique est de nature électrochimique, elle s'initie avec la présence d'un film d'eau à la surface de l'acier dans lequel sont dissous des impuretés provenant de l'environnement et déposées à la surface de l'acier. Des hétérogénéités très locales sur l'acier ou l'environnement provoquent la formation d'une pile de corrosion. Dans le cas de la corrosion atmosphérique, de nombreuses micro-piles se forment et se déplacent à la surface de l'acier en générant une corrosion homogène sur celle-ci. Suivant les conditions de l'électrolyte, les produits formés à l'anode et à la cathode peuvent se recombinaison pour former des produits insolubles qui se déposent sur l'acier. La Figure 5 présente le schéma de principe de fonctionnement d'une micro-pile de corrosion et l'équation bilan associée.

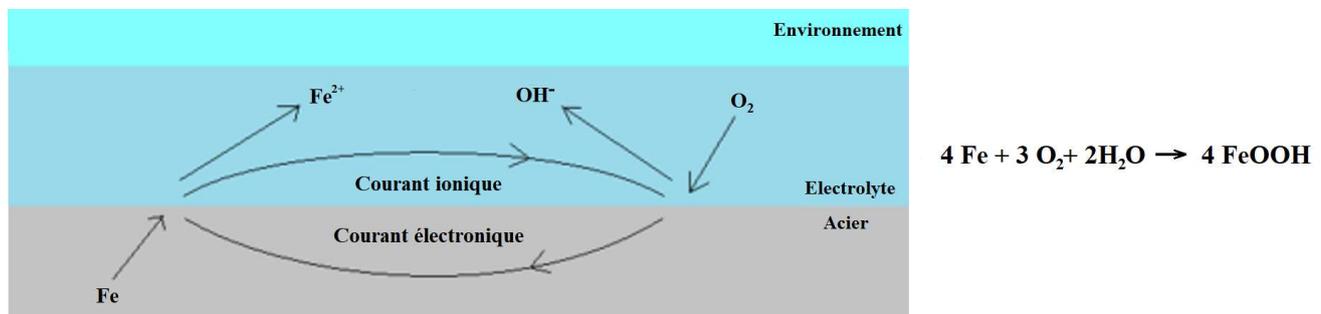


Figure 5 - Schéma de principe d'une micro-pile de corrosion (à gauche) et Equation-bilan simplifiée de la corrosion atmosphérique (à droite) [Hoerlé, 2004].

Le schéma simplifié de la Figure 5 dissimule en réalité une grande complexité. En effet, d'une part la structure cristallographique des produits de corrosion formés est largement affectée par les conditions environnementales et, d'autre part, celle-ci est susceptible d'évoluer sous l'effet des variations dans le temps et dans l'espace en particulier au sein de la couche des produits de corrosion, dans ces mêmes conditions. Enfin, les modifications de la microstructure de ces produits entraînent une modification des propriétés de transport et de conduction de ceux-ci et donc les conditions locales de corrosion.

#### 3.2. Facteurs environnementaux

##### A - Formation de l'électrolyte

La corrosion atmosphérique nécessite la présence d'un électrolyte à la surface du métal. Cet électrolyte se forme à la surface du métal en fonction des valeurs de l'humidité relative (HR) et des polluants présents dans l'atmosphère ou à la surface du métal. L'eau peut également être apportée par les précipitations. La vitesse de corrosion instantanée est très dépendante des conditions atmosphériques, en particulier des précipitations (pluie, brouillard...), des conditions favorisant la condensation à la surface du métal (température du métal vis-à-vis de la température de point de rosée, présence de sels ou contaminants en surface) ainsi que de la vitesse de séchage (soleil et vent principalement). La Figure 6a schématise l'alternance des cycles d'humidité et de séchage du fer en fonction des phénomènes météorologiques les plus couramment observables.

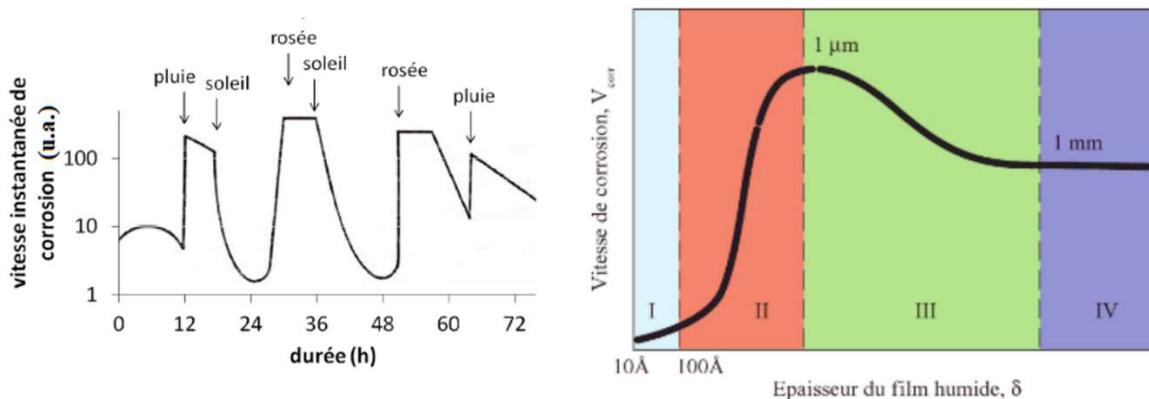


Figure 6 - Variation de la vitesse instantanée de corrosion du fer en fonction de conditions climatiques (à gauche) [Landolt, 1993] et variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur du film d'eau (à droite) [Tomashov, 1964].

La vitesse de corrosion instantanée observée lors des phases d'humidité est directement dépendante de l'épaisseur du film humide formé. En effet, la facilité avec laquelle les espèces chimiques vont pouvoir y diffuser croît avec l'épaisseur du film d'eau mais, à contrario, la quantité d'oxygène disponible à la surface du métal décroît jusqu'à une limite dictée par la cinétique de diffusion de l'oxygène dissous. Tomashov [Tomashov, 1964] a décrit l'influence de l'épaisseur du film d'eau sur la vitesse de corrosion résumée sur la Figure 6b. La vitesse de corrosion croît jusqu'à une épaisseur de film de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  (domaine I et II) puis décroît (domaine III) pour se stabiliser à partir d'une épaisseur de l'ordre de  $1\ \text{mm}$  (domaine IV). Les valeurs données sont purement indicatives car elles dépendent de la composition chimique du film d'eau.

L'apparition et la persistance d'eau à la surface du métal sont influencées par l'état de surface du métal, en particulier la rugosité de la surface, la température du substrat et la présence de polluants.

Ainsi Vernon *et al.* [Vernon, 1931] ont observé que pour une teneur dans l'atmosphère de  $0,01\%$   $\text{SO}_2$ , l'humidité relative critique descend à  $60\%$ . Vernon a par ailleurs montré que l'effet est encore plus important lorsque des particules sont présentes.

Certains sels, notamment ceux à bases de chlorures, sont fortement déliquescents comme le montre le Tableau 3 dans lequel on constate que  $\text{FeCl}_3$  par exemple présente une humidité saturante de  $47\%$ .

Tableau 3 - Humidité relative saturante (en %) en équilibre avec des solutions salines saturées à  $20^\circ\text{C}$  [Sutter, 2010].

$\text{CuSO}_4$	$\text{FeSO}_4$	$\text{ZnSO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{FeCl}_2$	$\text{NiCl}_2$	$\text{FeCl}_3$	$\text{CaCl}_2$	$\text{ZnCl}_2$
98	92	90	76	56	54	47	32	10

La présence d'humidité à la surface de l'acier est généralement caractérisée par la durée d'exposition à l'humidité notée TOW (Time Of Wetness). Selon la norme ISO 9223, annexe B [ISO 9223, 2012] elle est définie comme la durée pendant laquelle l'humidité relative dépasse  $80\%$  pour une température positive.

## B - Présence de polluants

La vitesse de corrosion est modifiée par la présence de polluants à la surface de l'acier. Ces derniers peuvent être véhiculés par l'air (les dépôts secs) ou par les précipitations (les dépôts humides). Les retombées incorporées aux pluies ne constituent cependant, qu'une fraction minimale des retombées totales [Miquel, 2003]. Ceci signifie que les structures soumises uniquement à la condensation (structures couvertes) ont des vitesses de corrosion influencées très largement par la pollution puisque celle-ci va se former sur une surface qui aura été polluée pendant la phase sèche.

Un grand nombre de polluants, parmi lesquels le dioxyde de soufre et les chlorures qui sont connus pour avoir le plus d'influence sur la corrosion atmosphérique, coexistent dans l'atmosphère :

- Le **dioxyde de soufre** provient en France des activités humaines et en particulier de l'industrie. Il fixe l'humidité de l'air et forme des aérosols d'acide sulfurique ou d'acide sulfureux qui se déposent sous forme de pluies acides. L'intensité de la formation d'aérosols et leur durée de séjour dans l'atmosphère dépendent des conditions météorologiques et de la présence de polluants catalyseurs dans l'air. La durée moyenne de séjour dans l'atmosphère est de 3 à 5 jours environ ce qui permet son transport sur de longues distances ;
- Les **chlorures** augmentent la conductivité et favorisent la corrosion notamment par leur très fort effet déliquescent. Ils ont deux origines :
  - **marine** avec le dépôt long des côtes des aérosols formés au-dessus des mers et océans sous l'action du vent. La distance sur laquelle ces chlorures sont transportés à l'intérieur des terres varient beaucoup en fonction des conditions climatiques et de la configuration topographique du lieu. Mais d'une manière générale l'atténuation se produit sur une distance de l'ordre du kilomètre. Une étude publiée en 2015 par Alcántara *et al.* [Alcántara, 2015] montrait ainsi une décroissance exponentielle du taux de chlorures déposés en fonction de la distance à la côte comme illustrée sur la Figure 7.

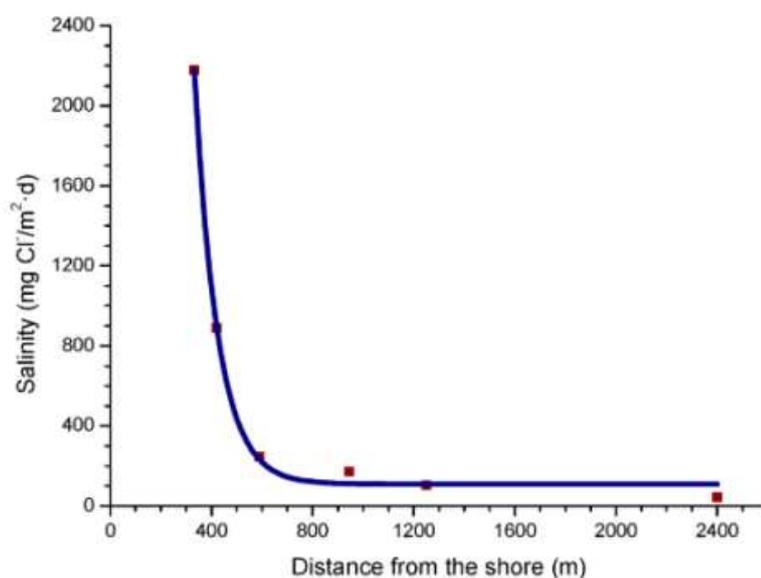


Figure 7 - Variation de la teneur en chlorures de l'atmosphère en fonction de la distance à la côte [Alcántara, 2015].

- **routière** avec les fondants routiers (souvent appelés sels de déverglacage) utilisés en viabilité hivernale. Ceux-ci sont projetés sur les structures très proches des routes traitées (les ponts notamment) sous forme de brouillard salin. En France, le traitement est effectué à 99% avec du chlorure de sodium mais d'autres sels de chlorures ainsi que d'autres produits peuvent être localement utilisés [Sétra, 2013]. Leurs effets ne dépassent pas une distance de l'ordre de 25m par rapport à la chaussée [Miquel, 2003].

- Les polluants de type **NOx et COV** (composés organiques volatils) ont également une influence sur la corrosion mais de manière indirecte : les produits de leur dégradation par le rayonnement solaire accélèrent la corrosion, notamment l’ozone. L’ozone est à concentration équivalente aussi agressive que le SO<sub>2</sub> mais il est lié aux pics de pollution qui sont par définition épisodiques et ont donc généralement une influence sur la corrosion moins importante que le SO<sub>2</sub> [Miquel, 2003].
- **Les précipitations.** La qualité de l’eau et de l’assainissement en France a fait l’objet d’un rapport de l’Office parlementaire d’évaluation des choix scientifiques et technologiques » en 2003 [Miquel, 2003]. Ce rapport, dont le Tableau 4 est extrait, donne les caractéristiques des eaux de pluies en France en termes de moyennes et d’extrêmes.

Tableau 4 - Extrait du tableau "Caractéristiques de l'eau de pluie en France en moyenne annuelle" [Source : Ecole des Mines de Douai citée par [Miquel, 2003]]

Paramètres	Concentration moyenne par litre	Valeur min – max
Acidité (pH)	5	4,8 – 5,6
H <sup>+</sup>	-	1 – 30
Sulfates (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,5	100 – 1000
Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,3	10 – 400
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,3 – 0,6	100 – 1400
Potassium (K <sup>+</sup> )	0,05 – 0,25	30 – 250
Calcium (Ca <sup>2+</sup> )	0,2 – 0,8	100 – 800
Magnésium (Mg <sup>2+</sup> )	0,05 – 0,9	30 – 700
Chlorures (Cl <sup>-</sup> )	0,2 – 10	200 – 10000
Sodium (Na <sup>+</sup> )	0,2 – 6	100 – 6000

Les caractéristiques de l’eau de pluie varient d’une région à l’autre en fonction des conditions locales mais également à beaucoup plus grande échelle. On peut ainsi noter que le pH est plus faible dans les grandes agglomérations ainsi que dans le nord-est de la France. A contrario, il est plus fort à proximité de la Méditerranée et de l’Océan Atlantique comme le montre le Tableau 5 qui présente les variations inter-régionales des principales caractéristiques de l’eau de pluie.

Tableau 5 - Variations inter-régionales des caractéristiques de l'eau de pluie en moyenne annuelle (mg/m<sup>3</sup>/an) sauf pour le pH. [Source : Ecole des Mines de Douai citée par [Miquel, 2003]]

	Min	Max
pH (moy. annuelle)	4,7 Bas-Rhin (1991)	5,5 Alpes-maritimes (1993)
pH (moy. mensuelle)	3,8 Ardèche (1996)	7,8 Alpes-maritimes (2000)
Sulfates	70 Haute-Vienne (1991)	1050 Pyrénées-Atlantique
Nitrates	33 Haute-Vienne (1991)	640 Bas-Rhin (1995)
Ammonium	94 Haute-Vienne (1991)	1362 Nièvre (1994)

Le Tableau 6 présente les principales caractéristiques de l’environnement en fonction de son macro-type.

Tableau 6 - Principales caractéristiques de l'environnement en fonction du macro type d'environnement considéré.

	SO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	pH	Humidité	Température
Rural	-	-	0		0
Industriel	+	-	-	Pas d'influence	+
Marin	Variable	+	+		0

### 3.3. Produits de corrosion

Les produits de corrosion formés dépendent des conditions environnementales et de leurs variations, en particulier pour ce qui concerne l'humidité et les polluants.

Dans son travail de thèse portant sur la corrosion à long terme (plusieurs siècles) d'alliages ferreux, Monnier [Monnier, 2009] présente une synthèse des différents produits de corrosion rencontrés sur les aciers et leurs principales caractéristiques. Le Tableau 7 est un extrait de cette synthèse reprenant les phases relevées dans diverses études portant sur les aciers autopatinables [Misawa, 1971], [Yamashita, 1994], [Yamashita, 1998], [Antunès, 2014].

Tableau 7 - Structure cristallographique des composés oxydés du fer (Issu de [Monnier, 2009]).

Composé	Formule chimique	Coordination	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)
<b>Magnétite</b>	$Fe_3O_4$	$^{VI}Fe^{2+}IVFe^{3+}$	Cubique spinelle	$a = 8,391$ à $8,396$
<b>Maghémite</b>	$\gamma-Fe_2O_3$	$^{VI}Fe^{3+}IVFe^{3+}$	Cubique spinelle	$a = 8,339$ à $8,347$
<b>Goethite</b>	$\alpha-FeOOH$	$^{VI}Fe^{3+}$	Orthorhombique	$a = 9,957$ ; $b = 3,021$ ; $c = 4,596$ à $4,608$
<b>Akaganéite</b>	$\beta-FeOOH$	$^{VI}Fe^{3+}$	Monoclinique	$a = 10,56$ à $10,587$ ; $b = 3,031$ $c = 10,483$ à $10,515$ ; $\beta = 90,63^\circ$
<b>Lépidocrocite</b>	$\gamma-FeOOH$	$^{VI}Fe^{3+}$	Orthorhombique	$a = 3,071$ à $3,86$ , $b = 12,52$ ; $c = 3,06$ à $3,873$
<b>Feroxyhyte</b>	$\delta-FeOOH$	$^{VI}Fe^{3+}$	Hexagonal	$a = b = 2,93$ ; $c = 4,6$ à $4,49$
<b>Ferrihydrite</b>	$FeOOH, n H_2O$	-	Rhomboédrique	$a = b = 2,96$ ; $c = 9,40$

Les produits de corrosion cristallisés les plus couramment rencontrés dans le cas de la corrosion atmosphérique sont la lépidocrocite et la goethite quel que soit l'environnement considéré [Syed, 2008], [Ramana, 2007]. La magnétite a par ailleurs été mise en évidence pour des environnements côtiers [Castano, 2010] ou industriels [Antunes, 2014]. Yamashita a également pu la mettre en évidence en insertion dans la patine [Yamashita, 1994], [Yamashita, 1998]. L'akaganéite est quant à elle observée pour des environnements contenant des chlorures [AISI, 1982], [Kamimura, 2006], [Ma, 2009], [Morcillo, 2016-1], mais sans que cela ne soit systématique [Asami, 2003], [Hara, 2007] et sa concentration évolue de façon opposée à celle de la magnétite [Asami, 2003].

La caractérisation des produits de corrosion est généralement réalisée par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman. L'observation au MEB de la surface des échantillons ne permet en revanche pas d'identifier la structure cristallographique des produits formés. En effet, certains auteurs ont tenté de faire un lien entre la nature des produits de corrosion analysée par  $\mu$ Raman et la morphologie de surface observée sous MEB [Raman, 1989], [Antunes, 2014], [Alcantara, 2016], [Morcillo, 2016-2]. Cependant, cette caractérisation présente des limites. En effet, le lien entre structure et nature des phases n'est pas bijectif ce qui semble indiquer que la morphologie des produits de corrosion est au moins aussi dépendante des conditions de formation que de leur nature même. A titre d'exemple, la Figure 8 présente des images MEB publiées par Morcillo *et al.* [Morcillo, 2016-2]. Sur cette figure, on constate que la lépidocrocite et la goethite peuvent présenter davantage de ressemblances (Figure 8a et b) que deux microstructures composées de goethite. Les flèches blanches indiquent la position des points de mesure  $\mu$ -Raman ayant permis de caractériser la nature des phases présentes.

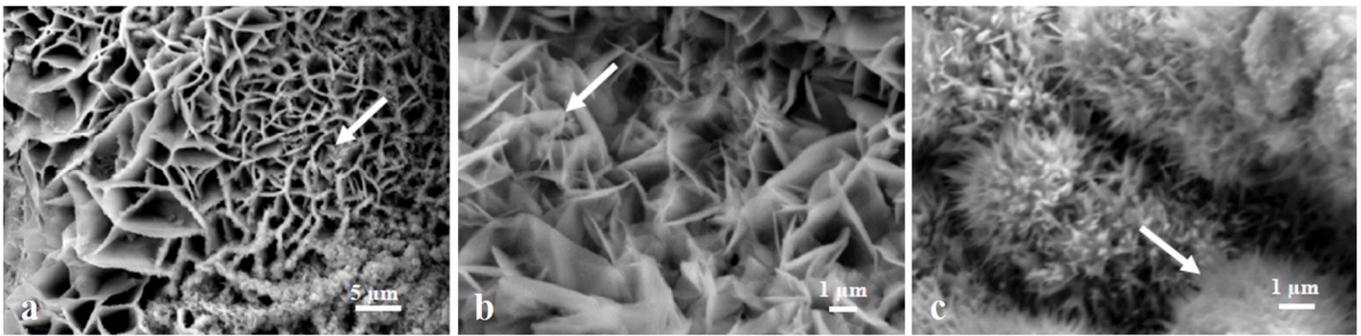


Figure 8 - Morphologie de produits de corrosion en surface ; lépidocrocite (a) et goéthite (b et c) [Morcillo, 2016-2].

### 3.4. Processus de formation des produits de corrosion

Le processus de formation des produits de la corrosion atmosphérique a beaucoup été étudié pour expliquer d'une part les conditions permettant la formation des différents produits de corrosion observés et d'autre part l'effet des variations périodiques de l'environnement (cycles d'humidité et de séchage) sur la structuration des produits de corrosion.

#### 3.4.1. Conditions de formation des produits de corrosion

Les produits de corrosion peuvent être divisés en deux grandes catégories : les oxydes (magnétite et maghémite) et les oxyhydroxydes de formule  $\text{FeOOH}$  (lépidocrocite, goéthite, akaganéite et feroxyhyte).

Les conditions de formation de ces différents composés ont été étudiées par un très grand nombre d'auteurs dont Misawa qui a proposé un schéma réactionnel pour synthétiser les conditions de formation de ces produits en solution [Misawa, 1971]. Celui-ci a été repris et complété par Pons dans son travail de thèse [Pons, 2002] et est présenté à la Figure 9.

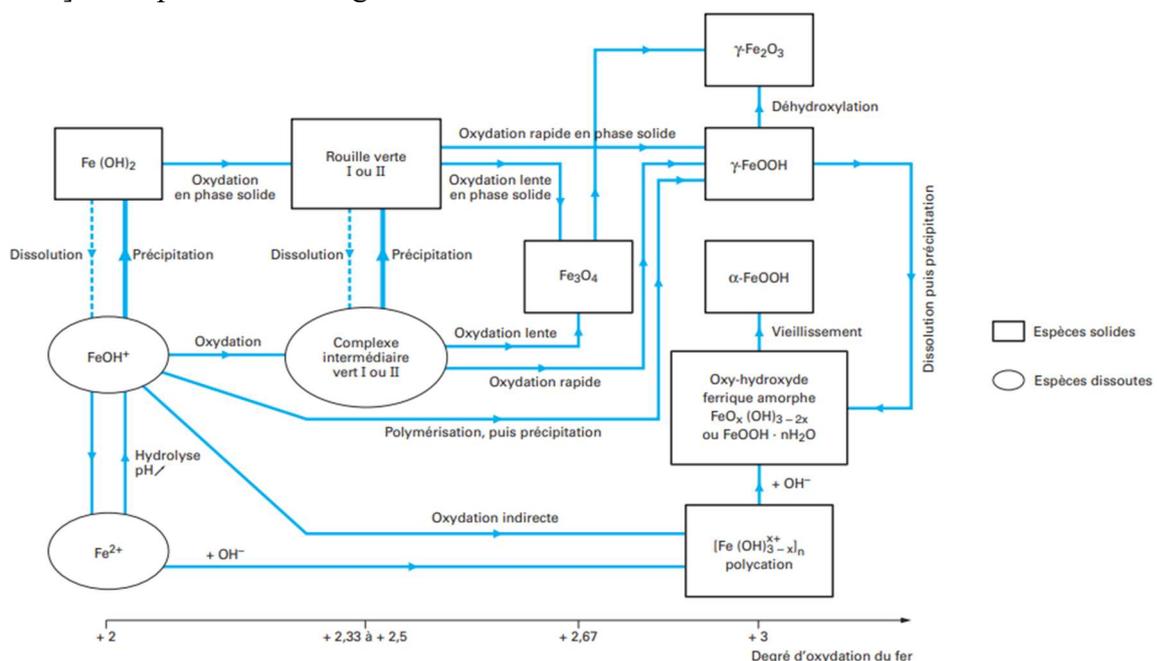


Figure 9 - Schéma de synthèse des conditions de formation des produits de corrosion en solution [Pons, 2002].

La Figure 9 met en évidence le fait que les produits ultimes de corrosion en solution sont la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et la maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) puisqu'ils présentent le plus haut degré d'oxydation et ne sont pas susceptibles de se transformer en un autre produit. Ces produits sont formés à partir de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ou de la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) pour la maghémite, et exclusivement de la lépidocrocite pour la goethite formée par dissolution puis précipitation.

Le schéma réactionnel proposé par Pons met par ailleurs en évidence qu'à partir de la rouille verte ou du complexe intermédiaire, une réaction lente favorise la formation de magnétite tandis qu'une réaction rapide favorise la formation de lépidocrocite.

Des travaux menés par Gilbert *et al.* [Gilbert, 2008] sur les conditions de synthèse de la goethite à partir de Fe(OH)<sub>2</sub> permettent de compléter ce schéma réactionnel en particulier par la mise en évidence d'un lien entre goethite et magnétite. En effet, les expérimentations menées dans le cadre de ce travail ont montré que les conditions d'essais influent sur la cinétique de réaction et donc la nature des produits d'oxydation du fer formés : une cinétique rapide conduit à la formation de la lépidocrocite tandis qu'une réaction lente conduit à la synthèse de magnétite, la goethite étant obtenue pour des conditions intermédiaires. Les paramètres identifiés comme jouant un rôle sur la cinétique de réaction sont la diminution du ratio [Fe<sup>2+</sup>]/[OH<sup>-</sup>] et l'augmentation de la température et/ou de la vitesse d'agitation du milieu. Il apparaît donc qu'une plus grande quantité d'oxygène et une température plus élevée favorisent la formation de lépidocrocite tandis qu'une grande quantité d'ions ferreux en solution et/ou un pH fort conduisent à la formation de magnétite.

Les travaux de Gilbert *et al.* ont également mis en évidence que la taille des cristaux de goethite formés dépend de la cinétique de réaction. L'augmentation de celle-ci limite la croissance des cristaux pouvant aller jusqu'à former de la feroxyhyte dont la structure cristallographique est proche de celle de la goethite. Le schéma de la Figure 10 synthétise l'effet de l'évolution des paramètres du milieu sur les phases composant les produits de corrosion d'après les essais de Gilbert *et al.*.

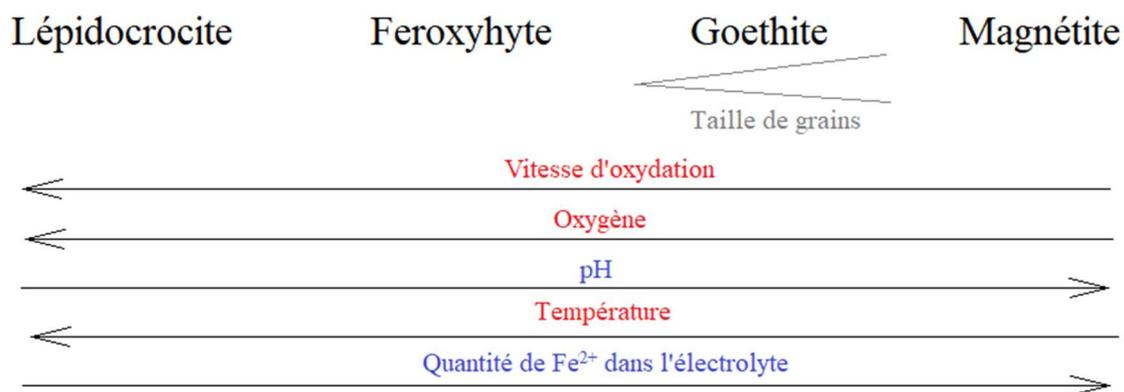


Figure 10 – Effet de l'évolution des paramètres du milieu sur les phases composant les produits de corrosion.

### 3.4.2. Influence des cycles d'humidification et de séchage sur la structuration des produits de corrosion

Dans une étude des mécanismes de formation des produits de corrosion de l'acier soumis à des alternances d'humidité et de séchage, Hoerlé *et al.* [Hoerlé, 2004] ont réalisé une étude bibliographique portant sur les processus de croissance des produits de corrosion formés par des cycles d'humidification-séchage.

Dans ces conditions, les processus de corrosion sont, en effet, influencés par la présence de produits de corrosion déjà présents à la surface de l'échantillon ainsi que par la variation d'épaisseur de l'électrolyte présent à sa surface. Trois phases peuvent être distinguées dans le cycle d'humidification-séchage : la phase de mouillage, la phase humide et la phase de séchage. Ces phases sont caractérisées par l'évolution de l'épaisseur du film d'électrolyte, croissance pour la phase de mouillage, stabilité pour la phase humide et décroissante pour la phase de séchage mais également par l'évolution des vitesses de dissolution du fer et de consommation de l'oxygène comme le montre la Figure 11 tirée des travaux de Stratmann *et al.* [Stratmann, 1987]. En effet, sur ce schéma, la phase de mouillage est caractérisée par une cinétique rapide de dissolution du fer sans consommation d'oxygène tandis que les phases humides et de séchage présentent des cinétiques de dissolution du fer et de consommation de l'oxygène très semblables. Ces deux phases se distinguent par une cinétique différente : faible pour la phase humide et intense pour la phase de séchage.

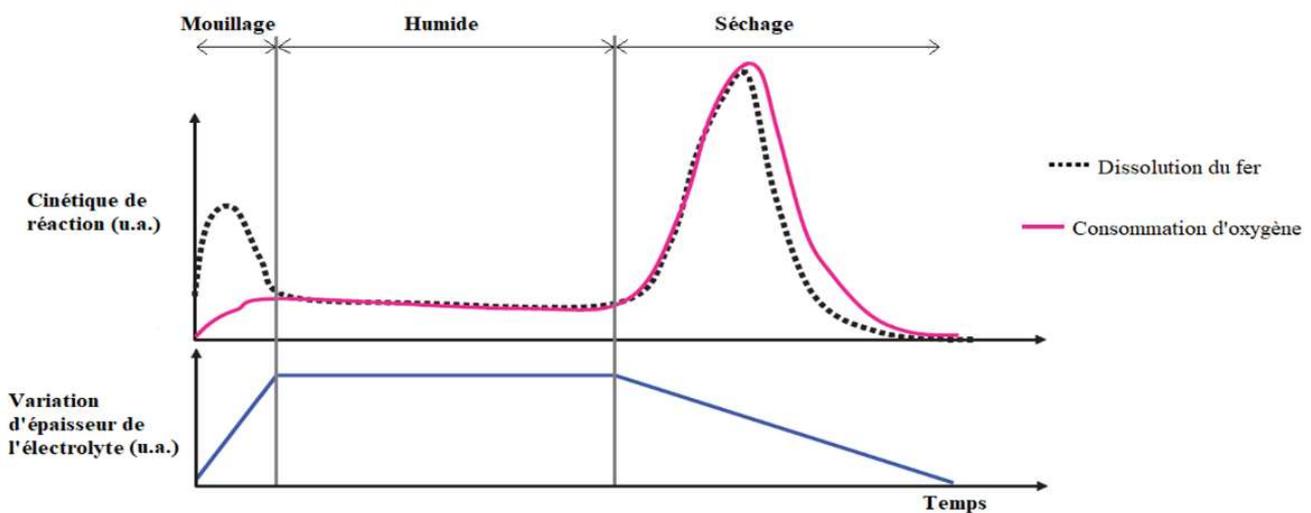


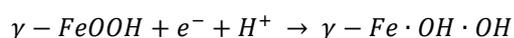
Figure 11 - Schéma simplifié du cycle d'humidification-séchage d'après Stratmann [Stratmann, 1987].

Les trois phases du cycle d'humidification-séchage sont détaillées ci-après :

**Phase de mouillage** : réduction de la lépidocrocite.

Pendant cette phase, l'électrolyte se forme à la surface de l'acier et conduit à la dissolution de l'acier. Cette réaction anodique est compensée principalement par une réduction de la lépidocrocite déjà formée et non la réduction de l'oxygène dissous. La réduction préférentielle des oxyhydroxydes est une conséquence du caractère isolant et peu perméable de ceux-ci vis-à-vis de l'oxygène. Expérimentalement, ce phénomène se traduit par une faible consommation d'oxygène au cours de la phase de mouillage comme le montre la Figure 11.

La réduction de la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  conduit à la formation d'une lépidocrocite réduite  $\gamma\text{-Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$  selon l'Équation 3.



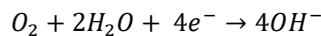
Équation 3 - Réaction de réduction de la lépidocrocite lors de la phase de séchage.

La lépidocrocite réduite présente un caractère conducteur lié à son dopage en ions ferreux. Cette conductivité permet à la réaction qui s'initie à l'interface acier-produits de corrosion de progresser ensuite dans la couche d'oxy-hydroxydes.

La lépidocrocite réduite n'est toutefois pas le seul produit de corrosion susceptible de se former. En effet, selon Stratmann [Stratmann, 1989], lorsque la teneur en ions ferreux dépasse 2 à 4% la réaction produit de la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) et non plus de la lépidocrocite réduite. Contrairement à cette dernière, la magnétite n'a pas la même structure cristallographique que la lépidocrocite et la transformation n'est pas réversible. L'oxydation ultérieure de la magnétite conduit à la formation de maghémite ( $\gamma - Fe_2O_3$ ).

**Phase humide** : Réduction de l'oxygène

La progression du front de réduction de la lépidocrocite lors de la phase de mouillage conduit à rendre la couche de produits de corrosion conductrice et rend la réduction de l'oxygène possible en créant une connexion électrique entre l'acier et la surface des produits de corrosion où se trouve l'oxygène. La réduction de l'oxygène pendant la phase humide est représentée par l'Équation 4.



*Équation 4 – Réaction de réduction de l'oxygène pendant la phase humide.*

**Phase de séchage** : Blocage des sites réactionnels

Le début de la phase de séchage est marqué par une accélération du courant de réduction proportionnellement à la diminution de l'épaisseur de la couche d'électrolyte. En effet, la diffusion de l'oxygène à travers l'électrolyte est le facteur limitant de la réaction de réduction.

Cette accélération se produit jusqu'à une épaisseur d'électrolyte de l'ordre de 10  $\mu m$ , valeur en-dessous de laquelle la vitesse de réaction chute rapidement. L'origine exacte de ce phénomène est encore discutée mais deux mécanismes peuvent être cités :

- La réduction de l'épaisseur de l'électrolyte conduit à un enrichissement de celle-ci en produits de corrosion formés dans les premières étapes du cycle et qui atteignent leur limite de précipitation pour des épaisseurs d'électrolyte de l'ordre de 10  $\mu m$ . Le dépôt de ces produits de corrosion bloque alors l'accès aux sites de dissolution. La réaction passe sous contrôle anodique ;
- L'augmentation du courant de corrosion au début de la phase de séchage conduit à une polarisation de la lépidocrocite réduite qui va alors s'oxyder en lépidocrocite. Cette dernière étant plus isolante que son homologue non réduite, elle tend à réduire le courant de corrosion ;

La réoxydation de la lépidocrocite réduite en lépidocrocite pendant la phase de séchage conduit à une situation similaire à celle qui prévaut à l'initiation du cycle. Ceci permet donc à un autre cycle de démarrer lorsqu'un électrolyte se forme de nouveau à la surface de l'échantillon.

En résumé et d'un point de vue réactionnel, le cycle d'humidification-séchage peut être scindé en trois étapes :

- Réduction de la lépidocrocite en lépidocrocite réduite et oxydation du métal ;
- Réduction de l'oxygène et oxydation du métal ;
- Réduction de l'oxygène et réoxydation de la lépidocrocite réduite en lépidocrocite.

Les différentes étapes de cette séquence mettent en évidence l'importance de la réaction réversible lépidocrocite - lépidocrocite-réduite et la localisation des différentes réactions intermédiaires.

## 3.5. Effets des polluants et de la chimie de l'acier

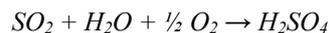
La présence d'humidité sur la surface du fer est la condition essentielle à l'initiation de la corrosion mais les polluants de l'environnement et les éléments d'alliage ont un effet important sur le processus de corrosion et les produits formés.

### 3.5.1. Effet des principaux polluants sur le processus de corrosion

Deux polluants de l'atmosphère ont un impact très important sur le processus de corrosion : le dioxyde de soufre et les chlorures. Les premiers caractérisent les atmosphères urbaines et industrielles tandis que les seconds se retrouvent principalement dans les atmosphères marines.

#### A - Effets du dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est très soluble dans l'eau et, en présence d'hydroxyde de fer qui agit comme catalyseur, il se transforme en acide sulfurique selon l'Équation 5.



Équation 5 - Réaction de transformation du dioxyde de soufre en acide sulfurique.

L'acide sulfurique formé acidifie et augmente la conductivité de l'électrolyte qui est alors plus agressive vis-à-vis de l'acier.

#### B - Effets des chlorures

Les ions chlorures provenant de la mer ou des sels de déverglaçage mis en œuvre sur les réseaux routiers favorisent la corrosion par leur caractère hygroscopique. Ce dernier favorise la rétention d'humidité sur l'acier ainsi que la conductivité et l'acidification qu'ils confèrent à l'électrolyte.

La présence de chlorures peut conduire à une forme particulière d'oxyhydroxyde : l'akaganéite ( $\beta$ -FeOOH). La formation de cet oxyhydroxyde n'est pas systématique et dépend de la teneur en chlorures. Nishimura *et al.* [Nishimura,2000] ont étudié l'effet du chlorure de sodium sur les cycles d'humidité et de séchage de l'acier et ils ont constaté qu'en dessous d'une teneur massique de 0,03% en masse de chlorures dans la solution projetée, seule la lépidocrocite est détectée. Refait *et al.* [Refait, 1997] ont étudié les conditions de formation de l'akaganéite et ont déterminé que sa formation nécessite une concentration en chlorure de l'ordre de 2-3mol.L<sup>-1</sup> (>7% en masse) et un pH de l'ordre de 4 à 6. Ils ont donc suggéré qu'elle se forme préférentiellement à l'interface acier-produit de corrosion.

Sur la base des travaux de Nishimura *et al.* [Nishimura, 1995] ont proposé le modèle décrit sur la Figure 12. Sur cette figure, la corrosion suit deux chemins différents suivant la quantité de chlorures : une faible teneur en chlorures conduit à la formation de lépidocrocite tandis qu'une forte teneur implique la formation d'akaganéite. Ce processus met par ailleurs en évidence une réaction réversible entre l'akaganéite et un oxyde amorphe. Ce type de réaction rappelle la réaction entre la lépidocrocite et la lépidocrocite réduite dans le cas des cycles d'humidité-séchage. Le schéma de la Figure 12 indique d'ailleurs une réaction de réduction entre la lépidocrocite et l'oxyde amorphe mais le processus inverse d'oxydation n'apparaît pas. En revanche, il y a bien une réaction entre l'oxyde amorphe et la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

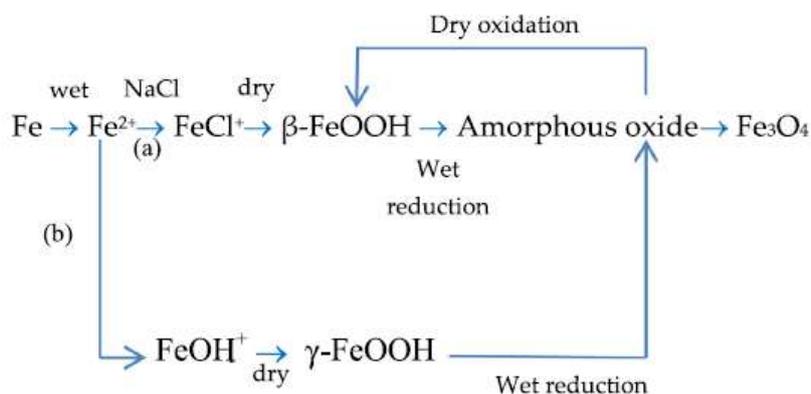


Figure 12 - Processus de corrosion des milieux contenant NaCl :  
(a) forte teneur en Cl<sup>-</sup> ; (b) faible teneur en Cl<sup>-</sup> [Nishimura, 1995].

### 3.5.2. Effet des éléments chimiques

Le cuivre est le premier élément qui a été utilisé pour accroître la résistance à la corrosion de l'acier de structure ainsi que Buck [Buck, 1919] l'a démontré. Cet accroissement de la résistance est valable aussi bien pour la résistance intrinsèque (ne prenant en compte que l'effet de l'acier : essai réalisé en milieu acide fort) que la résistance globale (prise en compte des produits de corrosion : essais d'exposition à l'atmosphère).

Dans la recherche d'acier HSLA (Aciers faiblement alliés à haute résistance), des essais ont été réalisés dans le but de tester l'influence de tous les éléments disponibles sur les caractéristiques mécaniques. Dans certains cas, des essais d'exposition naturelle de longue durée ont également été réalisés pour connaître l'effet de l'ajout de certains éléments d'alliage sur le comportement à la corrosion atmosphérique.

Les essais à grande échelle visant à étudier l'effet des éléments d'alliage sont peu nombreux et ont, pour la plupart, été réalisés en lien avec des sidérurgistes et le détail des résultats n'est pas toujours accessible. On peut citer les trois essais d'exposition menés par Larrabee et Coburn [Larrabee, 1961], Copson [Copson, 1962] et Horton [Horton, 1965] et dont les principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 - Principales caractéristiques de 3 essais d'exposition à grande échelle.

	<i>Durée</i>	<i>Atmosphères</i>	<i>Nombre échantillons</i>	<i>Composition</i>
<b>Larrabee</b>	15,5 ans (à partir de 1945)	- Semi-rural (South bend) - Industriel (Kearny) - Marine (Kure Beach)	273	Cu - 5 niveaux - 0,01 à 0,51% P - 3 niveaux - Cr - 3 niveaux - Ni - 2 niveaux - Silicium - 3 niveaux -
<b>Copson</b>	8 ans (à partir de 1941)	- Industriel (Bayonne) - Marine (Kure Beach et Block Island)	71	Eléments étudiés : Cu, S, P, Cr, Ni, Si, Mn, Mo
<b>Horton</b>	17 ans (à partir de 1934)	- Industriel (Pittsburg)	248	Faibles variations à partir de C : 0,08 / Mn : 0,70 / Si : 0,28 / P : 0,10 / S : 0,03 / Ni : 0,40 / Cr : 0,60 / Cu : 0,60.

Ces essais ainsi que quelques autres, notamment ceux de Chandler [Chandler, 1970] et l'analyse statistique menée par Townsend [Townsend, 2001] sur l'ensemble de la campagne d'essais faite par Bethléem Steel pendant 17 ans et dont Horton n'avait publié qu'une partie, ont permis de mettre en évidence l'effet des éléments ayant le plus d'influence sur la résistance à la corrosion des aciers autopatinables : le cuivre, le chrome, le phosphore, le nickel et le soufre.

## A - Cuivre

Dès 1913, Buck [Buck, 1913] a montré que, de la même façon qu'en milieu acide, la présence de faibles additions de cuivre a un effet très bénéfique sur la résistance à la corrosion atmosphérique des aciers. La plupart des études s'accordent sur le fait que l'effet du cuivre est sensible pour des teneurs de l'ordre de 0,02 à 0,04% [Buck, 1913], [Larrabee, 1961] et que son effet devient pratiquement négligeable au-delà d'une valeur allant de 0,15 à 0,25% [Buck, 1913], [Copson, 1960].

Les essais menés pendant 15 ans et demi par Larrabee et Coburn [Larrabee, 1961] ont mis en évidence que l'effet de la teneur en cuivre sur la corrosion est sensiblement la même en milieu industriel qu'en milieu marin bien que la perte d'épaisseur dans ce dernier cas reste plus importante comme le montre la Figure 13.

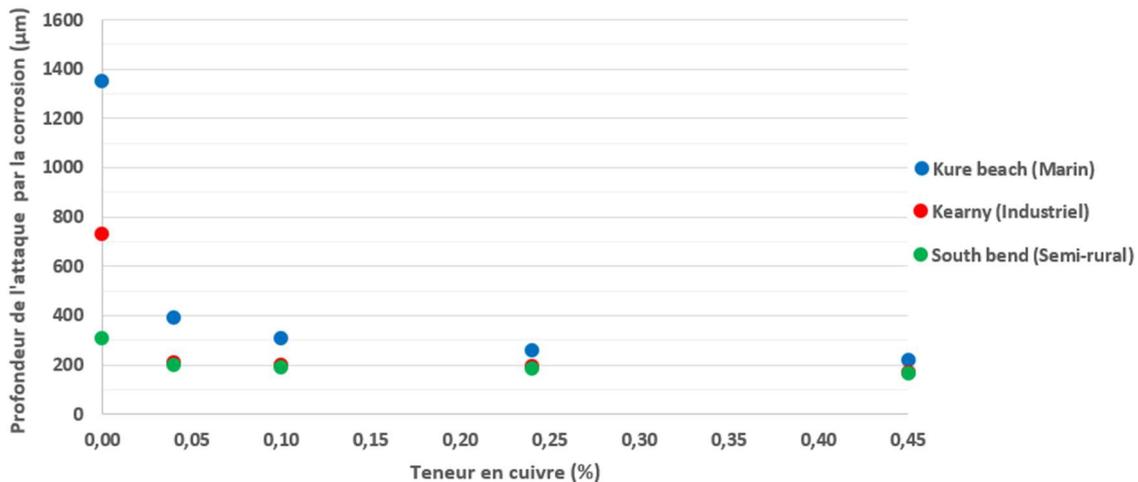


Figure 13 - Effet du cuivre sur la vitesse de corrosion observée dans 3 types d'environnement [Larrabee, 1962].

## B - Chrome

Le chrome est, avec le cuivre, l'élément d'alliage dont la teneur caractérise les aciers autopatinables. En effet, les résultats des essais menés par Larrabee et repris par Albrecht [TRB272, 1984] montrent que le chrome améliore l'effet du cuivre [Larrabee, 1953]. Ces essais, menés par Larrabee, lui ont permis de conclure qu'il y a intérêt à associer environ 0,1% de cuivre à environ 3,5% de chrome. Cependant, dans la pratique, les aciers de structure ne mettent pas en œuvre des teneurs en chrome aussi importantes du fait de son effet néfaste sur le soudage. Les aciers définis par la norme NF EN 10025-5 [EN 10025-5, 2005] ont ainsi une teneur maximale en chrome de 1,25%.

Au cours d'essais d'immersion alternée sur des échantillons de fer pur contenant des additions de chrome allant jusqu'à environ 4,6% et pour lesquels les auteurs ont suivi l'évolution du potentiel de corrosion, Kamimura et Stratmann [Kamimura, 2001] ont mis en évidence le fait qu'il ne se forme pas de produits de corrosion spécifiques mais que, d'une part il se substitue au fer dans la goethite jusqu'à une proportion de 10% atomique et, d'autre part, qu'il provoque une réduction de la taille des grains d'oxyhydroxyde [Suzuki, 2004]. La nature nano cristallisée des grains de goethite déjà observée par Yamashita *et al.* était considérée par ces derniers comme étant responsable de la réduction de la vitesse de corrosion [Yamashita, 1998]. Cependant, l'analyse de la réactivité de poudres de synthèse par Monnier [Monnier, 2009] dans le cadre d'une étude portant sur des produits de corrosion de fer de l'époque médiévale suggèrent qu'au contraire la goethite bien cristallisée est moins réactive que la goethite nano cristallisée et qu'à ce titre elle est plus protectrice.

Kimura *et al.* [Kimura, 2003] qui ont analysé des patines par la technique dite de « structure fine d'absorption des Rayons X » (XAFS) ont déduit de leurs mesures que les atomes de chrome viennent s'insérer au niveau des joints de grains, ce qui aurait pour conséquence la réduction de la taille des grains de goethite à une taille inférieure à 20 nm, mais également d'assurer une meilleure cohésion entre les grains d'oxyhydroxyde. Cette meilleure cohésion favoriserait alors une réduction de la cinétique de corrosion en conférant aux produits de corrosion un meilleur effet barrière vis-à-vis des agents agressifs. Ce modèle proposé sous forme de schéma est présenté sur la Figure 14.

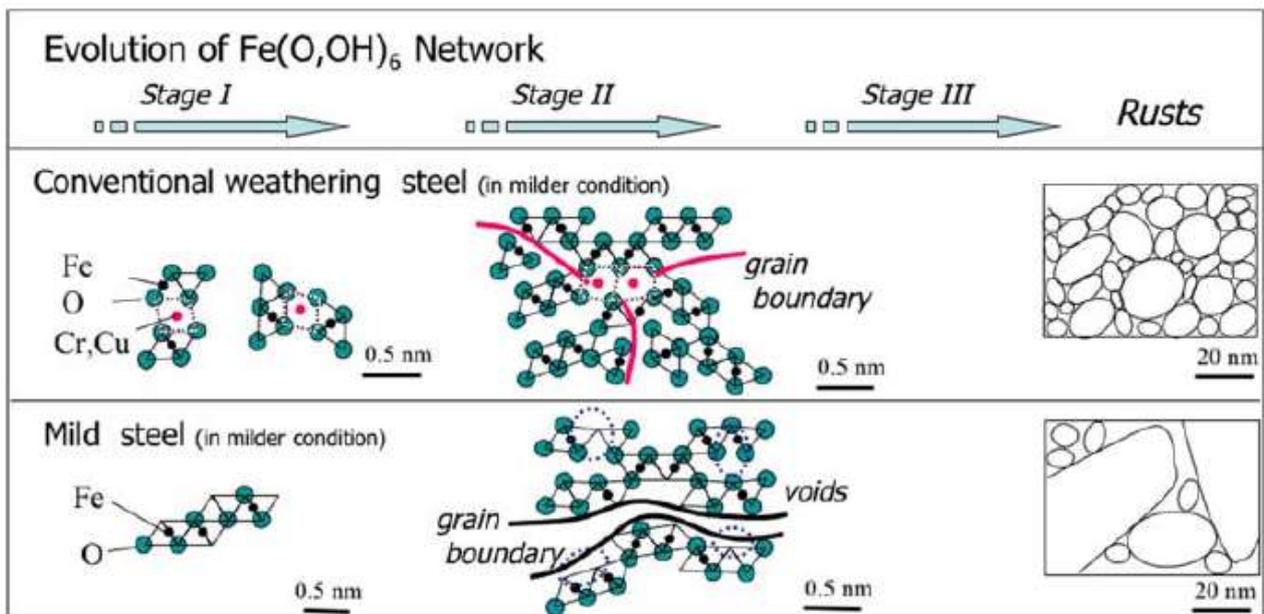
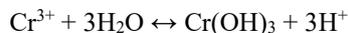


Figure 14 - Effet des atomes de chrome et de cuivre sur la microstructure des produits de corrosion selon Kimura *et al.* [Kimura, 2005].

En milieu marin, en revanche, le chrome n'améliore pas la résistance à la corrosion des aciers, voire même la dégrade lorsque ces derniers sont exposés à un environnement dont la teneur en chlorures dépasse une valeur de l'ordre de 5mg NaCl/m<sup>2</sup>.j. [Schwitter, 1980]. Schwitter et Boni ont proposé comme explication à ce phénomène le fait que les ions Cr<sup>3+</sup> provoqueraient une réaction d'hydrolyse qui réduit le pH à la surface de l'acier et accélère la vitesse de corrosion selon l'Équation 6.



Équation 6 - Réaction d'hydrolyse induite par la présence de chrome en milieu marin.

## C - Phosphore

Le phosphore est l'élément d'alliage qui améliore le plus la résistance à la corrosion [Horton, 1965], [Townsend, 2001]. En revanche, son effet sur les caractéristiques mécaniques et technologiques (en particulier la résilience et le soudage) est délétère dans les deux cas ; Ainsi sa teneur dans les aciers est limitée généralement à 0,15%.

L'effet du phosphore sur la résistance à la corrosion a été étudié sur les aciers contenant du cuivre dans le but d'améliorer son effet.

Au cours de recherches réalisées dans les années 1930, Deaves [Deaves, 1938] a ainsi observé que la résistance à la corrosion des aciers conventionnels, des aciers au cuivre et des aciers au cuivre à forte teneur en phosphore présentait des valeurs relatives de 100, 73 et 46.

Les essais menés par Larrabee et Coburn [Larrabee, 1961] ont mis en évidence que, comme dans le cas du cuivre, l'effet de la teneur en phosphore sur la réduction de la vitesse de corrosion est surtout sensible en dessous de 0,06 % et que l'effet est plus important pour les milieux marins et industriels que pour le milieu semi-rural comme le montre la Figure 15.

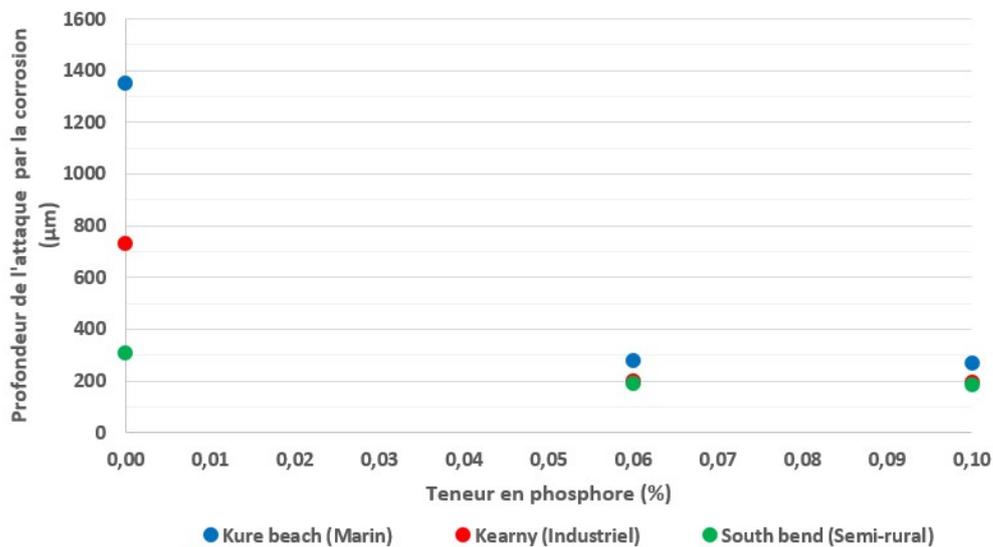


Figure 15 - Effet du phosphore sur la vitesse de corrosion observé dans 3 types d'environnement [Larrabee, 1962].

Peu de publications ont permis de mettre en évidence sous quelle forme le phosphore s'incorpore dans les produits de corrosion mais les résultats les plus précis sont ceux de Kihira. En 1990 Kihira *et al.* [Kihira, 1990] ont constaté un enrichissement en cuivre de la couche interne et la présence d'une couche riche en phosphore d'une épaisseur de l'ordre de 10 µm entre la couche interne et la couche externe. A l'aide d'un microanalyseur X à sonde électronique et d'un spectromètre µRaman, les auteurs ont déterminé que le phosphore y était présent sous forme de  $FePO_4 \cdot xH_2O$ . Ces résultats ont été obtenus sur des échantillons d'acier autopatinable au phosphore (Cu : 0,26%, Cr : 0,56%, Ni : 0,16% et 0,1%P) exposés pendant 19 ans.

## D - Nickel

Comme dans le cas du chrome, le nickel renforce l'action du cuivre mais comme pour ce dernier son effet est moins efficace que le cuivre. En effet, selon Larrabee repris par Albrecht [TRB272, 1984], 1% de nickel confère le même résultat que 0,5% de cuivre pour une durée d'exposition de 15 ans et demi.

Bien que l'effet du nickel soit moins marqué que celui du cuivre, le nickel a la particularité de présenter une décroissance de son effet sur la résistance à la corrosion en milieu industriel moins marquée que celle du cuivre ou du chrome lorsque sa teneur augmente et ce, jusqu'à des teneurs de plusieurs pourcents, comme le montre la Figure 16 issue des résultats de Larrabee repris par Albrecht [TRB 272, 1984]. Copson [Copson, 1952] pense que le nickel joue le même rôle que le cuivre dans le mécanisme d'autoprotection de l'acier qu'il a proposé.

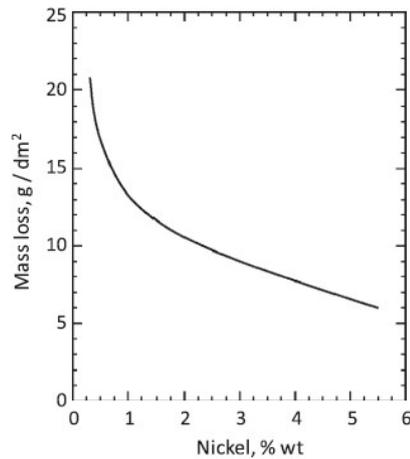


Figure 16 - Effet du nickel sur la perte de masse d'échantillons exposés pendant 15,5ans en atmosphère marine [TRB 272, 1984].

Bien que portant sur des aciers autopatinables contenant une forte teneur en nickel (3%) et ne faisant donc pas partie de l'objet de la présente étude, Kimura *et al.* [Kimura, 2005] ont conduit une étude qui leur a permis de conclure qu'il y a un enrichissement en nickel plus important dans la couche interne bien que l'ensemble des produits de corrosion en contienne. L'étude portait sur un acier à 3% de nickel et 0,4% de cuivre exposé pendant 9 ans dans un environnement marin présentant une vitesse de dépôt en chlorure de 79 mg Cl/m<sup>2</sup>.j.

## E - Soufre

Ainsi que l'a montré Townsend [Townsend, 2001] dans son étude statistique sur l'effet des différents éléments d'alliage, le soufre est le seul élément reconnu comme ayant un effet très défavorable sur la résistance à la corrosion qu'elle soit en milieu acide plus concentré ou atmosphérique. Le soufre se combine au fer pour former des sulfures de fer qui peuvent former, en milieu légèrement acide du H<sub>2</sub>S. Ce dernier est très agressif du point de vue de la corrosion. Des essais menés par Larrabee [Larrabee, 1961] sur des échantillons contenant différents teneurs en cuivre et en soufre ont montré l'importance du rapport entre les teneurs en cuivre et en soufre de l'acier. Larrabee a exposé 4 aciers présentant différentes combinaisons possibles de 2 niveaux de soufre et 2 niveaux de cuivre. Les résultats présentés dans le Tableau 9 révèlent que l'indice de corrosion croît avec la résistance à la corrosion constatée. Le résultat surprenant de cette expérience est le fait que pour de faibles teneurs en soufre, la présence de cuivre n'a pas d'effet sur la corrosion.

Tableau 9 - Effet conjoint du cuivre et du soufre observé par Larrabee sur des échantillons exposés naturellement.

	S (%)	Cu (%)	Indice de
<b>Fer A</b>	0,03	0,0004	5
<b>Fer B</b>	0,03	0,2	1
<b>Fer C (1)</b>	0,001	0,0004	1
<b>Fer D (1)</b>	0,001	0,2	1

(1) Plaquette de 1,62mm désulfurées dans l'hydrogène 7 jours à 1310°C

Ceci a conduit Larrabee à supposer que le cuivre a pour effet de rendre inopérant le soufre. Si l'hypothèse proposée, à savoir la formation de sulfure de cuivre préférentiellement au sulfure de fer a été rejetée car le processus proposé n'est thermodynamiquement pas possible, il apparait qu'aucun modèle proposé ultérieurement n'intègre l'interaction entre cuivre et soufre. Ces résultats ont également été mis en évidence par d'autres auteurs, que ce soit en milieu acide ou en milieu atmosphérique [Buck, 1919], [Larrabee, 1964], [Herzog, 1960] et [Edwards, 1938].

Cette interaction pourrait être une explication quant aux valeurs différentes données pour l'optimum de cuivre : 0,15 à 0,25% suivant les auteurs. Cependant, dans son analyse statistique, Townsend [Townsend, 2001] n'a pas mis en évidence de lien entre soufre et cuivre.

### 3.6. Microstructure des couches de produits de corrosion (CPC)

Les mécanismes et les produits de corrosion tels que décrits au paragraphe précédent sont affectés par les éléments d'alliage de l'acier et en particulier le cuivre, le chrome ou encore le phosphore qui caractérisent l'acier autopatinable. En effet, la définition des aciers autopatinables s'est établie sur la base d'essais d'exposition d'échantillons menés en faisant varier les teneurs de différents éléments d'alliage. S'il a été établi que certaines compositions chimiques donnaient de bien meilleures performances que d'autres, les raisons pour lesquelles les aciers autopatinables développent une couche de produits de corrosion protectrice et les processus afférents ont fait l'objet de nombreuses recherches et les modèles qui en ont résulté ont beaucoup évolué, notamment avec l'amélioration des techniques de caractérisation.

Dans ses travaux sur la corrosion des aciers faiblement alliés, Horton [Horton, 1965] a mis en évidence la structuration des produits de corrosion de l'acier autopatinable en double couche. Pour Horton, c'est cette structure bicouche qui distingue les aciers autopatinables des aciers conventionnels. Cette structure en double couche dont une macrographie est présentée sur la Figure 17, a également été observée par Okada *et al.* [Okada, 1969] et Misawa [Misawa, 1971]. Cependant, plus récemment des observations ont montré que cette structuration en double couche n'est pas propre aux aciers autopatinables et a été observée pour des aciers conventionnels [Monnier, 2009], [Diaz, 2012].

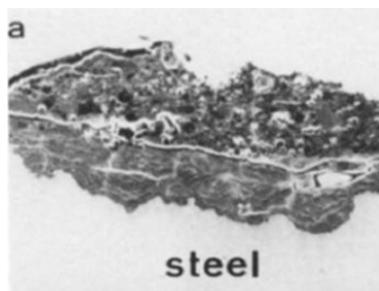


Figure 17 - Vue en coupe d'une patine protectrice présentant deux couches distinctes observées au MEB [Yamashita, 1994].

En observant des produits de corrosion formés sur des aciers conventionnels et des aciers autopatinables, Misawa *et al.* [Misawa, 1971] a constaté que dans le cas des aciers conventionnels, les produits de corrosion présentent des discontinuités au niveau de l'interface acier/CPC tandis que dans le cas de l'acier autopatinable, les produits de corrosion présentent une interface acier/CPC continue associée à une épaisseur plus faible.

Dans cette étude, Misawa a en effet, mis en évidence que les CPC de l'acier autopatinable est composée de deux couches de produits de corrosion distinctes : une couche de feroxyhyte amorphe enrichie en cuivre, chrome et phosphore surmontée d'un mélange de lépidocrocite et de goethite contenant des particules de magnétite. Dans le cas de l'acier conventionnel les différentes phases sont mélangées et les produits de corrosion présentent des fissures. Les représentations schématiques des produits de corrosion présentés par des aciers conventionnels et autopatinables selon Misawa sont présentés sur la Figure 18.

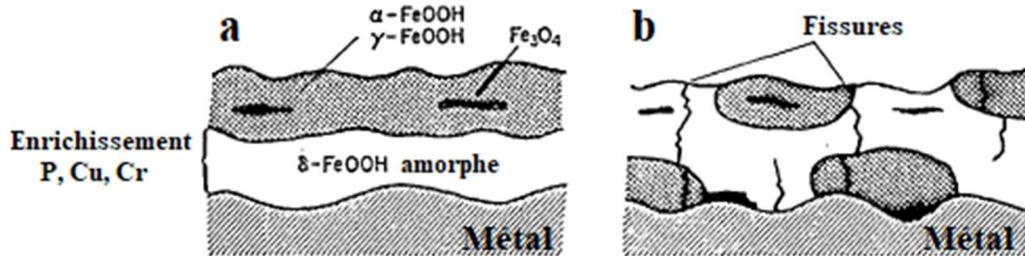


Figure 18 - Représentation schématique des CPC formées sur un acier autopatinable (a) et un acier conventionnel (b) (d'après [Misawa 1971]).

En 1994, Yamashita *et al.* [Yamashita, 1994] ont publié une analyse qui portait sur des patines âgées de plus de 25 ans. Les résultats ont conduit à développer un modèle de structuration de la patine prenant en compte l'évolution des produits de corrosion au cours du temps. Ce modèle présenté à la Figure 19 se décompose en trois étapes. Au cours de la première étape du processus de corrosion, la surface de l'acier se recouvre de lépidocrocite. Au bout de quelques années d'exposition, une structuration en « double couche » se forme : la lépidocrocite fissurée recouvre une couche d'oxyhydroxydes amorphes et dense enrichie en cuivre, en chrome et en phosphore. Cette couche interne évolue ensuite lentement pour former une couche interne de goethite ultrafine dont la taille caractéristique est de l'ordre de la dizaine de nanomètre à l'issue de plusieurs décennies.

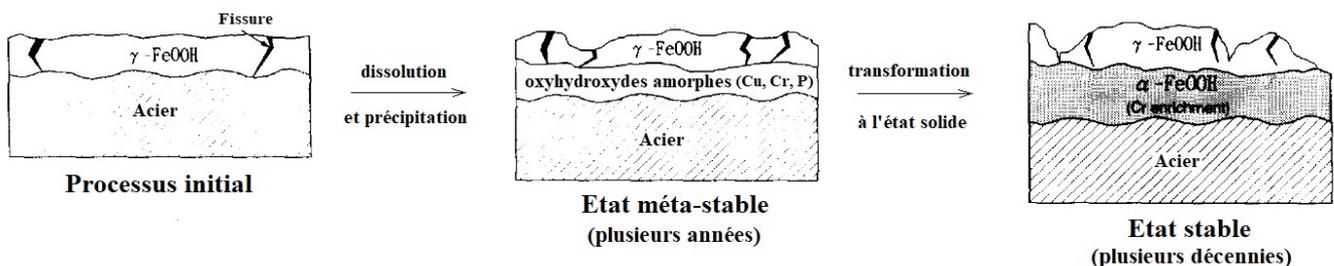


Figure 19 - Modèle d'évolution des CPC sur un acier autopatinable d'après Yamashita *et al.* (d'après [Yamashita, 1994]).

Ce modèle a conduit Yamashita *et al.* à proposer une représentation de l'évolution de la composition microstructurale des patines en fonction du temps sous la forme d'un diagramme ternaire. Ce schéma est présenté à la Figure 20. Les trois composés de ce diagramme sont la lépidocrocite, la goethite et les oxyhydroxydes amorphes.

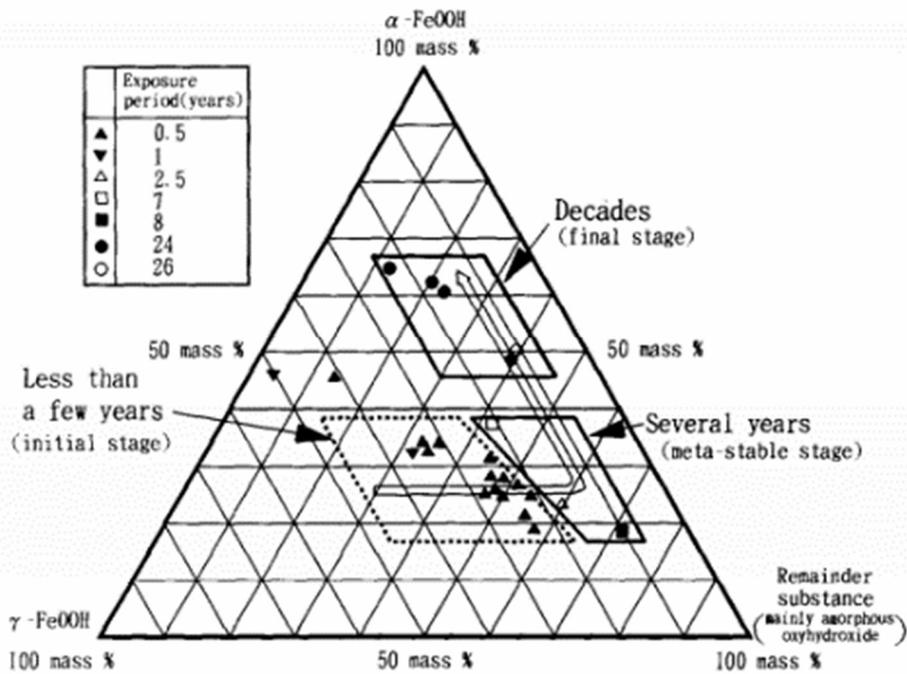


Figure 20 - Diagramme ternaire de la composition des patines [Yamashita, 1994].

Sur le diagramme ternaire, on constate que la goéthite est déjà présente à court terme. Si ceci n'est pas cohérent avec le modèle proposé à la Figure 19, les résultats reportés dans le diagramme ternaire sont cohérents avec les résultats d'expositions rapportés par Antunes *et al.* [Antunes, 2014]. En effet, ces auteurs ont détecté de la goéthite dans des proportions de 30 à 40% sur les échantillons exposés 2 mois sur un site urbain et un site industriel.

Ce modèle reste le modèle le plus évoqué dans la littérature mais une autre étude publiée en 1998 [Yamashita, 1998] conjointement par l'équipe de Yamashita et l'équipe américaine de Townsend relativise un peu le modèle en double couche pour l'acier autopatinable. En effet, les deux équipes ont réalisé l'analyse croisée de 3 échantillons d'acier autopatinable et il est apparu que la patine ne présente pas toujours ces deux couches distinctes. En effet, la goéthite et la lépidocrocite peuvent être présentes à la fois dans les deux couches localement sans qu'il ne soit établi de lien avec d'autres caractéristiques de la patine. Les auteurs de la publication proposent donc deux structurations possibles de la patine comme le présente la Figure 21.

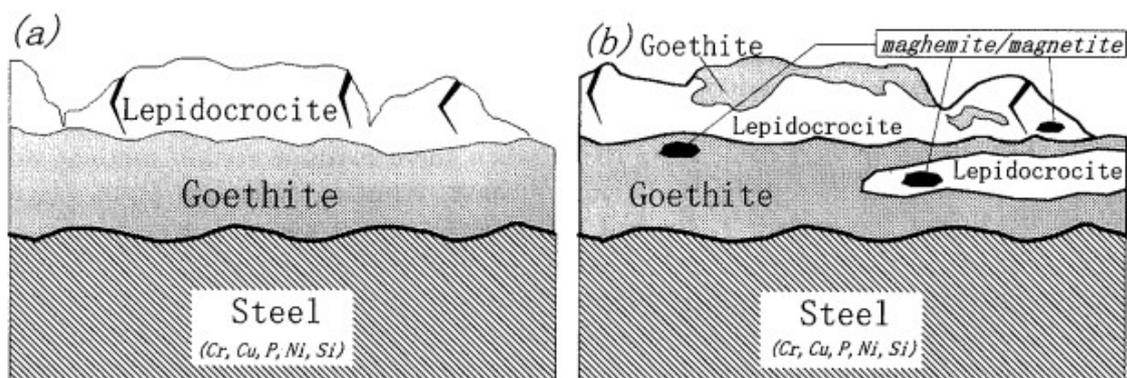


Figure 21 - Structurations alternatives de la patine des aciers autopatinables selon Yamashita et Townsend [Yamashita, 1998].

## 3.7. Mécanisme de réduction de la vitesse de corrosion

Bien que l'effet des éléments d'addition sur la réduction de la vitesse de corrosion des aciers de structure ait été mis en évidence, le processus par lequel ces éléments d'alliage limitent la dégradation de l'acier ne fait pas encore l'unanimité. Trois hypothèses coexistent sans qu'aucune ne soit définitivement écartée : modification de la réactivité de l'acier, formation d'une barrière physique et modification de la conductivité de la surface. Les deux premières hypothèses ne sont aujourd'hui que rarement évoquées mais Marandet les a détaillées dans une bibliographie sur les aciers autopatinables qu'il a rédigée en 1971 pour l'IRSID [Marandet, 1971].

### 3.7.1. Réactivité de l'acier

Dès le début des années 1800, il était connu que l'addition de faibles quantités de cuivre dans les aciers de fonderie améliorait la résistance à la corrosion en milieu acide. Cette propriété a été mise en évidence par différents auteurs [Edwards, 1938], [Williams, 1965]. Williams et Komp ont ainsi réalisé des essais de dissolution d'une durée de 24h dans une solution d'acide sulfurique à 42% sur 45 échantillons contenant différentes teneurs en cuivre allant de 0,01 à 0,16%. Les résultats sont présentés sur la Figure 22. Ces résultats mettent en évidence une bonne corrélation entre la teneur en cuivre et la vitesse de dissolution : plus la teneur en cuivre est importante et plus la vitesse de dissolution est faible.

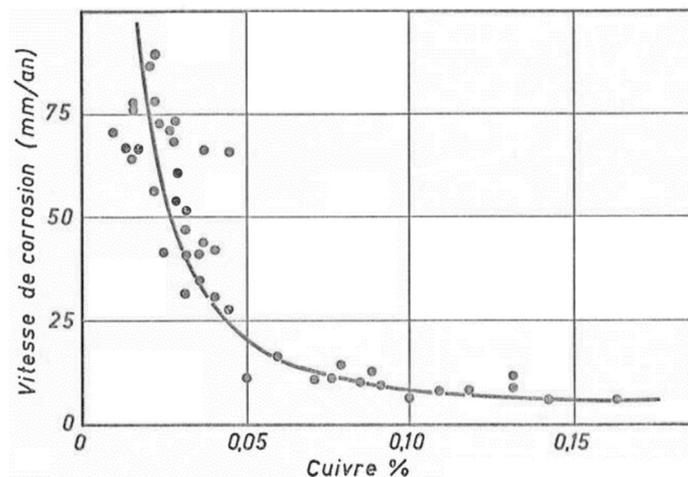


Figure 22 - Effet de la teneur en cuivre sur la vitesse de corrosion de l'acier par dissolution en milieu acide sulfurique [Williams, 1965].

Buck [Buck, 1919] a supposé que la résistance à la corrosion est une propriété intrinsèque de l'acier et plus particulièrement que le cuivre se combine au soufre pour former un sulfure de cuivre moins néfaste à la corrosion que le sulfure de fer. Si certains résultats, notamment ceux de Larrabee et Coburn [Larrabee, 1961] et de Herzog [Herzog, 1960], ont renforcé cette hypothèse en montrant qu'en l'absence de soufre, le cuivre n'a plus d'effet marqué sur la réduction de la vitesse de corrosion, cette hypothèse a fini par être délaissée faute de pouvoir être expliquée et extrapolée aux aciers au manganèse. En effet, le manganèse, qui a peu d'effet sur la résistance à la corrosion, permet de contrer les effets délétères du soufre dans les aciers en formant des sulfures de manganèse plus stables thermodynamiquement que les sulfures de fer ou les sulfures de cuivre. Ainsi pour les aciers contenant plus de 0,25% de manganèse, on ne s'attend pas à observer de différences sur la vitesse de corrosion contrairement à ce qui est observé.

La théorie de Buck ayant échoué à expliquer d'un point de vue théorique l'effet du cuivre, Carius [Carius, 1930] a proposé une autre hypothèse selon laquelle le cuivre dissous se redépose aussitôt à la surface de l'acier faisant très localement passer la zone d'attaque d'anodique à cathodique. L'attaque s'arrête alors sur ce site et recommence à côté, si bien que le film de cuivre s'étend de proche en proche sur toute la surface du métal et devient cathode. La rouille adhère alors mieux à ce substrat. Cependant, cette théorie a également été écartée, d'une part par Copson qui indiquait n'avoir jamais observé de traces de cuivre métallique à la surface d'un acier qui vient d'être décapé et plongé dans l'acide sulfurique à 10% et d'autre part par Horton qui notait qu'aucun sulfate n'avait été mis en évidence à la surface de l'acier.

### 3.7.2. Barrière physique

Les théories de Buck et Carius ayant échoué à expliquer les propriétés des aciers autopatinables par la modification de la réactivité de l'acier, certains auteurs tels que Copson ou Kunze [Copson, 1952], [Kunze, 1974] ont suggéré que le cuivre et les autres éléments d'alliage jouent un rôle sur la compacité des produits de corrosion et donc affectent l'effet barrière qu'ils forment vis-à-vis de l'environnement. A cet égard, la théorie la plus prometteuse dans les années 1960-1970 était la théorie de Copson [Copson, 1962].

Sur la base des teneurs en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  mesurées dans des rouilles ainsi que la vitesse de corrosion et le changement de teinte et d'adhérence des oxydes, Copson [Copson, 1962] a suggéré que la vitesse de corrosion est contrôlée par la qualité plus ou moins protectrice de la rouille et, en particulier, l'effet barrière qu'elle joue vis-à-vis de l'accès des agents agressifs à la surface de l'acier. Dans cette hypothèse, le rôle du cuivre serait de fixer les sulfates sous forme d'un complexe insoluble. Dans le cas des aciers ordinaires en revanche, ces complexes ne présenteraient pas cet effet barrière car ils seraient lessivés sous l'effet des précipitations du fait de leur plus forte solubilité.

Si cette hypothèse a été écartée pour les sulfates de cuivre par Horton en 1964 [Horton, 1964] puis plus tard par Suzuki [Suzuki, 1980] car aucun précipité de type sulfate n'avait été observé, Kunze [Kunze, 1974] a élargi cette hypothèse à la formation de composés à base de cuivre, chrome ou nickel mais sans en préciser la nature. En effet, selon ces auteurs, le front d'oxydo-réduction se déplace au sein de la couche d'oxyde au gré des cycles d'humidification-séchage depuis l'interface environnement-produits de corrosion (lors des phases humides) à l'interface acier-produits de corrosion (lors des phases sèches). Lors des phases humides il y a formation de cations au sein des pores de la couche de produit de corrosion. Ces cations sont essentiellement des ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi que les ions correspondant aux éléments d'alliage tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ . Ces ions métalliques plus volumineux que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  diffusent plus difficilement et restent donc proche de l'interface de l'acier. Lors de la phase de séchage, le milieu devient plus basique sous l'effet de la réaction de réduction de l'oxygène, ces ions métalliques vont donc précipiter dans la partie interne en comblant les pores, limitant ainsi les échanges et donc la vitesse de corrosion.

Si ces hypothèses, bien que séduisantes n'ont pu être étayées par des observations pour ce qui concerne le cuivre, le chrome ou le nickel. Cependant, Kihira *et al.* puis Dillmann *et al.* sur des archéomatériaux ont mis en évidence des composés à base de phosphore dans des produits de corrosion contenant cet élément. Kihira *et al.* [Kihira, 1990] ont ainsi mis en évidence des précipités à base de phosphore sur un échantillon d'acier autopatinable riche en phosphore exposé 19 ans dans une atmosphère industrielle.

Les phosphates étaient présents sous la forme d'une fine couche entre les couches interne et externe de la patine et non pas dans la couche interne. Dillmann *et al.* [Dillmann, 2002] ont quant à eux observé la présence de phosphates de fer  $[\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  cristallisés et faiblement poreux sur de très anciennes structures en fer indiennes vieilles de plus de 1500 ans.

Selon d'autres auteurs (Horton, Okada, Misawa et Yamashita [Horton, 1964], [Okada, 1969], [Misawa, 1971], [Yamashita, 1994]) l'effet barrière de la patine pourrait non pas être lié à la formation d'un composé mais à la morphologie et la nature des phases cristallines de la couche interne de la patine, notamment à travers sa compacité et/ou la finesse de sa microstructure. Misawa a dans un premier temps supposé que ces modifications seraient le fruit de l'effet des éléments d'alliages sur la vitesse de séchage et l'uniformité de la couche d'oxyde. En effet, la présence d'eau liée en très grande quantité dans les oxyhydroxydes amorphes entrainerait une vitesse de réaction plus faible pour la réaction à l'état solide conduisant à la formation de la goethite.

Plus récemment Kimura *et al.* [Kimura, 2005] ont suggéré que l'effet barrière est liée à une taille de grain plus faible de la goethite qui la rend plus cohérente et plus dense.

### 3.7.3. Modification de la conductivité de la surface

Les réactions électrochimiques sont constituées d'une région anodique et une région cathodique entre lesquelles circulent un courant ionique dans l'électrolyte et un courant électrique dans le métal. Le circuit électrique est constitué de l'acier et de produits de corrosion or, la résistance de la couche de produits de corrosion est bien supérieure à celle de l'acier (1 à 100 kilo-ohms selon [Kihira, 1995]). La conductivité des produits de corrosion peut donc être déterminante dans le processus de corrosion et certains auteurs se sont intéressés aux propriétés de conductivité des produits de corrosion car la réduction de la vitesse de la corrosion des aciers autopatinables pourrait être liée à la formation de produits de corrosion spécifiques en relation avec la présence de cuivre et de chrome conduisant à une couche d'oxyde plus résistante électriquement que pour l'acier conventionnel.

Ainsi dès 1972 Evans [Evans, 1972] suggérait que l'explication de l'effet des éléments d'alliage tels que le cuivre ou le chrome sur la vitesse de corrosion atmosphérique provient du fait qu'ils forment des spinelles moins conducteurs que la magnétite mais ce n'est qu'en 1987 que Stratmann *et al.* [Stratmann, 1987] ont détecté la présence d'une phase  $\text{Fe}_2\text{CuO}_4$ . Cette phase a été décelée sur un acier à 0,5% de cuivre mais pas sur du fer pur placé dans les mêmes conditions. Stratmann a supposé que cette phase conduit à la diminution de la cinétique de la réaction cathodique.

## 4. Performance des aciers autopatinables

L'évaluation de la performance des aciers autopatinables a été initialement réalisée de manière directe par mesure de la perte de masse ou la perte d'épaisseur de l'acier au fil du temps. Cette méthode destructive a ensuite été complétée par d'autres méthodes portant sur les caractéristiques des produits de corrosion.

## 4.1. Endommagement de l'acier

L'objectif final de l'utilisation de l'acier autopatinable étant une réduction de la vitesse de corrosion, la mesure de cette vitesse a été le premier mode d'évaluation de la performance des aciers autopatinables. Cette méthode issue de la norme ISO 8407 [ISO 8407, 2014] consiste à déterminer précisément la surface et la masse d'un échantillon puis, après exposition, à remesurer sa masse après avoir éliminé les produits de corrosion. Il est alors possible de calculer une perte de masse surfacique (exprimée le plus souvent en  $\text{g}/\text{dm}^2$ ) ou, pour certains auteurs, une perte d'épaisseur moyenne d'acier (exprimée généralement en  $\mu\text{m}$ ) en prenant en compte la masse volumique de l'acier.

### 4.1.1. Effet de la chimie

Fort des résultats des études qu'il avait menées sur les aciers au cuivre, Buck [Buck, 1919] avait noté que les aciers au cuivre présentent une vitesse de corrosion divisée par deux en comparaison avec celle de l'acier conventionnel. Dans certains environnements agressifs, la vitesse pouvait même être divisée par 3 à 5. Grâce à des séries d'exposition ultérieures, il est admis d'une manière générale que l'acier autopatinable présente une résistance au moins 2 fois supérieure à celle de l'acier au cuivre et 4 fois supérieure à celle de l'acier classique. C'est cette définition qui est reprise par la norme ASTM A242 dans sa version de 1968.

La Figure 23 présente des courbes typiques de perte d'épaisseur au cours du temps pour un acier conventionnel, un acier au cuivre et un acier autopatinable (Mayari R). L'acier autopatinable présente la vitesse de corrosion la plus faible et celle-ci se stabilise au bout de quelques années.

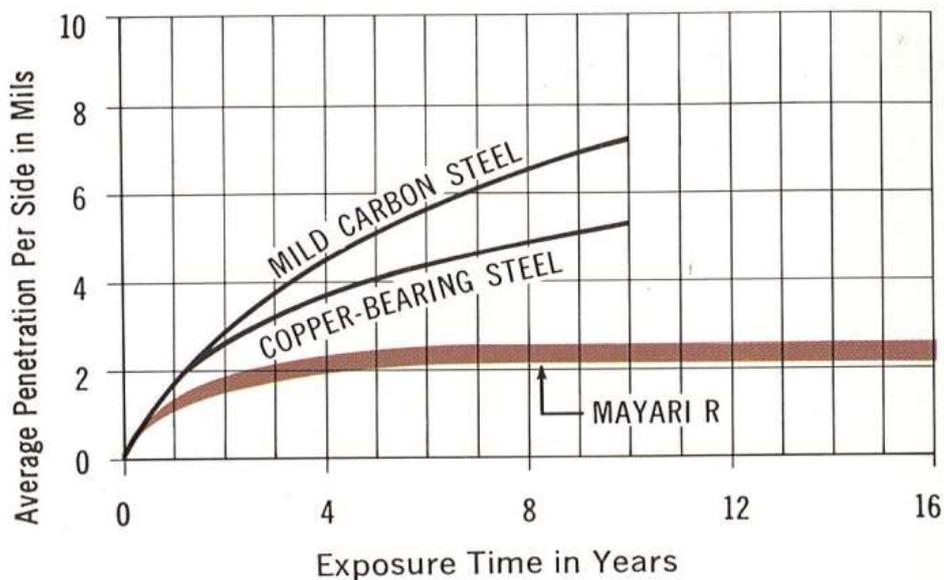


Figure 23 - Comparaison de la perte d'épaisseur d'un acier conventionnel, d'un acier au cuivre et d'un acier autopatinable [Bethlehem, 1971].

Ce critère a évolué lentement depuis la fin des années 1970 vers une comparaison de la vitesse instantanée de corrosion (exprimée en  $\mu\text{m}/\text{an}$ ) lorsque celle-ci s'est stabilisée plutôt qu'une comparaison de la perte de masse ou d'épaisseur cumulée (exprimée en  $\text{g}/\text{dm}^2$  ou en  $\mu\text{m}$ ).

### 4.1.2. Effet de l'environnement

Le rapport RFCS de 1975 [RFCS, 1975] concerne des essais réalisés par le Cebelcor sur 4 aciers dont 1 autopatinable et exposés pendant 36 mois entre 1959 et 1961 dans 3 atmosphères : rurale, urbaine et marine. Le Tableau 10 présente la composition chimique des aciers exposés accompagnée de leurs indices de corrosion. Ces indices de corrosion, calculés suivant l'ASTM G101, croissent avec la résistance à la corrosion de l'acier. Un acier est qualifié d'autopatinable si son indice est supérieur à 6 (cf §5.1., p.45). Dans le tableau l'acier autopatinables est donc l'acier 393\*.

Tableau 10 - Composition chimique et indice de corrosion des échantillons exposés par le Cebelcor [RFCS, 1975].

	C	Si	Mn	P	S	N	Cu	Al	Sn	Ni	Cr	Mo	V	I
393*	0,076	0,250	0,30	0,071	0,022	0,084	0,445	0,006	0,009	0,053	0,350	0,005	0,007	7,0
389	0,072	Traces	0,41	0,075	0,042	0,168	0,143	0,017	0,013	0,046	0,032	0,008	0,007	4,5
387	0,059	0,009	0,37	0,053	0,019	0,060	0,111	0,012	0,018	0,033	0,019	0,006	0,006	3,5
388	0,050	0,008	0,37	0,069	0,071	0,130	0,016	0,008	0,003	0,036	0,019	0,005	0,006	1,7

La Figure 24 présente de manière graphique les vitesses de corrosion constatées dans les différentes atmosphères pour ces 4 aciers.

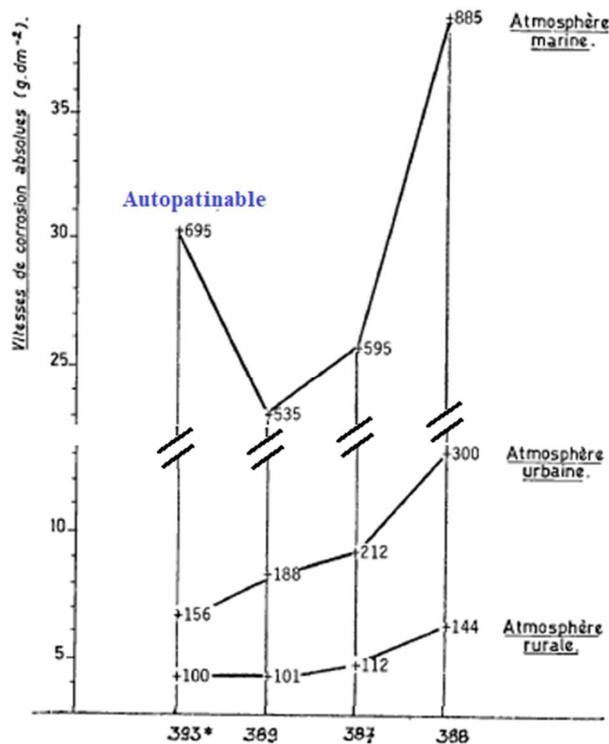


Figure 24 - Vitesses de corrosion obtenues dans les différentes atmosphères [RFCS, 1975].

Il apparaît que pour les atmosphères rurales et urbaines, les aciers présentent un comportement cohérent avec leur indice de corrosion et l'acier autopatinable (393\*) a donc des pertes de masses plus faibles. Cependant si la perte par corrosion est élevée en atmosphère urbaine, elle est faible en atmosphère rurale. Dans l'environnement marin en revanche, l'acier autopatinable n'est plus aussi avantageux puisqu'il est seulement plus performant que l'acier de plus faible indice de corrosion (388, I=1,7). Ces résultats permettent de supposer que l'effet des éléments d'alliage diminue lorsque la teneur en dioxyde de soufre diminue. En revanche, dans le cas des chlorures d'autres processus sont à l'œuvre.

Le lien entre teneur en dioxyde de soufre et vitesse de corrosion stabilisée pour l'acier autopatinable a été étudié par Knotkova *et al.* [Knotkova, 1982]. La vitesse de corrosion observée en atmosphère rurale est généralement faible et la durée nécessaire pour développer une patine protectrice et efficace peut être longue. Dans les atmosphères urbaines présentant des teneurs n'excédant pas 90 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.j. (soit environ 113 µg/m<sup>3</sup> selon l'ISO 9223), l'acier autopatinable a généralement une vitesse de corrosion stabilisée de 2-6 µm/an, c'est-à-dire seulement légèrement supérieure à ce qui est observé en atmosphère rurale. Dans des atmosphères plus polluées avec des teneurs en dioxyde de soufre supérieures, des vitesses de corrosion plus importantes peuvent être observées. Ces tendances sont confirmées par Morcillo [Morcillo, 2014] dont les résultats indiquent qu'une vitesse de corrosion inférieure ou égale à 6 µm/an n'est atteinte que pour des teneurs en SO<sub>2</sub> inférieures à 20mg /m<sup>2</sup>.j. (soit environ 25 µg/m<sup>3</sup>).

En environnement marin, la patine des aciers autopatinsables ne se stabilise pas et l'acier continue à se corroder à une vitesse élevée bien que cette vitesse reste inférieure à celle de l'acier conventionnel [Sacilor, 1975], [McKenzie, 1978]. Une étude portant sur 41 ouvrages [Kozai, 1993] a montré qu'il existe une teneur critique en chlorures de l'ordre de 3 mg Cl<sup>-</sup>/m<sup>2</sup>.j en dessous de laquelle la perte d'épaisseur par corrosion d'un acier autopatinable sans phosphore reste en dessous de 0,3 mm pour une durée d'exposition de 50 ans.

#### 4.1.3. Effet du couple environnement / acier

L'acier autopatinable présente une vitesse de corrosion plus faible que l'acier conventionnel quelle que soit la nature de l'environnement. Le Tableau 11 présente quelques vitesses de corrosion obtenues suivant les différents macro-environnements ainsi que l'aspect de la patine généralement observé.

Tableau 11 - Exemple de caractéristiques de l'acier autopatinable suivant les types d'environnement.

	<b>Rural</b>	<b>Urbain</b>	<b>Industriel</b>	<b>Marin</b>
<b>Polluants primaires notables</b>	Peu de SO <sub>2</sub>	Teneur modérée en SO <sub>2</sub>	Forte teneur en SO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>
<b>Vitesses de corrosion :</b>				
- A 4 ans [KorrosionInstitutet, 1985]	2µm/an	3µm/an	23µm/an	
- Sur 3 ans [McKenzie, 1978]	80 à 100µm	100µm	150 à 180µm	110µm
- Sur 3 ans [Sacilor, 1975]		7g/dm <sup>2</sup>		22g/dm <sup>2</sup>
- Sur 3 ans [Knotkova, 1995]	5g/dm <sup>2</sup>			
<b>Caractéristiques de la patine</b>				
<b>Epaisseur</b>	Faible	Faible	Moyenne	Forte
<b>Couleur</b>	Uniforme	Uniforme	Non uniforme	Non uniforme
<b>Ecaillage</b>	-	-	Faible	Fort
<b>Autre</b>	-	-	-	Feuilletage

Le Tableau 11 semble mettre en évidence une différence entre environnements ruraux et urbains d'une part et industriels et marins de l'autre. Les premiers présentent une vitesse de corrosion très faible et un aspect homogène tandis que les derniers présentent une vitesse de corrosion beaucoup plus élevée qui ne se stabilise pas. Les tendances qui se dégagent des macro-environnements cachent des disparités locales qui peuvent être importantes mais sont moins étudiées.

Larrabee notait dès 1953 [Larrabee, 1953] combien les conditions environnementales à l'échelle de l'ouvrage (microclimat) ont une influence non négligeable sur la vitesse de corrosion. Larrabee cite une expérimentation dans laquelle des échantillons exposés de la même manière mais à quelques centaines de mètres de distance présentaient des vitesses de corrosion différentes. Les auteurs s'accordent sur le fait qu'il est difficile de prédire l'influence de ce microclimat [Larrabee, 1953], [McKenzie, 1978].

Plus récemment Krivy *et al.* [Krivy, 2016] ont réalisé une étude visant à déterminer l'influence de l'orientation des surfaces de l'acier sur la vitesse de corrosion. Ils ont exposé 76 échantillons en acier S355WP sur différentes surfaces de 8 ponts. Les auteurs n'ont pas observé de différences significatives entre l'intérieur et l'extérieur des poutres de rives des ouvrages. Cependant, ils notent que le dessous des faces horizontales ainsi que le bas des faces verticales en contact avec des faces horizontales présentent une vitesse de corrosion plus importante que les autres faces. Ces observations pourraient être liées à une rémanence plus longue de l'humidité dans ces zones lors des phases de séchage.

#### 4.1.4. Effets relatifs de la chimie de l'acier et de l'environnement

Il est particulièrement difficile d'étudier l'effet de l'environnement et de comparer les résultats rapportés par les différentes publications car les paramètres enregistrés ne sont pas les mêmes et sont souvent exprimés de différentes façons. Ainsi les oxydes de soufre et les chlorures peuvent être exprimés soit en termes de quantité dans l'air, soit en termes de quantité déposée avec différentes méthodes non comparables dans ce dernier cas.

L'humidité peut être exprimée en termes de pluviométrie ou d'humidité relative moyenne ou encore de période de l'année pendant laquelle l'humidité relative dépasse un certain seuil (TOW) (en général 70 ou 80%).

Aujourd'hui les caractéristiques des environnements sont généralement déterminées conformément à la norme ISO 9223 et les résultats sont donc plus facilement comparables d'une étude à l'autre. La corrosion d'un acier dépend à la fois de sa composition chimique et des caractéristiques de l'environnement dans lequel il se trouve. Cependant, peu d'études permettent d'appréhender l'influence relative de la composition chimique et de l'environnement. En effet, les études basées sur l'exposition d'échantillons sur une longue durée se sont généralement attachées à :

- comparer les cinétiques de l'acier autopatinable et de l'acier conventionnel dans un environnement donné,
- comparer le comportement d'un acier autopatinable ou de différentes nuances d'acier dans des macro-environnements différents (rural, urbain, industriel et marin) sans que ceux-ci ne soient précisément caractérisés.

Ces résultats limitent généralement les extrapolations car la caractérisation des environnements est incomplète ou/et les méthodes de caractérisation sont différentes.

## 4.2. Evaluation de la performance des patines

Jusque dans les années 1980, la performance des aciers autopatinsables étaient essentiellement évaluée de manière directe par exposition d'échantillons sur une certaine durée puis détermination de la perte d'épaisseur d'acier. Depuis les années 1990, des recherches de méthodes d'évaluation non destructives de la performance des aciers autopatinsables ont été entreprises. Ces mesures indirectes portent sur les caractéristiques physiques de la patine et en particulier sa structure cristalline et sa résistance électrique.

### 4.2.1. Proportion des phases en présence

La goethite étant réputée responsable de la protection contre la corrosion, Yamashita *et al.* [Yamashita, 1994] ont proposé de caractériser la performance des aciers autoprotégeables par un indice de pouvoir protecteur PAI (Protective Ability Index) calculé à partir du rapport entre la quantité de lépidocrocite et de goethite, selon l'Équation 7 dans laquelle  $\alpha$  représente la teneur massique en goethite et  $\gamma$  la teneur massique en lépidocrocite de la patine.

$$PAI = \alpha/\gamma$$

Équation 7 - Formule de calcul de l'indice de pouvoir protecteur de la patine.

Les teneurs en goethite et lépidocrocite sont déterminées par Diffraction des Rayons X de poudre de patine prélevées sur les ouvrages après grattage puis broyage. Cet indice qui se veut quantitativement représentatif du caractère protecteur de la patine n'a encore fait l'objet que de peu de publications et pour des échantillons exposés dans des environnements différents. Par ailleurs, il ne tient pas compte des autres phases qui peuvent être rencontrées dans les patines. En effet, selon le milieu d'exposition, les phases magnétite et akaganéite, en particulier en milieux chlorurés, peuvent être détectées dans les produits de corrosion d'acier autoprotégeable même si, en général, les proportions restent modestes.

La relation entre la teneur en akaganéite (composé formé en présence de chlorures) et la vitesse de corrosion de l'acier autoprotégeable a été étudiée par Kamimura *et al.* [Kamimura, 2006]. Cette étude portait sur des échantillons exposés pendant 20 ans à des environnements industriels avec différents niveaux de chlorures puis analysés par DRX. Kamimura *et al.* ont observé que pour des environnements comportant un niveau de chlorures supérieur à 0,2 mgNaCl/dm<sup>2</sup>/j, il est nécessaire d'introduire la teneur en akaganéite dans le calcul du PAI en introduisant un terme correctif dans la formule de l'Équation 7. Ce terme est désigné par  $\gamma^* = \gamma + \beta$  avec  $\beta$  la teneur en akaganéite. Le nouvel indice a été dénommé PAI\*. Kamimura *et al.* ont par la suite établi une relation quantitative entre PAI et indice de corrosion. Ainsi, ils ont observé que lorsque l'indice PAI\* est au moins égal à 1, la vitesse de corrosion est inférieure à 0,01 mm/an.

L'effet de la magnétite quant à lui ne fait pas l'objet d'un consensus. Ainsi, il n'est pas pris en compte de la même façon par Kamimura [Kamimura, 2001] et Hara [Hara, 2007] qui ont analysé des échantillons prélevés sur des ouvrages d'art d'une part et Dillmann [Dillmann, 2004] qui a étudié des archéomatériaux d'autre part. Pour ces premiers, la teneur en magnétite est défavorable à la protection contre la corrosion et s'additionne à la teneur en lépidocrocite, alors que pour le second elle est favorable dans la mesure où bien que conductrice, elle est plutôt bénéfique vis-à-vis de la corrosion car elle est très stable. L'indice proposé par Dillmann peut donc s'écrire sous la forme de l'Équation 8.

$$\frac{\alpha^*}{\gamma^*} = \left( \frac{C\alpha + C_m}{C\gamma + C\beta} \right)$$

avec  $C\alpha$ ,  $C_m$ ,  $C\gamma$ , et  $C\beta$  respectivement les teneurs en goethite, magnétite, lépidocrocite et akaganéite.

Équation 8 - Calcul de l'indice de corrosion proposé par Dillmann [Dillmann, 2004].

### 4.2.2. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique

Kihira [Kihira, 1995] a étudié les caractéristiques de la patine à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique et a comparé l'épaisseur de la patine à la résistance de transfert de charge présentée par la couche interne de celle-ci. L'auteur indique que les deux grandeurs permettent de connaître l'état de la patine : une patine protectrice présente une résistance élevée et une épaisseur faible tandis qu'une patine épaisse associée à une faible résistance témoigne d'une patine faiblement protectrice.

La Figure 25 présente le schéma électrique équivalent déduit des mesures de spectroscopie d'impédance et les résultats obtenus sur différents échantillons prélevés sur des ouvrages japonais.

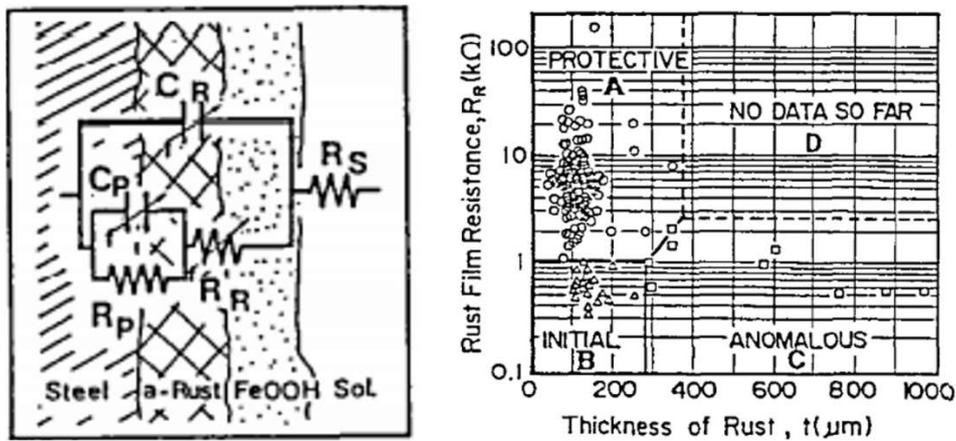


Figure 25 - Relation entre l'épaisseur et la résistance de transfert de charge de la patine [Kihira, 1995].

La forte épaisseur des patines présentant une faible protection est corrélée par les observations visuelles. En effet, bien que la publication ne porte pas sur cet aspect, Hara y présente un tableau comparatif entre l'aspect des patines rencontrées sur des ouvrages d'art et l'épaisseur de ces patines. L'auteur a observé une corrélation entre ces deux caractéristiques : une patine protectrice, c'est-à-dire non associée à des dégradations de l'acier, présente une faible épaisseur et un aspect homogène tandis qu'une patine peu protectrice est inhomogène et présente des épaisseurs plus importantes avec une tendance à l'écaillage. La Figure 26 reprend ce tableau.

Appearance index	Appearance of coupon	Description of characteristic	Appearance of rust in bridge
1		Large swelling and laminated flaky layer Thick > 800 μm	
2		Rust size: Approx. 5-25mm partial swelling and flaky layer Thick > 400 μm	
3		Rust size: not Fine, 1-5mm not uniform rust Thick < 400 μm	
4		Rust size: fine adherent and uniform rust Color: dark brown Thick < 400 μm	
5		Rust size: fine Color: Light brown Thick < 200 μm Thin rust	

Figure 26 - Echelle d'aspect de la patine en relation avec son épaisseur selon Hara et al. [Hara, 2007].

## 5. Modèles prédictifs

Les modèles prédictifs du comportement des aciers autopatinables vis-à-vis de la corrosion ont évolué au cours du temps, passant d'un modèle plutôt qualitatif à un modèle qui se veut quantitatif. Ces modèles sont basés exclusivement sur des campagnes d'exposition d'échantillons en sites naturels car les essais en laboratoire n'ont pas permis de reproduire de façon satisfaisante les résultats observés sur site.

### 5.1. Modèle qualitatif

Historiquement, l'évaluation de la résistance à la corrosion d'un acier a été réalisée sur la base du calcul d'un indice dérivé d'une analyse statistique de résultats d'essais de Larabee et Coburn et publiés par Legault et Leckie [Legault, 1974]. Les essais ont été menés sur 270 échantillons exposés pendant 15 ans et demi sur 3 sites différents caractérisés par leur macro-environnement : semi-rural, industriel et marin. L'étude portait sur 5 éléments chimiques : le cuivre, le nickel, le chrome, le silicium et le phosphore avec 5 niveaux de cuivre (de 0,012 à 0,51%), 2 teneurs de nickel (0,05 et 1,1%) et 3 teneurs pour les autres éléments (chrome : 0,1 à 1,3% ; silicium : 0,1 à 0,64% et phosphore : 0,01 à 1,12%).

L'analyse statistique a permis d'établir une formule pour chaque site permettant de calculer la perte d'épaisseur attendue au bout d'une année d'exposition. La formule donnant la perte d'épaisseur attendue en fonction de la teneur massique des différents éléments d'alliage de l'acier pour le site industriel est donnée par l'Équation 9.

$$C \text{ (mils)} = 10,00 - 26,01\text{Cu} - 3,88\text{Ni} - 1,20\text{Cr} - 1,49\text{Si} - 17,28\text{P} + 7,29\text{Cu}*\text{Ni} + 9,10 \text{Ni}*P + 33,39 \text{Cu}^2$$

Équation 9 - Formule de calcul de la perte d'épaisseur par corrosion en milieu industriel déterminée par Legault et Leckie.

Ce modèle statistique a été introduit dans la norme ASTM G101 [ASTM G101, 2004] pour qualifier de manière qualitative la résistance d'un acier autopatinable. A cet effet, la formule de l'Équation 9 a été modifiée par la suppression de la constante et l'inversion des signes de l'équation pour définir un indice I de résistance de l'acier à la corrosion. L'indice de résistance à la corrosion est donc calculé suivant l'Équation 10.

$$I = 26,01 (\%Cu) + 3,88(\%Ni) + 1,20(\%Cr) + 1,49(\%Si) + 17,28(\%P) - 7,29(\%Cu)(\%Ni) - 9,10(\%Ni)(\%P) - 33,39(\%Cu)^2$$

Équation 10 - Formule de calcul de l'indice de corrosion selon la norme ASTM G101.

Plus l'indice est élevé et plus l'acier est résistant à la corrosion. Dans la norme américaine ASTM 242 [ASTM A242, 2013], une valeur minimale de 6 est requise pour qualifier un acier comme autopatinable. Dans ce modèle, l'effet de l'environnement n'a pas été pris spécifiquement en compte, les sites exposés sont caractérisés par leur macro-environnement : semi-urbain, industriel et marin.

L'agressivité de l'environnement évaluée à partir d'environnements types peut être utilisée pour caractériser l'atmosphère dans laquelle les échantillons sont placés. Ainsi la norme ISO 9223 [ISO 9223, 2012] définit 6 classes de corrosivité (C1 à CX) en fonction de l'une des deux méthodes proposées :

- Détermination sur la base des pertes de masse ou d'épaisseur observées sur des échantillons de référence exposés pendant une année dans l'atmosphère considérée. Le Tableau 12 indique les valeurs de référence en termes de perte d'épaisseur pour un acier non allié avec une teneur en cuivre comprise entre 0,03 et 0,10% et une teneur en phosphore inférieure à 0,07% [ISO 9226, 2012] ;

- Classification de la corrosivité en fonction d'environnements types auxquels il convient de rapprocher l'environnement considéré. Cette méthode reste cependant seulement informative. Le Tableau 13 présente les caractéristiques d'environnements types extérieurs.

Tableau 12 - Pertes d'épaisseurs pour les classes de corrosivité spécifiées par l'ISO 9223 après une année d'exposition.

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>CX</b>
<b>Perte d'épaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	$\leq 1,3$	$1,3 \leq e < 25$	$25 \leq e < 50$	$50 \leq e < 80$	$80 \leq e < 200$	$200 \leq e < 700$

Tableau 13 - Description des environnements extérieurs d'après la norme ISO 9223 [ISO 9223, 2012].

<b>Classe</b>	<b>Environnement type – Exemple</b>
<b>C1</b>	Environnement atmosphérique très peu pollué et avec une très courte durée de persistance de l'humidité
<b>C2</b>	Zone tempérée, environnement atmosphérique faiblement pollué ( $\text{SO}_2 < 5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), par exemple zones rurales, petites villes.
<b>C3</b>	Zone tempérée, environnement atmosphérique moyennement pollué ( $\text{SO}_2 : 5 \text{ à } 30\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ou avec un certain effet des chlorures.
<b>C4</b>	Zone tempérée, environnement atmosphérique très polluée ( $\text{SO}_2 : 30 \text{ à } 90\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ou effet important des chlorures.
<b>C5</b>	Zone tempérée et subtropicale, environnement atmosphérique très polluée ( $\text{SO}_2 : 90 \text{ à } 250\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et/ou effet important des chlorures.
<b>CX</b>	Environnement atmosphérique très pollué en $\text{SO}_2$ (teneur supérieure à $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et/ou l'effet important des chlorures.

La méthode qualitative permet de comparer la résistance à la corrosion de différents aciers sur la base de leur composition chimique ou de comparer la corrosivité de différents environnements mais elle ne permet pas de prédire la perte d'épaisseur liée à la corrosion.

## 5.2. Modèle quantitatif

Du point de vue de la modélisation, différentes études dont celle de Townsend [Townsend, 2001] ont montré que les meilleurs modèles de perte d'épaisseur en fonction du temps suivent une loi bilogarithmique. Ce type de modèle prédictif est également celui qui prévaut pour les aciers conventionnels. La norme ISO 9224 [ISO 9224, 2012] a été établie pour les aciers en général en incluant explicitement l'acier autopatinable tout en limitant toutefois la validité du modèle à une durée d'exposition de 20 ans.

L'Équation 11 permet de calculer la perte de masse pour une durée d'exposition donnée en fonction de deux paramètres :  $r_{\text{corr}}$  et  $b$ . Le paramètre  $r_{\text{corr}}$  représente la perte d'épaisseur ou de masse pour la première année d'exposition et dépend seulement des conditions environnementales alors que le second paramètre  $b$  dépend seulement de l'acier (lorsque les aciers ne sont pas exposés à des environnements contenant des chlorures). Ce dernier paramètre représente l'effet barrière de la patine vis-à-vis des agents agressifs.

$$D = r_{\text{corr}} t^b$$

$D$  : perte de masse ou d'épaisseur de l'acier pour un temps d'exposition donné ( $\mu\text{m}/\text{a}$  ou  $\text{g}/\text{m}^2.\text{a}$ ) ;

$t$  : durée d'exposition (années) ;

$r_{\text{corr}}$  : perte de masse ou d'épaisseur de l'acier observée pour une année d'exposition ( $\mu\text{m}/\text{a}$  ou  $\text{g}/\text{m}^2.\text{a}$ ) ;

$b$  : coefficient spécifique au couple acier-environnement.

Équation 11 - Modèle mathématique de la perte par corrosion au cours du temps selon la norme ISO 9224, 2012.

Les paramètres  $r_{corr}$  et  $b$  sont déterminés à l'aide de l'Équation 12 et de l'Équation 13 suivant le modèle de l'ISO 9224 [ISO 9224, 2012].

$$r_{corr} = 1,77P_d^{0,52} \cdot \exp(0,020HR + f_{St}) + 0,102 S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033HR + 0,040T)$$

$r_{corr}$  : perte d'épaisseur après 1 an d'exposition ( $\mu\text{m.a}$ )     $S_d$  : Vitesse de dépôt de Cl<sup>-</sup> ( $\text{mg}/(\text{m}^2.\text{j})$ )     $P_d$  : Vitesse de dépôt de SO<sub>2</sub> ( $\text{mg}/(\text{m}^2.\text{j})$ )  
 HR : Humidité relative moyenne annuelle (%)     $f_{St}$  : facteur dépendant de la température    T : Température moyenne annuelle (°C)

*Équation 12 - Formule de calcul du paramètre  $r_{corr}$  selon la norme ISO 9224*

$$b = 0,569 + \sum b_i \cdot w_i + 0,0845 \cdot S_d^{0,26}$$

$b_i$  : coefficient spécifique à chaque élément ;  $w_i$  : teneur massique de l'élément considéré ;  $S_d$  : Vitesse de dépôt Cl<sup>-</sup> ( $\text{mg}/(\text{m}^2.\text{j})$ )

*Équation 13 – Formule de calcul du paramètre  $b$  selon la norme ISO 9224*

Le paramètre  $b$  résulte de l'exploitation menée par Townsend [Townsend, 2001] d'essais de la société Bethlehem Steel Corporation réalisés sur une durée de 8 ans à partir de 1934 sur trois sites industriels et qui n'avaient jamais été publiés *in-extenso*.

Le paramètre  $b$  est égal à une constante correspondant à l'acier pur (0,569) à laquelle s'ajoute la somme de l'effet de chaque élément. L'effet de chaque élément est proportionnel à sa concentration massique, le coefficient de proportionnalité variant pour chaque élément ainsi que le montre le Tableau 14. Dans ce tableau, seuls les éléments d'alliage reconnus pour avoir une influence significative sur le développement des couches de produits de corrosion sur l'acier ont été considérés.

*Tableau 14 - Influence des éléments sur la résistance à la corrosion suivant l'annexe C de la norme ISO 9224 [ISO 9224, 2012].*

<i>Élément</i>	<i>Coefficient multiplicateur <math>b_i</math></i>
<b>P</b>	-0,49
<b>Si</b>	-0,163
<b>Cr</b>	-0,124
<b>C</b>	-0,084
<b>Cu</b>	-0,069
<b>Ni</b>	-0,066
<b>S</b>	+1,44

Le Tableau 14 met en évidence l'effet de deux éléments qui n'étaient pas pris en compte dans le modèle qualitatif : le carbone qui a un effet favorable relativement important et le soufre qui a un effet particulièrement délétère. Townsend a par ailleurs mis en évidence le fait qu'il n'y a pas d'interactions entre les éléments. Ce modèle de calcul de l'indice  $b$  est devenu une méthode alternative au calcul de l'indice de corrosion I dans l'ASTM G101 [ASTM G101, 2004].

### 5.3. Essais en laboratoire

Depuis la fin des années 1960, les sidérurgistes ont tenté de mettre au point des essais de corrosion accélérés permettant la commercialisation de nouveaux aciers sans passer par des essais d'exposition naturelle bien plus longs.

La cinétique de corrosion est accélérée en jouant sur les paramètres de l'environnement qui ont un rôle reconnu sur la corrosion : la température et la teneur en polluants ainsi que la fréquence et la durée de la présence d'eau à la surface de l'acier. L'électrolyte à la surface de l'acier peut être apporté de trois manières différentes : aspersion, condensation et immersion alternée. C'est généralement ce mode d'apport de l'électrolyte et le type de polluant qui distinguent les tests mis en œuvre.

Parmi la multitude de tests développés pour étudier notamment le comportement des différents métaux ou des revêtements anticorrosion, peu ont été appliqués aux aciers autopatinables.

L'essai qui a été le plus mis en œuvre est l'essai dit « Cebelcor » ou ses variantes [Mathieu, 1973], [RFCS, 1975], [Montoya, 2013], [Raffo, 2016], [Calero, 2017]. Il a été développé en 1966 par le Centre Belge pour l'étude de la Corrosion qui lui a donné son nom pour simuler les environnements riches en dioxyde de soufre. Cet essai est basé sur le principe d'une immersion alternée de l'échantillon dans une solution de sulfates, la résistance à la corrosion en milieu atmosphérique de l'acier étant déduite de l'évolution du potentiel de corrosion pris par l'acier au cours de l'essai.

Plus récemment Montoya [Montoya, 2013] a également testé les essais Kesternish et Prohesion sur des aciers autopatinables. Le premier vise à simuler un milieu industriel en appliquant directement du dioxyde de soufre sur l'échantillon dans une atmosphère saturée en humidité. L'essai Prohesion quant à lui repose sur la pulvérisation d'une solution contenant à la fois des chlorures et des sulfates.

Le Tableau 15 présente les paramètres utilisés pour ces essais sur des aciers autopatinables.

Tableau 15 - Paramètres des essais de vieillissement accéléré étudiés.

	Type d'environnement	Type d'essai	Polluants	Durée phase humide / sèche	Séchage	Durée (j)
<b>Cebelcor</b> [Raffo, 2016]	Tous	Immersion alternée	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1,5 à 25mg/L)	12mn / 42mn	50°C	24
<b>Cebelcor</b> [Calero, 2017]	Marin	Immersion alternée	3,5% NaCl	4,2mn / 12mn	70°C	14
<b>Cebelcor</b> [Montoya, 2013]	Urbain/industriel	Immersion alternée	10 <sup>-4</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30mn / 60mn	40°C	90
<b>Kesternich</b> [Montoya, 2013]	Urbain/industriel	Condensation	0,2L SO <sub>2</sub>	8h / 16h	42°C	90
<b>Prohesion</b> [Montoya, 2013]	Marin	Pulvérisation	0,35% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et	1h / 1h	35°C	90

Les résultats de ces tests sont majoritairement exprimés en fonction de :

- La perte de masse ou d'épaisseur au cours du temps ;
- La proportion des différentes phases présentes dans la patine ;
- L'évolution du potentiel de l'échantillon au cours du temps dans le cas des essais type Cebelcor.

Les comparaisons restent généralement qualitatives que ce soit en termes d'environnement ou de nuance d'acier. Elles ne permettent donc pas d'extrapoler ces résultats aux environnements réels.

Les principaux enseignements des études évoquées dans le Tableau 15 sont les suivants :

- Les pertes de masse enregistrées par Montoya pour les trois types d'essais sont inférieures pour l'acier autopatinable en comparaison de l'acier conventionnel ;
- Les principales phases formées sont la lépidocrocite, la goethite et la magnétite à l'image des produits de corrosion formés en atmosphères naturelles. Calero a analysé à la fois la patine adhérente et les écailles de produits de corrosion et il apparaît qu'il n'y a pas de différences notables en termes de composition. Par ailleurs, les études de Raffo et Calero mettent en évidence la présence d'hématite dans des quantités non négligeables (environ 10%) or cette phase n'a jamais été mise en évidence dans des essais d'exposition naturelle ;

- Dans certains cas, la proportion des phases entre acier autopatinable et acier conventionnel ne correspond pas aux observations faites sur des patines formées en exposition naturelle. Ainsi l'essai Cebelcor de Montoya présente à l'issue de 90 jours d'essai un acier conventionnel dont la patine est composée de 13% de goethite alors que les produits de corrosion de l'acier conventionnel n'en contiennent pas. Dans le cas des essais Kesternich et Prohésion, les échantillons des deux nuances présentent des teneurs en goethite identiques ;
- Les mesures de potentiel de corrosion réalisés sur les échantillons dans le cadre d'essais type Cebelcor présentent systématiquement des valeurs supérieures de l'acier autopatinable par rapport à l'acier conventionnel et des valeurs supérieures pour les essais réalisés avec des concentrations plus faibles de polluants.

## 6. Evolution des environnements et des aciers

### 6.1. Evolution des conditions environnementales

Les essais qui ont conduit à la définition de l'acier autopatinable ont été menés principalement pendant la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Cependant, les dernières décennies ont connu une baisse drastique de la teneur en SO<sub>2</sub> de l'atmosphère dans les pays occidentaux du fait des mesures prises pour limiter ce type de pollution, en particulier depuis le Smog de Londres en 1952.

Entre 1990 et 1999, les émissions de dépôts acides liés aux oxydes de soufre ont ainsi été divisées par 2 environ passant de 580 000 à 320 000 tonnes, selon les chiffres de l'Institut Français de l'Environnement repris dans un rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques sur « la qualité de l'eau et de l'assainissement en France » et dont les données sont reprises dans le Tableau 16.

Tableau 16 - Evolution des émissions et dépôts acides en France entre 1990 et 1999 [Miquel, 2003].

	Oxyde de soufre (tonnes)		Oxyde d'azote (tonnes)	
	1990	1999	1990	1999
<b>Emissions France</b>	1 200 000	800 000	1 900 000	1 600 000
<b>Dépôts en France</b>	580 000	320 000	720 000	850 000
<b>Dont origine France</b>	180 000	130 000	440 000	600 000

Les émissions continentales se concentrent sur les zones industrielles et les zones urbaines. L'étude de l'évolution de la teneur en dioxyde de soufre dans les grandes villes permet de suivre de façon plus précise cette évolution. La Figure 27 présente l'évolution de la teneur en SO<sub>2</sub> à Paris entre la fin des années 1950 et 2001. Sur le graphique, ont été ajoutées les valeurs prises par le paramètre  $r_{\text{corr}}$  de l'ISO 9223 [ISO 9223, 2012] qui correspond à la perte de masse après une année d'exposition. Au cours de la période 1960-2000, la valeur de  $r_{\text{corr}}$  est passée de 110  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  environ. La Figure 27 mentionne par ailleurs et à titre indicatif les domaines des classes de corrosivité présentées au Tableau 12 telles qu'elles sont définies dans le tableau C.1 de la norme ISO 9223 [ISO 9223, 2012] pour le dioxyde de soufre.

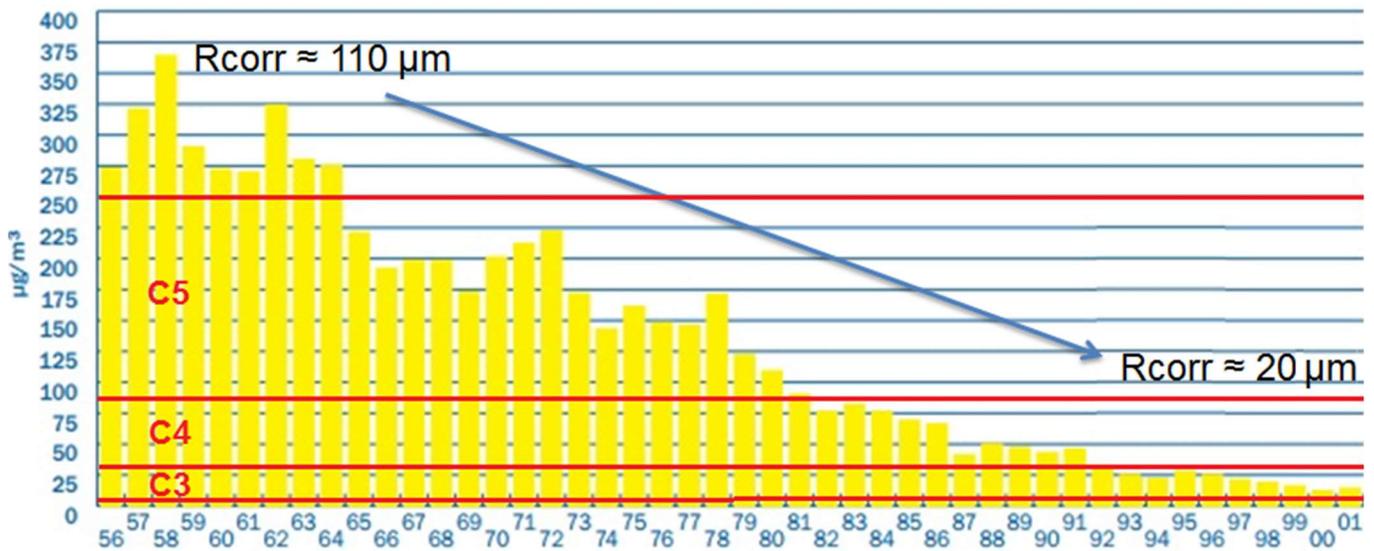


Figure 27 - Evolution de la teneur en dioxyde de soufre à Paris entre 1956 et 2001 [Source : Airparif].

La Figure 27 illustre le fait que la concentration moyenne annuelle du dioxyde de soufre a été divisée par plus de 10 au cours de cette période, passant de plus de 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  à moins de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et le paramètre  $r_{\text{corr}}$  divisé par 5,5 dans le même temps.

L'effet direct de la baisse de la teneur en dioxyde de soufre sur la vitesse de corrosion des aciers peut être déduit d'une étude publiée par Knotkova en 1995 [Knotkova, 1995]. Cette étude concernait l'évolution des pertes d'épaisseurs après une année d'exposition enregistrées par l'organisme tchèque SVUOM sur des aciers conventionnels aux stations de Prague et Kopitsky, depuis 1964 pour la première et 1978 pour la seconde. La Figure 28 présente ces résultats sous forme de graphique accompagnés des résultats d'une étude plus récente réalisée par Kreislova [Kreislova, 2014] sur quatre aciers différents exposés sur quatre sites dont Prague et Kopitsky.

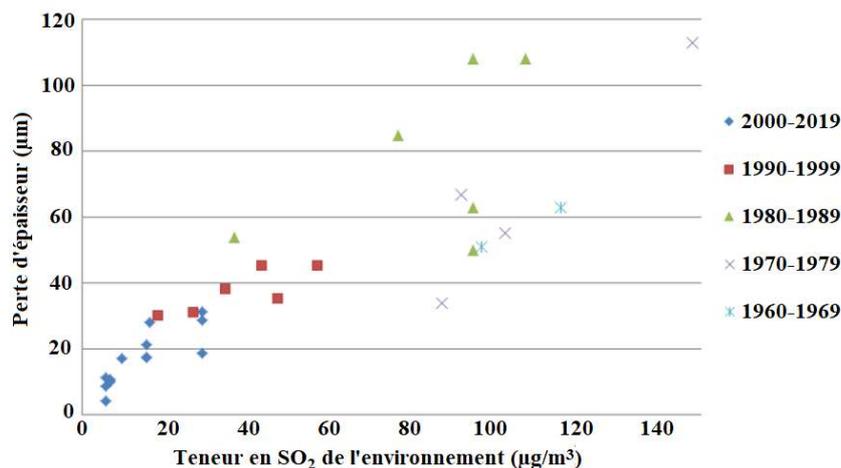


Figure 28 - Compilation des résultats de différentes études mettant en rapport la teneur en oxyde de soufre et la perte d'épaisseur à l'issue de la première année.

La Figure 28 met en évidence d'une part la baisse de la teneur en dioxyde de soufre dans les atmosphères occidentales au cours des dernières décennies et suggère d'autre part que la vitesse maximale de corrosion à l'issue d'une année de corrosion exprimée en  $\mu\text{m}$  est de l'ordre de la teneur en dioxyde de soufre de l'atmosphère exprimée en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Cependant, en fonction de l'environnement des vitesses beaucoup plus faibles peuvent être observées.

## 6.2. Evolution de la teneur en soufre dans les aciers

Le soufre a un effet délétère sur les propriétés des aciers car, d'une part, il dégrade les caractéristiques mécaniques en particulier sa résilience et, d'autre part, il forme un composé à bas point de fusion avec le fer ce qui limite ses propriétés d'élaboration et de mise en œuvre en particulier pour ce qui concerne la coulée continue et les opérations de soudage.

Le soufre provient du coke utilisé dans les hauts fourneaux pour réduire le minerai de fer. Le guide STRRES sur la réparation et la rénovation des structures métalliques [STRRES, 2008] rapporte que dans les années 1930, les aciers présentaient des teneurs de l'ordre de 0,030 à 0,080 pour le procédé Thomas et 0,020 à 0,050 pour le procédé Thomas enrichi.

Depuis le milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, deux techniques ont été développées pour réduire la teneur en soufre des aciers :

- La première consiste en l'ajout de manganèse dans la composition de l'acier afin de former des sulfures de manganèse qui sont moins nocifs que le sulfure de fer vis-à-vis de la résilience ;
- La seconde technique est le dégazage sous vide. Cette opération d'élaboration est particulièrement mise en œuvre pour les aciers de structure dans le but de réduire la sensibilité de ces produits au risque de rupture fragile.

La Tableau 17 présente à titre d'exemple les teneurs en soufre mesurées sur les 3 aciers approvisionnés dans le cadre de cette thèse en comparaison de la teneur en soufre de 4 échantillons d'un essai d'exposition en milieu naturel mené par le Cebelcor entre 1959 et 1961 [RFCS, 1975].

Tableau 17 - Teneur en soufre des aciers testés au cours de cette thèse (à gauche) et ceux d'un essai du Cebelcor (à droite).

Sotel - HEA	Echantillons approvisionnés pour la thèse			Echantillons de l'essai Cebelcor			
	0000	2200	2202	387	388	389	393
S (%)	0,013	<0,006	<0,006	0,019	0,071	0,042	0,022

La Tableau 17 rend compte de la diminution de la teneur en soufre des aciers entre les années 1960 et aujourd'hui, en particulier pour l'acier issu d'une tôle forte : l'aciers 2200. En effet, les échantillons du Cebelcor contenaient des teneurs en soufre allant de 0,019 à 0,071% tandis qu'un échantillon de la présente étude en contient 0,013% et que les deux autres échantillons ont une teneur inférieure à 0,006 %.

## 7. Synthèse et discussion

Les aciers autopatinables sont des aciers de structure présentant une résistance améliorée à la corrosion atmosphérique permettant d'éviter le recours à une protection de type peinture pour assurer leur durabilité. Cette caractéristique est attribuée aux éléments d'alliages entrant dans leur composition tels que le chrome, le cuivre, le phosphore et le nickel. Si ces aciers sont utilisés dans les ouvrages d'art depuis les années 1960, la compréhension des phénomènes physicochimiques conduisant à une réduction de la vitesse de corrosion en comparaison des aciers non alliés (conventionnels) reste incomplète.

Les travaux des différents auteurs démontrent que l'acier autopatinable présente une vitesse de corrosion plus faible que l'acier conventionnel quel que soit l'environnement dans lequel il est exposé. Cependant, leur performance relative est très variable et dépend beaucoup des conditions d'exposition. Généralement la vitesse de corrosion observée dans les environnements ruraux et urbains diminue rapidement jusqu'à atteindre une vitesse comprise dans l'incertitude de mesure au bout de quelques années.

Pour les environnements plus agressifs tels que les environnements industriels et surtout les environnements marins, la vitesse de corrosion peut rester importante même lors d'une exposition de long terme.

La structuration des produits de corrosion a fait l'objet de plusieurs études qui présentent des différences parfois importantes. La Figure 29 présente sous forme de schéma ces évolutions à partir notamment des observations réalisées par Misawa *et al.* [Misawa, 1971], Yamashita *et al.* [Yamashita, 1994] et Ocampo *et al.* [Ocampo, 2006]. La figure met en évidence que l'acier autopatinable a toujours été présenté comme ayant une double couche mais les phases composant cette double couche ont varié. En revanche, dans le cas de l'acier conventionnel, la structuration des produits de corrosion déduite des analyses ont varié et globalement il y a une évolution vers une structuration en double couche analogue à celle formée sur les aciers autopatinsables.

La magnétite est parfois intégrée aux modèles sous forme de particules disséminées dans la patine. Elle n'a pas été représentée ici car son origine n'est pas clairement établie. En effet, si les auteurs ayant étudiés les aciers autopatinsables les présentent généralement comme des produits de corrosion, il n'est pas exclu qu'il s'agisse en réalité de résidus de calamine car l'état de surface de l'acier avant exposition n'est pas rapporté. Par ailleurs ce type de particules a déjà été mis en évidence dans des produits de corrosion formés sur des aciers exposés plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'années et les analyses réalisées ont montré qu'il s'agissait de calamine [Monnier, 2009], [Faiz, 2018].

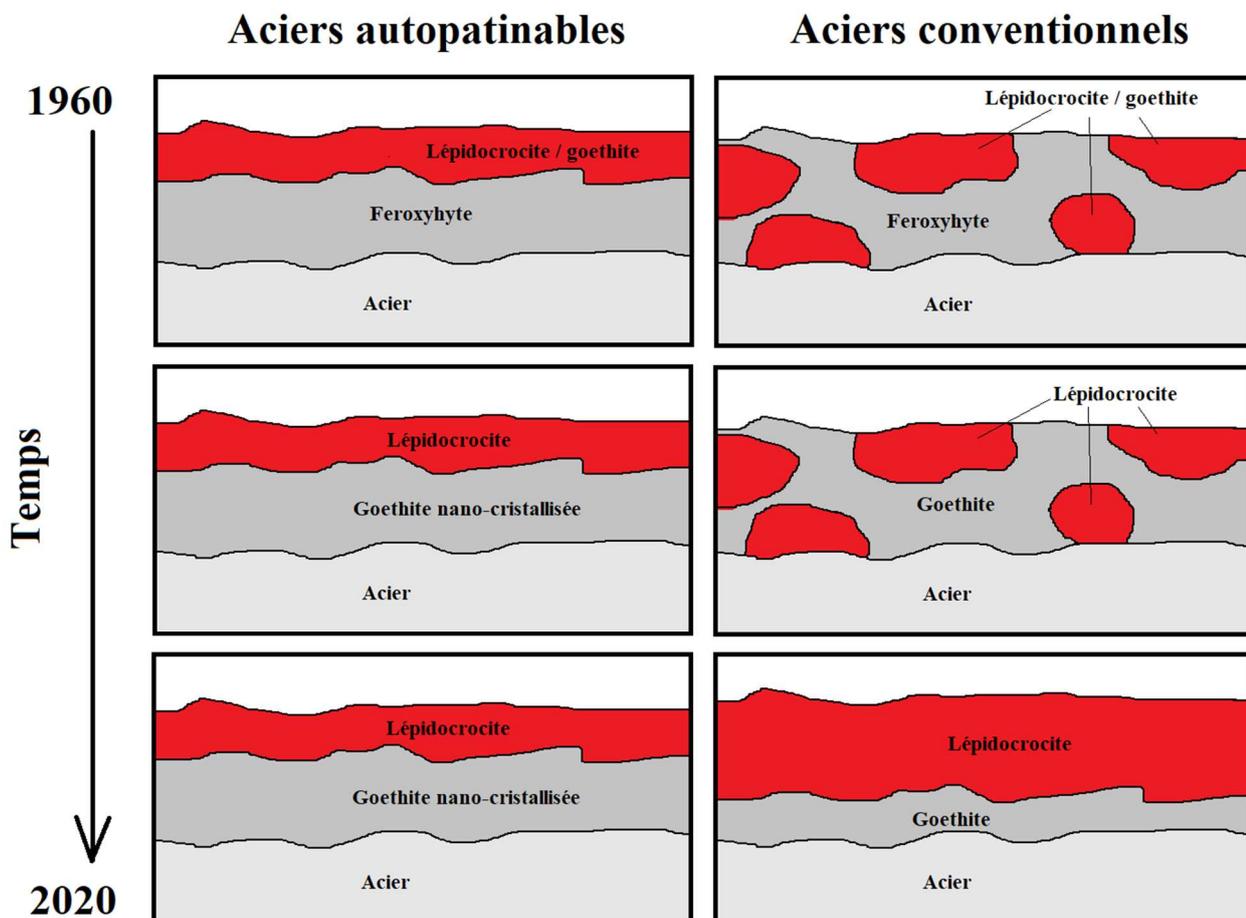


Figure 29 - Structuration supposée des patines formées sur les aciers autopatinsables (à gauche) et conventionnels (à droite) suivant l'année de début d'exposition.

L'évolution de la structuration des patines présentée à la Figure 29 pourrait avoir pour principale origine l'évolution des environnements au cours des dernières décennies et plus particulièrement la chute drastique des teneurs en dioxyde de soufre des environnements post-industriels. En effet, le dioxyde de soufre qui est l'un des quatre paramètres majeurs de la corrosion des aciers avec l'humidité relative, la température ambiante et les chlorures a conduit à une diminution de la vitesse de corrosion des aciers faiblement alliés qui elle-même pourrait avoir initié une modification des produits de corrosion, ceux-ci pouvant plus facilement s'organiser. Cette hypothèse est renforcée par le fait que la feroxyhyte détectée dans les années 1960 a laissé place à la goethite dans les patines plus récentes. Or, d'après Gilbert *et al.* [Gilbert, 2008], la goethite se forme dans des conditions d'oxydation moins sévères que la feroxyhyte.

La performance relative des aciers autopatinables vis-à-vis de la corrosion en comparaison des aciers conventionnels paraît également avoir évolué et n'être plus aussi élevée qu'attendue [Albrecht, 1991], [ASTM A242, 2013]. Ces observations pourraient être liées à la réduction de la corrosivité globale des atmosphères résultant de la diminution des teneurs en SO<sub>2</sub> et rendrait les éléments d'alliage tels que le cuivre et le chrome moins opérant. Le modèle mathématique explicitant la cinétique de corrosion au cours du temps des aciers faiblement alliés ( $D = At^B$  [ISO 9223, 2012] avec A un paramètre dépendant exclusivement de l'environnement et B un paramètre qui ne dépend que de la composition chimique de l'acier) pourrait ne plus être valide d'autant que la formule explicitant B a été obtenue sur la base d'essais d'exposition naturelle réalisés au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle dans des atmosphères exclusivement industrielles donc très riches en dioxyde de soufre.

Les aciers autopatinables se distinguent des aciers conventionnels par leur composition chimique qui intègre notamment de faibles quantités de cuivre et de chrome. Cependant, la façon dont ces éléments d'alliage opèrent sur la réduction de la vitesse de corrosion reste discutée. En effet, la différence de taille de grains de goethite observée sur les deux types d'acier a conduit à supposer qu'elle était la cause de la diminution de la cinétique de corrosion mais sans que le processus ne soit établi. Cependant, cette réduction de taille de grain sous l'effet du chrome pourrait n'être qu'un corolaire cachant le fait que cet élément améliore également la cohésion des produits de corrosion et donc le nombre de défauts au sein de ceux-ci. Cette hypothèse formulée par Kimura *et al.* [Kimura, 2003] peut être rapprochée des observations faites par Gilbert *et al.* [Gilbert, 2008] et Monnier [Monnier, 2009]. En effet ces auteurs suggèrent d'une part que la goethite nano cristallisée se distingue de la goethite bien cristallisée par la cinétique d'oxydation plus rapide qui lui donne naissance et d'autre part que son effet protecteur moindre.

Le cuivre a été le premier élément reconnu pour réduire significativement la vitesse de corrosion. Cependant, le rôle de cet élément sur la structuration des produits de corrosion n'est plus discuté. Ce fait pourrait s'expliquer par la très forte diminution des teneurs en dioxyde de soufre observée dans les atmosphères post-industrielles qui limiteraient son effet.

*Ces conclusions amènent à formuler deux hypothèses principales :*

- *La réduction de la teneur en dioxyde de soufre des atmosphères post-industrielles conduit à une structuration similaire des produits de corrosion formés sur les aciers autopatinables et les aciers conventionnels ainsi qu'à une réduction de la différence relative de leur cinétique de corrosion ;*
- *L'amélioration par le chrome de la tenue à la corrosion des aciers autopatinables est liée à la meilleure cohésion qu'il confère aux produits de corrosion, ce qui tend à les rendre plus cohérents et forme une barrière plus efficace vis-à-vis des agents agressifs.*

Afin de vérifier ces différentes hypothèses, des patines couvrant un large panel du triptyque chimie de l'acier/environnement/durée d'exposition ont été analysées. Ces produits de corrosion ont fait l'objet d'analyses à différentes échelles : composition chimique, structure cristallographique, microstructure et perte de masse. L'étude de la microstructure des patines dans leur épaisseur a été réalisée sur coupes polies et sur des surfaces de ruptures fragiles obtenues dans l'azote liquide (cryofractures). Cette dernière technique est, à notre connaissance, une première sur ce type de produits.

Les résultats présentés dans la suite sont structurés en trois chapitres :

- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de patines anciennes prélevées sur différentes structures exposées pendant 8 à 44 années. L'objectif de cette partie est d'établir un modèle de représentation de patine et de le confronter au modèle de Yamashita de structuration des patines ;
- Le troisième chapitre présente les résultats d'analyses de patines formées sur une période de deux années sur 6 sites d'exposition sélectionnés pour être représentatifs des conditions atmosphériques de la France métropolitaine. Sur chacun des sites, trois nuances ont été exposées : un acier conventionnel, un acier autopatinable classique et un acier autopatinable au phosphore. Ces essais permettent à la fois d'établir un modèle de formation des patines à court terme et d'analyser l'effet relatif de la composition chimique de l'acier et de l'environnement dans lequel il est exposé pour des aciers et des atmosphères modernes ;
- Le quatrième chapitre est consacré à la mise en œuvre d'essais de vieillissement accélérés sur des échantillons d'acier de composition chimique similaires à ceux exposés naturellement. Ces essais ont été réalisés suivant deux protocoles :
  - Un essai issu de l'industrie automobile dans lequel l'échantillon est soumis à des phases de condensation et d'aspersion (essai type VDA) ;
  - Un essai dérivé de l'essai Cebelcor dans lequel la formation de produits de corrosion est accélérée par le passage d'un courant dans l'échantillon (essai type Cebelcor) ;





## CHAPITRE 2

### Expertises de patines naturelles



# 1. Démarche

Le présent chapitre vise à déterminer les caractéristiques de patines formées naturellement à différentes périodes d'exposition. L'analyse des états de surface d'aciers placés en situation d'exposition atmosphérique a pour objectif de décrire la morphologie, la composition et la microstructure de la couche d'oxyde formée. Ces analyses seront ainsi comparées aux modèles décrits dans le chapitre bibliographique. L'objectif est de pouvoir identifier les paramètres influant dans la formation de la patine, ceci afin de mettre en place une procédure expérimentale de corrosion accélérée.

Des prélèvements ont été réalisés sur différents ouvrages construits en acier autopatinable et un protocole de caractérisation a été défini.

## 1.1. Corpus expérimental

La patine présente à la surface des aciers autopatinables est le résultat d'une évolution lente des produits de corrosion formés lors de la dégradation de l'acier sous l'effet de l'agressivité de l'environnement dans lequel il se trouve. On distingue trois grands types de paramètres ayant un rôle dans ce processus :

- la composition chimique des aciers ;
- l'environnement ;
- la durée d'exposition.

Différents échantillons ont été sélectionnés pour tenter de couvrir le plus large spectre de ces variables. Le Tableau 18 liste les échantillons étudiés dans ce chapitre par type d'environnement et durée d'exposition.

*Tableau 18 - Echantillons sélectionnés dans le cadre de la présente étude.*

<i>Type d'environnement</i>	<i>Prélèvement</i>	<i>Site d'exposition</i>	<i>Durée d'exposition</i>
<i>Semi-rural</i>	<i>Pont nouveau de Saumur</i>	<i>Saumur (49)</i>	<i>4</i>
	<i>Pont ancien de Saumur</i>		<i>37</i>
	<i>Plat – UGE</i>	<i>Bougenais (44)</i>	<i>8</i>
	<i>Cornière – UGE</i>		
<i>Urbain</i>	<i>Tour 3M</i>	<i>Cergy-Pontoise (95)</i>	<i>44</i>
<i>Industriel</i>	<i>Support de sectionneur Sotel – HEA</i>	<i>Soleuvre (L)</i>	<i>44</i>
	<i>Support de sectionneur Sotel – UPN</i>		

Le Tableau 18 montre que les échantillons sélectionnés couvrent bien les trois paramètres étudiés, en particulier la durée d'exposition et les indices de corrosion. En effet, la durée d'exposition s'échelonne de 4 à 45 ans. D'après la bibliographie, il faut entre 3 et 6 ans suivant les environnements pour que la patine se structure en double couche et assure une protection efficace [Sacilor, 1975] [Yamashita, 1994]. On peut donc considérer que les échantillons de la Sotel et du pont ancien de Saumur ont atteint ces conditions de stabilité dans la formation de la patine.

Le Tableau 19 présente des photographies des structures sur lesquelles les prélèvements ont été réalisés. Une présentation plus précise de chaque site de prélèvement permet de mieux décrire l’environnement et les conditions de fonctionnement.

Tableau 19 - Illustration des structures ayant fait l'objet de prélèvements.



Poste électrique Sotel

Ponts à Saumur

Tour 3M-France

Structure métallique -  
Université Gustave Eiffel

### 1.1.1. Sites de prélèvement en condition d'exposition semi-rurale

Deux sites ont été sélectionnés, le premier est situé sur le site de l'Université Gustave Eiffel à Bouguenais et le second est situé à Saumur.

#### - Université Gustave Eiffel (UGE)

Les prélèvements réalisés à l'UGE sont constitués d'échantillons prélevés sur un parc à ferraille où ils ont été exposés pendant 8 ans. Le premier acier est un acier plat et le second une cornière.

#### - Ponts de Saumur

Les prélèvements réalisés sur les ponts de Saumur ont été réalisés sur les pièces de pont au niveau des piles et ont pris la forme de carottes de diamètre 68 mm.

### 1.1.2. Site de prélèvement en exposition urbaine : Tour 3M

Les prélèvements de la tour 3M ont été réalisés sur les allèges. Des prélèvements ont été réalisés aux 4<sup>ème</sup>, 8<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> étage et un prélèvement a été réalisé sur chacune des façades cardinales de la tour au 8<sup>ème</sup> étage. Les prélèvements ont là aussi pris la forme de carottes de diamètres 68 mm.

### 1.1.3. Site de prélèvement en exposition industrielle : le poste électrique de la Sotel

Les prélèvements réalisés sur un support de sectionneur désaffecté du poste électrique 63 kV de la Sotel à Soleuvre ont pris la forme de carottages réalisés d'une part sur un des pieds du support de sectionneur constitué d'un HEA240 et d'autre part sur les UPN140 servant de support proprement dit au sectionneur et soudés sur le HEA.

## 1.2. Caractéristiques des sites et des aciers analysés

### 1.2.1. Caractéristiques des sites étudiés

Le Tableau 20 présente les principales caractéristiques des environnements étudiés. Ce tableau précise en particulier le type d'environnement conformément à la typologie qualitative généralement utilisée pour les essais de corrosion atmosphérique (selon les normes ISO 9223-9226), le type d'exposition indiquant si les structures sont directement soumises aux intempéries ou non, ainsi que la température moyenne et les teneurs en dioxyde de soufre et en chlorures récentes de ces sites. La température moyenne provient du site internet infoclimat.fr relevée sur une période 1981-2020 pour l'ensemble des sites à l'exception du site de Soleuvre pour lequel il s'agit de la moyenne sur la période 1981-2010.

Les concentrations en dioxyde de soufre et chlorures proviennent quant à elles d'une simulation réalisée par l'INERIS avec le modèle CHIMERE dans une étude financée par RTE pour évaluer la dispersion des polluants atmosphériques. Le maillage de la cartographie obtenue est constitué de carrés de 7 km de côté. En complément de ce tableau, l'Annexe 3 présente une vue satellite de chaque environnement.

Tableau 20 - Caractéristiques des environnements dans lesquels les échantillons ont été prélevés.

Prélèvement	Localisation	Type d'environnement	Type d'exposition	Caractéristiques de l'environnement (Moyenne annuelle)		
				T (°C)	SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Cl <sup>-</sup> (µg/dm <sup>2</sup> /j)
Sotel	Soleuvre (Luxembourg)	Industriel	Directe	9,6	0,80	4,0
3M	Cergy-Pontoise (95)	Urbain	Directe	10,9	1,11	6,4
UGE	Bouguenais (44)	Semi-rural	Directe	12,5	0,38	18,2
Ponts	Saumur (49)	Semi-rural	Indirecte	12,6	0,23	3,8

Les teneurs en dioxyde de soufre présentées au Tableau 20 sont très faibles pour tous les sites. Cependant, pour les structures anciennes et en particulier celle de la Sotel, elles ne sont pas forcément représentatives des conditions dans lesquelles les patines se sont formées. En effet, pour l'environnement industriel de la Sotel, la modification de l'outil de production de l'usine sidérurgique située à moins d'un kilomètre du poste électrique de Soleuvre a renforcé la diminution de ce polluant dans l'atmosphère liée à une régulation de la teneur en soufre des combustibles. En effet, les hauts fourneaux du site de production ont été remplacés par des fours électriques au milieu des années 1990 entraînant une réduction très importante de la pollution en dioxyde de soufre comme le montre la Figure 30.

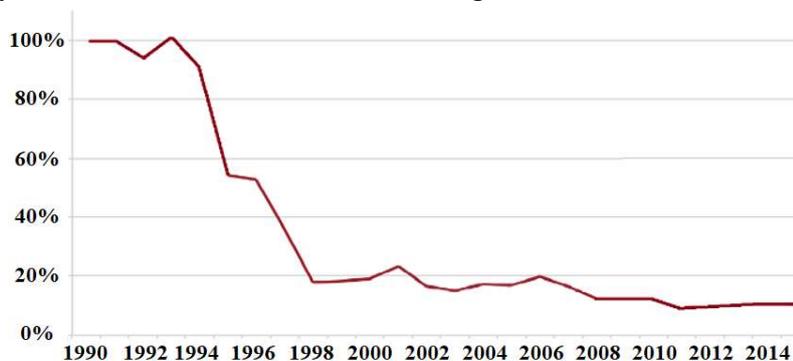


Figure 30 - Evolution de la teneur en dioxyde de soufre au Luxembourg entre 1990 et 2015.

Il apparaît donc que si les niveaux de pollution en dioxyde de soufre étaient beaucoup plus élevés lors de l'initiation de la formation des patines les plus anciennes, la hiérarchisation en termes de corrosivité des sites est conservée mais il est très probable que les différences entre les sites se soient atténuées.

### 1.2.2. Caractéristiques des aciers analysés

Les aciers des échantillons prélevés ont été analysés chimiquement après décapage des produits de corrosion par ICP-OES. La teneur des principaux éléments d’alliage ainsi que leur indice de corrosion ont été déterminés et les valeurs sont reportées dans le Tableau 21. La formule de l’indice de corrosion déterminée suivant la norme ASTM-G101 [ASTM G101, 2001] est rappelée à l’Équation 4. Les analyses complètes font l’objet de l’Annexe 2.

Tableau 21 - Compositions chimiques déterminées par ICP-OES et indices de corrosion des aciers étudiés.

	Épaisseur (mm)	Teneur en différents éléments d’alliage (%)							Teneur en alliage* (%)	Indice de corrosion (ASTM G101)
		C	Si	P	Cu	Cr	Ni	S		
Acier plat-UGE	5	0,041	≤ 0,02	0,014	≤ 0,01	0,025	≤ 0,01	≤ 0,006	0,29	0,5
Cornière-UGE	3	0,10	0,19	0,018	0,49	0,14	0,11	0,018	1,60	5,5
Saumur-Nouveau	65	0,11	0,43	0,015	0,30	0,41	0,16	≤ 0,006	2,52	6,4
Saumur-Ancien	32	0,14	0,34	0,013	0,31	0,57	0,32	≤ 0,006	2,83	6,8
Sotel-HEA	12	0,11	0,21	0,10	0,28	0,29	0,34	0,019	1,35	7,3
Sotel-UPN	8	0,11	0,27	0,09	0,30	0,57	0,46	0,019	1,82	7,9
Tour 3M-Cergy	8	0,11	0,47	0,09	0,38	0,81	0,19	0,019	2,47	8,3

\* : C + Mn + Si + Cu + Cr + Ni + P

$$I = 26,01 (\%Cu) + 3,88(\%Ni) + 1,20(\%Cr) + 1,49(\%Si) + 17,28(\%P) - 7,29(\%Cu)(\%Ni) - 9,10(\%Ni)(\%P) - 33,39(\%Cu)^2$$

Equation 14 - Rappel de la formule de calcul de l’indice de corrosion I [ASTM G101, 2004]

Les indices de corrosion couvrent une très large gamme de valeur allant de 0,5 à 8,3. La valeur de référence pour définir un acier autopatinable étant de 6 selon l’ASTM 242 [ASTM 242, 2004], la sélection comprend 2 aciers conventionnels et 5 aciers autopatins. Les indices de corrosion des aciers autopatins s’échelonnent de 6,4 à 8,3. Parmi ces aciers, il est possible de distinguer deux sous-groupes suivant leur teneur en phosphore : les aciers présentant une teneur inférieure à 0,02% et ceux présentant une teneur de l’ordre de 0,10% de phosphore. Compte tenu du fort poids conféré à cet élément dans la formule du calcul de l’indice de corrosion, elle détermine pour une grande part la valeur de l’indice avec une frontière entre les indices de deux sous-groupes de l’ordre de 7.

Le second élément présentant une influence notable sur l’indice de corrosion compte tenu des teneurs présentes ici est le chrome dont les teneurs varient de 0,14 à 0,81%. C’est cette grande différence en termes de teneurs qui lui confère un poids important alors que son coefficient de pondération dans le calcul de l’indice de corrosion est relativement faible. En effet, le nickel et surtout le cuivre qui présentent des coefficients plus élevés ont des teneurs assez proches dans les différents aciers : de 0,28 à 0,49% pour le cuivre. Le soufre qui n’est pas pris en compte dans le calcul de l’indice de corrosion de l’ASTM G101 mais qui a un très fort effet sur la résistance à la corrosion [Townsend, 2001] présente deux niveaux très distincts : 0,019% pour les aciers de la Sotel et de la Tour 3M contre moins de 0,006% pour les aciers de Saumur et ceux exposés à l’Université Gustave Eiffel.

L'étude des compositions chimiques des aciers conventionnels (acier plat et cornière) met en évidence l'importance des teneurs en phosphore et en chrome sur la valeur de l'indice de corrosion. Pour ces deux aciers, et à l'exception du phosphore, les teneurs des différents éléments d'alliage ayant un impact notable sur la résistance à la corrosion est corrélée à l'indice de corrosion : des teneurs plus importantes pour la cornière et plus faibles pour l'acier plat. Cette différence est notamment liée au fait que la cornière a été élaborée par une filière électrique donc 100% recyclée alors que l'acier plat est un acier de la filière fonte avec peu d'acier recyclé contrairement à l'acier conventionnel qui est aussi issu de la filière fonte mais avec une proportion plus importante d'acier recyclé. On constate que pour un acier 100% recyclé l'indice de corrosion se rapproche de celui des aciers autopatinables. En effet, l'indice de corrosion de la cornière atteint 5,5 alors qu'un acier est qualifié d'autopatinable à partir de 6. Enfin ces aciers présentent, comme pour les aciers autopatinables deux gammes très distinctes de teneurs en soufre : proche de 0,020% d'une part et inférieur à 0,006% d'autre part.

Les autres éléments tels que le carbone et le silicium ne présentent ici qu'une faible corrélation entre la nature de l'acier et leurs teneurs liée au fait que les aciers conventionnels sont moins alliés et présentent donc des teneurs plus faibles pour ces éléments.

### 1.3. Protocole d'analyse multi-échelle

Les patines ont été analysées après prélèvement sur les structures sous la forme de carottes d'un diamètre de 68 mm, à l'exception des échantillons prélevés à l'UGE dont la dimension ne permettait pas ce type de prélèvement. Les échantillons sont d'abord caractérisés par des analyses de surface puis découpés en deux échantillons permettant l'analyse sur coupe de la patine suivant deux méthodologies. Un de ces échantillons est enrobé à froid et poli jusqu'au micromètre pour réaliser les analyses chimiques, microstructurales et sur coupe des interfaces tandis que le second est rompu sous azote liquide pour l'observation de la structuration de la patine. Cette rupture fragile est réalisée dans le but d'obtenir une coupe de la patine qui n'a pas été affectée thermiquement ou mécaniquement et qui permet de visualiser les fissures présentes dans la patine et les plans préférentiels de décohésion. La Figure 31 schématise la préparation des échantillons à partir d'une carotte prélevée sur une poutrelle. Une autre carotte est dédiée exclusivement à l'analyse chimique (ICP) globale par dissolution en milieu acide. Les protocoles d'analyse font l'objet de l'Annexe 1.

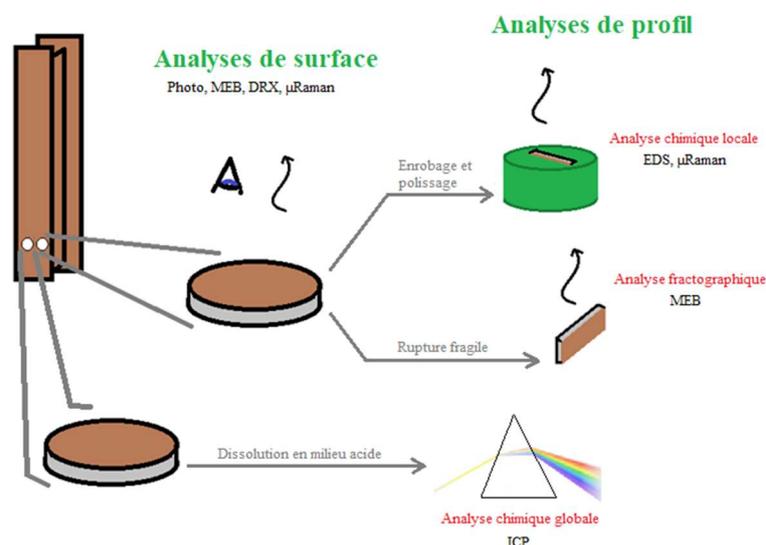


Figure 31 - Synoptique des analyses réalisées sur une carotte d'échantillon.

Les analyses réalisées sur chacun des échantillons sont reprises dans le Tableau 22. Cinq caractéristiques principales sont recherchées correspondant à différentes échelles d’analyse de la patine, depuis l’analyse chimique élémentaire réalisée à l’aide de la  $\mu$ -fluorescence X et l’EDS couplée au MEB jusqu’à l’aspect macroscopique de la patine obtenu par photographie.

Tableau 22 - Techniques d'analyses mises en œuvre.

Caractéristiques recherchées	Techniques d'analyse	Echantillons analysés		
		Surface	Coupe cryogénique	Coupe polie
Aspect	Photographie	X		
Épaisseur de la patine-topographie	Mesure d'épaisseur par induction	X		
	Microscope 3D	X		
Structuration	MEB		X	X
Phases	$\mu$ -Raman	X		X
	DRX	X		
Chimie	$\mu$ FluoX / EDS	X		X

Les moyens et les protocoles d’analyse et de caractérisation sont détaillés dans l’Annexe 1.

## 2. Patines anciennes

Selon le modèle proposé par Yamashita *et al.* [Yamashita, 1994], la microstructure de la patine tend à se stabiliser après « plusieurs décennies d’exposition ». Les analyses des échantillons les plus anciens : le HEA et l’UPN de Sotel, après 44 ans d’exposition à une atmosphère de type industriel, les échantillons de la tour 3M après 44 ans d’exposition en atmosphère urbaine et les échantillons du pont ancien de Saumur après 37 ans d’exposition en atmosphère semi-rurale peuvent donc constituer des références.

Les différents échantillons ont été prélevés sur des surfaces verticales exposées au plus près du sud. Dans le cas des ouvrages de Saumur, l’exposition est indirecte car située sous la dalle béton du pont. Dans les autres cas, l’exposition est directe. L’échantillon de la tour 3M a été prélevé au 8<sup>ème</sup> étage. L’échantillon prélevé sur la face sud du HEA de la Sotel constituera ici la référence à partir de laquelle les autres patines seront comparées dans la mesure où il a été exposé dans un environnement industriel comme tous les échantillons analysés par Yamashita *et al.*.

### 2.1. Patine en atmosphère industrielle : Sotel-HEA.

#### 2.1.1. Aspect macroscopique de la patine

L’observation de la surface de l’échantillon prélevé sur la face sud du HEA de la Sotel est présentée sur la Figure 32 accompagnée d’une référence dimensionnelle et d’une référence colorimétrique constituée d’un nuancier RAL présentant les couleurs les plus proches des teintes de la patine (RAL 8012, 8011, 8008, 8007 et 8004).



Figure 32 - Aspect de l'échantillon Sotel-HEA.

La surface présente une coloration marron clair avec localement quelques traces plus foncées. L'analyse de la surface à l'aide de la jauge d'épaisseur de revêtement Elcometer 456 sur une moyenne de 30 points de mesure à la surface de l'échantillon indique une moyenne d'épaisseur de 187  $\mu\text{m}$  pour un écart type de 74  $\mu\text{m}$ . La moyenne de la rugosité du profil (Ra) a été évaluée à l'aide d'un microscope 3D et sa valeur est de 29,4  $\mu\text{m}$  ce qui explique le fort écart type. Il n'a pas été mise en évidence de différence d'épaisseur entre les zones foncées et le reste de la surface.

### 2.1.2. Morphologie et phases de la patine

#### A - Morphologie de surface de la patine

L'échantillon présente une surface très rugueuse à l'échelle macroscopique (Figure 33a) mais à l'échelle microscopique la surface se révèle mieux structurée avec des aspects différents. La surface est constituée d'un tapis cristallisé parcouru d'un réseau de fissures qui découpe la surface en zones de forme plus ou moins circulaire et de taille caractéristique de l'ordre de 100 à 300  $\mu\text{m}$  (Figure 33b). Ce réseau est accompagné de structures vermiculaires qui coïncident ou non avec le premier réseau suivant les zones considérées. Le tapis cristallisé peut présenter deux aspects : d'une part de très fines plaquettes entremêlées dont la densité varie (Figure 33c) et d'autre part une surface à l'aspect granuleux (Figure 33d). Ces structures sont proches de celles observées par Morcillo *et al.* [Morcillo, 2016-2] sur des aciers autopatinables et sont associées à la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

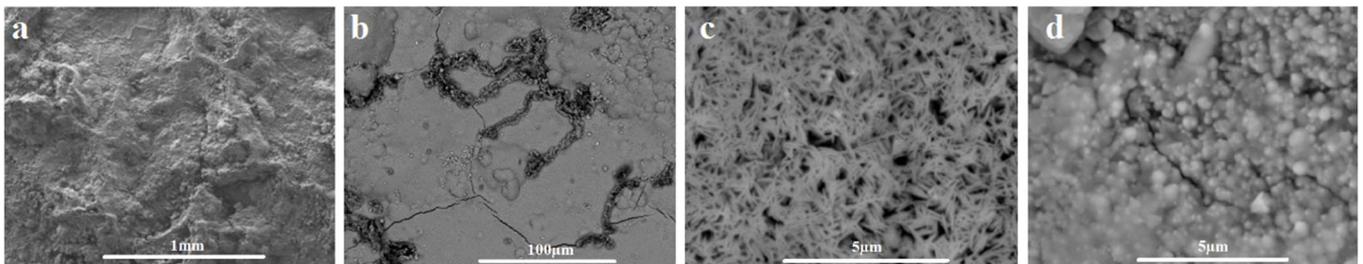


Figure 33 – Aspect de la surface : aspect général (à gauche), réseaux de fissures et de structures vermiculaires (au centre, à gauche), structure cristallisée en plaquettes (au centre, à droite) et structure granuleuse (à droite). (MEB-SE x50, MEB-BSE x500, MEB-BSE x10000 et MEB-BSE x1000 )

## B - Morphologie en coupe transverse de la patine

L'observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de l'échantillon à un grossissement de x500 permet d'observer l'évolution de la patine depuis l'interface acier-patine ainsi que l'épaisseur de cette dernière. La Figure 34 présente une vue panoramique de la coupe polie de l'échantillon Sotel-HEA sur une longueur totale de 20 mm issue de la recombinaison de 90 images MEB. Sur cette coupe, la patine apparaît en gris et l'acier en blanc du fait de la forte différence de masse atomique liée à la présence d'une forte teneur en oxygène dans les produits de corrosion.



Figure 34 - Panorama MEB de la coupe polie réalisée sur l'échantillon Sotel-HEA observé aux électrons rétrodiffusés.

La patine présente une variation d'épaisseur importante. En effet, l'épaisseur moyenne déterminée sur le profil présente une valeur de 113  $\mu\text{m}$  avec un écart type de 56  $\mu\text{m}$ . Cette évolution de l'épaisseur le long du profil présente des caractéristiques proches de celle de l'interface acier-patine comme le révèle la mesure de la hauteur moyenne de l'interface acier-patine au-dessus du point le plus bas de cette interface sur le profil présenté : la moyenne est de 118  $\mu\text{m}$  pour un écart type de 59  $\mu\text{m}$ . Cependant, l'observation du profil ne permet pas d'établir de lien entre ces deux paramètres. L'épaisseur déterminée à l'aide de la jauge non destructive était de 189  $\mu\text{m}$ . Il apparaît donc que cette dernière mesure majore l'épaisseur réelle de la patine du fait de la rugosité des interfaces aciers-patine et patine-environnement.

L'observation MEB de la coupe obtenue en « cryofracture » de l'échantillon permet de mettre en évidence la structuration de la patine dans son épaisseur (Figure 35).

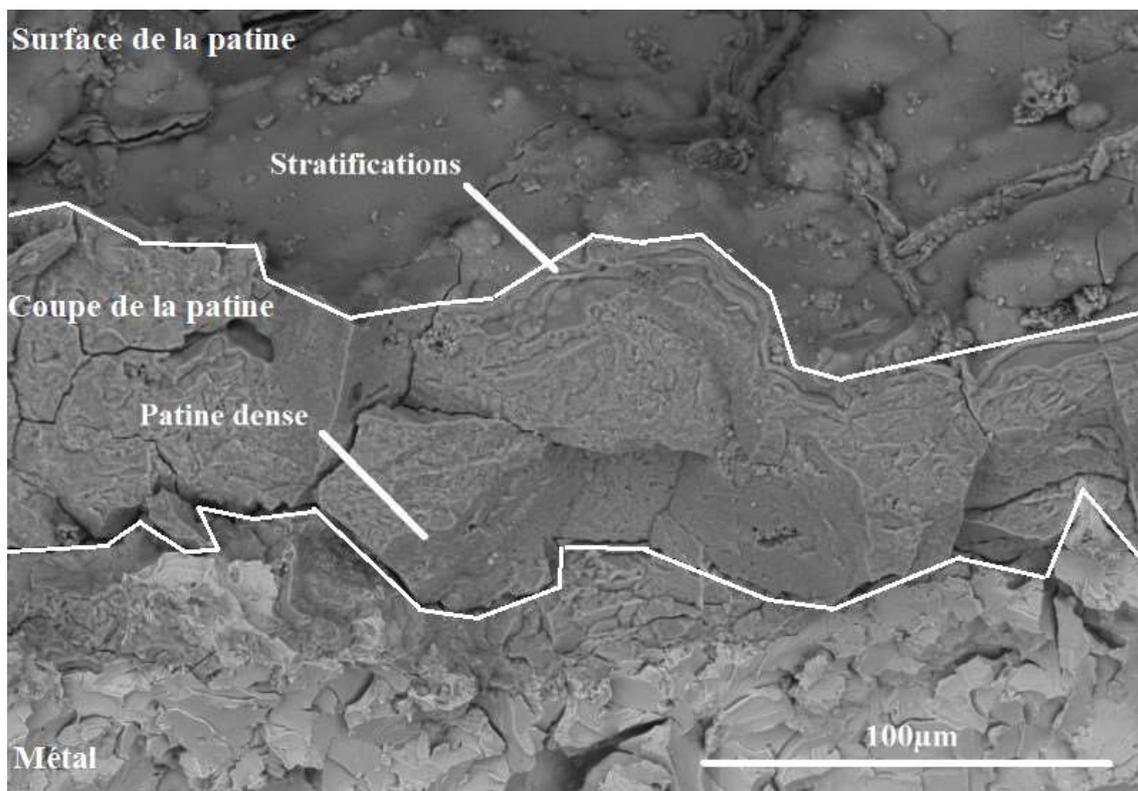


Figure 35 - Coupe fractographique de l'échantillon Sotel-HEA (MEB-BSE x450).

La Figure 35 met en évidence la coexistence de deux types de couches au sein de la patine :

- En surface la patine est stratifiée et présente des ruptures adhésives entre couches ;
- Entre l'interface acier-patine et la couche stratifiée, la patine présente une microstructure dense et anisotrope. Par ailleurs, les surfaces de rupture sont planes et verticales qui semble correspondre à des joints de grain entre patines.

La patine présente également une délimitation très nette avec l'acier ce qui semble révéler une adhérence faible au substrat.

L'épaisseur et la structuration en deux couches, de même que leur transition change fortement le long du profil mais il est possible de dégager certaines généralités :

- **Couche dense** : l'épaisseur de la couche dense varie mais reste toujours présente à la surface de l'acier. Son épaisseur est globalement comprise entre 50 et 200  $\mu\text{m}$  et sa densité varie, elle est généralement plus dense au niveau de l'interface acier-patine comme l'illustre la Figure 36a.
- **Couche stratifiée** : La couche stratifiée présente une épaisseur allant de quelques micromètres à 150  $\mu\text{m}$  environ. Son épaisseur est généralement très faible sur les zones où la patine présente une épaisseur totale inférieure à environ 100  $\mu\text{m}$  mais, au-delà, il n'y a pas de corrélation entre épaisseur de la couche stratifiée et épaisseur totale de la patine. A fort grossissement, il est possible de distinguer plusieurs niveaux de stratifications qui se distinguent les unes des autres à la fois par leur épaisseur et leur compacité. Les strates épaisses mesurent plusieurs micromètres d'épaisseur et paraissent avoir une microstructure interne cristallisée mais, pour une strate donnée son épaisseur reste constante le long de la coupe comme le souligne la Figure 36b. Ces strates sont délimitées de part et d'autre par une microstructure plus compacte d'épaisseur de l'ordre de 200 nm. Ces strates fines sont semblables à celles qui délimitent les strates épaisses mais leur épaisseur peut être plus importante. Elles mesurent de l'ordre de 200 à 500 nm d'épaisseur.

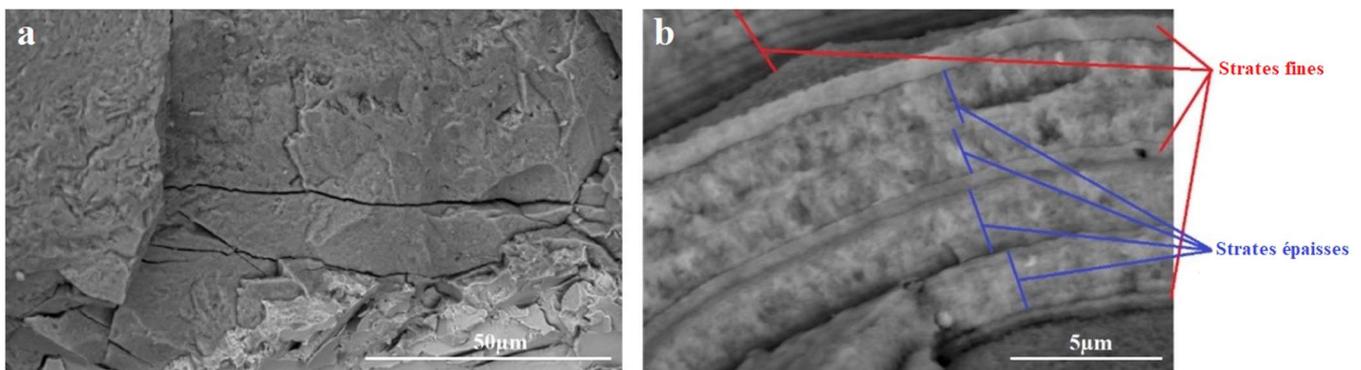


Figure 36 – Patine dense (a) et détail de la couche stratifiée (b) (MEB-BSE x1000 et x7000).

- **Zone de transition** : la zone de transition entre les couches stratifiée et dense peut être très nette et s'effectuer sur l'équivalent d'une épaisseur de strate épaisse comme l'illustre la micrographie de la Figure 37a ou, au contraire, être diffuse comme présentée dans la Figure 37b. Dans ce cas, seules les couches épaisses subsistent à proximité de la couche compacte et la transition entre celles-ci devient de plus en plus douce jusqu'à se confondre.

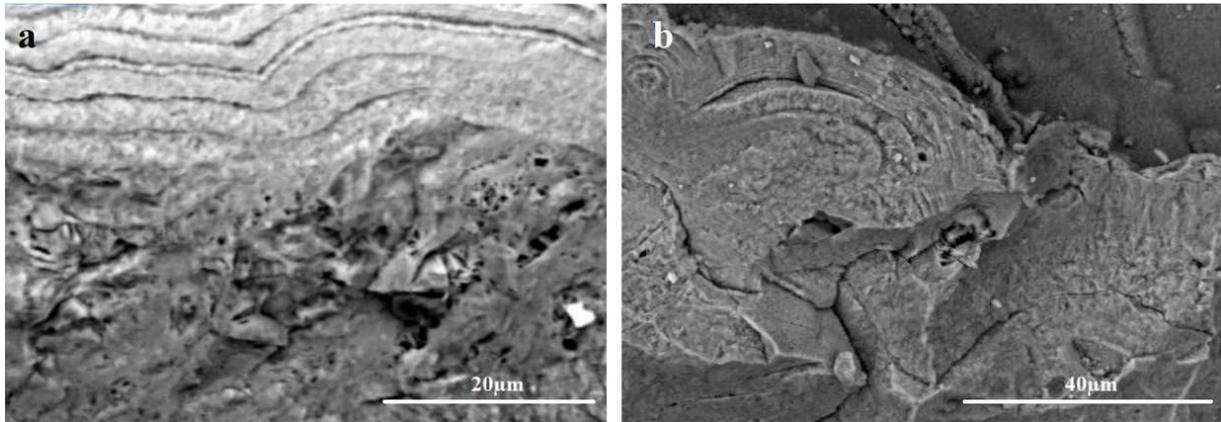


Figure 37 - Transition entre couches compacte et couches stratifiée : nette (a) et diffuse (b) (MEB-BSE x2200 et x1300).

En synthèse, la patine est généralement composée d'une couche interne dense surmontée ou non d'une couche externe stratifiée. Cependant, à de rares occasions, il est possible d'observer des couches stratifiées intercalées dans la couche de patine dense. Cette configuration est généralement associée à une décohésion. Ce type de microstructure est illustrée sur la Figure 38.

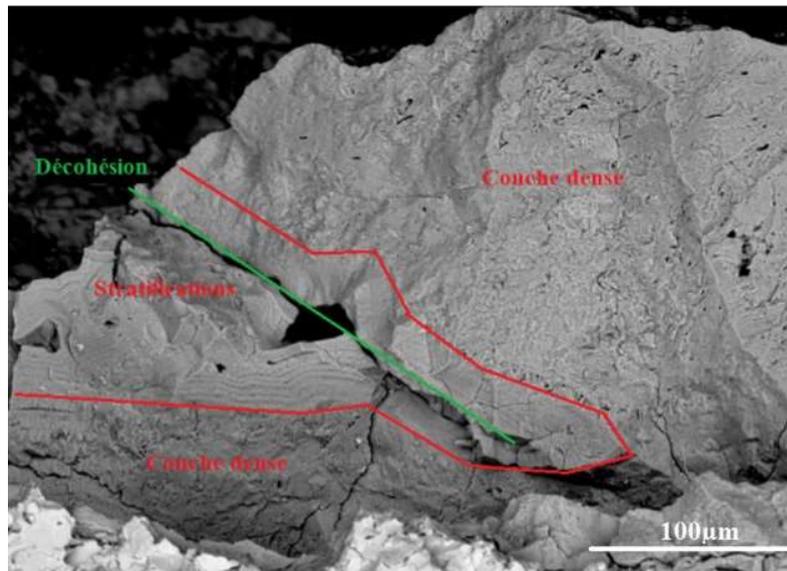


Figure 38 - Couches stratifiées intercalées entre des couches de patine denses (MEB-BSE x350).

La littérature ne présente pas de coupes cryogéniques de patine et il n'est donc pas possible d'établir de comparaison avec les résultats présentés par d'autres auteurs.

### C - Défauts issus de l'analyse de la patine

Les coupes cryogéniques permettent d'observer également les discontinuités des patines puisqu'elles sont susceptibles soit de faciliter l'arrivée / la persistance d'humidité au sein de la patine (vides, fissures) soit de modifier localement la microstructure et/ou la chimie de la patine dans le cas de polluants. Les défauts ont été regroupés en deux catégories : les défauts volumiques qui regroupent les porosités et les inclusions et les défauts plans qui regroupent les décohésions. Le terme décohésion est préféré à celui de fissure car l'origine de ce type de défaut n'est pas définie.

L'observation de ces défauts n'étant réellement permis que par les coupes cryogéniques, il n'a pas été possible de comparer ces résultats avec les travaux d'autres auteurs.

### C-1 Les défauts volumiques

Des porosités de faibles dimensions sont présentes dans la couche dense de la patine et sont liées à une densité localement plus faible de la couche. Cependant, des porosités beaucoup plus importantes et en plus grand nombre peuvent également être observées ponctuellement dans la patine et former des concentrations locales. Ceux-ci sont généralement localisées dans les zones de forte épaisseur de la patine. La Figure 39 présente un exemple de coupe mettant en évidence un nid de porosités.

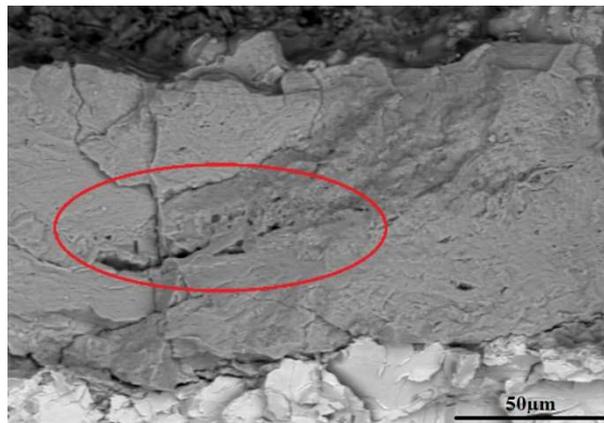


Figure 39 - Nid de porosité observé sur une coupe de patine (MEB-BSE x600).

Les inclusions sont des défauts volumiques qui sont de deux types : exogènes et endogènes.

- **Les inclusions dites endogènes** : ces particules ont une forme très allongée et se situent très généralement dans la couche dense, voire en contact avec l'acier. Elles peuvent être isolées ou en chapelet et leur épaisseur est variable mais reste généralement inférieure à 10 µm. L'analyse chimique élémentaire par EDS de ces particules révèle que leur composition chimique est proche dans l'ensemble de celle de la patine, si ce n'est que leur teneur en oxygène est plus faible : de 25 à 27% contre environ 35% pour le reste de la patine. Par ailleurs, une analyse plus fine de ces particules révèle qu'elles sont composées d'au moins deux types d'oxydes comme le révèlent les différences de teinte de gris sur l'image MEB-EDS de la Figure 40a. Les teneurs respectives en oxygène sont environ de 23% pour la partie claire et 27% pour la partie foncée. La forme, la position et la composition chimique de ces particules indiquent qu'il s'agit probablement de calamine. Ce type de particules a été mis en évidence par Monnier [Monnier, 2009] ainsi que Faiz [Faiz, 2012] dans des produits de corrosion et également identifié comme étant de la calamine

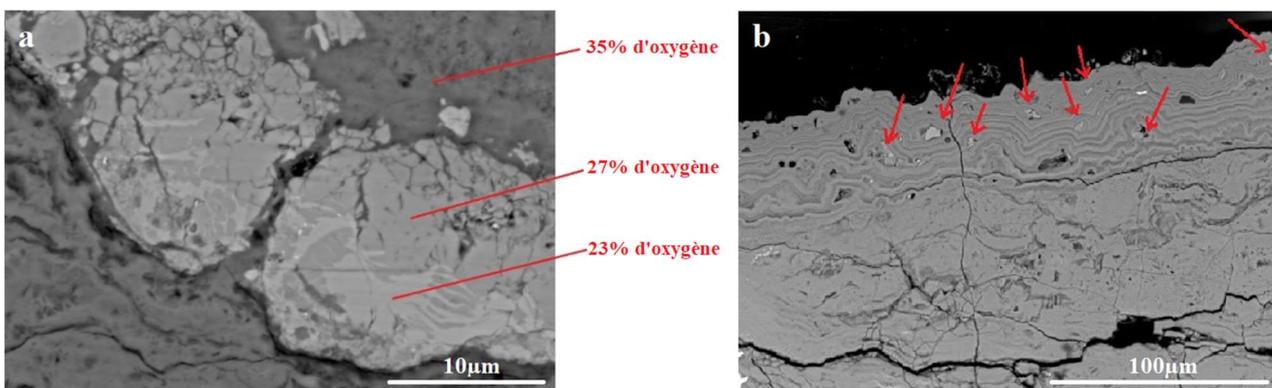


Figure 40 - Inclusions d'oxydes observées en électrons rétrodiffusés présentant différents niveaux d'oxydation (a) (MEB-BSE x3500) et inclusion de particules exogènes (b) (MEB-BSE x500).

- **Les particules dites exogènes** sont présentes en faible quantité et ont une forme sphérique et une dimension de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, elles sont présentes seulement dans la partie supérieure de la patine comme indiqué en Figure 40b. Il s'agit principalement d'oxydes contenant du silicium, du fer, du magnésium et du calcium. Compte tenu de leur taille et de leur composition chimique, il pourrait s'agir de particules de roches déposées par les vents dominants.

### C-2 Les défauts plans

Ce type de défaut est majoritairement observé à partir des coupes fractographiques obtenues par ruptures cryogéniques. En effet, les opérations de préparation des échantillons polis et en particulier les opérations de polissage sont susceptibles d'en créer de nouveaux et/ou de les modifier.

Il est possible de distinguer deux types de décohésion qui sont regroupés en Figure 41.

- **Les décohésions structurantes de la patine.** Les fractographies de la patine dense présentent un aspect que l'on pourrait qualifier de rupture intergranulaire. En effet, la surface de rupture met en évidence la présence de volumes de patine d'un diamètre de l'ordre de 100 à 200  $\mu\text{m}$  délimités par les décohésions. En surface, elles se traduisent par le réseau de fissures évoqué au paragraphe 2.1.2.a. Ces décohésions pourraient donc résulter du processus de croissance de la patine : les produits de corrosion formés localement en agglomérats s'étendent à la surface de l'acier et tendent jusqu'à entrer en contact les uns avec les autres. Les décohésions constitueraient alors les joints entre ces agglomérats.
- **Les décohésions liées aux stratifications.** Ces décohésions horizontales apparaissent dans les stratifications ou dans la patine dense proche de ces stratifications dans laquelle il est possible de distinguer une pseudo-stratification. La rupture d'adhésion entre couches se produit entre strates fines.

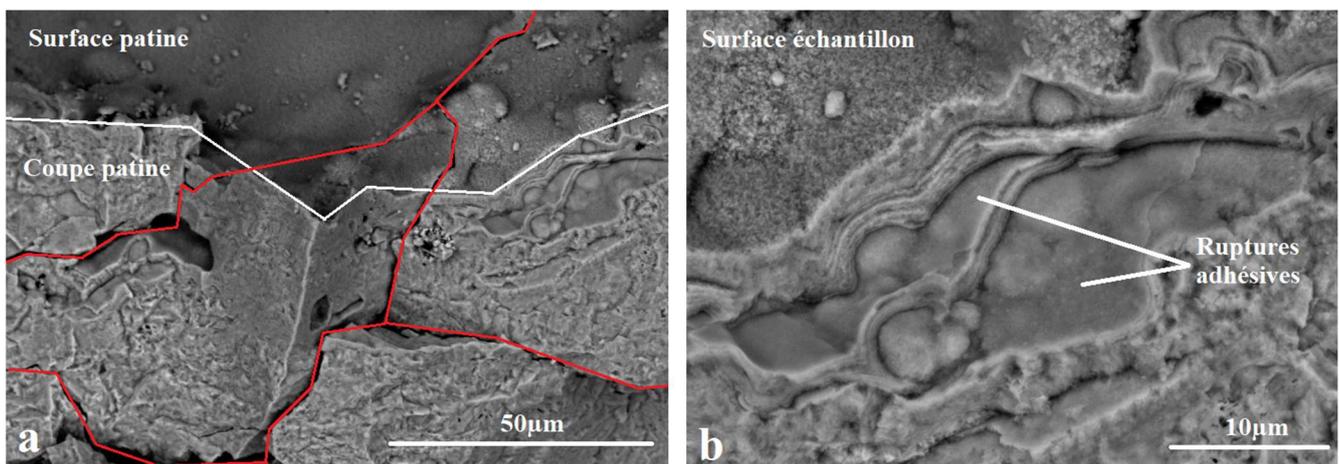


Figure 41 - Décohésion structurante (a) (MEB-BSE x1000) et décohésion de stratifications (b) (MEB-BSE x3000).

### D – Structure cristallographique de la patine

Les phases présentes dans la patine d'un échantillon de la surface sud du HEA de la Sotel ont été analysées par Diffraction des Rayons X en surface et en réalisant des filiations  $\mu\text{Raman}$  sur une coupe polie de l'échantillon.

Le diffractogramme DRX de la Figure 42 illustre le fait que la patine est essentiellement composée de goethite, un peu de lépidocrocite et des traces de magnétite à l’image des observations faites par Yamashita [Yamashita, 1994] sur des structures qui ont été exposées à partir du début des années 1970 dans des atmosphères industrielles. Le bruit important observé sur le diffractogramme, en particulier aux faibles angles est lié à la forte rugosité de l’échantillon (Ra de 29,4µm).

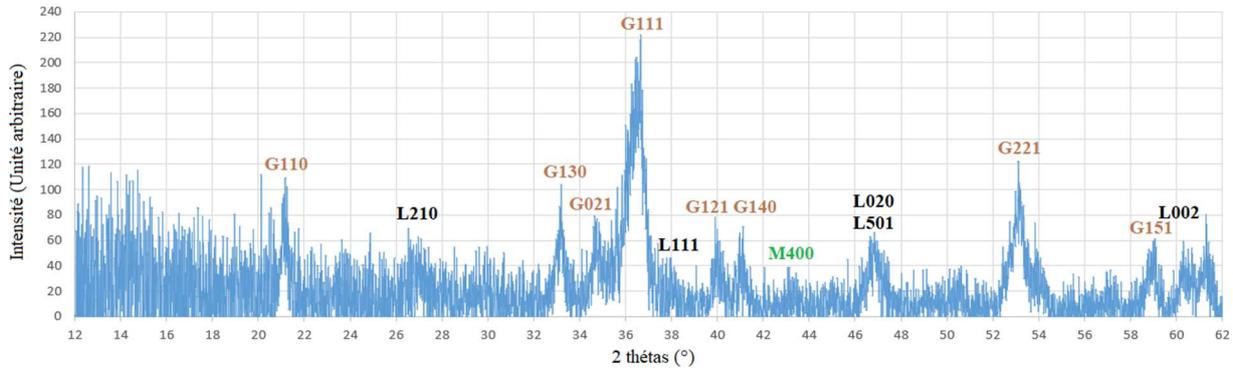


Figure 42 - Diffractogramme DRX obtenu en mode symétrique sur l’échantillon Sotel HEA.

Le caractère protecteur de la patine a été évalué suivant la formule de l’indice de protection de la patine PAI proposé initialement par Yamashita et ne prenant en compte que la goethite et la lépidocrocite. La formule est rappelée à l’Équation 15. Cette formule du PAI a été préférée à celles proposées ultérieurement par d’autres auteurs pour inclure d’autres phases et en particulier la magnétite et l’akaganéite car ces auteurs ne s’accordent pas sur le rôle de la magnétite et d’autre part l’akaganéite est associée aux milieux riches en ions chlorures, ce qui n’est pas le cas ici.

$$PAI = \frac{\alpha}{\gamma}$$

Équation 15 - Calcul de l'indice PAI à partir de l'intensité des pics de diffraction.  
 $\alpha$  et  $\gamma$  sont respectivement les teneurs en goethite et lépidocrocite de la patine.

Les raies prises en compte pour la détermination des intensités sont :

- la raie [210] à 27,1° pour la lépidocrocite et non la raie [200] à 14,1° considérée par Yamashita *et al.*. En effet, compte tenu de la forte rugosité, le diffractogramme présente un rapport signal/bruit défavorable particulièrement aux faibles angles qui ne permet pas d’obtenir un pic bien défini à 27,1°. Pour permettre la comparaison des résultats et en particulier le critère d’un PAI>1 pour une patine protectrice, l’intensité du pic est corrigé d’un facteur 0,61 qui correspond au rapport entre les intensités théoriques des deux pics ;
- la raie [110] à 21,2° pour la goethite ;

Suivant cette méthode de calcul, l’échantillon présente un PAI de 1,8. Cette valeur est très supérieure à 1 et la patine peut donc être qualifiée de protectrice selon Kamimura *et al.* Le diffractogramme présente également des traces d’une spinelle dont la nature ne peut être établie. En effet, ces spinelles peuvent être de la magnétite ou de maghémite car ces composés présentent des diffractogrammes très proches. Selon Kim *et al.* [Kim, 2012] elles se distinguent par la position exacte du pic de la famille de plan (511) autour de 57° : dans le cas de la magnétite, l’angle de diffraction est légèrement inférieur à 57° tandis qu’il est positionné autour de 57,3° dans le cas de la maghémite. Ici le pic à 57° n’est pas suffisamment résolu pour affirmer qu’il s’agisse de l’une ou l’autre des phases mais les particules de calamine observées à la Figure 40 suggèrent qu’il s’agit de magnétite.

Des mesures  $\mu$ Raman, dont des exemples de spectres sont présentés à la Figure 43, ont été réalisées à l’interface acier-patine, à mi-épaisseur de la patine et à proximité de la surface de la patine. Ces mesures ont mis en évidence que la couche stratifiée est composée de lépidocrocite tandis que la couche interne est composée de goethite accompagnée de maghémite ou de ferrihydrite mal cristallisée.

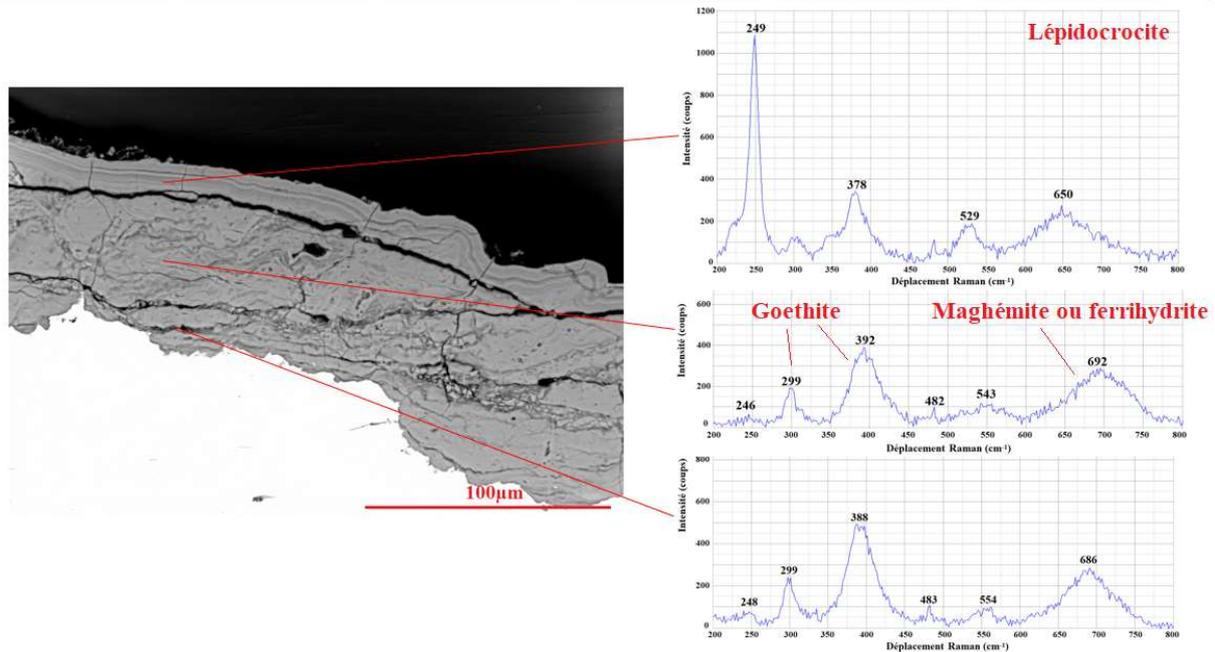


Figure 43 - Exemple d'une filiation de mesures  $\mu$ Raman obtenues sur une coupe du HEA de la Sotel.

### E - Composition chimique de la patine

La composition chimique de la patine a été déterminée de façon globale par analyse ICP-OES de la solution obtenue suite à la dissolution acide de la patine. Les échantillons de patine sont immergés dans une solution de décapage dont la procédure est décrite dans la norme ISO 8407. Ces dosages par ICP-OES permettent d’obtenir les teneurs moyennes des éléments présents dans la patine tandis que les  $\mu$ -Fluorescence X et EDS sous MEB permettent d’estimer une répartition à des échelles plus locales. La Figure 44 présente l’enrichissement relatif en éléments d’alliage de la patine par comparaison avec la composition initiale de l’acier. Un coefficient d’enrichissement a été défini suivant l’Équation 16.

$$E_x = \frac{\%X_p}{\%X_a}$$

Équation 16 - Calcul de l'enrichissement relatif  $E_x$  de l'élément d'alliage  $X$  dans la patine.  $\%X_p$  et  $\%X_a$  sont les teneurs massiques de cet élément respectivement dans la patine (mesure ICP-OES) et dans l'acier.

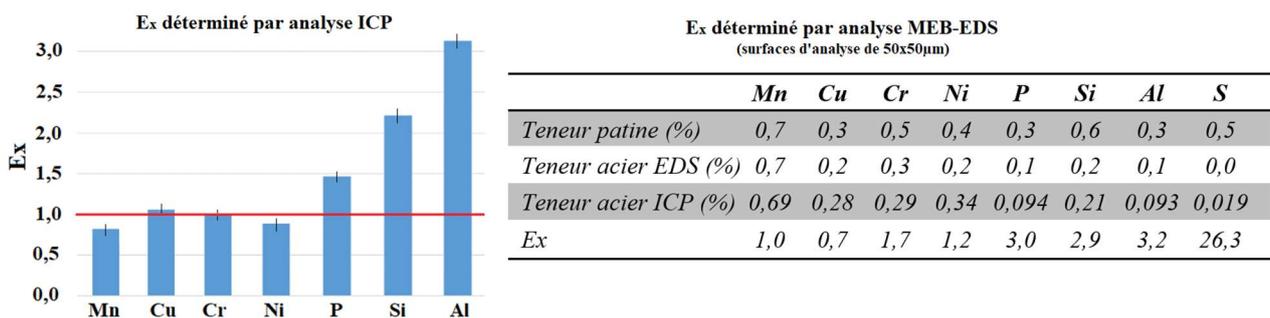


Figure 44 - Enrichissement en éléments d’alliage : coefficient  $E_x$  obtenu par ICP (à gauche) et par analyse EDS (à droite).

Le graphique met en évidence deux groupes d'éléments d'alliage : les éléments manganèse, cuivre, chrome et nickel présentent un coefficient  $E_X$  proche de 1 tandis que les éléments phosphore, silicium et aluminium présentent des coefficients  $E_X$  plus importants : variant d'environ 1,5 à plus de 3,0. Ces fortes valeurs sont le signe d'un enrichissement global et manifeste de la patine en ces éléments.

Ces résultats sont confirmés par des analyses EDS sous MEB réalisées sur des coupes transversales de patine. Le tableau de droite de la Figure 44 présente la composition chimique de la patine et de l'acier déterminées par EDS. Dans le cas de la patine, l'oxygène n'a pas été prise en compte dans la détermination des teneurs en éléments pour permettre une comparaison avec la composition chimique de l'acier. C'est la composition chimique de l'acier déterminée par ICP-OES qui a été utilisée pour déterminer le coefficient  $E_X$  des éléments d'alliage car les valeurs EDS manquent de précision. Cependant, le tableau met en évidence une très bonne corrélation entre les deux types de mesures. Les éléments phosphore, silicium et aluminium présentent des valeurs très nettement supérieures à celles des éléments manganèse, cuivre, chrome et nickel. Le soufre qui est quasi-absent de l'acier présente une teneur importante dans la patine, de l'ordre de 0,5%. Il ne peut donc provenir que de l'environnement.

La comparaison entre teneurs d'un élément d'alliage présentée par la patine (oxygène exclu) et par l'acier n'a pas été mise en avant dans la littérature. Les analyses sont généralement faites sous forme de cartographies ou d'analyses ponctuelles.

Les cartographies EDS permettent de visualiser la distribution des éléments d'addition et de mettre en évidence des enrichissements entre les diverses couches. La Figure 45 présente une cartographie EDS obtenue sur une section polie de patine du HEA de la Sotel. Seules les cartographies mettant en évidence un enrichissement préférentiel dans l'une des deux couches sont présentées : celles du chrome et du manganèse. La Figure 45 met ainsi en évidence une plus forte teneur en chrome dans la couche interne que dans la couche externe et le manganèse présente la situation opposée. On remarque que le chrome est réparti de manière quasi-uniforme dans la couche dense, tandis que pour le manganèse, sa répartition est hétérogène avec un liseré d'enrichissement à l'interface entre les couches interne et externe. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus sur une patine ancienne exposée plus de 25 ans en atmosphère industrielle par Yamashita *et al.* [Yamashita, 1994].

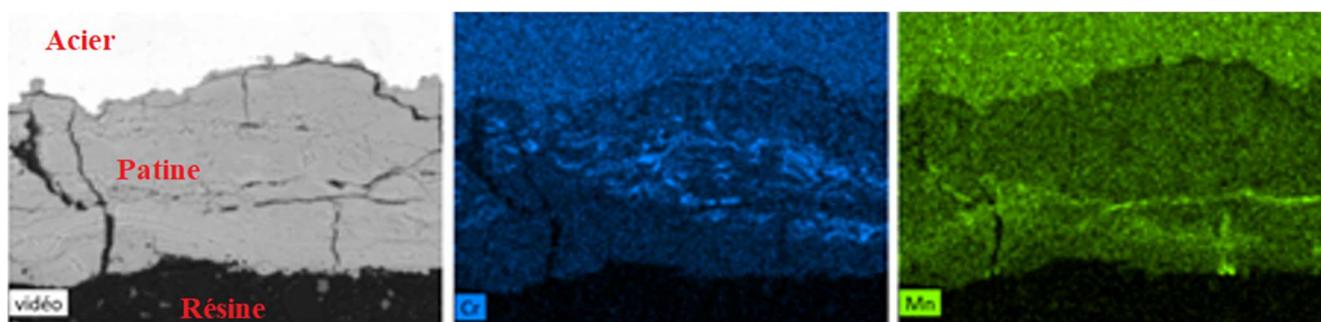


Figure 45 - Cartographies EDS montrant l'enrichissement de la patine en chrome (au centre) et en manganèse (à droite).

Cette analyse EDS ne permet pas de mettre en évidence de faibles variations de composition chimique, aussi de nombreuses filiations EDS ont été réalisées sur l'échantillon afin d'observer la répartition des différents éléments d'alliages dans l'épaisseur de la patine. La Figure 46 présente le résultat d'un profil type représentant l'évolution de la teneur des différents éléments d'alliage en fonction de la distance à l'interface acier-patine du point considéré. Sur cette figure les flèches rouges permettent de repérer la position des points de mesure dans l'épaisseur de la patine.

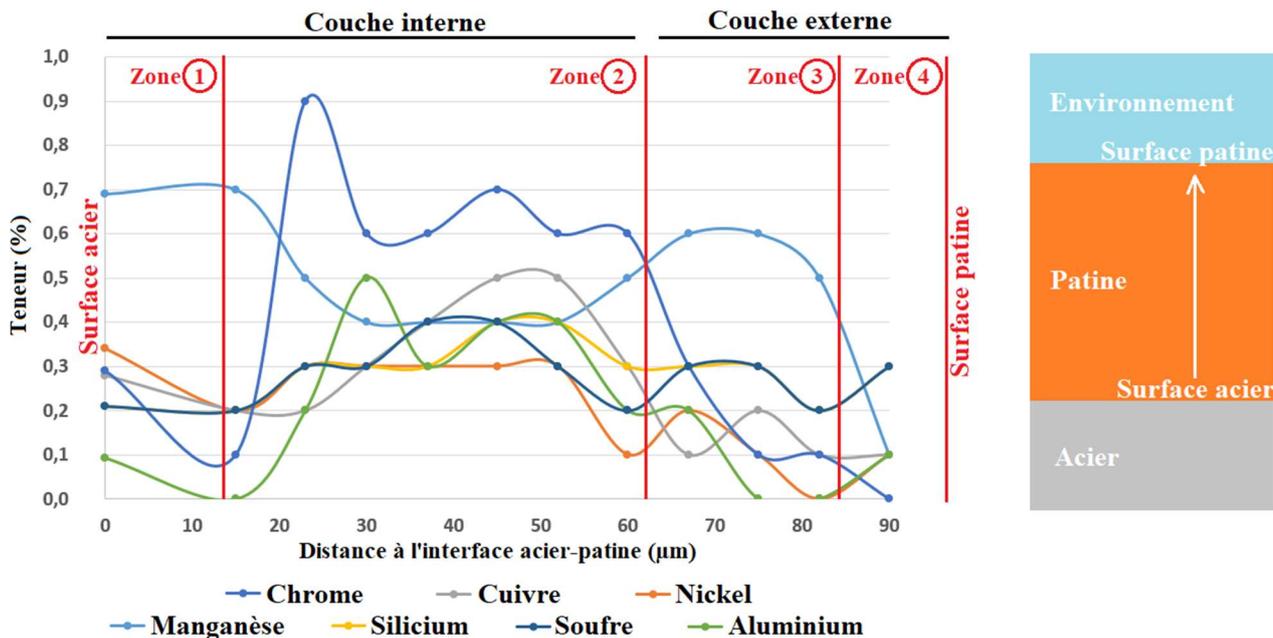


Figure 46 - Profil chimique élémentaire EDS obtenu sur une coupe de patine de l'échantillon Sotel-HEA.

La Figure 46 confirme les résultats obtenus par cartographie EDS, à savoir que le chrome présente de plus fortes teneurs dans la couche interne que dans la couche externe et que pour le manganèse, une situation opposée est relevée. Le graphique permet de distinguer différents domaines en fonction des minimas et maximas des différents éléments chimiques. Entre 15 et 35 µm environ, la teneur des différents éléments d'alliage croît à l'exception de celle du manganèse qui évolue à contre-sens. A 35 µm de la surface de l'acier, le chrome et l'aluminium présentent un maximum et leur teneur décroît ensuite jusqu'à la dernière mesure de la filiation. Les éléments soufre, cuivre et phosphore présentent un maximum vers 50 µm qui correspond à la moitié de l'épaisseur de la patine. Le nickel montre quant à lui un pallier étendu entre 35 et 50 µm environ qui correspond au minimum du manganèse. Dans la partie supérieure de la patine, tous les éléments voient leur teneur décroître jusqu'à la proximité de l'interface patine-environnement à l'exception du manganèse dont la teneur présente un maximum vers 75 µm avant de s'effondrer ainsi que le phosphore qui remonte à partir de 75 µm. Ces considérations se basant uniquement sur l'aspect composition chimique amènent à distinguer quatre couches dans la patine :

- Zone 1 - Peu de chrome, de cuivre et de nickel à proximité de l'interface acier patine mais une forte teneur relative en manganèse, soufre et nickel ;
- Zone 2 - Tous les éléments à l'exception du manganèse présentent de fortes teneurs ;
- Zone 3 - La teneur en élément d'alliage décroît avec la distance à l'interface acier-patine à l'exception du manganèse qui présente un pic de concentration ;
- Zone 4 - Hausse sensible du silicium, du soufre et de l'aluminium en comparaison de la partie supérieure de la patine.

Il est à noter que pour certaines filiations, en particulier celles réalisées sur les fortes épaisseurs, le chrome, le cuivre et le nickel peuvent révéler un double pic dans la couche interne de la patine.

Asami et Kikuchi [Asami, 2002] ont réalisé un travail similaire sur la patine d'un acier autopatinable exposé 17 ans dans un environnement industriel et marin.

L'analyse du profil en concentration des éléments chimiques dans la patine les a conduits à distinguer 3 couches : une couche contenant majoritairement du silicium, du chrome et du cuivre à l'interface acier-patine puis, une couche intermédiaire contenant essentiellement du manganèse et du soufre et enfin, une couche superficielle contenant du silicium, du soufre et du manganèse ainsi que du chlore et du sodium provenant des sels marins. Ces trois couches ont une très forte corrélation avec les zones 2, 3 et 4 identifiées ci-dessus pour l'échantillon de la Sotel.

Les analyses sur les coupes transverses polies ont montré que l'incorporation des éléments d'alliage de l'acier dans les produits de corrosion varie avec les conditions physico-chimiques ayant conduit à la formation de ces produits. L'absence d'enrichissement à l'interface acier/patine suggère que la réduction de la vitesse de corrosion est liée aux caractéristiques des produits de corrosion et non pas à une modification de la réactivité de la surface de l'acier.

## F - Discussion et synthèse

L'étude de la patine de l'échantillon issu de la face sud du HEA de la Sotel, exposé pendant 44 ans à une atmosphère industrielle, a mis en évidence une structuration qui globalement comprend deux couches distinctes tant du point de vue de la morphologie que des phases et de la composition chimique. La coupe polie en vue panoramique sur une longue distance souligne de fortes hétérogénéités de l'épaisseur des patines. La patine se compose d'une couche interne constituée majoritairement de goethite et combinant des enrichissements en chrome et cuivre, et d'une couche externe de microstructure « lamellaire » constituée essentiellement de lépidocrocite.

Nos résultats sont en bon accord avec les observations faites par Yamashita *et al.* sur un acier exposé 26 ans en atmosphère industrielle [Yamashita, 1994] si ce n'est que la magnétite relevée par ces auteurs est ici attribuée à la présence de calamine à la surface de l'acier au moment de son exposition. Les phases quant à elles correspondent aux résultats obtenus par Wang *et al.* [Wang, 2013] sur des aciers autopatinables exposés dans différents environnements.

Notre analyse apporte des précisions grâce aux analyses EDS sous forme de filiations et surtout à l'observation de coupes cryo-fractographiques qui n'ont, à notre connaissance, jamais été rapportées dans la littérature pour l'étude de patines et qui ont permis d'établir une défauthèque de croissance des patines.

Ces observations conduisent à décrire la patine de l'acier HEA de la Sotel sous forme de quatre couches distinctes présentées à la Figure 47 et dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 23 :

- La couche superficielle en contact avec l'environnement qui comporte des stratifications fines ;
- La couche externe sous-jacente dont les stratifications sont peu marquées ;
- La couche interne qui se caractérise par sa forte densité, son isotropie et la forte présence de cuivre et de chrome ;
- Les produits de corrosion formés à la surface de l'acier sont quant à eux très denses mais ne comportent pas d'enrichissement en cuivre et chrome.

Les couches superficielle et externe, qui correspondent à la partie externe du modèle de Yamashita sont composées très majoritairement de lépidocrocite et ne sont pas enrichies en éléments cuivre et chrome. La couche interne et les produits de corrosion formés à la surface de l'acier sont composés très majoritairement de goethite et correspondent à la partie interne du modèle de Yamashita.

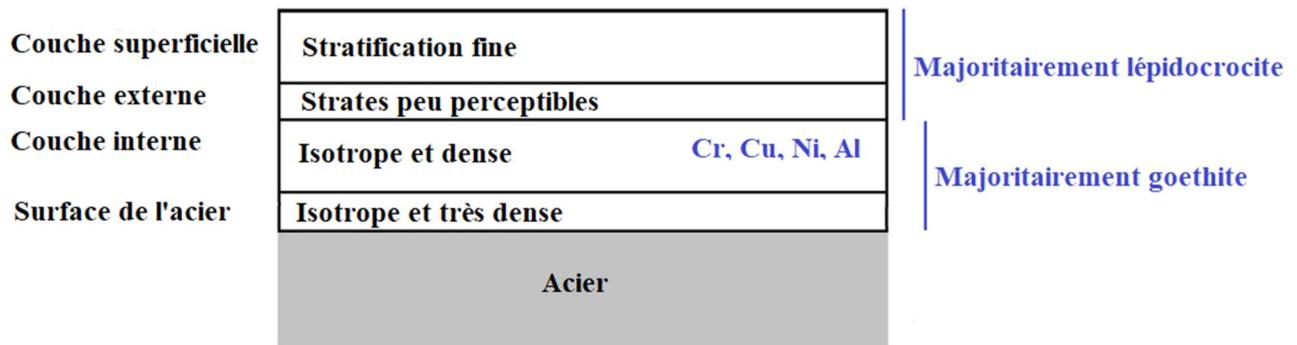


Figure 47 – Schéma des quatre couches observées sur l'échantillon Sotel-HEA.

Tableau 23 - Caractéristiques des différentes couches mises en évidence dans la patine de l'échantillon Sotel-HEA.

	<i>Épaisseur</i>	<i>Morphologie</i>	<i>Phases</i>	<i>Composition chimique</i>
<b>Superficielle</b>	0 à 150µm	Stratification fine	Majoritairement	Si, Al, S élevés
<b>Externe</b>	Variable	Strates peu perceptibles	lépidocrocite	Mn élevé
<b>Interne</b>	20-30µm	Dense isotrope	Majoritairement	Cr, Cu, Ni, Al élevés
<b>Surface de l'acier</b>	10-20µm	Très dense isotrope	goethite	Mn, S, Ni élevés

Une distinction entre les éléments chimiques peut être faite sur la base de leur teneur moyenne dans la patine ramenée à leur teneur dans l'acier. Le soufre, le phosphore, le silicium et l'aluminium présente ainsi un fort enrichissement tandis que le manganèse, le chrome, le cuivre et le nickel, qui sont des éléments moins mobiles ne présentent pas de différence de concentration notable vis-à-vis de l'acier. Ces résultats apparaissent comme contre-intuitifs. En effet, une lixiviation préférentielle de certains éléments chimiques sous l'effet des précipitations pourrait expliquer une différence d'enrichissement de ces éléments. Cependant, selon cette hypothèse, le chrome qui se concentre à l'interface acier patine devrait subir un enrichissement tandis que le silicium qui se répartit dans toute la patine présenterait une teneur sensiblement identique à celle de l'acier, or c'est le contraire qui est observé. Une seconde possibilité est l'apport exogène de ces éléments chimiques sous forme de polluants. Le soufre pourrait alors provenir du dioxyde de soufre et les éléments silicium, aluminium et phosphore de particules de roche en suspension dans l'air.

## 2.2. Comparaison avec les autres patines formées sur acier autopatinable

Trois autres échantillons de patines anciennes ont été analysés dans le but d'évaluer dans quelle mesure les observations faites sur la patine du HEA Sotel peuvent être extrapolées aux patines formées sur d'autres nuances d'aciers autopatinables ou sous d'autres atmosphères. Le Tableau 24 présente les caractéristiques des patines étudiées intégrant celles du HEA de la Sotel pour comparaison.

Pour les structures HEA, UPN et 3M pour lesquels différents échantillons ont été prélevés, les surfaces étudiées correspondent aux surfaces exposées au sud, soit respectivement les surfaces F1, F9 et 8S telles qu'elles sont identifiées dans les différentes annexes.

Tableau 24 - Principales caractéristiques des environnements et des aciers ayant conduit à la formation des patines étudiées.

	<i>Sotel HEA</i>	<i>Sotel UPN</i>	<i>3M</i>	<i>Saumur</i>
<b>Indice de corrosion</b>	7,3	7,9	8,3	6,8
<b>Durée d'exposition (années)</b>	44	44	44	37
<b>Conditions d'exposition</b>	<i>Directe</i>	<i>Directe</i>	<i>Directe</i>	<i>Indirecte</i>
<b>Conditions d'exposition</b>	<i>Industrielle</i>	<i>Industrielle</i>	<i>Urbaine</i>	<i>Semi-rurale</i>

Les échantillons ont été analysés suivant le même protocole que celui mis en œuvre sur l'échantillon HEA.

### 2.2.1. Caractérisation de la patine issue de l'acier Sotel-UPN

L'acier Sotel-UPN a été exposé pendant 44 ans dans la même atmosphère industrielle que l'acier Sotel-HEA. Les deux aciers se distinguent par leur teneur en chrome qui est légèrement plus importante pour l'UPN et qui conduit à un indice de corrosion de 7,9 contre 7,3 pour le HEA.

Les caractéristiques macroscopiques des deux patines sont très proches tant du point de vue de l'aspect avec des patines d'un marron homogène que de l'épaisseur avec une différence de l'ordre de 2% entre les deux patines. La rugosité de l'interface acier-patine est également peu différente avec un écart de 4%.

La morphologie de cette patine se distingue de celle de l'échantillon prélevés sur le HEA de la Sotel essentiellement par la nature des phases présentes mais des différences peuvent également être observées au niveau de la morphologie de la patine comme le mettent en évidence les observations de la Figure 48 ainsi que de la composition chimique.

Les observations MEB en surface montrent une hétérogénéité de la morphologie de la couche externe et la présence de fissures et porosités. L'interface avec l'environnement présente quant à elle une alternance entre zones lisses et zones structurées. Les premières correspondent à la surface des stratifications denses et les secondes à la surface de la couche compacte, confirmant une forte hétérogénéité d'épaisseur.

La surface de la patine est similaire à celle observée sur l'échantillon HEA mais localement il est possible d'observer une patine dense comme le met en évidence de la Figure 48a. Les observations en coupe transverse (Figure 48b) confirment la présence d'une structuration en « double couche » dont les épaisseurs relatives varient fortement jusqu'à présenter localement une patine compacte sur toute l'épaisseur. Cette patine se distingue de celle du HEA par le fait que la patine présente une couche stratifiée généralement moins épaisse et une microstructure moins marquée. Par ailleurs, la transition avec la couche compacte est très diffuse.

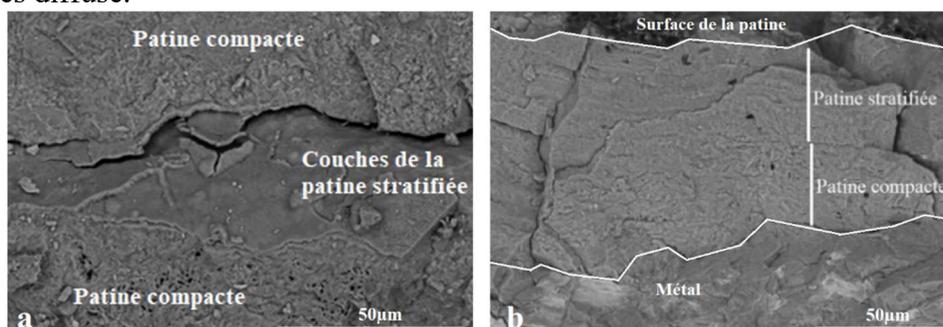
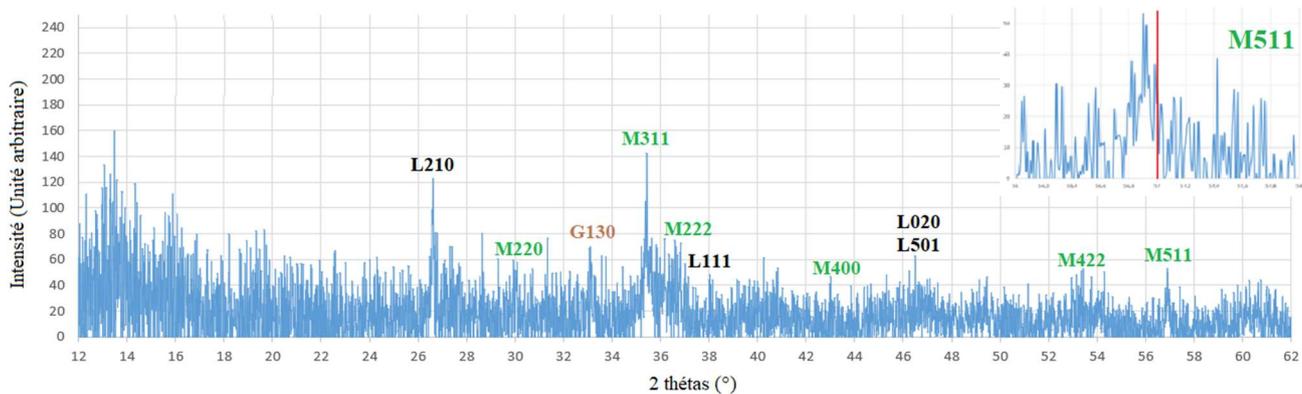


Figure 48 - Morphologie type de la patine des UPN : aspect particulier de la surface de la patine (a) (MEB-BSE x1000) et coupe fractographique (b) (MEB-BSE x1000).

La patine des UPN intègre moins d'inclusions et de porosités que la patine du HEA. La différence porte essentiellement sur la présence de calamine qui n'a pas été mise en évidence. Contrairement à la patine du HEA de la Sotel, l'enrichissement en éléments n'est pas le plus intense à proximité de l'interface acier-patine mais à une distance intermédiaire entre les deux interfaces. En revanche, la teneur en éléments d'alliage reste très variable et le chrome est l'élément qui présente le plus fort enrichissement avec des teneurs pouvant atteindre plus de 4% tandis que le soufre présente des teneurs très élevées et relativement stables dans la patine, de l'ordre de 0,3%, par comparaison avec l'acier.

Le diffractogramme DRX obtenu sur l'UPN est présenté à la Figure 49. La valeur de l'indice de protection de la patine PAI associé à ce diffractogramme est plus faible que celui du HEA avec une valeur de 0,5 contre 1,8. Cette patine n'est pas considérée comme protectrice.

Le diffractogramme met également en évidence un signal signal/bruit faible et une présence importante de spinelle qui est très probablement de la magnétite comme le suggère la valeur légèrement inférieure à 57° du pic de la famille de plan (511) du spinelle.



Les analyses  $\mu$ Raman sur coupes polies ont par ailleurs mis en évidence que la lépidocrocite est localisée essentiellement à proximité de l'interface patine-surface tandis que la couche compacte est composée d'un mélange magnétite/goethite.

### 2.2.2. Caractérisation de la Patine issu de l'acier Tour 3M

La Figure 50 présente les observations MEB en surface et en coupe d'un échantillon de la patine de la Tour 3M. Ce dernier présente une morphologie proche de celle des échantillons UPN mais avec une couche stratifiée qui n'est plus perceptible. Cette patine présente ainsi deux couches : une couche interne particulièrement dense surmontée d'une couche poreuse et évoque celle de la couche compacte des échantillons de la Sotel. La surface de l'échantillon corrobore les observations en coupe avec la présence quasi-exclusive de patine compacte accompagnée très localement de plaquettes qui rappellent la morphologie de la surface de l'échantillon HEA de la Sotel mais avec une dimension de l'ordre de 10  $\mu$ m de longueur contre 1  $\mu$ m pour celles observées à la surface de l'échantillon du HEA de la Sotel. La Figure 50 illustre ces observations.

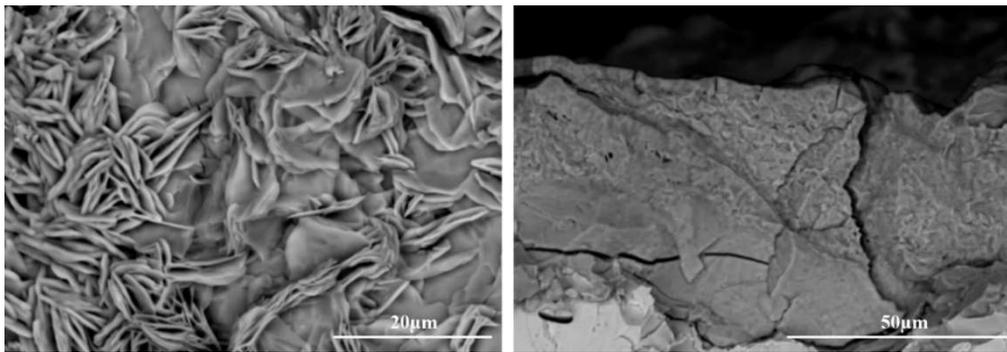


Figure 50 - Echantillon de la Tour 3M : Aspect de la surface (à gauche) (MEB-BSE x2500) et coupe fractographique (à droite) (MEB-BSE x1000).

Cette morphologie de surface est proche, bien que plus dense, de celles qualifiées par Alcántara *et al.* [Alcantara, 2016] comme structures en « nid d’oiseau ». Dans leur étude portant sur une classification de la morphologie de produits de corrosion formés sur des aciers de structure exposés à des atmosphères marines, les auteurs associent cette morphologie à la lépidocrocite. Cependant, cette structure présente des similitudes, mais de façon plus dense, avec de la morphologie dite en « pétale de fleur » associée à la goethite dans un autre article de la même équipe [Morcillo, 2016].

Des filiations EDS et des cartographies ont été réalisées sur la patine de la Tour-3M. La Figure 55 présente un exemple de résultat-type obtenu.

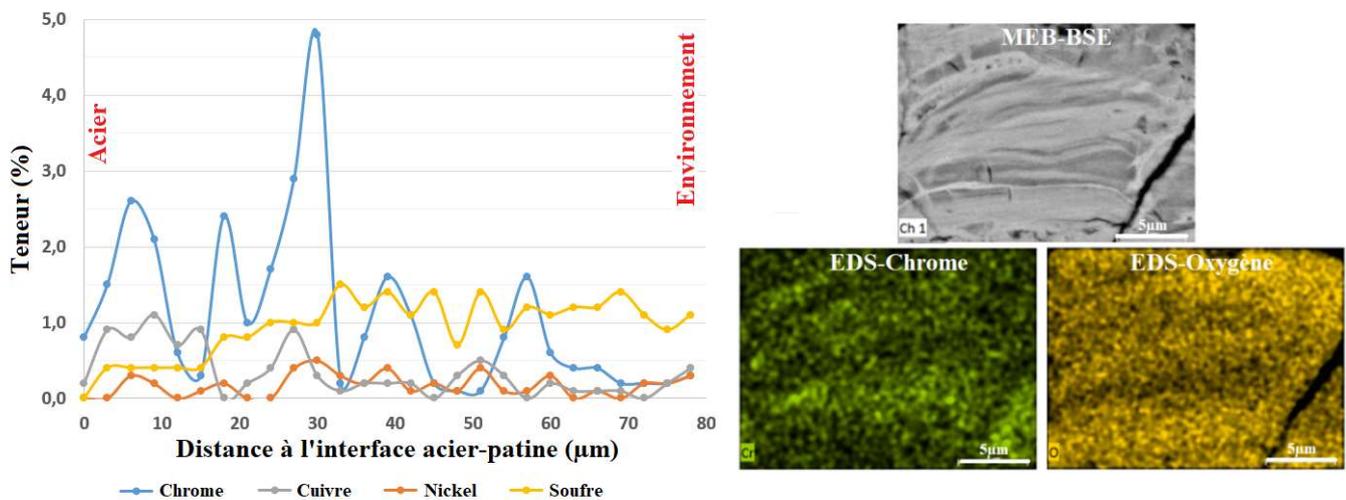


Figure 51 – Filiation chimique MEB-EDS obtenue sur une coupe de patine de l'échantillon Tour-3M (à gauche) et cartographie MEB-EDS de la patine (à droite).

La patine présente un enrichissement important en soufre, particulièrement en la moitié extérieure de la patine. Compte tenu des valeurs, cet enrichissement est exogène et est associé au dioxyde de soufre. La patine comporte également des enrichissements en éléments d’alliage dans la couche interne, particulièrement pour le chrome et dans une moindre mesure pour le cuivre et le nickel. L’enrichissement du chrome n’est pas homogène dans la couche interne mais présente de très fortes variations pouvant approcher 5%. Ces différences très importantes entre les zones riches et pauvres en chrome est si importante que ces disparités sont visuellement observables en analyse EDS comme le met en évidence la cartographie EDS de la Figure 51. Cette cartographie présentée montre par ailleurs une certaine corrélation entre teneur en chrome et teneur en oxygène de la patine. Celle-ci évoluant de 33 à 39% environ.

Le diffractogramme de diffraction des rayons X de l'échantillon de la Tour 3M étudié est présenté sur la Figure 52. Il révèle la présence majoritaire de goéthite et dans une moindre mesure de lépidocrocite qui confèrent à cet échantillon un PAI de 1,9. Le diffractogramme met par ailleurs en évidence la présence d'un spinelle mais le pic à 57° n'est pas assez résolu pour permettre de l'identifier.

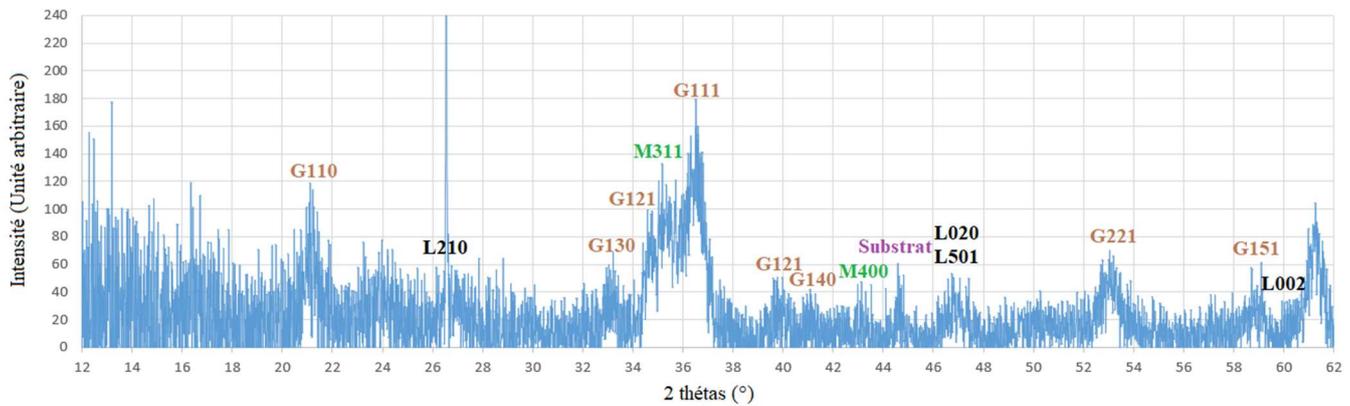


Figure 52 - Diffractogramme DRX obtenu sur l'échantillon Tour-3M.

### 2.2.3. Caractérisation de la patine de l'ancien du pont de Saumur.

La patine du pont ancien de Saumur résulte d'une exposition sous abri (la dalle du pont) pendant 37 ans dans une atmosphère semi-rurale d'un acier d'indice de corrosion de 6,8.

Cette patine présente le même aspect homogène que celui des échantillons de la Sotel mais avec une coloration plus foncée, proche du brun. Les épaisseurs de patine ainsi que la rugosité de l'interface acier-patine sont deux fois plus faibles pour le pont de Saumur que pour la structure de la Sotel. Ces différences sont attribuées à l'environnement beaucoup moins agressif dans lequel l'échantillon a été exposé.

La patine, obtenue après 37 ans d'exposition en atmosphère semi-rurale présente une microstructure compacte sur toute son épaisseur avec quelques stratifications visibles mais peu marquées en surface. La Figure 53 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente une observation en coupe transverse de la patine, mettant en évidence les couches compactes et stratifiées. De nombreuses fissures longitudinales et transversales sont présentes, notamment au niveau d'irrégularités de morphologie liées à des dégradations localisées.

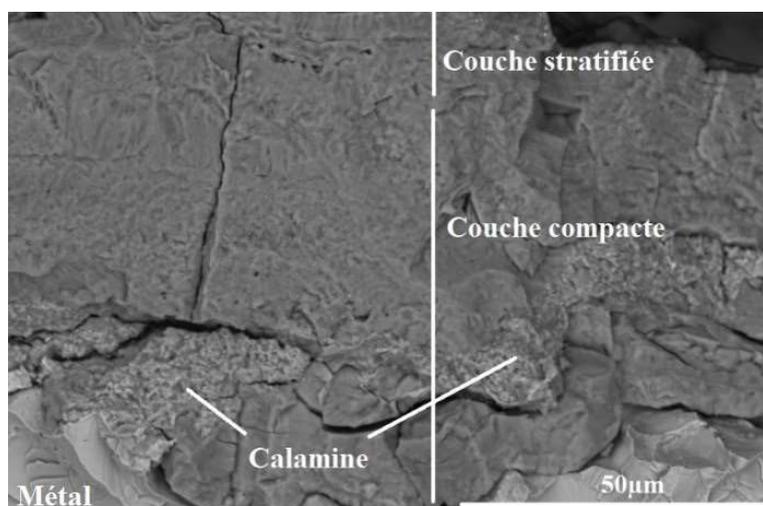


Figure 53 - Coupe fractographique de la patine du pont ancien de Saumur (MEB-BSE x700).

Les analyses microstructurales et chimiques permettent de distinguer deux couches dans la patine : la couche interne enrichie en éléments d’alliage est composée majoritairement de goethite tandis que la couche externe est composée essentiellement de lépidocrocite qui est quasiment dépourvue d’éléments d’alliage.

La patine du pont ancien de Saumur ne présente pas de pollution de type inclusions mais on observe localement une couche intermédiaire faiblement oxydée et fracturée qui a été identifiée comme étant de la calamine. La Figure 54 présente le diffractogramme de diffraction des rayons X de la patine. Ce diffractogramme met en évidence la présence de lépidocrocite et de goethite ainsi que d’un spinelle. Cependant, celui-ci ne peut être identifié car le pic à 57° est trop diffus. Le PAI associé à ce diffractogramme est de 1,6.

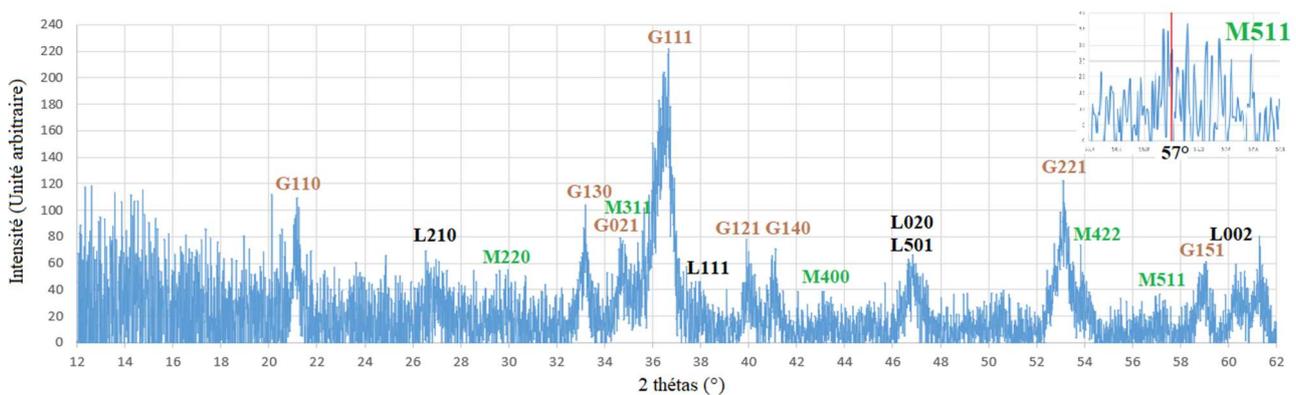


Figure 54 - Diffractogramme DRX avec aggrandissement du pic à 57° obtenu sur l'échantillon du pont ancien de Saumur.

Les caractéristiques de la patine du pont ancien de Saumur sont très proches de celles de la patine du HEA hormis pour la rugosité et l'épaisseur de la patine. Il apparaît que la formation de la patine de la Sotel a nécessité la consommation de plus de métal pour se stabiliser ce qui a conduit à une patine plus épaisse mais ayant des caractéristiques proches.

#### 2.2.4. Evaluation des pertes d'épaisseur de métal

L'évaluation des pertes d'épaisseurs de métal a été réalisée sur les deux aciers du HEA de la Sotel et de l'échantillon 8S de la Tour 3M. Les épaisseurs résiduelles ont été mesurées puis corrigées du paramètre Ra de la rugosité déterminé par microscopie 3D (Annexe 4). Les épaisseurs retenues ont ensuite été comparées aux épaisseurs théoriques de métal déterminées sur la base des normes applicables à la période de fabrication du profilé HEA pour la Sotel et des plans « bon pour exécution » pour la Tour 3M.

Le Tableau 25 présente les pertes d'épaisseur maximales pour le HEA de la Sotel (2 surfaces exposées) et le prélèvement de la tour 3M (1 surface exposée) déterminée par la différence entre l'épaisseur théorique additionnée de la tolérance prévue par la norme et l'épaisseur retenue.

Tableau 25 - Pertes d'épaisseur déterminées sur l'échantillon Sotel-HEA et l'échantillon de la Tour 3M.

	Durée d'exposition (années)	Epaisseur résiduelle (mm)	Rugosité (Ra en $\mu\text{m}$ )	Epaisseur retenue (mm)	Epaisseur théorique* (mm)	Perte d'épaisseur/face (mm)
Sotel	44	11,94	37,5	11,86	12 $\pm$ 1,5	< 0,82
Tour 3M	44	8,11	14	8,13	8 -0,5/+0,6	< 0,47

\*Valeurs selon normes NF A 45-201 (1983) et NF A 45-206 (1983) pour le HEA de la Sotel ; selon plans « bons pour exécution » et norme NF A 46-503 (1965) pour la tour 3M.

Le Tableau 25 met en évidence que l'épaisseur résiduelle après 44 années d'exposition de la Tour 3M reste supérieure à l'épaisseur nominale et que les pertes d'épaisseurs par face restent relativement faibles puisqu'elles sont inférieures à 1 mm pour les deux structures.

Les pertes d'épaisseur maximales par face du Tableau 25 et la composition chimique permettent, à l'aide du modèle de la norme ISO 9224 [ISO 9224], de remonter au paramètre  $r_{corr}$ . Ce paramètre traduit la perte d'épaisseur après une année d'exposition. Dans un second temps, la vitesse maximale de corrosion résiduelle :  $v_r$  peut également être déduite de cette approche. L'Équation 17 présente les formules permettant de calculer  $r_{corr}$ , et  $v_r$  selon l'ISO 9224 dans lesquelles  $D_f$  est la perte d'épaisseur après  $t_f$  années d'exposition et  $b$  le coefficient de protection de la patine.

$$r_{corr} = \frac{D_f}{t_f^b} \qquad v_r = (r_{corr} t_f^b) - (r_{corr} (t_f - 1)^b)$$

Équation 17 - Formules de calcul  $r_{corr}$  et  $v_r$  selon ISO 9224 [ISO 9224, 2012].

Les résultats déduits des pertes d'épaisseur expérimentales sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 - Paramètres  $r_{corr}$  et  $v_r$  déterminés pour les échantillons Sotel-HEA et la Tour 3M.

	$b$	Durée d'exposition $t_f$	Perte d'épaisseur par face $D_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$r_{corr}$	$v_r$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
<b>Sotel – HEA</b>	0,427	44	< 820	0 – 163	0 – 8,0
<b>Tour 3M</b>	0,336	44	< 470	0 - 132	0 – 3,6

Les vitesses maximales de corrosion résiduelle présentées dans le Tableau 26 sont du même ordre de grandeur pour les deux structures, soit inférieures à 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Ces valeurs peuvent être comparées au modèle prédictif proposé par Kamimura *et al.* [Kamimura, 2006]. Ces auteurs ont établi un lien entre vitesse de corrosion résiduelle de l'acier au-delà des 5 premières années d'exposition et le rapport  $\alpha/\gamma^*$  aussi nommé PAI\* et correspondant au rapport de la teneur en goethite d'une part et des teneurs en lépidocrocite, magnétite et akaganéite d'autre part. La Figure 55 présente l'évolution de la vitesse de corrosion résiduelle de l'acier en fonction du rapport  $\alpha/\gamma^*$  et montre une baisse importante de la vitesse de corrosion lorsque la teneur en goethite augmente. En effet, les auteurs concluent que pour un indice PAI\* supérieur à 1, la vitesse de corrosion résiduelle est très inférieure à 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ , confirmant le caractère protecteur de la patine.

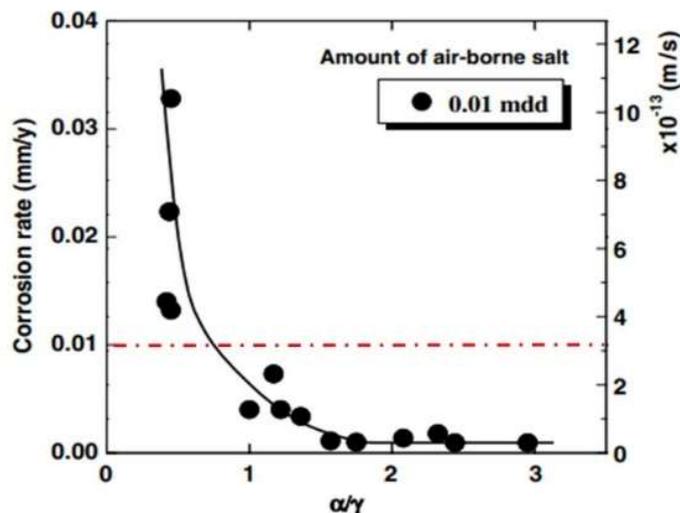


Figure 55 - Relation entre vitesse de corrosion résiduelle et indice PAI\* [Kamimura, 2006].

En supposant que les spinelles identifiés par DRX sont intégralement liés aux particules de calamine, les PAI et PAI\* sont identiques pour les échantillons issus du HEA de la Sotel et de la Tour 3M.

Les PAI\* de ces structures sont supérieures à 1 dans les deux cas avec des valeurs respectivement de 1,8 et 1,9 et par ailleurs leur vitesse de corrosion résiduelle est inférieure à 10 µm/an. L'hypothèse de Kamimura *et al.* semble donc vérifiée pour ces deux structures.

Cependant, les résultats de la Figure 23 laissent supposer que la perte d'épaisseur est beaucoup plus faible pour la Tour 3M que pour le HEA de la Sotel, ce qui n'est pas reflété par l'indice PAI. La présence des spinelles pourrait jouer un rôle différent dans les deux structures et en particulier dans le cas de la Tour 3M pour laquelle il n'a pas été mis en évidence d'inclusions de particules dans la calamine. Cependant, l'indice PAI\* défini par Kamimura *et al.* ne distingue pas la forme que revêtent les spinelles dans la patine.

### 2.2.5. Synthèse

Le Tableau 27 synthétise les principales caractéristiques des patines anciennes.

Tableau 27 - Principales caractéristiques des patines étudiées.

	Saumur (I=6,8)	Sotel HEA (I=7,3)	Sotel UPN (I=7,9)	3M (I=8,3)
<b>Aspect</b>				
<b>Durée d'exposition</b>	37	44	44	44
<b>Type d'atmosphère</b>	Semi-rural	Industrielle	Industrielle	Semi-rural
<b>Épaisseur (µm)</b>	Moyenne : 82 Ecart-type : 29	Moyenne : 187 Ecart-type : 74	Moyenne : 183 Ecart-type : 60	Moyenne : 66 Ecart-type : 16
<b>Rugosité Ra (µm)*</b>	16,4	29,4	30,6	11,7
<b>Morphologie</b>	Stratifiée/Compacte	Stratifiée/Compacte	Stratifiée/Compacte	Compacte/Très compacte
<b>Structure Cristallographique</b>	Goethite / Lépidocrocite > Spinelle	Goethite > Lépidocrocite / spinelle	Magnétite > Lépidocrocite / Goethite	Goethite > Spinelle > Lépidocrocite
<b>PAI</b>	1,6	1,8	0,5	1,9
<b>Enrichissement Cr</b>	En partie interne	En partie interne	A mi-épaisseur	En partie interne
<b>Défauts</b>	Nids de porosité très locaux	Délamination / nids de porosité importantes	Nids de porosité	-
<b>Inclusions</b>	Calamine	Calamine/Particules exogènes en surface	Particules exogènes en surface	-

\* - Rugosité de l'interface acier-patine

Les principaux résultats apportés par l'analyse des différentes patines anciennes analysées mettent en évidence :

- La morphologie et l'épaisseur des patines ne sont pas corrélées à l'indice de corrosion mais pourrait être corrélée à la nature de l'environnement : un environnement moins agressif conduit à une patine moins épaisse, plus foncée et avec une interface acier-patine moins rugueuse que celle formée dans un environnement de type industriel, plus agressif. Cependant, le nombre de prélèvement est faible et en particulier pour le milieu industriel puisque les deux patines analysées proviennent de la même structure ;

- Il n’y a pas de lien entre indice de corrosion et PAI. En revanche il apparait que l’UPN qui présente le plus faible indice de corrosion apparait être composé majoritairement de magnétite tandis que la goethite est la phase majoritaire pour les patines qui présentent un PAI élevé. Ceci tend à confirmer le modèle proposé par Kamimura *et al.*. Cependant, si cela confirme un lien entre phases et vitesse de corrosion, rien n’indique que les spinelles ont une capacité de protection moindre ; l’hypothèse d’une vitesse de corrosion élevée qui génère des spinelles sans que celles-ci n’aient un impact différent de celui de la goethite sur la cinétique de corrosion demeure viable ;
- Toutes les patines présentent une structuration en double couche du point de vue de la composition chimique. Cette double couche se caractérise à la fois par une microstructure et un niveau d’enrichissement en élément d’alliage très différent des deux couches ;
- Les inclusions présentes dans la patine sont constituées de fragments de calamine ainsi que de particules exogènes. Les premières peuvent être retrouvées dans l’ensemble de l’épaisseur de la patine tandis que les autres particules sont concentrées dans la couche externe de la patine. Il n’a pas été mis en évidence de fissures verticales qui ne soient liées à la calamine ou aux joints des grains constituant la patine.

### 2.2.6. Effet de la durée d’exposition sur le site de Saumur

L’effet de la durée d’exposition sur la patine peut être évaluée sur la base de la comparaison des échantillons prélevés sur les ouvrages de Saumur car ce site a la particularité d’accueillir deux ouvrages contigus mis en œuvre à plusieurs décennies d’intervalle. L’ouvrage dit « ancien » date de 1982 et l’ouvrage dit « nouveau » date de 2015. Les deux ouvrages présentent par ailleurs des indices de corrosivité selon l’ASTM G101 très proches : 6,8 pour l’ouvrage ancien et 6,4 pour l’ouvrage neuf. Les prélèvements proviennent d’aciers qui ont été exposés respectivement 37 et 4 ans dans une atmosphère de type semi-rural. Les premiers stades de formation de la patine ne sont pas strictement identiques mais cette différence est supposée faible compte tenu du fait qu’il s’agit d’un environnement semi-rural.

Le Tableau 28 présente une comparaison des aspects et de l’épaisseur des patines des échantillons prélevés sur les deux ouvrages ainsi que la rugosité de l’interface acier-patine.

Tableau 28 - Comparaison des caractéristiques des patines des ouvrages nouveau et ancien de Saumur.

	Pont « nouveau »	Pont « ancien »
<b>Durée d’exposition</b>	4	37
<b>Aspect</b>		
<b>Epaisseur de patine (µm)</b>	27	82
<b>Rugosité de l’interface acier/ patine Ra (µm)</b>	10,2	16,4

L'aspect des deux échantillons est sensiblement différent. En effet, le pont nouveau présente deux coloration, une couleur de fond sombre et d'apparence lisse surmontée localement de produits de corrosion orangés tandis que la patine ancienne est globalement plus sombre et visuellement plus rugueuse.

L'épaisseur de la patine et la rugosité de l'interface acier-patine sont plus faibles pour l'échantillon du pont nouveau ce qui est cohérent avec la faible durée d'exposition. Cependant, ces valeurs rapportées à la durée d'exposition suggèrent que la vitesse de corrosion est importante lors des premières années d'exposition et chute ensuite considérablement lorsque la patine se stabilise.

Les deux patines présentent des morphologies globalement proches avec une microstructure très compacte homogène comme le mettent en évidence les images MEB des coupes transverses de la Figure 56. Ces observations sont par ailleurs confirmées par une rugosité un peu plus importante de l'interface acier-patine pour le pont ancien (cf Annexe 2), sans que cela ne mette en évidence une corrosion plus localisée.

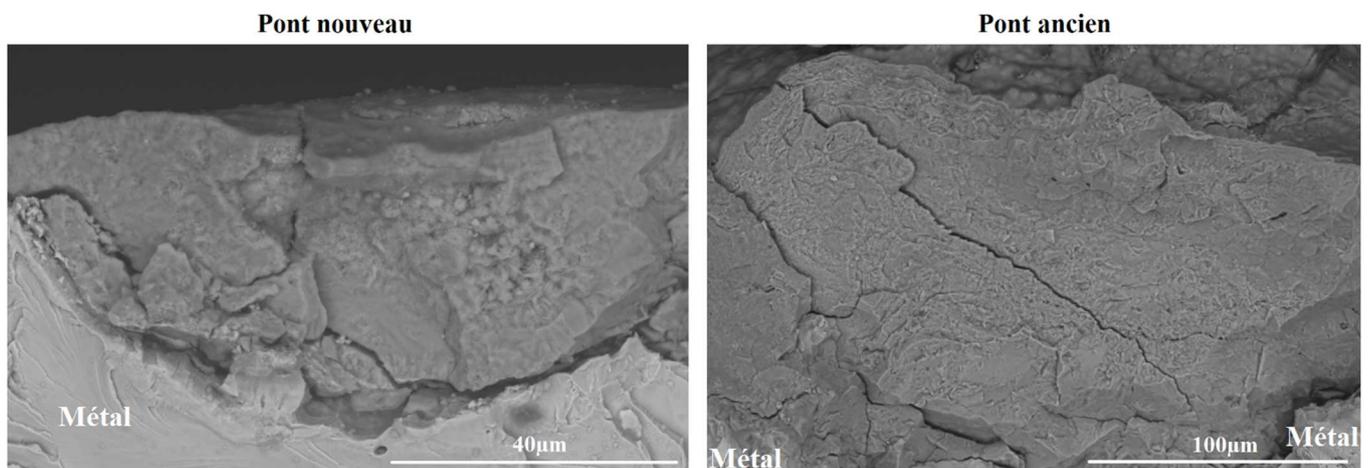


Figure 56 - Coupes fractographiques des « nouveau et ancien » ponts de Saumur (MEB-BSE x1300 et x500).

La Figure 57 présente les diffractogrammes DRX des deux échantillons analysés. Ils mettent en évidence la présence de lépidocrocite sur les deux échantillons. La goethite, qui est absente de l'échantillon du pont nouveau est très majoritaire sur le pont ancien. L'analyse de ces diffractogramme donne un indice PAI\* inférieur à 0,5 pour le pont nouveau et un indice de 1,6 pour le pont ancien. Un spinelle est détecté sur chacun des échantillons mais, dans le cas du pont nouveau, le pic à 57° indique qu'il s'agit de maghémite suivant la méthode de Kim *et al.* [Kim, 2012] alors que pour l'autre diffractogramme, le pic est insuffisamment résolu pour être identifié.

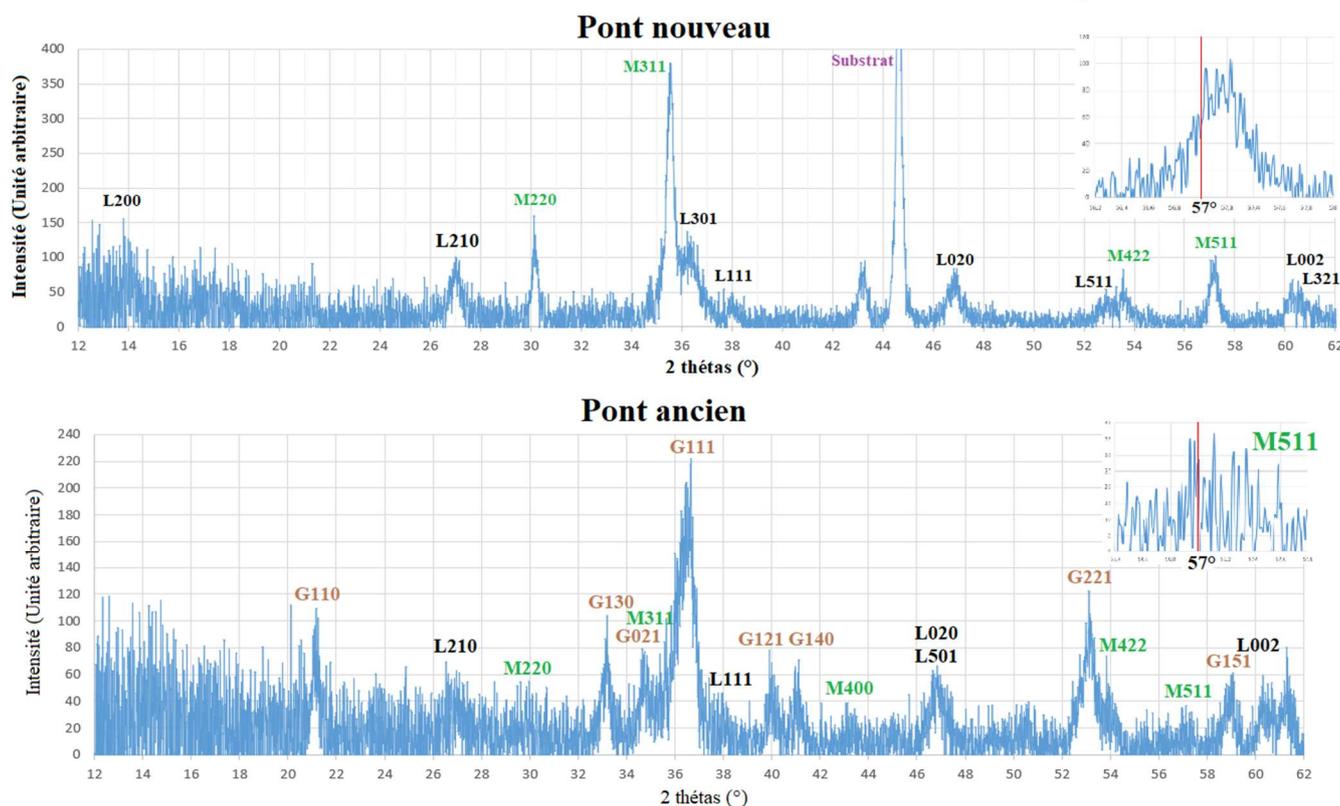


Figure 57 - Diffractogrammes DRX comparés du pont nouveau (en haut) et du pont ancien (en bas).

Si l'augmentation de la proportion de la lépidocrocite au profit de la goethite est attendue compte tenu de la différence de durée d'exposition, la différence très importante de teneur en spinelle au profit du pont nouveau ne trouve pas d'explication satisfaisante en l'état actuel des investigations. Il serait nécessaire d'investiguer l'ouvrage de manière plus vaste pour déterminer dans quelle proportion l'échantillon prélevé est représentatif de l'ouvrage.

### 2.2.7. Synthèse

L'étude de quatre patines ayant plus de 30 ans et exposées dans des conditions diverses a été très enrichissante et a permis de mettre en évidence plusieurs faits marquants :

- La patine est composée de deux couches d'épaisseurs relatives très variables. La couche sous-jacente (interne), la plus épaisse, est dense et homogène tandis que la couche superficielle est stratifiée. La transition entre les deux couches peut être franche mais est généralement diffuse ;
- Les deux couches présentent des phases différentes : de la lépidocrocite en surface et de la goethite sous-jacente ;
- La patine présente un enrichissement notable en cuivre, chrome et nickel dans sa partie inférieure. A contrario les éléments manganèse, silicium et soufre ont une teneur relativement constante dans toute l'épaisseur de la patine. L'enrichissement le plus important concerne le chrome et cet enrichissement tend à croître avec l'indice de corrosion.

On note également la présence d'inclusions en faible quantité, la très grande majorité étant constituée de ce qui a été identifiée comme des résidus de calamine. Elle se présente sous la forme de chapelets de particules allongées très denses qui forment des vagues dans les patines allant de l'interface acier-patine à la proximité de la surface la patine.

*Les expertises de patines anciennes ont mis en évidence que ces dernières présentent globalement une structuration en double couche : une couche externe composée principalement de lépidocrocite et une couche interne composée de goethite et présentant un enrichissement en éléments d'alliage. Les patines expertisées suivent donc globalement le modèle proposé par Yamashita et al. [Yamashita, 1994] pour des patines à long terme. Les produits de corrosion présentent une épaisseur et une rugosité de l'interface acier-patine qui croît avec la corrosivité de l'atmosphère. En revanche l'effet des éléments d'alliage sur la microstructure des produits de corrosion n'a pas été mis en évidence. Enfin les analyses fractographiques permettent de mettre en évidence une stratification de la couche externe et une microstructure plutôt isotrope pour la couche interne.*

### 3. Cas des aciers conventionnels

Deux échantillons d'acier conventionnels exposés pendant 8 ans sur le parc du Laboratoire Structures Métalliques et à Câbles de l'Université Gustave Eiffel ont été analysés dans le but d'établir une comparaison avec les aciers autopatinables expertisés.

Le plat et la cornière étaient constitutifs de la même structure et ont donc rigoureusement été exposés dans les mêmes conditions d'exposition. Leurs indices de corrosion calculés sur la base de l'analyse chimique présentée au Tableau 29 sont respectivement de 0,5 et 5,5.

Tableau 29 - Caractéristiques chimiques comparées des aciers du plat et de la cornière.

	Si (%)	P (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	S (%)	Teneur en alliage (%)	Indice de corrosion (ASTM G101)
Plat 8 ans	≤ 0,02	0,01	≤ 0,01	0,03	≤ 0,01	≤ 0,006	0,30	0,5
Cornière 8 ans	0,19	0,018	0,49	0,14	0,11	0,018	1,60	5,5

\* : C + Mn + Si + Cu + Cr + Ni + P

Le Tableau 29 met en évidence des compositions chimiques et des indices de corrosion calculés suivant la norme ASTM G101 très différents : l'acier plat présente des teneurs très faibles en élément d'alliage ce qui conduit à un indice de corrosion d'environ 0,5. En revanche, la cornière se révèle assez proche d'un acier autopatinable. Son indice de corrosion est de 5,5 alors qu'un acier est qualifié d'acier autopatinable à partir de 6. C'est le chrome qui fait la différence avec une teneur de 0,14 contre des teneurs entre 0,40 et 0,80 pour les aciers autopatinables étudiés dans la première partie.

#### 3.1. Aspect, épaisseurs et microstructure

La Figure 58 présente des macrographies des échantillons prélevés. Les deux échantillons présentent le même aspect clair et texturé. Les épaisseurs de patine déterminées à partir de 30 points de mesures réalisées sur la structure sont proches mais la cornière dont l'indice de corrosion est plus élevé (5,5 contre 0,5) présente une épaisseur un peu plus faible d'environ 70 µm.

L'écart-type de cette mesure, présenté entre parenthèses sur la Figure 58, est élevé en comparaison de la différence d'épaisseur. Cependant, compte tenu que celle-ci intègre la rugosité et qu'elle présente une très bonne reproductibilité, cette différence est notable. La rugosité de l'interface acier-patine présente une rugosité moyenne du profil (Ra) de 17,2  $\mu\text{m}$  pour le plat et 10,3  $\mu\text{m}$  pour la cornière.



Figure 58 - Aspect de l'échantillon plat (à gauche) et de la cornière (à droite) après 8 années d'exposition.

Les deux patines présentent une structuration en « double couche » : une couche compacte interne surmontée d'une couche externe stratifiée relativement plus ou moins visible suivant la zone considérée. La transition entre les deux couches est également difficilement visible mais on peut estimer que l'épaisseur de la couche externe est de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  tandis que l'épaisseur de la couche interne varie avec l'épaisseur globale de la patine comme l'illustre la Figure 63a sur laquelle les deux couches présentent une transition relativement nette. Cette figure met également en évidence la présence de résidus de calamine qui sont observés sur les deux échantillons. Ces résidus se présentent sous la forme de particules allongées et très denses. Localement, cette calamine peut atteindre une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$ , soit presque la moitié de l'épaisseur de la patine. Ces particules qui sont observées aussi bien à proximité de la surface de la patine qu'à l'interface acier-patine présentent une faible cohérence avec la patine comme en témoigne la fissuration et les porosités qui peuvent être observées autour des particules de calamine et dans leur prolongement sur la Figure 59b.

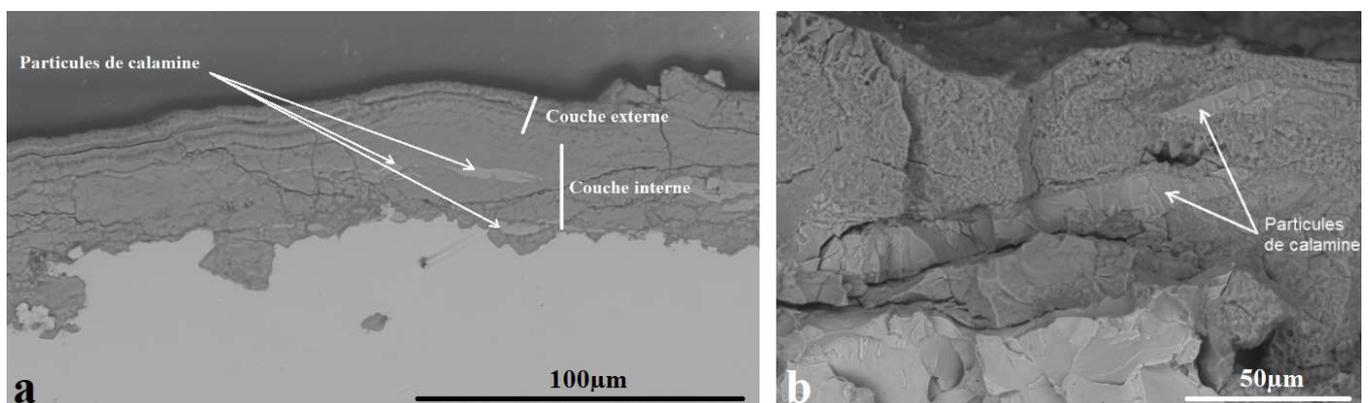


Figure 59 – Epaisseurs relatives des couches externes et internes et particules de calamine enchâssées dans la patine de l'échantillon plat (a) (coupe polie MEB-BSE x500) et fissuration associée à des particules de calamine dans la patine de la cornière (b) (coupe fractographique MEB-BSE x700).

### 3.2. Structure cristallographique

La patine de l'échantillon plat exposé 8 ans a été analysée par DRX. La Figure 60 présente le diffractogramme obtenu avec l'indexation des raies correspondantes.

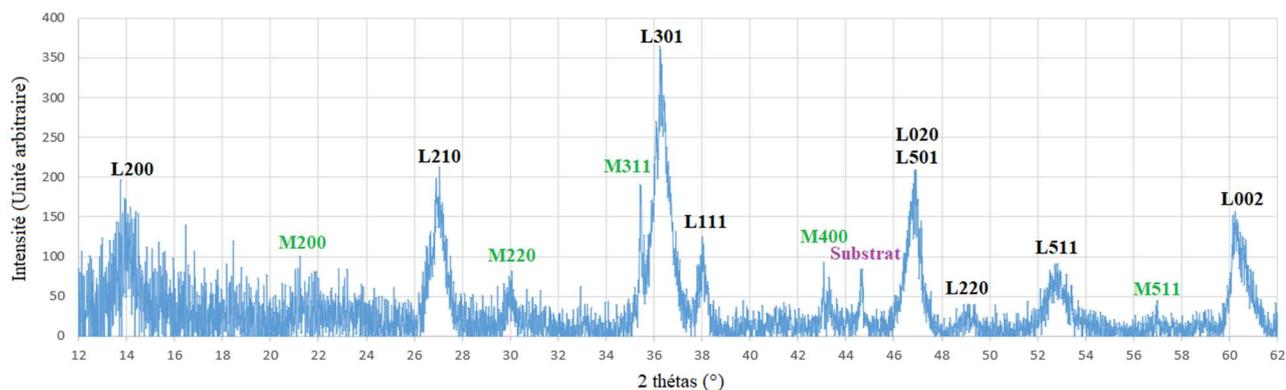


Figure 60 - Diffractogramme DRX de la patine de l'acier plat après 8 années d'exposition.

Le diffractogramme DRX met en évidence la présence de lépidocrocite et de magnétite. La goethite n'est pas visible sur le diffractogramme bien que la présence du pic du substrat indique que toute l'épaisseur des produits de corrosion a été analysée. L'indice PAI est donc nul. Les analyses  $\mu$ Raman réalisées sur coupe confirment la présence très majoritaire de lépidocrocite accompagnée de magnétite et de traces de goethite. Les analyses ont permis de mettre en évidence que la magnétite est associée aux particules de calamine et que la goethite se situe à l'interface acier-patine pour les zones présentant une épaisseur supérieure à 50  $\mu$ m environ. La présence de goethite n'est donc pas continue à l'interface acier-patine. Cette goethite est présente dans la couche identifiée visuellement comme étant compacte. Cependant, elle n'en constitue qu'une petite partie, le reste étant constitué de lépidocrocite.

### 3.3. Composition chimique

Compte-tenu de la composition chimique de l'acier comportant de faibles teneurs en éléments d'alliage, les deux échantillons présentent également peu d'éléments d'alliage dans les patines. Seuls les éléments manganèse, silicium et soufre sont en teneurs notables, ainsi que la cuivre dans le cas de la cornière.

La teneur massique du manganèse dans la patine, lorsque l'oxygène n'est pas pris en compte, indique que le manganèse présente des teneurs proches de celles de l'acier. En revanche le silicium et le soufre comportent des teneurs plus élevées dans la patine que dans l'acier avec des teneurs relativement stables autour de 0,7% pour le silicium et 0,3% pour le soufre. Ceci pourrait être le résultat de pollutions atmosphériques :  $\text{SO}_2$  pour le soufre et poussière de roches pour le silicium. Le cuivre est présent localement au milieu de la patine avec une teneur de l'ordre de 2%, ce qui constitue un fort enrichissement local de cet élément. Les mesures étant réalisées sur une coupe polie il n'a pas été permis de l'associer à la microstructure de l'échantillon.

### 3.4. Conclusion

Les patines qui résultent de l'exposition pendant 8 ans de deux échantillons d'acier conventionnel d'indice de corrosion 0,5 et 5,5 en milieu semi-rural n'ont pas mis en évidence de différences notables. Ces deux patines présentent un aspect orangé avec une microstructure dense incrustée de particules de calamine. Les analyses en coupe transverse montrent la présence d'une structuration en double-couche : une couche interne compacte et continue d'épaisseur variable surmontée d'une couche externe d'épaisseur homogène autour de 20 µm.

Les patines sont composées de lépidocrocite avec des traces de goethite à l'interface acier-patine mais la présence de cette phase n'est pas continue. De la magnétite associée à la présence des résidus de calamine a également été mise en évidence.

*Les patines observées sur les aciers conventionnels présentent la même structuration que celle des patines formées sur les aciers autopatinables, c'est-à-dire en double couche comme observée sur des structures récentes [Diaz, 2012]. Il apparaît donc que l'addition d'éléments d'alliage n'est pas indispensable à la formation de la structure en « double couche », mais c'est un élément qui la favorise.*

## 4. Synthèse et conclusions

L'étude consistait à analyser les patines de 5 aciers autopatinables et 2 aciers conventionnels du point de vue de leur morphologie, proportion de phases présentes et leur composition chimique ainsi que les comparer avec les modèles établis dans la littérature [Yamashita, 1994].

Il est possible de considérer que tous les aciers présentent une structuration de produits de corrosion en double couche avec une couche interne compacte épaisse et une couche externe plus fine qui peut apparaître sous forme stratifiée. L'interface entre la couche interne et l'acier présente des rugosités qui sont corrélées à l'agressivité de l'environnement et à l'épaisseur de la patine. Cette rugosité est associée à la présence de crevasses témoins d'une avancée locale de la corrosion mais aucune patine ne présente de phénomène de piqûres. Les produits de corrosion présents dans ces crevasses ne se distinguent pas du reste de la couche interne prise dans son ensemble.

Du point de vue chimique, la partie interne de la patine présente des teneurs importantes en éléments d'alliage ; chrome et cuivre notamment lorsque l'acier de base en contient.

Une différence peut également être observée au niveau de la morphologie de la patine ainsi qu'au niveau des phases présentes : la partie interne de la patine présente une microstructure plus compacte et homogène que la partie externe qui a elle tendance à être moins dense et stratifiée. La partie interne est par ailleurs majoritairement composée de goethite (et/ou de magnétite) tandis que la seconde est majoritairement composée de lépidocrocite.

Le Tableau 30 synthétise les caractéristiques des deux couches de patine.

*Tableau 30 - Caractéristiques des patines présentes sur les aciers autopatinables après plusieurs décennies d'exposition.*

	<i>Chimie</i>	<i>Phases</i>	<i>Structuration</i>
<i>Couche externe</i>	<i>Pas d'enrichissement</i>	<i>Lépidocrocite</i>	<i>Stratifiée alternant des couches plus ou moins denses</i>
<i>Couche interne</i>	<i>Enrichissement Cr, Cu, Ni, P</i>	<i>Goethite et/ou Spinelles</i>	<i>Compacte sous forme de d'agglomérats de 50 à 100µm</i>

Les caractéristiques reportées sur le Tableau 30 correspondent au modèle décrit par Yamashita pour les patines exposées plusieurs décennies et corroborent par ailleurs les observations de patines en double couche faites sur des aciers conventionnels rapportées notamment par Diaz *et al.* [Diaz, 2012].

Cependant, cette étude a apporté des informations supplémentaires :

- **Formation de la patine :**

Le modèle présenté par Yamashita propose une formation en trois étapes dont la première est la formation d'une couche de lépidocrocite, puis une couche de produits de corrosion amorphes qui s'intercale entre la lépidocrocite et l'acier. Les observations faites sur les aciers conventionnels exposés pendant une durée d'exposition relativement faible d'une part et les patines formées sur des aciers exposés plusieurs décennies d'autre part suggèrent que la formation de la double couche s'initie de manière ponctuelle avec la formation de goethite dans des crevasses formées sous la lépidocrocite. La densité de ces crevasses pourrait alors croître jusqu'à ce que les sites de goethite se rejoignent et forment une couche uniforme.

- **Composition chimique de la patine :**

- Les teneurs en chrome et cuivre de la couche interne de la patine présentent de fortes variations pouvant atteindre un facteur de l'ordre de 10 ;
- Le manganèse tend à présenter une concentration plus importante dans la couche externe que dans la couche interne ;
- Le silicium et le soufre présentent une concentration relativement stable dans toute l'épaisseur de la patine et cette teneur est sensiblement identique pour toutes les patines : 0,3 à 0,5% pour le soufre et 0,5 à 1% pour le silicium ;
- Les éléments silicium, phosphore, aluminium et soufre présentent des teneurs plus importantes dans la patine que dans l'acier ;
- Les éléments chrome, cuivre et manganèse présentent des variations relativement importantes de teneurs au sein de la couche de patine mais globalement la teneur de ces éléments en comparaison du fer est la même dans la patine que dans l'acier, ce qui suggère une diffusion limitée de ces éléments au sein de la couche de patine.

Ces analyses et observations permettent de proposer un nouveau modèle de structuration de la patine qui vient compléter celui de Yamashita *et al.*. Les deux modèles font l'objet de la Figure 61.

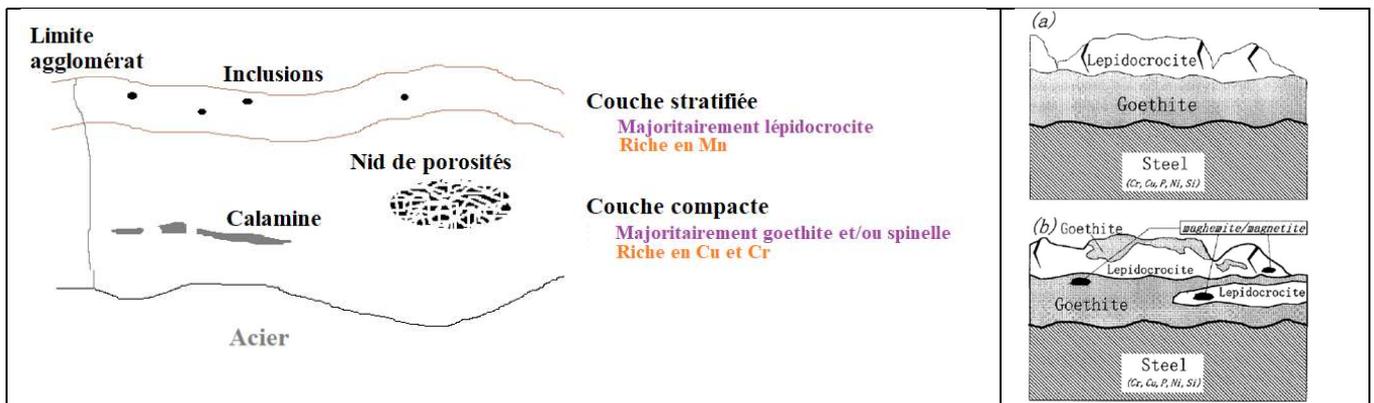


Figure 61 - Comparaison entre la microstructure de la patine établie à partir des patines observées (à gauche) et les microstructures déterminées par Yamashita *et al.* [Yamashita, 1998] (à droite).

Ce modèle est proche des deux modèles alternatifs proposés par Yamashita *et al.* [Yamashita, 1998] dans leur étude portant sur l'analyse croisée de 3 patines entre un laboratoire japonais et un laboratoire américain

Les principaux apports de la présente étude à ces modèles sont :

- La magnétite observée sur les échantillons est associée à des particules de calamine résiduelle et présentes dès l'exposition des structures. La différence entre les deux modèles alternatifs proposés par les auteurs pourrait alors avoir pour origine deux états de surface de l'acier différents : brut de laminage et décapé. Les conditions d'exposition des différents aciers n'ont pas été détaillées dans les publications et ne permettent donc pas de vérifier cette hypothèse ;
- La comparaison de la teneur des éléments d'alliage entre l'acier et la patine (oxygène exclus) permet de mettre en évidence un enrichissement constant dans l'épaisseur de la patine en soufre, silicium et aluminium. Ces observations indiquent qu'il s'agit de polluants. Le soufre proviendrait alors du dioxyde de soufre de l'atmosphère et le silicium et l'aluminium de particules en suspension dans l'air. Cette dernière assertion est confortée par le fait que, d'une part des particules contenant ces éléments sont détectées dans la couche externe et que, d'autre part, les éléments silicium et aluminium sont des éléments majoritairement présents dans les roches. Par ailleurs, les particules présentes dans l'atmosphère se déposent par voie humide pour des tailles inférieures à 2,5 µm et par voie sèche pour des tailles supérieures [Hinds, 2012]. Les particules apportées en phase humide seraient donc intégrées à la patine tandis que celles apportées en phase sèche resteraient dans la couche superficielle de la patine. La concentration importante de silicium dans la couche externe observée par Yamashita *et al.* pourrait alors être révélatrice d'un environnement présentant une plus forte teneur en poussières d'origine naturelle ;

*Les patines expertisées présentent des structurations assez proches malgré la grande diversité de conditions d'expositions (type d'environnement exposition directe/indirecte) et de compositions chimiques des aciers. Les résultats suggèrent que la présence d'éléments d'alliage est un des éléments qui favorisent la structuration en double couche mais que ce n'est pas un élément indispensable puisqu'une telle structuration est observée également sur les aciers conventionnels. Ces expertises suggèrent par ailleurs que la structuration en double-couche est favorisée par une faible quantité de défauts structurels dans la patine qui pourrait être liée en grande partie à la vitesse de corrosion. Les éléments d'alliage pourraient alors jouer un rôle de stabilisateur de la couche interne dans le cas d'atmosphères agressives en limitant notamment la quantité de défauts.*

Dans le Chapitre 3 ces hypothèses sont confrontées à l'analyse de patines formées sur une courte durée (2 ans) de différentes nuances d'acier dans des atmosphères modernes, donc relativement pauvres en dioxyde de soufre. Ces résultats seront complétés par une étude de la cinétique de corrosion. Cette étude permettra à la fois de mieux comprendre le processus initial de formation de la patine et d'étudier l'effet des éléments d'alliage dans des atmosphères peu polluées





# CHAPITRE 3

## Expositions naturelles



# 1. Démarche

L'étude des premiers stades de formation de la patine nécessite la caractérisation des produits de corrosion formés sur une courte période d'exposition atmosphérique, en prenant en compte les paramètres critiques définis lors de la caractérisation des patines anciennes, à savoir : la chimie de l'acier, la nature de l'environnement et la durée d'exposition. 3 nuances d'acier présentant des indices de corrosion différents ont été exposées dans 6 environnements sur une durée de 2 ans avec des prélèvements intermédiaires.

## 1.1. Nature des aciers étudiés

Les principaux éléments chimiques caractérisant les aciers autopatinables sont le cuivre, le chrome, le nickel et le phosphore. Afin que les expositions naturelles soient représentatives des aciers couramment utilisés, une étude statistique a été menée sur la composition chimique des aciers de structure disponibles sur le marché. Le Tableau 31 présente les teneurs en pourcentage du cuivre, chrome, nickel et phosphore répartis en trois niveaux qualitatifs sur la base des compositions chimiques des aciers généralement observées sur le marché des produits sidérurgiques de la construction métallique. La désignation des aciers sera basée sur cette nomenclature indexée sur les gammes de composition de ces 4 éléments.

Tableau 31 - Niveaux qualitatifs des teneurs en éléments d'alliage Cuivre, Chrome, Nickel et Phosphore des aciers de structure disponibles sur le marché.

Niveaux	Cuivre (%)	Chrome (%)	Nickel (%)	Phosphore (%)
0	0,00 - 0,06	0,00 - 0,05	0,00 - 0,20	0,00 - 0,03
1	0,06 - 0,20	0,05 - 0,25	0,20 - 0,35	0,06 - 0,08
2	0,20 - 0,40	0,25 - 0,90	0,35 - 0,50	0,08 - 0,15

Dans le cadre de la présente étude, 3 nuances ont été approvisionnées : un acier conventionnel, un acier autopatinable conventionnel au cuivre et au chrome et un acier autopatinable au phosphore. La référence de ces aciers est détaillée dans le Tableau 32 avec leur identification utilisée dans le présent travail ainsi que la nuance commerciale approvisionnée. L'identification des aciers est obtenue par la concaténation des niveaux qualitatifs du cuivre, du chrome, du nickel et du phosphore.

Tableau 32 - Identification, types de produits approvisionnés et nuances commerciales des aciers étudiés.

Identification	Type de produit	Nuance commerciale
0000	Référence conforme à §4 de l'ISO 9226	S235JR+AR
2200	Autopatinable conventionnel	S355J2W+N
2202	Autopatinable au phosphore	S355WP+N

La composition chimique des aciers a été déterminée par spectrométrie d'émission optique (ICP-OES). Les teneurs des principaux éléments chimiques sont présentées dans le Tableau 33 et accompagnées de l'indice de corrosion déterminé suivant la norme ASTM G101 [ASTM G101, 2004]. Les analyses complètes sont présentées à l'Annexe 2.

Tableau 33 - Composition chimique des aciers étudiés (ICP-OES) et leur indice de corrosion I (Selon ASTM G101).

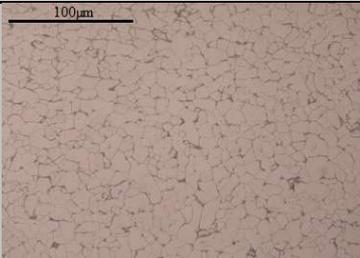
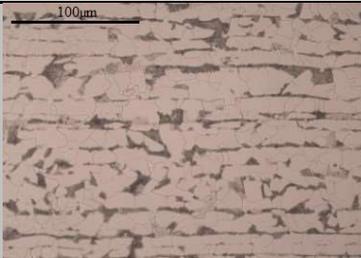
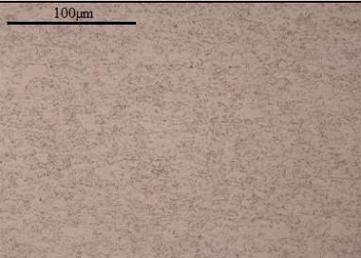
Nuance	Epaisseur produit	Teneur d'alliage* (%)	C (%)	Si (%)	P (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	Indice de corrosion (ASTM G101)
0000	2mm	0,51	0,062	<0,01	0,009	0,044	0,020	0,024	1,4
2200	10mm	2,65	0,13	0,45	0,011	0,26	0,41	0,16	6,2
2202	2mm	2,35	0,085	0,50	0,10	0,30	0,81	0,19	8,4

\* : C + Mn + Si + Cu + Cr + Ni + P

Le Tableau 33 permet de constater que l’acier conventionnel 0000 respecte la composition chimique des coupons de référence utilisés pour l’évaluation de la corrosivité des atmosphères définis dans la norme ISO 9226 [ISO 9226, 2012], à savoir une teneur en cuivre comprise entre 0,03% et 0,10% ainsi qu’une teneur en phosphore n’excédant pas 0,07%. Les aciers 2200 et 2202 sont tous deux des aciers autopatinables et présentent effectivement des indices de corrosion supérieurs à 6. L’acier 2202 présente cependant une teneur en chrome deux fois plus élevée et une teneur en phosphore dix fois plus élevée, conduisant à un indice de corrosion supérieur à 8.

La microstructure des aciers a été étudiée à l’aide d’un microscope inversé Reichert-Jung MeF3 couplé à une caméra Leica DFC-290 après enrobage et polissage des échantillons jusqu’au micromètre. La taille de grain a été déterminée à l’aide de la norme NF EN ISO 643(2013), Tableau C.1. après attaque chimique au Nital à 5 % et la propreté inclusionnaire suivant la norme NF EN 10247(2017). Les résultats sont présentés au Tableau 34.

Tableau 34 - Caractéristiques métallographiques des aciers étudiés.

	0000	2200	2202
Microstructure	 Ferrito-perlitique	 Ferrito-perlitique	 Ferrito-perlitique
Type de produit	Laminé à froid	Laminé à chaud	Laminé à froid
Diamètre moyen des grains (µm)	11	22	7
Propreté inclusionnaire	1	2	2

Les trois nuances d’acier présentent une structure cristallographique de type ferrito-perlitique dont la taille des grains de ferrite varie entre 7 et 22 µm. Les aciers 0000 et 2202 présentent une teneur en perlite très proche avec une répartition homogène, tandis que l’acier 2200 présente une plus forte proportion de perlite en lien avec une teneur en carbone plus élevée. Contrairement aux deux aciers précédents qui présentent une microstructure plutôt homogène, l’acier 2200 présente une orientation préférentielle des grains de perlite. Cette orientation est liée aux conditions de laminage.

L’analyse de l’acier 2202 a mis en évidence la présence de particules riches en chrome en grande quantité aux joints de grains comme le révèle la fractographie MEB de la Figure 62. La coupe fractographique d’un échantillon d’acier obtenue par rupture fragile dans l’azote liquide met en évidence des ruptures trans- et inter-granulaires et, à la surface de cette dernière, les particules riches en chrome sont visibles sous forme de précipités d’une taille inférieure à 500 nm. La composition chimique exacte de ces particules n’a pu être déterminée car la poire d’interaction du faisceau d’électron MEB-EDS avec la matière a un volume supérieur à celui des particules. Cependant, des teneurs en Cr supérieures à 10% ont été mesurées. Il pourrait donc s’agir de carbures de chrome Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> qui peuvent se former au cours du traitement thermo-mécanique de l’acier. La quantité de ces précipités n’a pas pu être déterminée et les teneurs respectives de chrome précipité et dissous dans la ferrite ne sont donc pas accessibles.

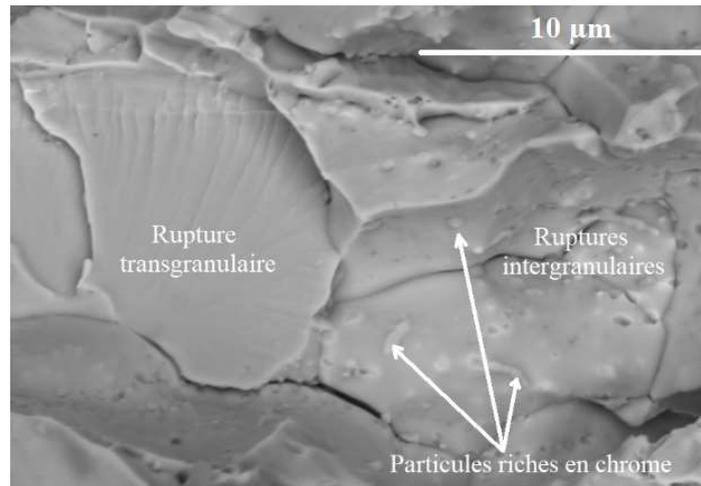


Figure 62 - Particules riches en chrome observées aux joints de grains de l'acier 2202 (MEB-BSE x5000).

## 1.2. Environnements

Afin d'évaluer l'effet des caractéristiques de l'environnement sur les produits de corrosion formés ainsi que sur la vitesse de corrosion, six sites d'exposition ont été sélectionnés. Ces sites, en l'occurrence des postes électriques RTE, ont été choisis pour couvrir la plus large gamme d'environnements pouvant être rencontrée en France métropolitaine du point de vue de l'humidité relative (HR), de la teneur en dioxyde de soufre et en chlorures.

Les niveaux qualitatifs attendus de ces différents paramètres ont été confirmés par des mesures *in-situ* réalisées tout au long de la première année pour l'humidité relative (HR) et la température ambiante (T) et à l'aide d'un modèle numérique pour la teneur en polluants. La température ambiante et l'humidité relative en moyenne annuelle ont été déterminées à l'aide de dispositifs fixés sur les racks d'exposition des échantillons avec une fréquence d'échantillonnage de 15 minutes. Les concentrations en dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et chlorures (Cl<sup>-</sup>) proviennent d'une simulation réalisée par l'INERIS avec le modèle CHIMERE dans une étude financée par RTE pour évaluer la dispersion des polluants atmosphériques. Le maillage de la cartographie obtenue est constitué de carrés de 7 km de côté. Le nom des postes électriques et les caractéristiques des environnements considérés sont reportés dans le Tableau 35.

Tableau 35 - Caractéristiques des environnements.

Poste électrique	Type d'environnement	Niveaux qualitatifs			Valeurs déterminées (moyennes annuelles)				Classe de corrosivité*
		HR	SO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	Mesurées (2019)		Modèle (2015)		
					T (°C)	HR (%)	SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Cl <sup>-</sup> (µg/dm <sup>2</sup> /j)	
Rodez-Goutrens	Rural	-	-	-	11,6	79	0,1	1,8	C2
Aurillac-Sarrans	Rural	+	-	-	11,1	N.D.	0,1	1,7	C2
Paris-Turgot	Urbain	-	+	-	13,4	71	6,6	2,8	C2-C3
Lyon-Perrache	Urbain	+	+	-	13,6	70	4,5	1,5	C2-C3
Cherbourg-Saint Rémy des Landes	Marin	+	-	+	11,3	85	0,5	45,0	C3-C4
Dunkerque-Grande Synthé	Marin	+	+	+	12,1	84	7,9	27,9	C3-C4

\* : Evaluée suivant tableau C2 de la norme ISO 9223 [ISO 9223, 2012].

Trois types d'environnement peuvent être distingués :

- **rural** avec les sites d'Aurillac et Rodez pour lesquels le niveau de polluants est très faible ;
- **urbain** avec les sites de Paris et Lyon pour lesquels les températures moyennes sont légèrement plus élevées (2° d'écart) et le polluant majoritaire est le dioxyde de soufre. Bien que les teneurs en dioxyde de soufre soient beaucoup plus élevées que pour les sites ruraux, ces sites sont à la frontière des atmosphères rurale et urbaine selon la norme ISO 9223, la limite étant fixée à 5µg/m<sup>3</sup> ;
- **marin** avec les sites de Cherbourg et Dunkerque pour lesquels les teneurs en chlorures sont élevées. Ces deux sites se distinguent par des teneurs en dioxydes de soufre différentes.

L'Annexe 3. présente une vue satellite des différents sites exposés permettant d'apprécier l'environnement proche des sites d'exposition.

### 1.3. Exposition des échantillons

Les échantillons exposés ont la forme de plaquettes de dimensions 100 x 75 x 2 mm. L'acier autopatinable conventionnel n'étant pas disponible en épaisseurs inférieures à 6 mm, les échantillons ont été obtenus par découpe et usinage d'une « tôle forte » d'une épaisseur initiale de 20 mm. Les aciers 0000 et 2202 ont en revanche été directement approvisionnés en 2 mm d'épaisseur.

La face exposée des échantillons a été polie à l'aide d'une bande abrasive de grade 120 lui conférant une rugosité moyenne (Ra = 0,47 µm) tandis que la face non exposée comportant la référence des échantillons a été recouverte d'un ruban adhésif de type « électrique » afin de protéger celle-ci de la corrosion. Les plaquettes ont été exposées avec un angle de 45° sur des racks mécano-soudés en acier inoxydable et fixés à ceux-ci à l'aide d'éléments en polymère fabriqués en impression 3D. Les racks ont été orientés face au sud.

Sur chaque site, les échantillons ont été disposés sur le rack d'exposition en 18 colonnes et 5 lignes soit 540 échantillons pour l'ensemble des sites. Toutes les lignes sont identiques et visent à obtenir suffisamment d'échantillons pour réaliser toutes les analyses intermédiaires. A chaque échéance de prélèvement, trois colonnes consécutives sont prélevées : la première est constituée d'échantillons de nuance 0000, la seconde de la nuance 2200 et la troisième de la nuance 2202. La Figure 63 présente une photographie d'un rack d'exposition et détaille la disposition des échantillons sur celui-ci.

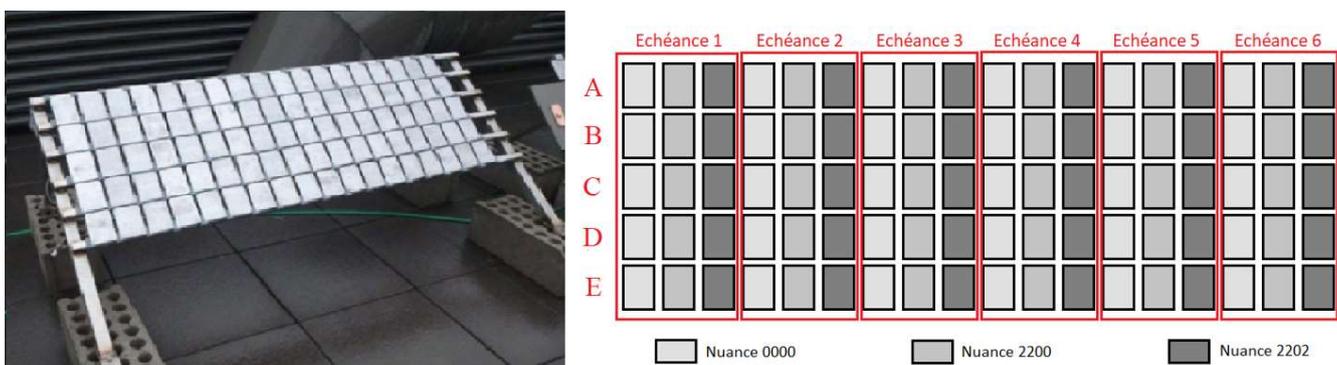


Figure 63 - Echantillons exposés sur le site de Lyon le jour du lancement de l'essai (à gauche) et détail de l'organisation de ces échantillons sur le rack (à droite).

Les racks ont été installés sur les six sites sur une période de deux semaines au mois de novembre 2018 pour se conformer à la norme NF EN ISO 8565 [ISO 8565, 2012] « Essais de corrosion atmosphérique » qui recommande d’initier ce type d’expérimentation à l’automne car la vitesse de corrosion est maximale du fait de l’humidité importante.

## 1.4. Analyses des échantillons

Les échantillons ont été analysés suivant une méthodologie multi-échelle visant à mettre en évidence les différences entre les patines formées en fonction des conditions d’exposition et de la composition chimique des aciers.

Aux échéances de 3, 6, 12 et 24 mois, 5 plaquettes de chaque nuance sont prélevées pour être analysées suivant le synoptique présenté sur la Figure 64 et dont le protocole de chaque technique est précisé en Annexe 1 :

- 3 échantillons pour la détermination à la fois de la perte de masse puis l’analyse de la solution issue de la dissolution de la patine en vue de déterminer la composition chimique de celle-ci ;
- 1 échantillon pour l’analyse de la surface de l’échantillon par microscopie électronique à balayage (MEB), par diffraction des rayons X (DRX), micro-fluorescence X et spectroscopie micro-Raman ;
- 1 échantillon pour l’analyse sur coupe de la patine au moyen des mêmes techniques précédentes à l’exception de la diffraction des rayons X car les épaisseurs de la patine sont trop faibles.

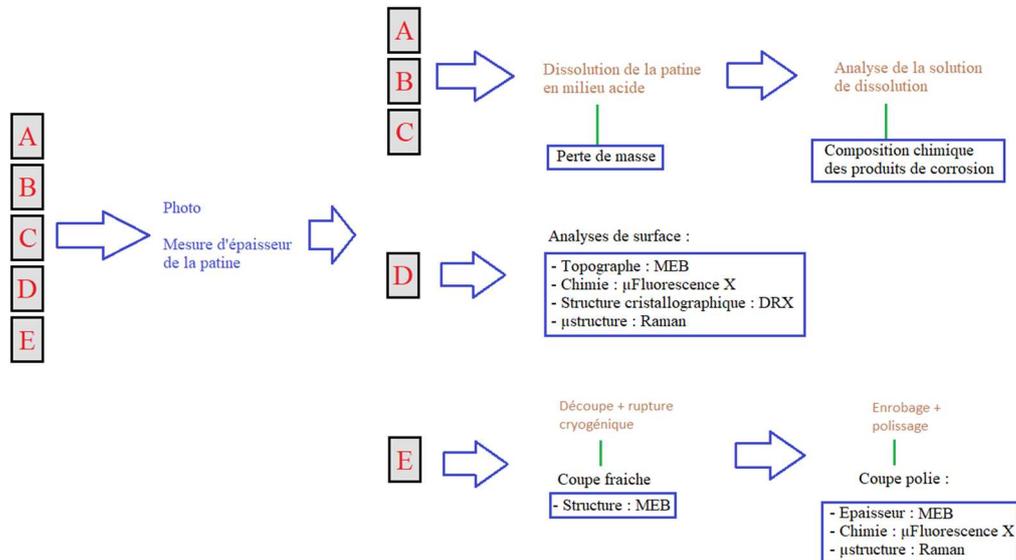


Figure 64 - Synoptique des analyses réalisées sur les échantillons exposés en environnement naturel

Les essais de dissolution de patine ainsi que les analyses de surface ont été réalisées sur des plaques entières. Les coupes cryogéniques brutes et polies ont été obtenues à partir d’une bande de dimension 50\*75mm découpée dans une des plaques puis rompue dans l’azote liquide. Un des deux fragments a été enrobé puis poli jusqu’au micromètre afin de réaliser les analyses quantitatives tandis que la surface de rupture du second échantillon a été directement analysée.

Les techniques d’analyses mises en œuvre sont identiques à celles utilisées pour le Chapitre 2. Les paramètres utilisés font l’objet de l’Annexe 1.

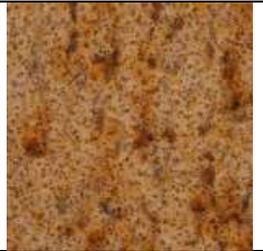
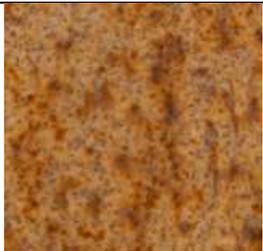
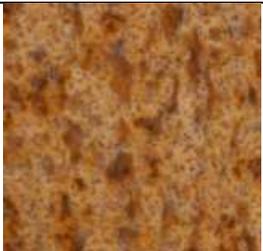
## 2. Caractéristiques macroscopiques des patines

Les patines se caractérisent macroscopiquement par leur aspect, l'épaisseur moyenne qu'elles présentent et la rugosité de leur interface acier-patine. Les caractéristiques des patines obtenues dans les trois environnements types rural, urbain et marin sont présentées respectivement sur les figures de 69 à 71. L'aspect de la patine y est présenté sous la forme d'une photographie représentant un carré de 25mm de côté. L'épaisseur de la patine correspond à la moyenne des valeurs obtenues sur 5 échantillons sur chacun desquels 30 points de mesure ont été répartis sur les 150 cm<sup>2</sup> de surface de l'échantillon. La précision de chaque mesure est de l'ordre de 1µm. L'écart type de ces valeurs est indiquée entre parenthèses. La valeur est relativement élevée mais il faut noter qu'elle reflète principalement la rugosité de l'interface acier-patine, la calibration de l'appareil ayant été réalisée sur une cale lisse. La mesure de la rugosité de l'interface acier-patine a quant à elle été déterminée à l'aide d'un rugosimètre à palpeur.

### 2.1. Caractérisation des patines après 24 mois d'exposition

#### 2.1.1. Sites d'exposition rurale

La Figure 65 présente les caractéristiques macroscopiques des patines exposées sur les deux sites ruraux d'Aurillac et Rodez à l'issue de 24 mois d'exposition. Celles-ci ont des aspects très similaires avec un fond marron clair parsemé de très fins points foncés. Des taches de couleur marron foncé de grande taille et qui évoquent des coulures sont également observables sur les échantillons.

		0000	2200	2202
Aurillac	Aspect			
	Épaisseur* (µm)	40 (11)	28 (8)	31 (10)
	Rugosité (Ra en µm)	5,2	3,9	4,5
Rodez	Aspect			
	Épaisseur (µm)	35 (11)	26 (7)	27 (8)
	Rugosité (Ra en µm)	4,3	3,6	3,6

\* : La valeur entre parenthèse correspond à l'écart-type des mesures.

Figure 65 - Caractéristiques des patines formées en environnements ruraux après 24 mois d'exposition.

Les différentes nuances présentent très peu de différences, seule une coloration légèrement plus claire de l'échantillon de nuance 0000 en comparaison des deux autres nuances peut être perçue. Les nuances 2200 et 2202 ne peuvent pas être différenciées.

Les épaisseurs de patine mesurées sur les échantillons de nuance 2200 et 2202 présentent peu de différence avec une épaisseur moyenne de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  et une valeur légèrement plus importante pour l'acier 2202. Les échantillons de nuance 0000 se distinguent plus nettement avec une épaisseur plus importante de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ .

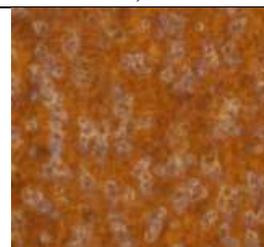
Les rugosités de l'interface acier-patine sont globalement assez proches les unes des autres que ce soit en termes de sites d'exposition ou de nuances d'acier. Cependant, il apparaît d'une part que les valeurs sont plus élevées pour le site d'Aurillac que celui de Rodez et, d'autre part, que la rugosité de l'interface est supérieure pour la nuance 0000 par rapport aux autres nuances et que celle de la nuance 2202 tend à être supérieure à celle de la nuance 2200.

L'aspect, l'épaisseur de patine et la rugosité de l'interface présentent une certaine cohérence dans la mesure où une coloration plus claire est associée à une mesure d'épaisseur et une rugosité de l'interface acier-patine plus élevée.

Les épaisseurs et les rugosités les plus importantes sont observées pour le site d'Aurillac et la nuance 0000. Or, d'une part le site d'Aurillac présente une humidité plus importante que le site de Rodez et, d'autre part, la nuance 0000 présente l'indice de résistance à la corrosion le plus faible. Les résultats sont donc conformes aux prévisions.

### 2.1.2. Sites d'exposition urbaine

La Figure 66 présente les caractéristiques macroscopiques des patines exposées sur les deux sites urbains de Paris et de Lyon à l'issue de 24 mois d'exposition.

		0000	2200	2202
Paris	Aspect			
	Épaisseur* ( $\mu\text{m}$ )	26 (8)	21 (5)	21 (5)
	Rugosité (Ra en $\mu\text{m}$ )	3,6	2,9	3,2
Lyon	Aspect			
	Épaisseur* ( $\mu\text{m}$ )	31 (8)	28 (10)	27 (8)
	Rugosité (Ra en $\mu\text{m}$ )	4,5	2,9	3,6

\* : La valeur entre parenthèses correspond à l'écart-type des mesures.

Figure 66 - Caractéristiques des patines formées en environnements urbains après 24 mois d'exposition.

Les échantillons présentent un aspect homogène globalement foncé parsemée de points sombres très fins. Ces points sont généralement entourés d'une auréole de produits plus clairs. Sur le site de Paris, les patines sont toutefois plus homogènes et plus foncées et ces caractéristiques sont associées à une épaisseur et une rugosité de l'interface acier-patine globalement plus faibles.

Les épaisseurs de patine sont semblables pour les échantillons 2200 et 2202 tandis que la nuance 0000 présente une épaisseur légèrement plus importante, de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ . Les rugosités de l'interface acier-patine ainsi que l'écart type des mesures d'épaisseur suivent cette tendance.

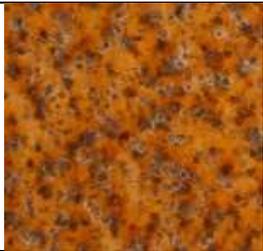
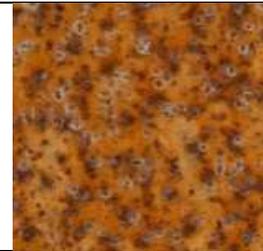
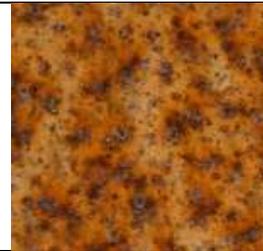
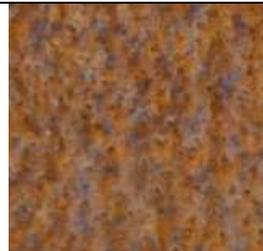
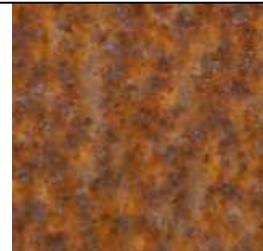
Les deux sites se distinguent par l'humidité relative moyenne qui est plus importante pour le site de Lyon. Cette humidité semble donc engendrer une épaisseur et une rugosité plus importante des produits de corrosion qui témoigneraient d'une vitesse de corrosion plus importante.

### 2.1.3. Sites d'exposition marine

La Figure 67 présente les caractéristiques macroscopiques des patines exposées sur les deux sites marins de Cherbourg et de Dunkerque à l'issue de 24 mois d'exposition.

Les patines des échantillons exposés sur les sites marins sont parsemées de deux types de points foncés : de petits points noirs aux contours distincts auréolés de blanc et des points marron foncé de taille plus importante aux contours moins nets. Les patines issues des deux sites marins présentent des épaisseurs et des rugosités de l'interface acier-patine sensiblement identiques mais, pour chacun d'entre eux, la nuance 0000 présente des valeurs plus importantes que pour les deux autres nuances.

Les deux sites se distinguent par la coloration de fond de la patine est qui est plus foncée sur le site de Dunkerque en comparaison de Cherbourg. Cette coloration pourrait être associée à la teneur en dioxyde de soufre qui distingue les deux environnements (7,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  à Dunkerque contre 0,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  à Cherbourg).

		0000	2200	2202
Cherbourg	Aspect			
	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	69 (17)	62 (12)	62 (12)
	Rugosité* (Ra en $\mu\text{m}$ )	8,5	7,2	7,5
Dunkerque	Aspect			
	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	72 (20)	63 (13)	66 (14)
	Rugosité* (Ra en $\mu\text{m}$ )	8,6	8,1	8,1

\* : La valeur entre parenthèse correspond à l'écart-type des valeurs

Figure 67 - Caractéristiques des patines formées en environnements marins après 24 mois d'exposition.

## 2.2. Effets de l’environnement et de la nuance

Les 2 sites d’un même type d’environnement (rural, urbain ou marin) présentent des patines homogènes en termes d’épaisseur et de rugosité de l’interface acier-patine à l’exception des deux sites marins. En effet, les patines formées à Dunkerque sont très nettement plus foncées que celles de Cherbourg.

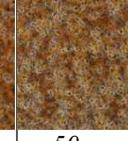
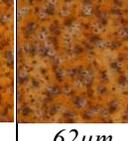
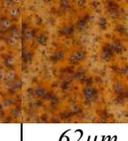
Cette différence paraît être liée à la teneur en dioxyde de soufre puisque c’est le principal facteur de différence entre les sites et que par ailleurs cette différence de coloration se retrouve entre les sites ruraux et urbains. Du point de vue de l’aspect, la teneur en dioxyde de soufre tend à minimiser l’effet de texture lié à la présence de taches plus foncées que la coloration générale du fond.

Les échantillons de nuance d’acier 2200, dont l’indice de corrosion est de 6,2, présentent une épaisseur de patine globalement inférieure de 10  $\mu\text{m}$  après 24 mois d’exposition à celle de l’acier 0000 d’indice de corrosion 1,4 et ce, quel que soit l’environnement. Cette différence est conforme aux attentes puisqu’un indice de corrosion plus faible est révélateur d’une résistance à la corrosion plus faible. En revanche, les nuances 2200 et 2202 ne présentent que peu de différences entre elles en termes d’épaisseur de patine bien que leurs indices de corrosion respectifs soient de 6,2 et 8,4. Sur la base de ces seules constatations, il est seulement possible de supposer que, dans les environnements étudiés, au-delà d’une certaine teneur en éléments d’alliage, l’effet de ceux-ci n’est plus perceptible.

## 2.3. Evolution des caractéristiques macroscopiques avec la durée d’exposition

Le Tableau 36 présente l’aspect et l’épaisseur des patines en fonction de la durée d’exposition et de la nuance exposée. Chaque environnement type est représenté par un des sites présentés plus haut : Aurillac pour l’environnement rural, Paris pour l’environnement urbain et Cherbourg pour l’environnement marin.

Tableau 36 - Aspect et épaisseur des patines formées dans les trois environnements types : Aurillac, Paris et Cherbourg.

	Rural (Aurillac)			Urbain (Paris)			Marin (Cherbourg)		
	0000	2200	2202	0000	2200	2202	0000	2200	2202
3 mois									
	5 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$	4 $\mu\text{m}$	11 $\mu\text{m}$	47 $\mu\text{m}$	33 $\mu\text{m}$	36 $\mu\text{m}$
6 mois									
	18 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$	21 $\mu\text{m}$	16 $\mu\text{m}$	9 $\mu\text{m}$	14 $\mu\text{m}$	58 $\mu\text{m}$	47 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$
12 mois									
	32 $\mu\text{m}$	21 $\mu\text{m}$	24 $\mu\text{m}$	18 $\mu\text{m}$	16 $\mu\text{m}$	18 $\mu\text{m}$	61 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	53 $\mu\text{m}$
24 mois									
	40 $\mu\text{m}$	28 $\mu\text{m}$	31 $\mu\text{m}$	26 $\mu\text{m}$	21 $\mu\text{m}$	21 $\mu\text{m}$	69 $\mu\text{m}$	62 $\mu\text{m}$	62 $\mu\text{m}$

Le Tableau 36 met en évidence une évolution importante de l'aspect et de l'épaisseur de la patine avec la durée d'exposition. Quel que soit le site ou la nuance d'acier, l'aspect des patines tend à devenir plus clair et la macro-texture plus grossière en particulier à partir de 12 mois d'exposition. La différence d'aspect entre les patines exposées moins d'une année et les autres est attribuée à la saisonnalité des paramètres de l'environnement influençant la cinétique de corrosion et en particulier la température, l'humidité relative et la teneur en dioxyde de soufre. En effet, les échantillons ont été exposés à l'automne qui est la période la plus favorable à la corrosion avec une humidité élevée et des températures moyennes [Larrabee, 1953]. Or dans les premiers temps, les produits de corrosion sont probablement très majoritairement lixiviés avec les précipitations et ce n'est qu'à l'issue d'une année complète d'exposition que les patines ont pris un aspect qui évoluera ensuite peu.

Les patines évoluent peu entre les échéances de 12 et 24 mois mais leur aspect tend à s'homogénéiser avec une densité de zones hétérogènes qui diminue particulièrement pour les environnements ruraux et marins.

La Figure 68 présente l'évolution de l'épaisseur de patine en fonction de la durée d'exposition pour les différentes nuances et les différents environnements. Ce graphique met en évidence une croissance rapide de l'épaisseur de la patine lors des 6 premiers mois d'exposition, en particulier pour l'environnement marin, puis une diminution marquée de la vitesse de corrosion. La cinétique de cette seconde phase présente peu de différences d'un environnement à l'autre. La comparaison de la croissance des patines en fonction de la nuance des échantillons montre qu'après 24 mois d'exposition, l'épaisseur des patines des aciers 0000 est nettement supérieure à celles formées sur les autres nuances. En revanche pour les 6 premiers mois d'exposition, c'est la nuance 2202 qui présente l'épaisseur la plus importante. Le phosphore pourrait donc jouer un rôle différent du cuivre et du chrome sur le processus de formation de la patine.

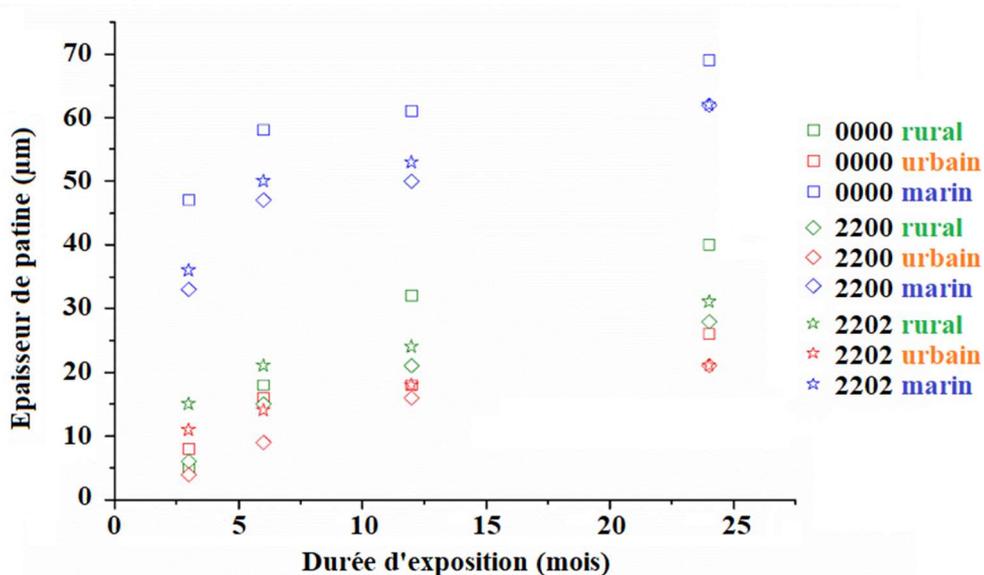


Figure 68 - Evolution de l'épaisseur de patine en fonction de la durée d'exposition.

Après 3 mois d'exposition, les échantillons présentent sur leurs surfaces des points à l'éclat métallique qui ne sont pas mis en évidence dans les conditions de lumière ayant permis d'obtenir les images du Tableau 36. La Figure 69 présente deux macrographies obtenues avec des grossissements de x10 et x100 permettant de mieux distinguer ces points.

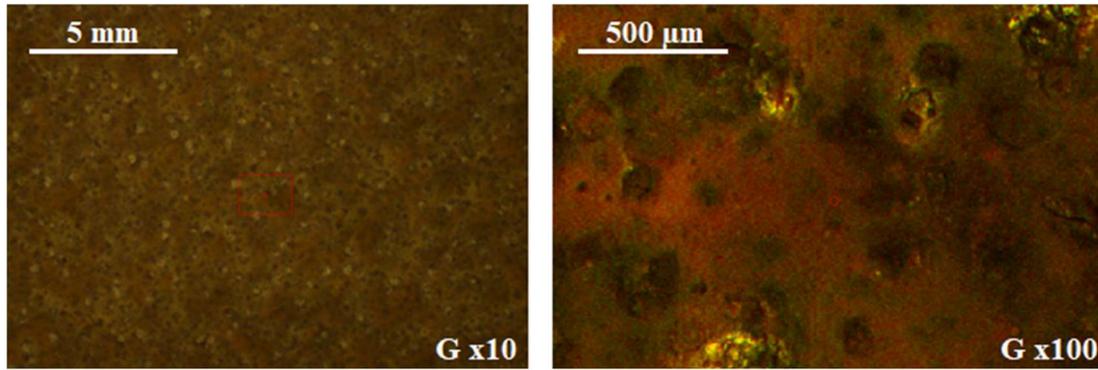


Figure 69 – Points brillants observés sur un échantillon de nuance 2200 exposé 3 mois sur le site marin de Dunkerque.

Ces particules, qui ont une taille de l'ordre de 50 µm de diamètre lorsqu'elles apparaissent sous forme circulaire, sont présentes dès 3 mois d'exposition puis s'atténuent progressivement ensuite. La densité et la taille de ces zones sont similaires pour les différentes nuances mais varient en fonction du site d'exposition. Il est difficile de quantifier l'importance de ces particules par nuance compte tenu de la diversité de leur taille mais la tendance suivante peut être retenue : Dunkerque >> Cherbourg > Lyon > Aurillac > Rodez/Paris. L'analyse par MEB-EDS de ces zones indique une teneur en soufre pouvant atteindre 2,5% contre environ 0,5% pour le reste de la patine. Cependant, il n'a pu être déterminé la composition chimique exacte des composés associés à ces singularités. Du point de vue de la microstructure, la Figure 70 permet d'avancer l'hypothèse que ces zones plus riches en soufre seraient associées à une cristallisation en plaquettes fines mais le lien n'est pas complètement établi.

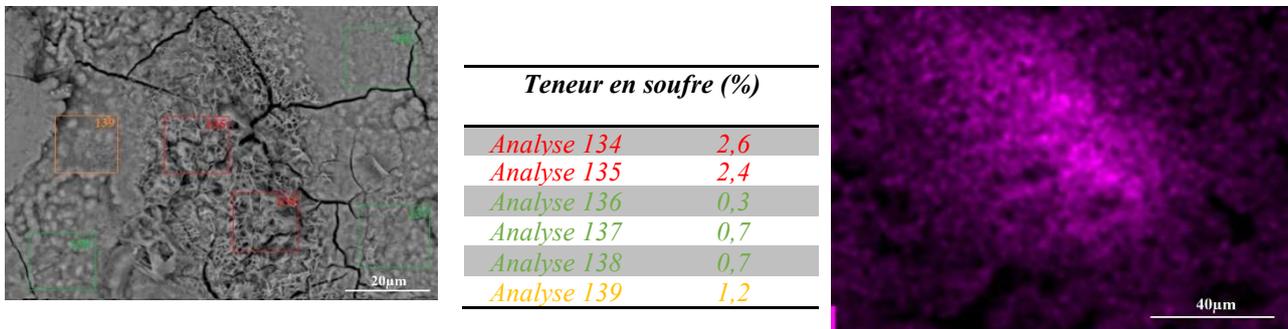


Figure 70 - Zone soufrée de l'échantillon de nuance 2200 exposé 3 mois à Dunkerque. Analyse EDS par zone (à gauche) et cartographie EDS de cette zone (à droite).

Les points brillants répartis sur la surface des échantillons de façon plus ou moins dense présentent donc une teneur plus importante en soufre que le reste de la patine et il apparaît que leur densité varie avec l'environnement dans lequel l'échantillon est exposé. Cependant il n'a pu être mis en évidence de lien entre le nombre ou la densité de ces points d'une part et les paramètres de l'environnement d'autre part, y compris la teneur en dioxyde de soufre.

### 3. Caractérisation de la patine du site urbain de Paris

Les échantillons de nuance 2200 exposés à Paris ont été choisis comme référence car d'une part la nuance 2200 correspond à l'acier autopatinable conventionnel et d'autre part le site de Paris est un site urbain ; or les aciers autopatinables ont été développés pour les milieux riches en dioxyde de soufre.

### 3.1. Morphologie de la patine de l'acier autopatinable 2200

L'observation MEB de la surface de la patine de l'échantillon 2200 exposé pendant 24 mois à Paris présente différents aspects suivant l'échelle considérée. La Figure 71 présente les observations MEB en surface de ces patines à différentes échelles de grossissement. A un grossissement de x50, la surface de l'échantillon présente une surface rugueuse constituée majoritairement de petits bourgeonnements dont le diamètre est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  et sur laquelle il est encore possible de deviner les rayures de polissage surface de l'échantillon avant exposition. A un grossissement de x500, un réseau de fissures est observé entre les bourgeonnements. Enfin, un grossissement de l'ordre de x2000 met en évidence l'aspect cristallisé de toute la surface sous forme de fines aiguilles dont la densité est variable. Morcillo *et al.* ont observé ce type de microstructure sur des aciers autopatinables et l'ont associé à la lépidocrocite à l'aide de mesures par  $\mu\text{Raman}$  [Morcillo, 2016-2].

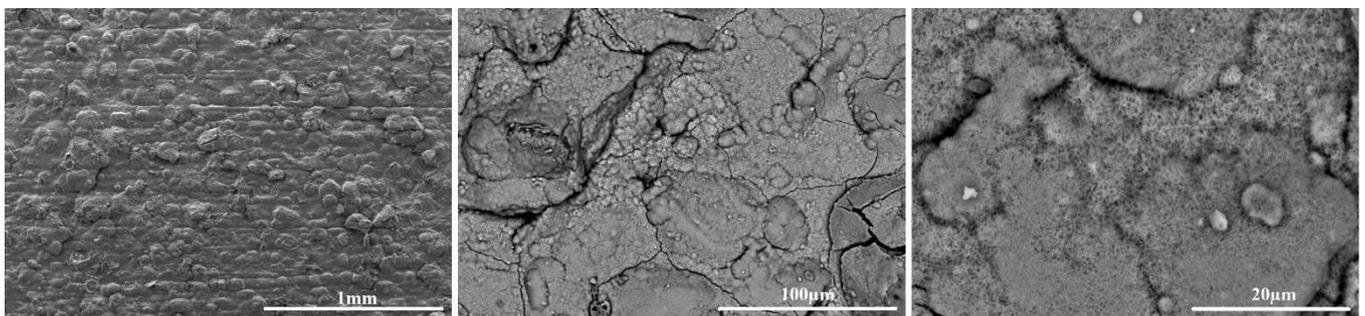


Figure 71 - Surface de l'échantillon 2200 après 2 années d'exposition sur le site de Paris (MEB-SE x50 à gauche, MEB-BSE x500 au centre, MEB-BSE x2200 à droite).

La Figure 71 présente différentes observations MEB de coupes transverses obtenues par cryofracture de la patine après deux ans d'exposition. L'observation sur coupe de la patine révèle que celle-ci présente une épaisseur variable mais généralement de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{m}$  avec une adhérence relativement faible à l'acier comme en témoigne les interstices entre acier et patine observées sur la micrographie de la Figure 72a. La morphologie de la patine est homogène pour les épaisseurs les plus faibles et peut localement laisser entrevoir une organisation stratifiée plus ou moins marquée, parallèle à la surface de l'acier. En revanche, pour les patines plus épaisses généralement associées à des crevasses, il est possible de distinguer deux couches de produits de densité différente comme le montre la micrographie de la Figure 72c : une couche externe présentant une faible densité et organisée localement en strates tandis que la couche interne est isotrope et très dense. Cette microstructure est similaire à la structuration en double couche mise en avant par Yamashita [Yamashita, 1994] ainsi que sur les patines naturelles expertisées au chapitre précédent.

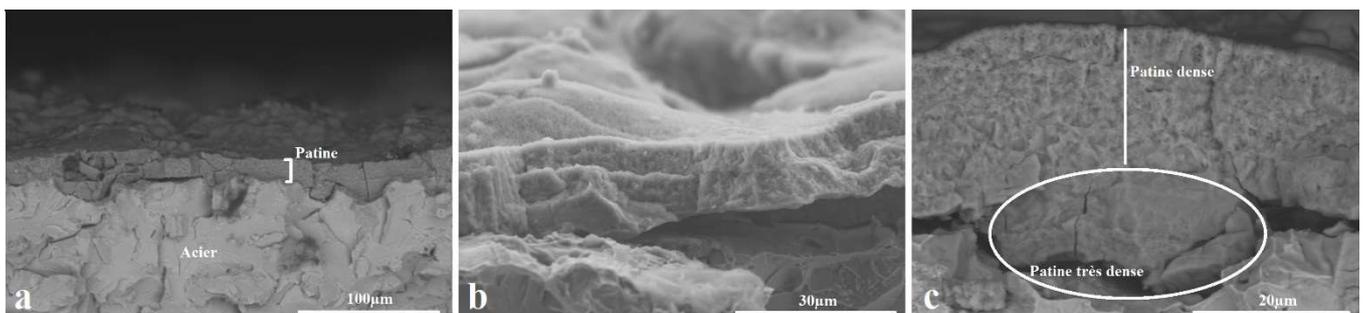


Figure 72 - Vue en coupe de la patine de l'échantillon exposé 2 années à Paris (a), stratifications (b) et détail de la structuration en « double couche » (c) (MEB-BSE x1000, MEB-SE x1500 et MEB-BSE x2200).

L'observation MEB de la coupe transverse polie permet d'apprécier la géométrie de l'interface acier-patine. Sur le panorama présenté sur la Figure 73 et représentant une longueur réelle approchant 2,25 mm, il est possible de constater que le profil de corrosion est irrégulier, autant en surface qu'à l'interface acier/patine. En surface, une rugosité plus importante est associée à des variations marquées de l'épaisseur de la patine. Le panorama met également en évidence deux zones du substrat ne semblant pas recouvertes par la patine et identifiées par les flèches blanches. Ces points ont subi une dissolution très faible ne permettant pas la formation de la patine. Ils serviront de référence pour identifier la profondeur maximale de la dégradation de l'acier. Cette profondeur maximale est déterminée à 65  $\mu\text{m}$ , mais la profondeur d'attaque est relativement homogène avec une valeur moyenne d'environ 23  $\mu\text{m}$ . Les zones qui dépassent cette valeur et qui seront nommées ici crevasses ne représentent que 25% de la longueur du profil. Le fond des crevasses présente généralement un profil circulaire avec un rayon compris entre 15 et 45  $\mu\text{m}$ .

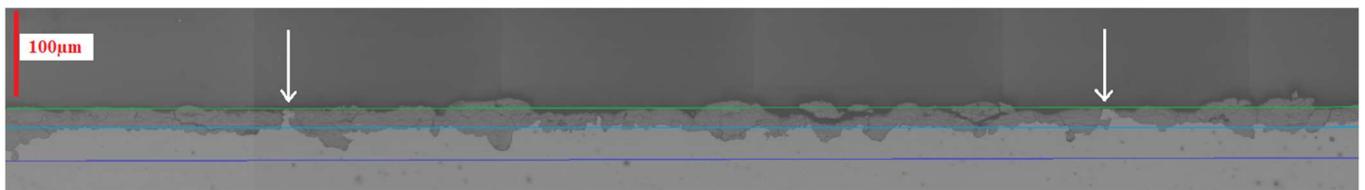


Figure 73 - Panorama de la patine de l'échantillon 2200 exposé 2 ans à Paris vue en coupe (MEB-BSE x350).

Le profil présenté sur le panorama de la Figure 73 illustre le fait que les crevasses sont très généralement corrélées à la présence des bourgeonnements observés à la surface et de défauts au sein de la patine. La patine ne présente pas d'inclusions exogènes tels que des polluants solides mais un certain nombre de défauts structuraux représentés sur la Figure 74 :

- décohésions entre strates laissant entrevoir des vides (a) ;
- porosités importantes allant jusqu'à des vides au sein de patines de fortes épaisseurs surmontant des crevasses. Dans ce cas les vides peuvent apparaître sous forme de décohésions entre strates ou dans la couche compacte (b) ;
- fissuration parallèle à l'interface acier-patine, voire même dans le prolongement de l'interface dans le cas de patines très épaisses. Ces fissures sont généralement corrélées à l'interface patine stratifiée/patine compacte (b) ;
- fragmentation de la patine dense (c).

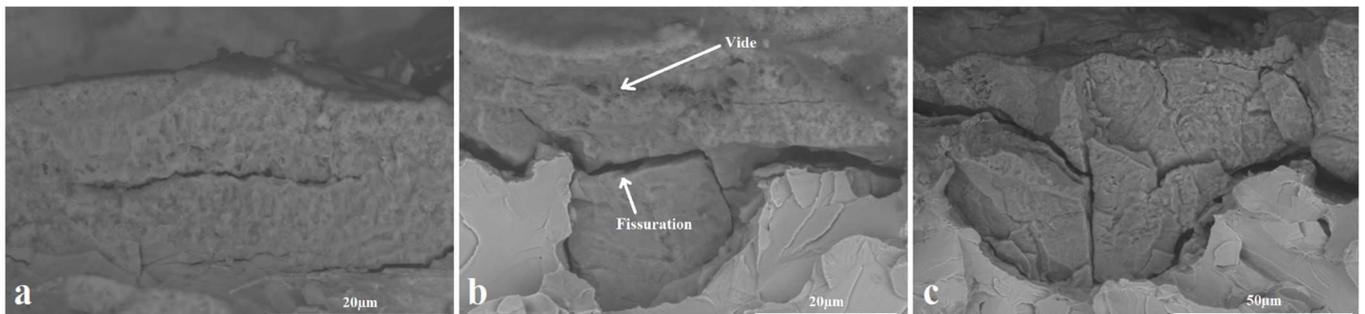


Figure 74 - Mises en évidence : d'une décohésion entre strates (a), d'une fissure dans le prolongement de l'interface acier-patine associée à un vide dans la couche stratifiée (b) et une fragmentation de la patine (c) (MEB-BSE x2500, x2000 et x1000).

Ces défauts sont généralement associés à des patines plus épaisses et en particulier des zones de crevasses (Figure 74b). La présence de porosités et de vides pourrait alors favoriser l'infiltration et la persistance d'un électrolyte au sein de la patine favorisant une corrosion localisée sous dépôt.

### 3.2. Phases présentes dans les patines

La détermination des phases a été réalisée globalement par diffraction des rayons X et localement par des filiations  $\mu$ Raman sur des coupes polies de patine.

La Figure 75 présente le diffractogramme DRX de l'échantillon de nuance 2200, exposé 24 mois à Paris, accompagné de l'indexation des raies suivant les fiches JCPDS 00-029-0713 pour la goethite, JCPDS 00-044-1415 pour la lépidocrocite et JCPDS 01-079-0416 pour les spinelles.

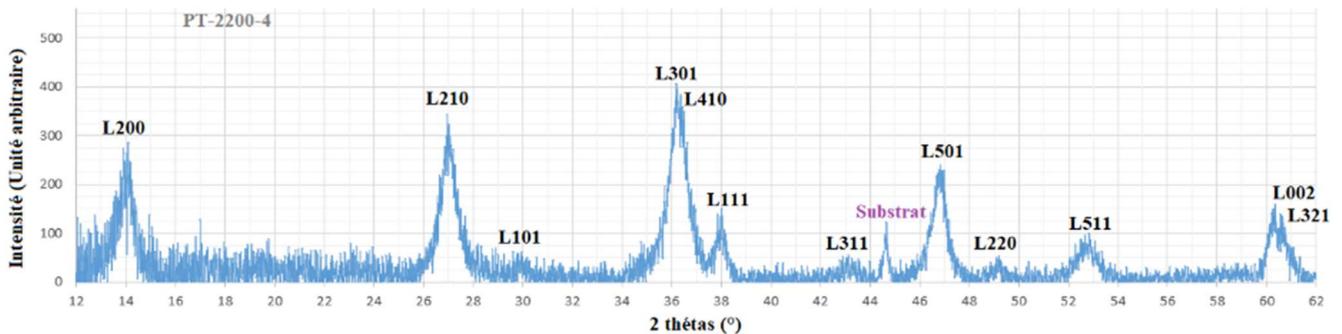


Figure 75 - Diffractogramme de l'échantillon de nuance 2200 exposés à Paris 24 mois.

Le diffractogramme DRX de la Figure 75 présente seulement de la lépidocrocite. Cependant, les analyses  $\mu$ Raman réalisées sur les coupes transverses de patine mettent également en évidence la présence locale de goethite et éventuellement d'un spinelle. La Figure 76 présente ainsi une filiation  $\mu$ Raman obtenue sur une zone de patine épaisse recouvrant ce qui s'apparente à une crevasse de l'échantillon de nuance 2200. Les points de mesure sont numérotés depuis la surface de la patine vers l'interface acier-patine. La surface est composée de lépidocrocite comme le montre le diffractogramme du point 1 qui met en évidence les raies caractéristiques à 250 et 379  $\text{cm}^{-1}$  [Alcantara, 2016]. Le diffractogramme relevé sur le second point correspond à de la goethite avec les raies caractéristiques à 301 et 391  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin le point 3, caractérise la présence de ferrihydrite à l'interface acier/patine.

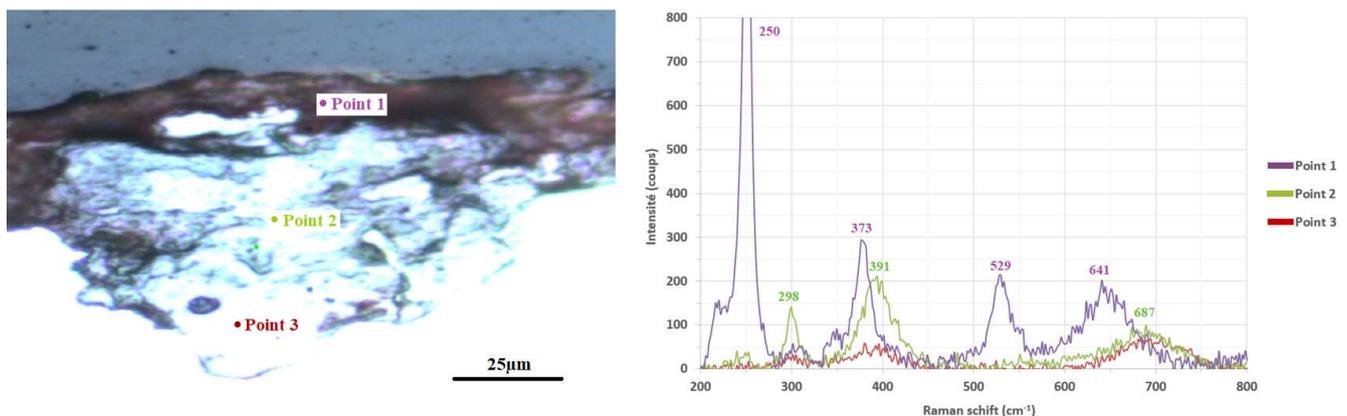


Figure 76 - Filiation  $\mu$ Raman sur une coupe d'un échantillon de nuance 2200 exposé 24 mois à Paris.

Les filiations  $\mu$ Raman obtenues sur les patines d'épaisseur homogène de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  ne mettent en évidence que le signal de la lépidocrocite dont l'intensité croît depuis l'interface acier-patine vers la surface de la patine.

La corrélation entre la position des points de mesure  $\mu$ Raman et la microstructure observée au MEB sur les coupes fractographiques permet de montrer que la lépidocrocite est associée à la couche stratifiée tandis que la goethite et la phase amorphe constituent la couche dense.

*La couche de produits de corrosion présente une épaisseur relativement homogène d'environ 20 $\mu$ m composée de lépidocrocite. Au niveau des zones les plus corrodées, c'est-à-dire présentant la forme de petites crevasses avec une épaisseur de produits de corrosion plus importante, la couche de lépidocrocite recouvre un mélange de goethite et magnétite dont la cristallisation et la teneur relative en goethite est plus faible à proximité de la surface de l'acier.*

### 3.3. Composition chimique : répartition des éléments d'alliage

La Figure 77 présente une filiation MEB-EDS obtenue sur la coupe transverse d'un échantillon de nuance 2200 exposé 2 années sur le site de Paris.

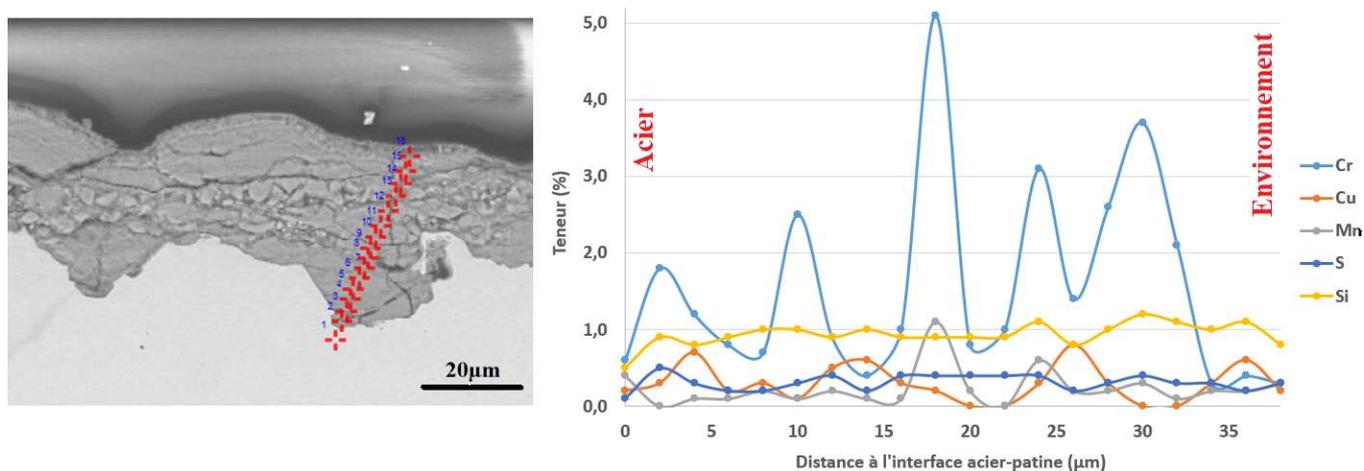


Figure 77 - Filiation MEB-EDS obtenue sur un échantillon 2200 exposé 24 mois à Paris.

Sur 30 $\mu$ m depuis l'interface patine-acier, un très fort enrichissement en éléments d'alliage, particulièrement le chrome et le cuivre, pouvant atteindre plus de 3,5% pour le chrome (hors oxygène), est observé. Sur les 10  $\mu$ m en dessous de la surface de la patine, une faible teneur en cuivre et chrome est détectée. Il semble que les teneurs en cuivre et chrome varient de manière opposée dans toute l'épaisseur de la patine. Le silicium et le manganèse quant à eux sont répartis dans toute l'épaisseur de la patine mais tendent à évoluer de façon opposée alors que le soufre présente un fort enrichissement dans toute l'épaisseur de la patine et plus particulièrement dans la partie interne de la patine.

La double couche observée ci-avant se manifeste également au niveau de la composition chimique et un enrichissement en éléments d'alliage tel que l'avait mis en évidence Yamashita *et al* [Yamashita, 1994] ou [Wang, 2013] par cartographie MEB-EDS ont été observés. Cependant, seuls les enrichissements en manganèse et en chrome sont nettement visibles sur les cartographies EDS. Pour les autres éléments, il est nécessaire de réaliser des mesures quantitatives sous forme de filiations. Seules des filiations MEB-EDS avec un pas très rapproché permettent de visualiser la répartition inhomogène du chrome et du cuivre dans la couche interne de la patine. Ces éléments présentent des alternances de bandes plus ou moins riches en chrome et en cuivre sans que l'évolution des deux ne soit corrélée.

## 4. Influence de la durée d'exposition

### 4.1. Surface des patines

La Figure 78 présente l'évolution de la surface des échantillons de la nuance 2200 exposés à Paris en fonction de la durée d'exposition : 3, 6, 12 et 24 mois.

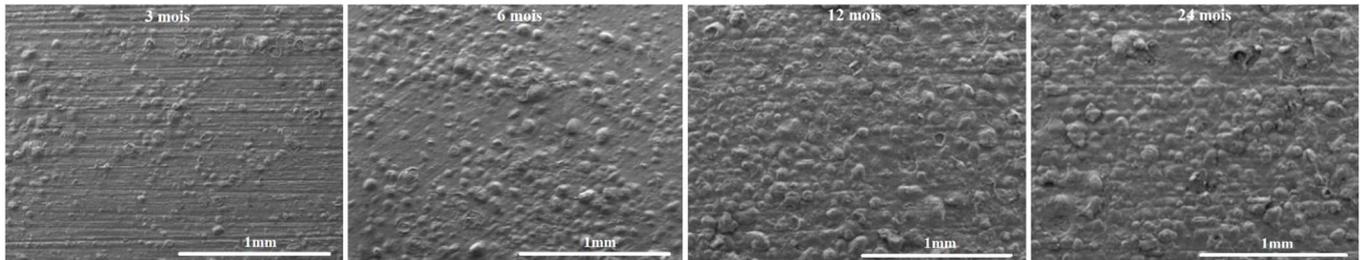


Figure 78 - Evolution de la surface de l'échantillon de nuance 2200 exposé sur le site de Paris en fonction de la durée d'exposition (MEB-SE x50).

Les macrographies de la Figure 78 permettent de constater que la taille des bourgeonnements n'évolue pas mais que leur nombre à la surface de l'échantillon croît avec la durée d'exposition mais cette évolution est surtout perceptible les premiers mois et s'atténue au cours du temps.

### 4.2. Profil de corrosion

Les panoramas présentés sur la Figure 79 permettent la comparaison des profils de corrosion des échantillons de nuance 2200 exposés après 3 et 24 mois d'exposition. Le Tableau 37 compare les principaux paramètres issus de l'étude de ces profils de corrosion.

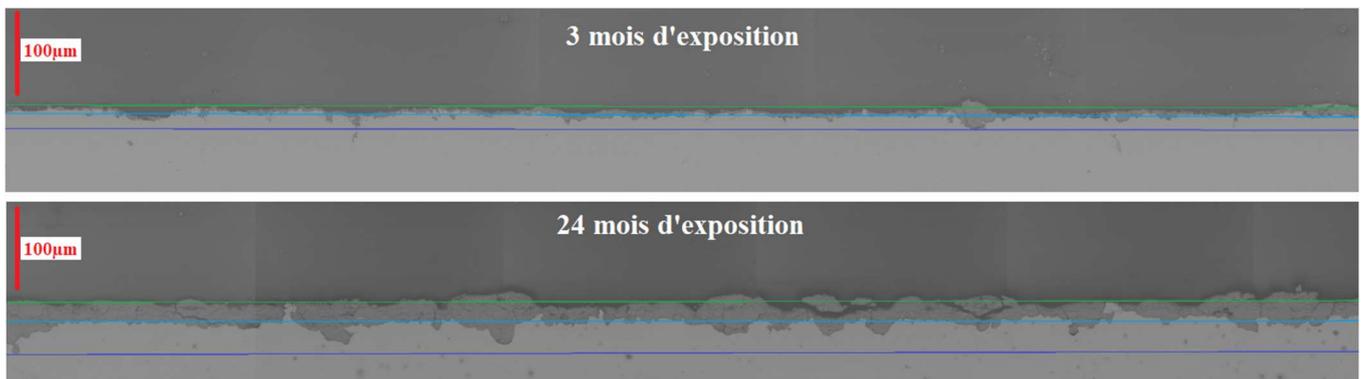


Figure 79 - Profils de corrosion des échantillons de nuance 2200 exposés à Paris après 3 et 24 mois d'exposition (MEB-BSE x350).

Tableau 37 - Comparaison des caractéristiques des profils de corrosion après 3 et 24 mois d'exposition.

	3 mois	24 mois
Perte d'épaisseur homogène de l'acier	10	23
Profondeur moyenne des crevasses (μm)	19	65
Proportion de crevasses (%)	14	25
Rayon moyen du fond des crevasses (μm)	30	11

L'évolution du profil de corrosion entre 3 et 24 mois de corrosion présente une forte augmentation de la proportion de crevasses et la profondeur relative de celles-ci évolue globalement dans les mêmes proportions. Ceci suggère que la corrosion a tendance à se concentrer sur certains points qui évoluent en crevasses.

### 4.3. Phases et composition chimique

Les phases présentes ainsi que leur proportion dans les patines n'évoluent pas entre 3 et 24 mois comme le montrent les diffractogrammes DRX sur la Figure 80 d'échantillons de nuance 2200 exposés à Paris 3 mois et 24 mois.

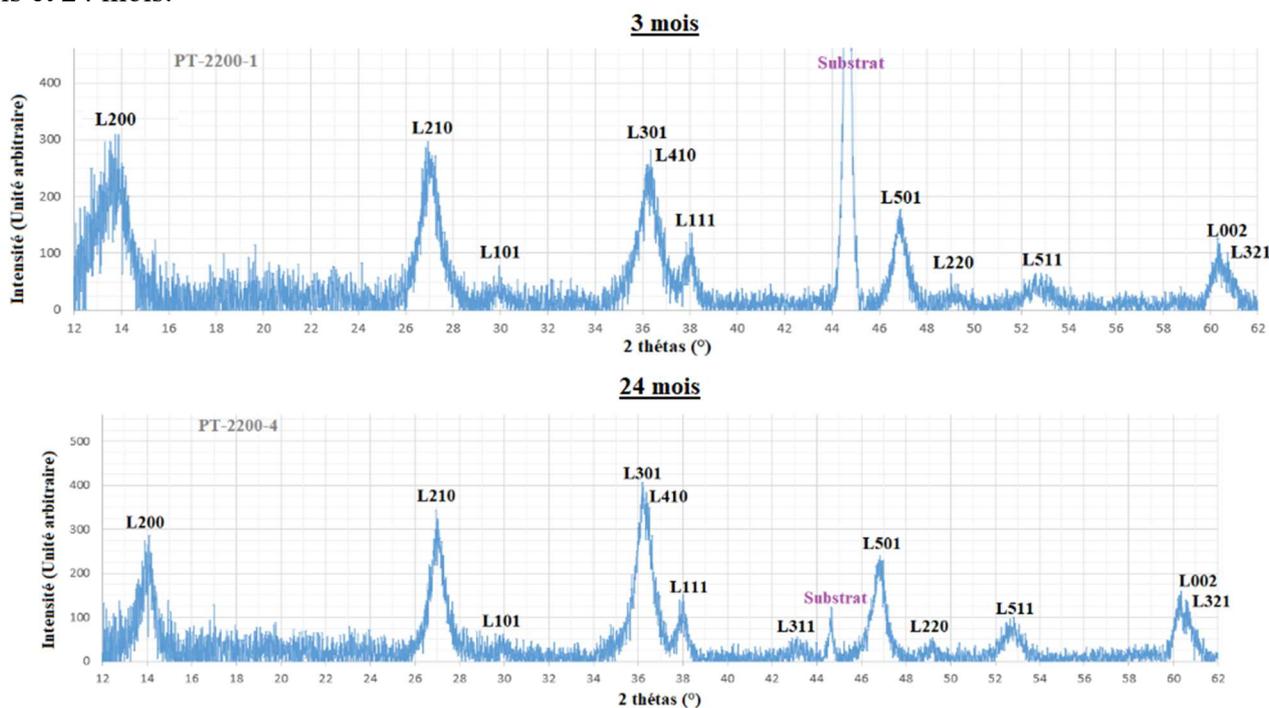


Figure 80 - Diffractogrammes d'échantillons de nuance 2200 exposés à Paris 3 mois (en haut) et 24 mois (en bas).

Les spectrogrammes obtenus à 3 et 24 mois mettent en évidence une atténuation du pic du substrat avec la durée d'exposition liée à l'augmentation de l'épaisseur des produits de corrosion. La largeur relativement importante mais constante des pics de lépidocrocite suggère que la lépidocrocite se présente sous forme de particules fines dont la taille n'évolue pas de manière notable entre 3 et 24 mois d'exposition.

Les filiations  $\mu$ Raman réalisées sur les mêmes échantillons confirment la présence très majoritaire de lépidocrocite mais de la goethite et de la magnétite peuvent également être localement détectées au fond des crevasses, particulièrement pour les échantillons exposés 24 mois.

## 5. Influence de la nuance d'acier sur le site de Paris

### 5.1. Aspect de la surface et profil de corrosion

La surface des différentes nuances exposées 24 mois à Paris ne présentent que peu de différences si ce n'est que la densité des boursouflures est plus importante sur l'échantillon 2200 comme le met en évidence la Figure 81. Cependant, leur taille reste sensiblement identique.

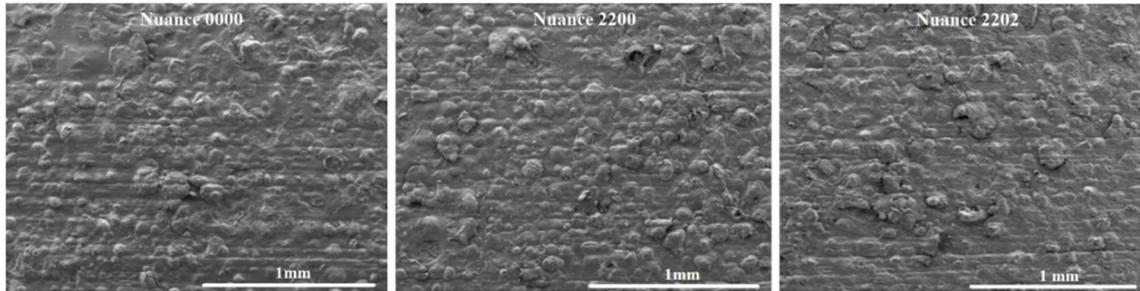


Figure 81 - Aspect de la surface d'échantillons de nuance 0000, 2200 et 2202 exposés 24 mois à Paris (MEB-SE x50).

La Figure 82 présente le profil de corrosion de chacune des trois nuances exposées sur le site de Paris et obtenu sur une coupe polie d'un échantillon enrobé. Ces profils ont une longueur de l'ordre de 2,2 mm. Les épaisseurs de patine visibles sur ces images sont différentes de celles mesurées par méthode non destructives (§2.3), en particulier pour la nuance 0000. Cette observation suggère une cohésion des produits de corrosion plus faibles sur cette nuance et dans une moindre mesure sur l'échantillon 2200 puisque c'est le polissage des échantillons qui a éliminé une partie de la patine.

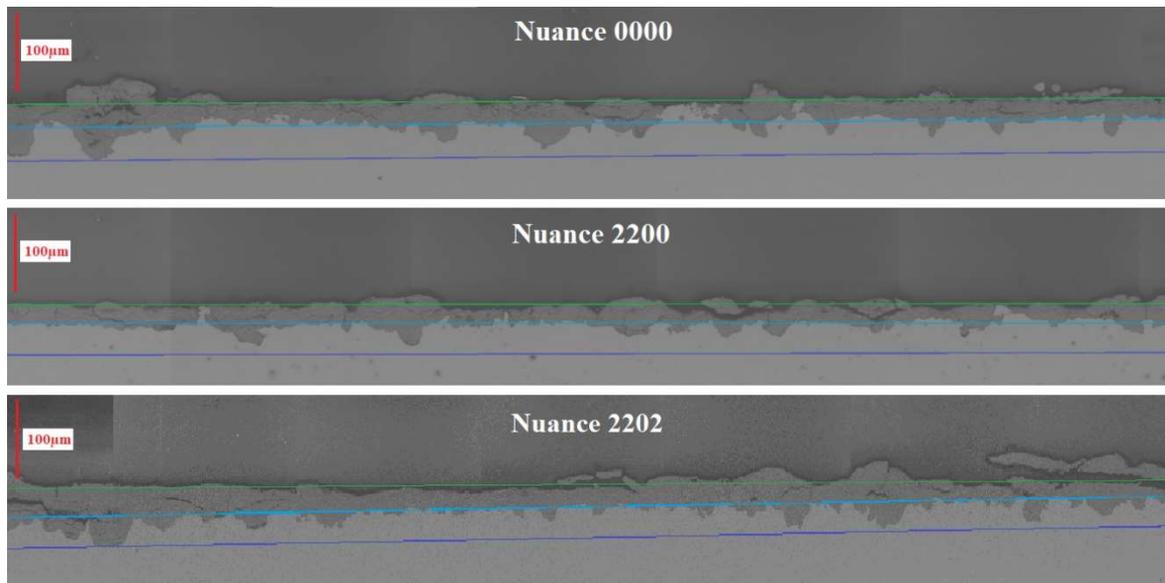


Figure 82 - Profils de corrosion d'échantillons de nuance 0000, 2200 et 2202 exposés 24 mois à Paris (MEB-BSE x350).

Les caractéristiques relevées sur les profils sont détaillées dans le Tableau 38.

Tableau 38 - Comparaison des profils de corrosion après 24 mois d'exposition.

	0000 (I=1,4)	2200 (I=6,2)	2202 (I=8,4)
Perte d'épaisseur homogène de l'acier (µm)	13	23	29
Profondeur max. des crevasses (µm)	34	42	42
Proportion de crevasses (%)	28	25	36
Rayon moyen du fond des crevasses (µm)	22	11	12

Les différentes nuances présentent le même type de profil de corrosion avec une attaque relativement homogène sur 2/3 à 3/4 de la longueur du profil et des crevasses sur le reste du profil. Ces crevasses ont une profondeur qui peut atteindre 2 fois la perte d'épaisseur homogène. Si les attaques par corrosion restent faibles, elles semblent être inversement proportionnelles à l'indice de corrosion tant du point de vue de l'attaque homogène que de l'attaque maximale. Néanmoins, ces valeurs ne sont qu'indicatives puisqu'elles reposent sur l'hypothèse d'avoir bien déterminé le niveau initial de la surface de l'acier. Or, si pour les aciers 2200 et 2202 il semble être assez facile à déterminer car certains points sont exempts de

patine, pour l'acier 0000, il n'y a pas de zone non couverte par la patine, les valeurs pourraient ainsi être sous-estimées.

Les fractographies réalisées sur les différentes nuances ne présentent pas de différences notables hormis la présence de particules blanches dans la patine des aciers 2202 (micrographie de la Figure 83a) et la présence plus marquée de vides au centre des bourgeonnements associés aux crevasses sur ces mêmes aciers (micrographie des Figure 83 b et c). Les particules blanches sont identiques à celles déjà observées dans l'acier et supposées être des particules de chrome.

La présence des précipités riches en chrome déjà mise en évidence lors de la caractérisation des aciers 2202 au §1.1. indique que ceux-ci ne se sont pas dissolus lors du processus de corrosion mais ils se sont accumulés en tendant à s'organiser parallèlement à l'interface acier-patine dans la couche dense de cette dernière.

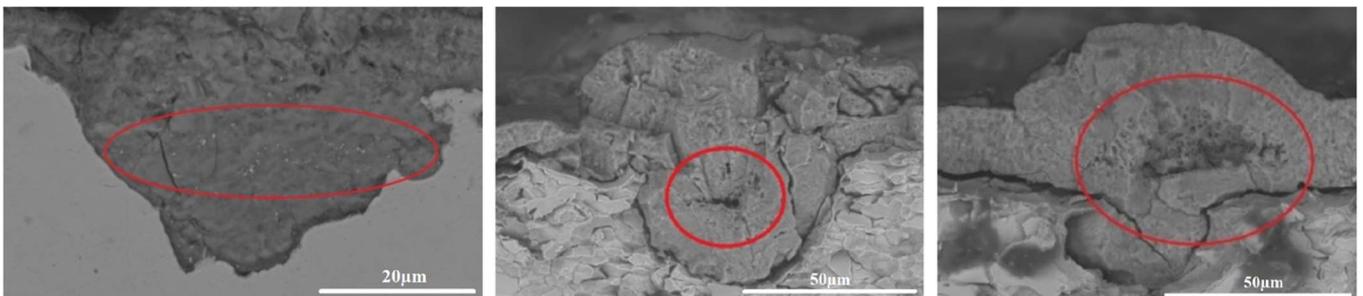


Figure 83 - Précipités riches en chrome (à gauche) et vides (au centre et à droite) dans la patine d'un échantillon de nuance 2202 exposé 24 mois à Aurillac (MEB-BSE x2500, x1000 et x1000).

Ces précipités de chrome sont observables de façon très locale sur la surface des échantillons de nuance 2202 exposés pendant 3 mois sur les sites marins de Cherbourg et Dunkerque. Ils sont alors localisés au fond d'aspérités laissées par les écailles comme le montre la Figure 84.

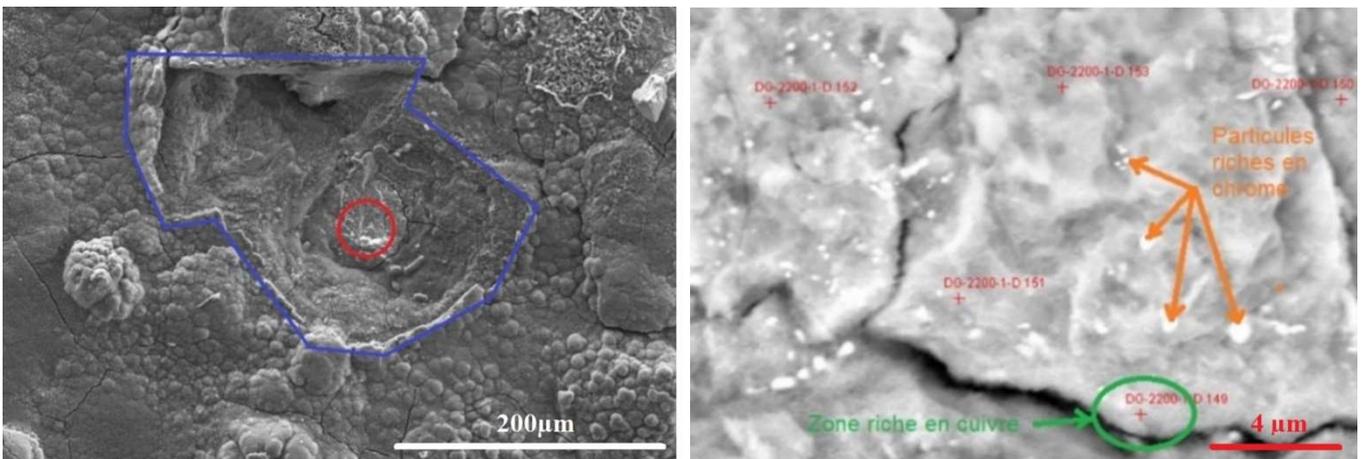


Figure 84 - Présence de précipités riches en chrome à la surface d'un échantillon exposé 3 mois à Dunkerque : sous une écaille. Vue d'ensemble (à gauche) et détail à droite (MEB-SE x250 (à gauche) et x5000 (à droite)).

## 5.2. Phases présentes dans la patine

Les patines des différentes nuances exposées 24 mois à Paris ont été analysées par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 85.

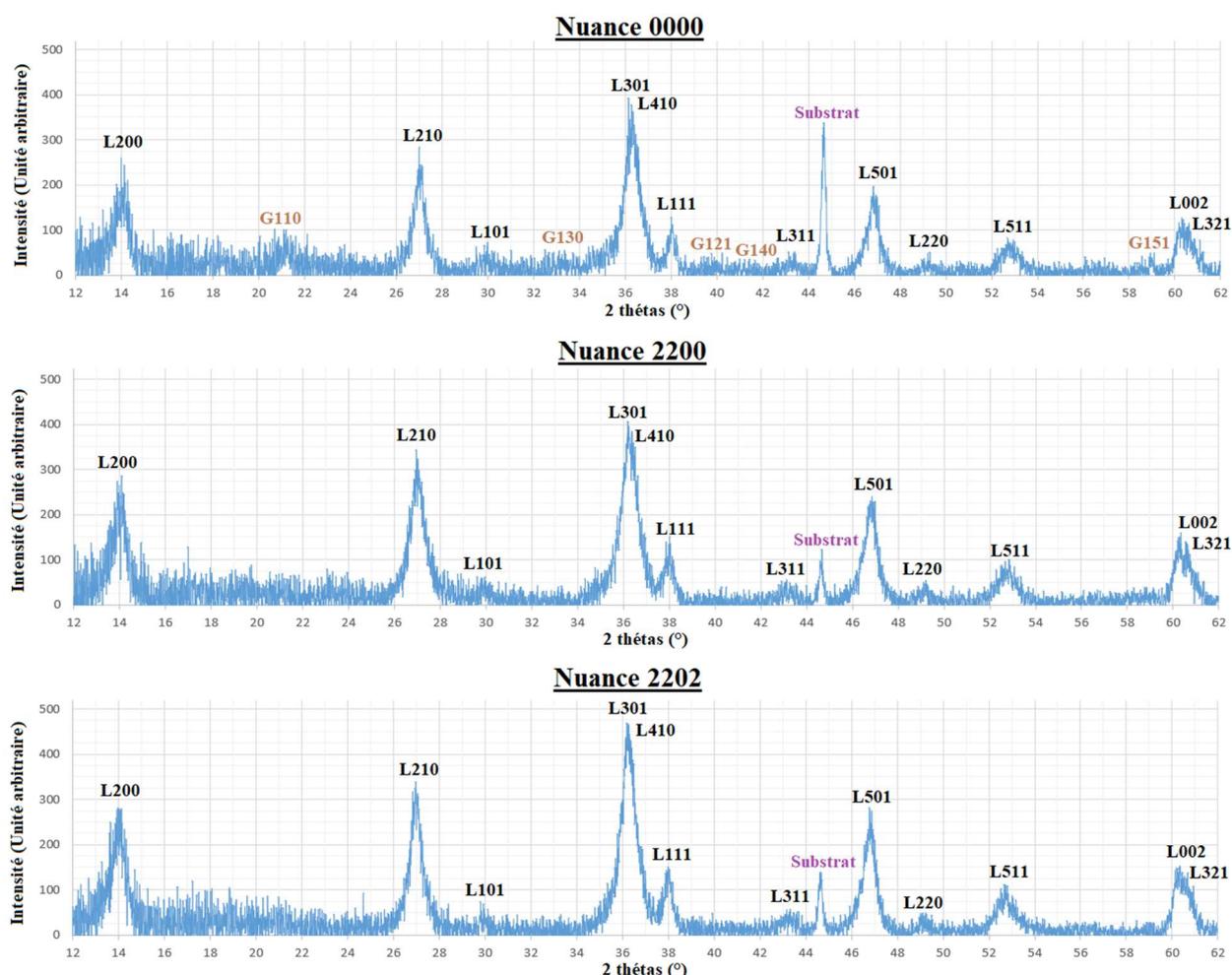


Figure 85 - Diffractogrammes DRX des échantillons de nuance 0000, 2200 et 2202 exposés 24 mois sur le site de Paris.

Les différentes nuances présentent essentiellement le signal de la lépidocrocite mais sur l'échantillon de nuance 0000, des traces de goethite sont également mises en évidence. Or il apparaît que c'est cette nuance qui présente les épaisseurs de patines mesurées les plus importantes (§2.3). Le lien entre ces deux paramètres : teneur en goethite et épaisseur des produits de corrosion est à mettre en regard de la structuration des produits de corrosion dans l'épaisseur de la patine tels qu'ils ont été mis en évidence par mesure  $\mu$ Raman sur l'échantillon 2200, c'est-à-dire que la goethite se forme sous la couche homogène de lépidocrocite à la surface de l'échantillon. Cette hypothèse est confirmée par les mesures  $\mu$ Raman qui montrent que la goethite est plus présente sur l'échantillon de nuance 0000.

Le diffractogramme DRX de l'acier de nuance 0000 est très différent des résultats obtenus par Antunes *et al.* [Antunes, 2014]. Ces auteurs ont publié les résultats d'essais d'exposition d'un acier non allié ( $\text{Cu} < 0,005$ ,  $\text{Cr} < 0,005$  et  $\text{P} = 0,02 \text{ wt\%}$ ) menés pendant 9 mois sur 2 sites différents ; l'un urbain et le second industriel présentant respectivement une teneur en goethite de 30 et 40% dès 2 mois d'exposition et les échantillons exposés sur le site industriel font apparaître de la magnétite dès 6 mois d'exposition (identifiée par DRX et spectroscopie Mössbauer). Les épaisseurs de produits de corrosion ne sont pas rapportées dans la publication mais dans la mesure où il s'agit respectivement de sites urbains et industriels présentant des pertes d'épaisseur d'acier respectivement de 15,4 et 119  $\mu\text{m}/\text{an}$ , ces produits doivent présenter des épaisseurs beaucoup plus importantes que celles de l'échantillon de nuance 0000 exposé à Paris. Ceci pourrait confirmer que la teneur en goethite tend à croître avec l'épaisseur des produits de corrosion pour les durées d'exposition inférieures à quelques années exposées à des milieux non marins.

## 5.3. Composition chimique

L'influence des différents substrats acier sur la composition chimique de la patine se traduit seulement par la plus ou moins forte teneur en éléments d'alliage présents dans la patine suivant la teneur de ces mêmes éléments dans l'acier. L'élément soufre est en revanche présent dans toutes les nuances avec une teneur indépendante de celle de l'acier. La Figure 86 donne à titre d'exemple une filiation obtenue sur l'acier 2202 exposé 2 ans sur le site de Paris.

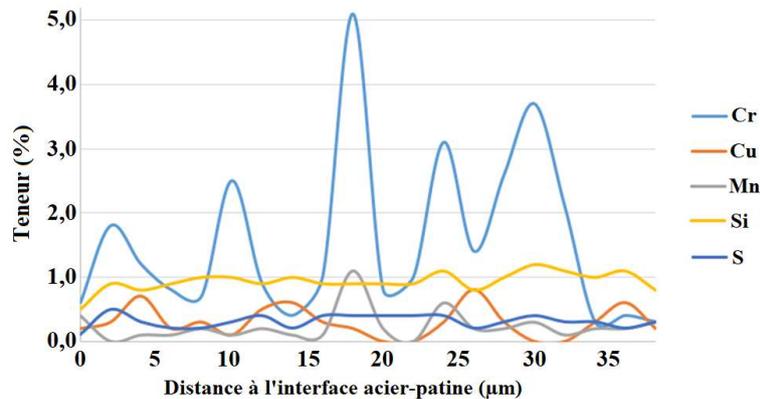


Figure 86 - Filiation MEB-EDS obtenue sur un échantillon de nuance 2202 exposé 24 mois à Paris.

La filiation MEB-EDS présentée à la Figure 86 est très proche de celle de la nuance 2200 présentée à la Figure 77. Toutefois la filiation 2202 présente des teneurs plus fortes en chrome et moins fortes en cuivre bien que les deux éléments soient en plus forte concentration que dans l'acier de nuance 2202. Dans les deux cas, les teneurs en silicium et soufre sont relativement constantes dans l'épaisseur de la patine.

## 6. Influence de l'environnement

### 6.1. Morphologie et phases présentes dans les patines

Du point de vue de la morphologie et des phases composant les patines, les analyses sont qualitatives ou semi-quantitatives et n'ont permis au mieux de distinguer les patines qu'en fonction du type d'environnement (rural / urbain / marin). De ce fait et pour une meilleure lisibilité, seul un site de chaque environnement type est présenté. Les sites présentés ici sont Aurillac, Paris et Cherbourg qui représentent respectivement les types d'environnement rural, urbain et marin.

La Figure 87 présente la surface des échantillons de l'acier autopatinable de référence (nuance 2200) pour la plus longue échéance étudiée (2 années) sur les différents types de sites. L'effet de l'environnement se caractérise par la taille et la densité des bourgeonnements ainsi que la formation d'écailles qui sont de fins morceaux de produits de corrosion de forme circulaire qui se détachent de la surface de la patine. Ces écailles sont mises en évidence par des cercles rouges sur la macrographie de droite de la Figure 87. La surface de l'échantillon exposé sur le site de Paris présente des bourgeonnements de petites dimensions répartis de façon homogène. L'échantillon exposé à Aurillac présente également ces bourgeonnements mais ils sont de taille plus importante et leur répartition est moins homogène. Pour ces deux sites, les rayures de polissage liées à la préparation de surface est encore perceptible, en particulier sur l'échantillon de Paris.

L'échantillon de Cherbourg, quant à lui, présente une surface rugueuse qui a la particularité de présenter des écailles.

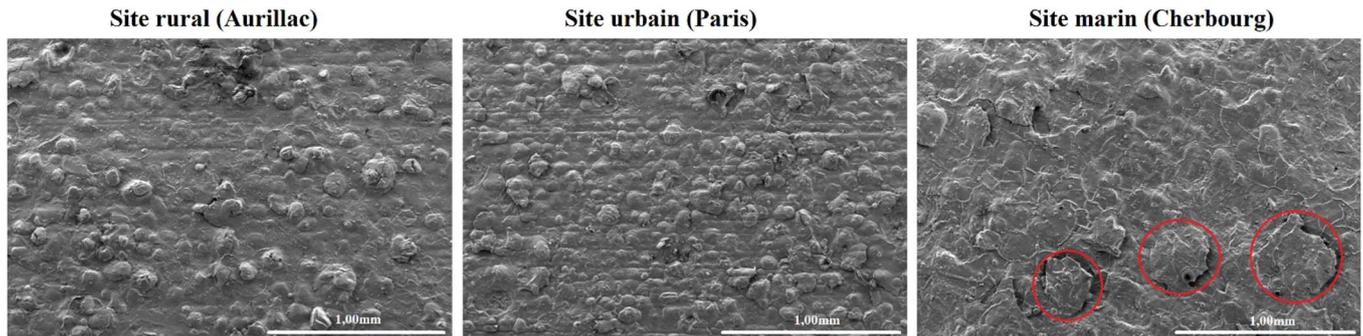


Figure 87 - Surface des échantillons de nuance 2200 observée au MEB après 24 mois d'exposition (MEB-SE x50).

Les échantillons exposés en milieu marin présentent par ailleurs un important réseau de fissures aisément visible comme sur la Figure 88. Par contre, rien ne permet de relier ces fissures à un endommagement de la patine sous l'effet de l'environnement ou comme conséquence de son mode de formation.

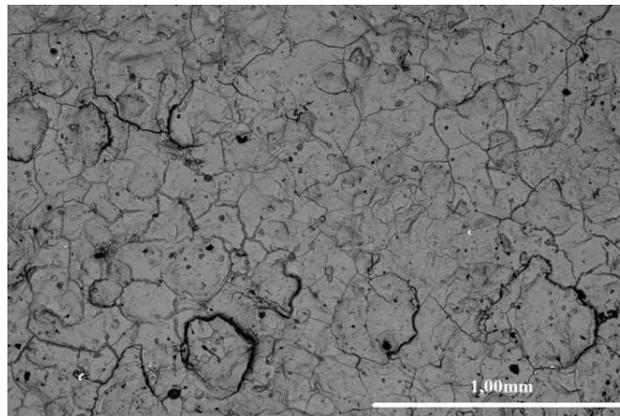


Figure 88 - Fissuration de l'échantillon de nuance 2200 exposé 24 mois à Cherbourg (MEB-BSE x50).

La Figure 89 présente le profil de corrosion de la nuance 2200 sur les trois sites d'exposition : Aurillac, Paris et Cherbourg après 24 mois d'exposition. Ces profils ont une longueur de l'ordre de 2,2 mm. Les caractéristiques relevées sur ces profils sont détaillées dans le Tableau 39.

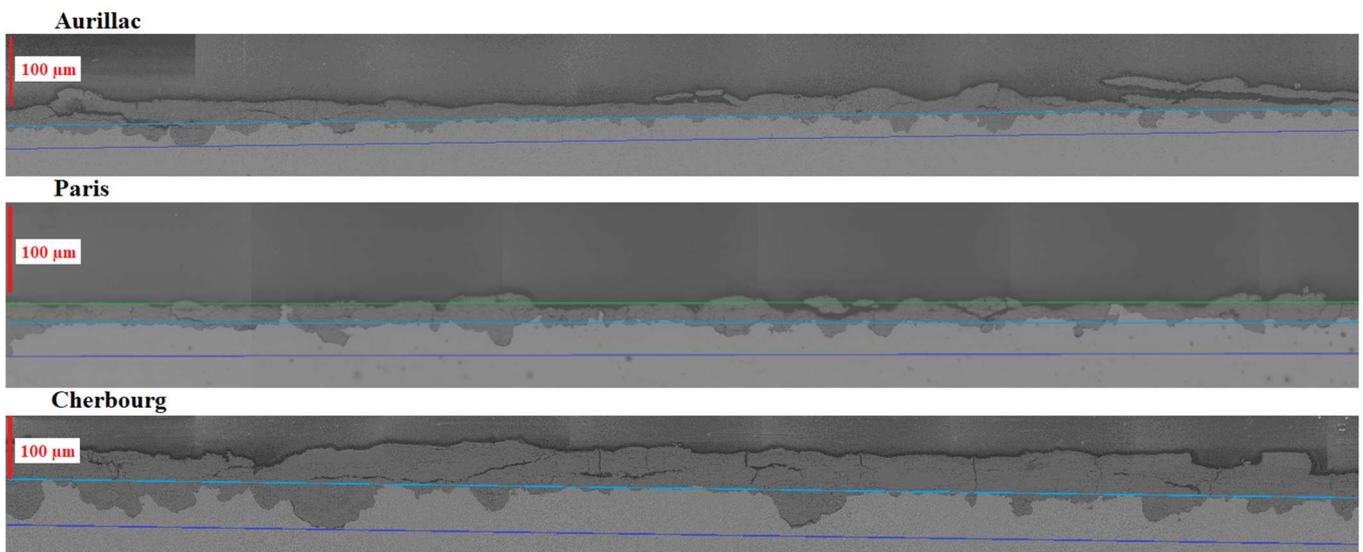


Figure 89 - Coupes polies obtenues sur des échantillons de nuance exposés 24 mois sur les sites d'Aurillac, Paris, Cherbourg (MEB-BSE x350).

Tableau 39 - Comparaison des profils de corrosion après 24 mois d'exposition.

	Aurillac	Paris	Cherbourg
Perte d'épaisseur homogène de l'acier	N.D.	23	N.D.
Profondeur max. des crevasses ( $\mu\text{m}$ )	28	42	85
Proportion de crevasses (%)	22	25	31
Rayon moyen du fond des crevasses ( $\mu\text{m}$ )	13	11	26

La perte d'épaisseur par corrosion de l'acier caractérisée par le paramètre « attaque homogène » n'a pas pu être déterminée pour les sites de Aurillac et Cherbourg, faute de repère évident de la position initiale de la surface de l'acier.

Le profil de corrosion obtenu sur l'échantillon exposé sur le site rural d'Aurillac est assez similaire à celui de Paris que ce soit en termes d'épaisseur de patine ou de profondeur et taille des crevasses. En revanche, le site marin de Cherbourg se distingue de ces deux sites sur ces aspects avec une épaisseur des produits de corrosion plus importante, des crevasses de plus grande dimension et plus de défauts de cohésion dans la patine. Ces résultats suggèrent que les chlorures favorisent à la fois la cinétique de corrosion homogène ainsi que la croissance des zones de corrosion localisée en profondeur.

## 6.2. Phases présentes dans la patine

La Figure 90 montre les diffractogrammes DRX d'échantillons de nuance 2200 exposés 24 mois sur les sites d'Aurillac, Paris et Cherbourg. Les patines sont essentiellement composées de lépidocrocite à l'issue de 24 mois d'exposition quel que soit le site d'exposition considéré. Toutefois, des traces de goethite sont détectées en particulier pour le site de Cherbourg et dans une moindre mesure le site d'Aurillac, comme en témoignent notamment les pics à  $21^\circ$  et  $59^\circ$ .

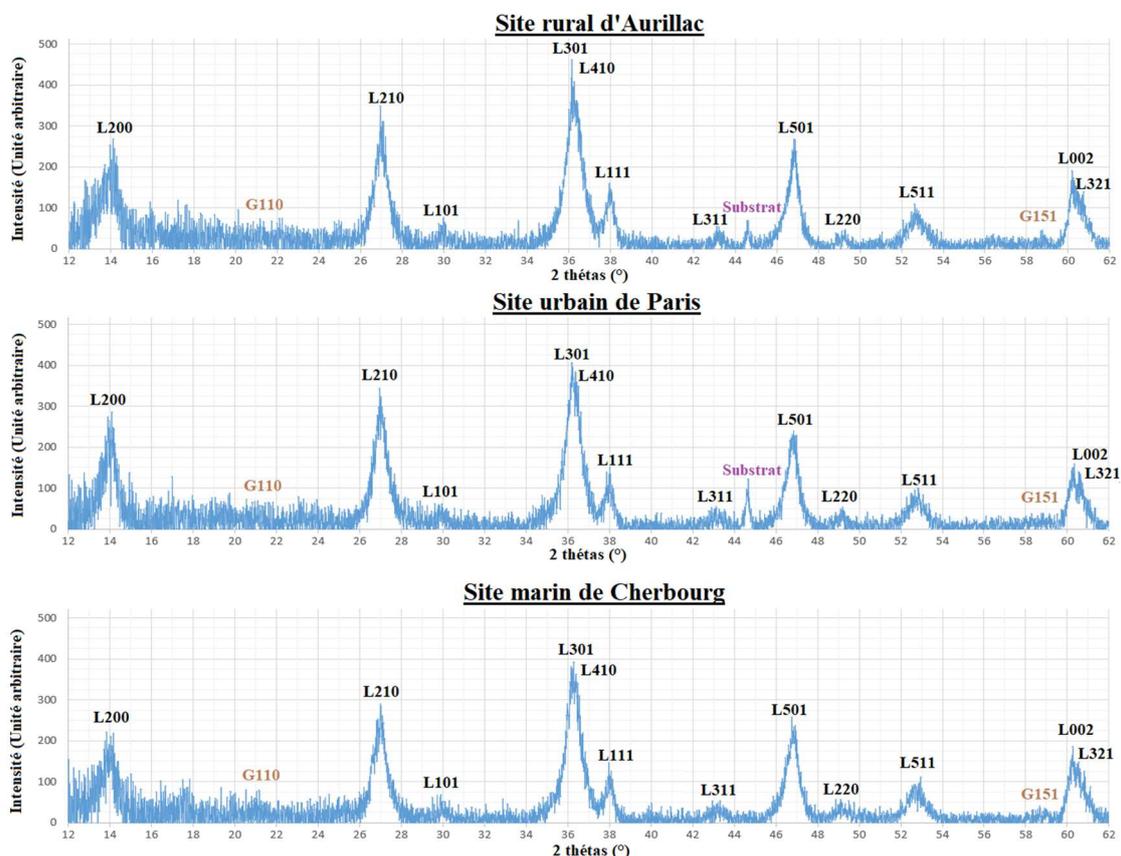


Figure 90 - Diffractogrammes DRX des échantillons de nuance 2200 exposés 24 mois à Aurillac, Paris et Cherbourg.

Les résultats des mesures  $\mu$ Raman ne présentent pas de spécificités d'un environnement à l'autre. L'akaganéite n'a en particulier pas été détectée dans le cas du site marin de Cherbourg. La teneur en chlorures dans la couche de patine apparaît comme étant trop faible.

L'analyse fine de la partie inférieure de la couche superficielle stratifiée des produits de corrosion par le biais de cartographies  $\mu$ Raman met en évidence la présence concomitante de lépidocrocite et de goéthite. La Figure 91 présente ainsi une cartographie obtenue sur une zone stratifiée avec l'image de la zone analysée (à gauche) qui permet de distinguer la stratification ainsi que la répartition de la lépidocrocite et de la goéthite sous la forme de carte dont l'intensité est représentative de l'intensité du pic à  $250\text{ cm}^{-1}$  pour la lépidocrocite et à  $391\text{ cm}^{-1}$  pour la goéthite. Les cartes confirment une répartition différente au sein même de la couche stratifiée : la goéthite est particulièrement intense dans les sous-couches denses des stratifications tandis que la lépidocrocite est présente dans les sous-couches les moins denses. Ce résultat laisse entrevoir la localisation préférentielle de la formation de la goéthite dans la partie interne des couches stratifiées sans qu'il ne soit pas possible d'en dire plus à ce stade.

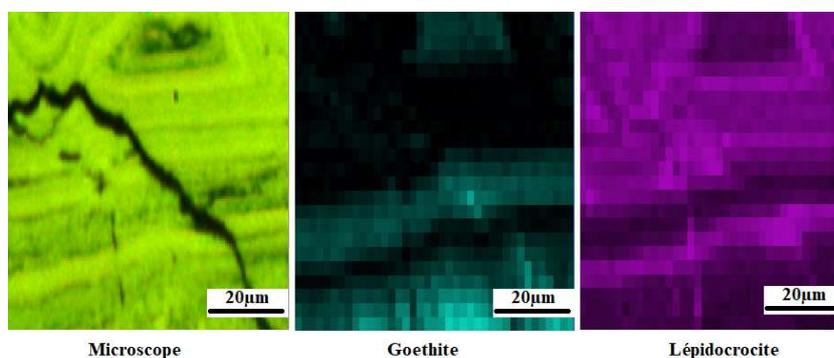


Figure 91 - Cartographie  $\mu$ Raman obtenue sur une coupe polie d'un échantillon CR-0000.

### 6.3. Composition chimique

Il n'a pas été mis en évidence de différence de composition chimique de la patine entre les échantillons exposés sur les sites urbains et les sites ruraux. Les sites marins ayant la double particularité de présenter des patines plus épaisses et des environnements riches en chlorures, les profils chimiques permettent à la fois d'analyser l'effet de l'épaisseur de la patine sur l'évolution de la teneur en éléments d'alliage et l'enrichissement en chlorures de la patine.

La Figure 92 présente un profil chimique obtenu par MEB-EDS sur un échantillon 2200 exposé à Cherbourg pendant 2 ans pour les éléments chimiques ayant une teneur non négligeable dans la patine et hormis l'oxygène. Les chlorures ne sont ainsi pas représentés car la teneur maximale détectée est de l'ordre de 0,4 % ce qui rend aléatoire l'analyse du profil compte tenu de la précision de l'EDS (environ 0,2 %). Néanmoins, il apparaît que la répartition est homogène dans l'épaisseur de la patine. Les profils des autres éléments chimiques sont assez similaires à ceux observés sur les patines formées en environnements ruraux et urbains. Le chrome présente les plus fortes variations à la fois entre la couche interne et la couche externe et à l'intérieur de la couche interne elle-même. Le profil de composition chimique présente un enrichissement pouvant atteindre plus de 2,5 % sur les 30 à 40  $\mu\text{m}$  au-dessus de l'interface acier-patine, ce qui correspond assez bien à l'épaisseur sur laquelle les enrichissements ont été constatés pour les autres environnements. L'augmentation de l'épaisseur de la patine n'a donc pas entraîné une diffusion sur une plus forte épaisseur.

Les autres éléments, en particulier le manganèse et le soufre présentent des variations plus homogènes. Dans le cas du soufre, la teneur constatée dans la patine est plus faible que pour le site de Paris. Ceci tend à confirmer l'origine environnementale du soufre.

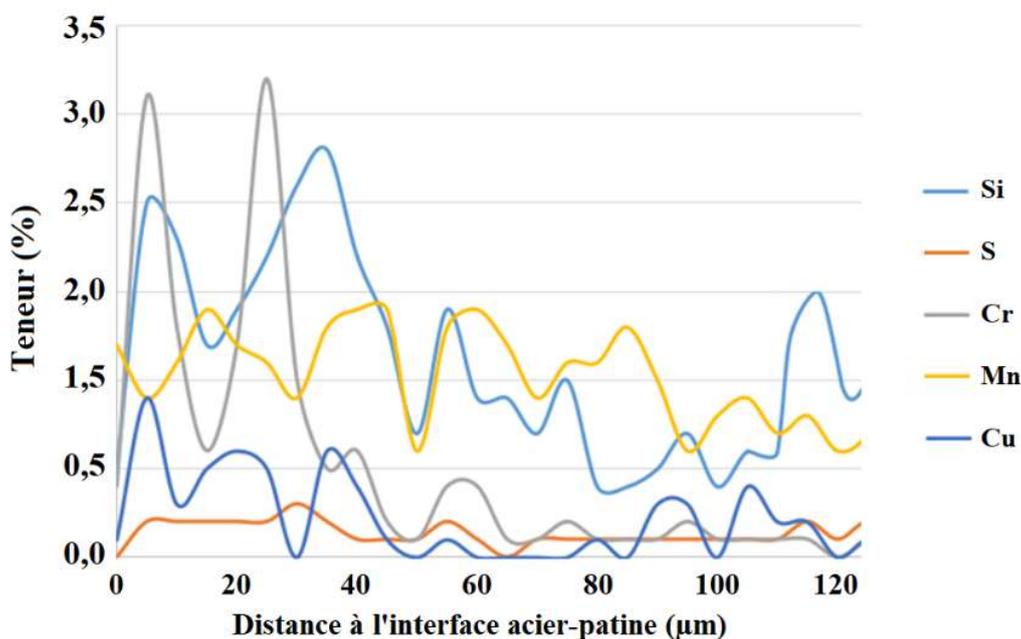


Figure 92 - Filiation MEB-EDS obtenue sur un échantillon de nuance 2200 exposé 24 mois à Cherbourg.

## 7. Composition chimique des patines

Les compositions chimiques élémentaires globales des patines formées sur les aciers exposés pendant 24 mois ont été déterminées dans le but d'analyser les enrichissements relatifs des différents éléments d'alliage dans les produits de corrosion. Les patines ont été dissoutes dans une solution issue de la norme ISO 8407 composée d'acide chlorhydrique à 15% contenant 3,5g d'hexaméthylènetétramine (inhibiteur de corrosion). Les solutions obtenues ont été analysées par ICP-OES à l'aide d'un spectromètre ICP-OES Varian VistaPro à visée axiale. Le soufre et les chlorures n'ont cependant pas pu être dosés.

Le calcul du facteur d'enrichissement est obtenu à l'aide de l'Équation 18.

$$R_x = \frac{\text{Concentration de l'élément } x \text{ dans la solution}}{\frac{\text{Somme des concentrations des différentes éléments dans la solution}}{\text{Teneur dans l'acier de l'élément d'alliage } x}}$$

Équation 18 – Calcul du facteur d'enrichissement  $R_x$  de la patine en élément d'alliage  $x$ .

L'oxygène n'étant pas pris en compte dans la mesure, le résultat peut être comparé directement à la teneur des éléments d'alliage dans l'acier. La Figure 93 présente les valeurs de l'indice  $R_x$  pour les principaux éléments d'alliage considérés comme responsables de la résistance à la corrosion : cuivre, chrome et phosphore en fonction de l'environnement et de la nuance d'acier considérée. La ligne rouge matérialise la teneur en élément dans le substrat acier. Les barres hachurées correspondent aux teneurs maximales déterminées (limite de détection de l'ICP). Seule la nuance 2202 est présente pour le phosphore, les teneurs du substrat acier étant trop faibles pour les autres nuances.

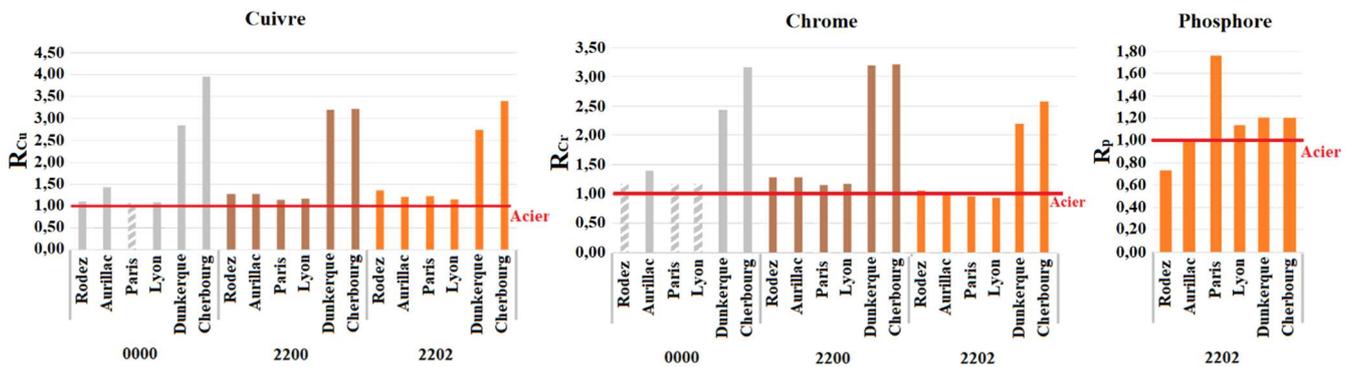


Figure 93 - Enrichissement des patines en comparaison de l'acier pour les éléments cuivre, chrome et phosphore.

Pour les éléments cuivre et chrome, les patines formées dans les environnements marins présentent des teneurs bien plus importantes que celles de l'acier dans des rapports variant de 2 à 4. Le phosphore présente un enrichissement notable seulement pour le site de Paris. Le site de Rodez présente à contrario un appauvrissement de cet élément. Les différentes nuances d'aciers n'ont pas de différences notables de comportement, hormis pour les sites marins pour lesquels il n'est pas observé de différence entre les sites contrairement aux nuances 0000 et 2202.

Les constatations de la Figure 93 peuvent être élargies aux éléments manganèse et silicium. Les tendances sont similaires pour l'aluminium mais les enrichissements sont plus importants : 2 à 3 pour les sites non marins et 4 à 8 pour les sites marins.

L'enrichissement en cuivre et chrome ne pouvant être qu'endogène, les résultats de la Figure 93 pourraient s'expliquer par une lixiviation préférentielle du fer vis-à-vis de ces éléments. Les pertes de masse importantes enregistrées pour les sites marins de Cherbourg et Dunkerque expliqueraient ainsi leurs enrichissements importants. Cette hypothèse est confortée par l'analyse de la relation entre l'épaisseur des produits formés et la teneur en éléments d'alliage de la patine.

Les graphiques de la Figure 94 représentent l'évolution de la teneur en élément d'alliage considéré en fonction de la quantité de produit de corrosion formé (ce qui permet de les relier aux sites : les environnements marins présentant de très fortes quantités de produits formés en comparaison de celle formée sur les sites ruraux et urbains). Sur le même graphique, sont représentées les quantités d'éléments d'alliage correspondant à la teneur de l'acier, donc à un enrichissement nul. Les teneurs dans la patine sont représentées en foncé (gris foncé, bleu foncé et rouge) et celles associée à l'acier en couleurs claires (gris clair, bleu clair et jaune).

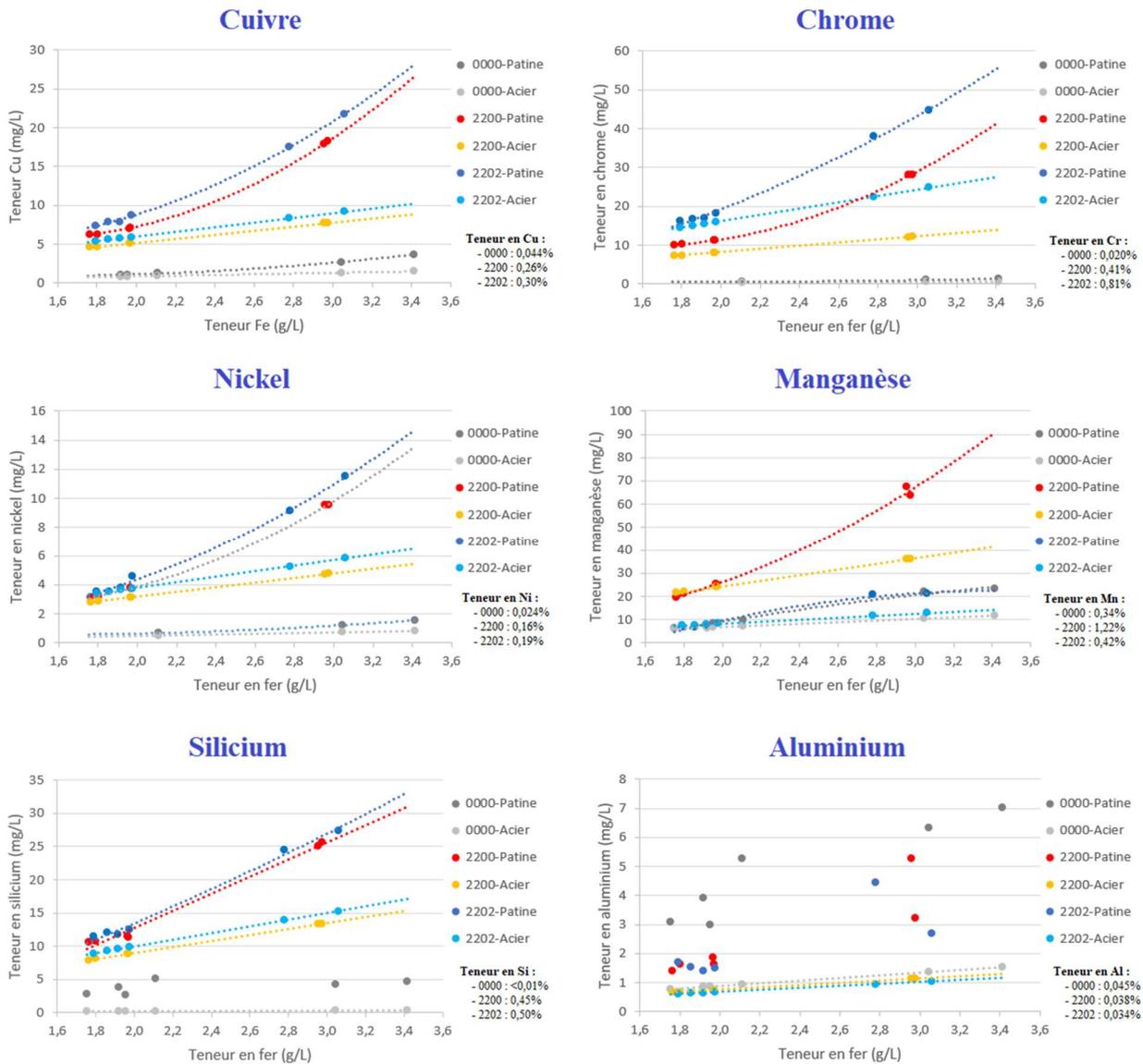


Figure 94 - Enrichissements en éléments d'alliage en fonction de la quantité de produits formés sur les échantillons.

Les résultats présentés sur la Figure 94 mettent en évidence trois types d'enrichissement suivant l'élément d'alliage considéré :

- Les éléments ayant les masses atomiques les plus importantes : cuivre, chrome, nickel et manganèse présentent un enrichissement qui diverge de la teneur de l'acier suivant une loi polynomiale de degré 2 lorsque la quantité de patine croît ;
- L'enrichissement de la patine en silicium diverge également de la teneur en silicium de l'acier mais suivant une relation linéaire avec la quantité de produits de corrosion ;
- Les éléments aluminium et phosphore ne présentent, quant à eux, pas de lien évident entre leur teneur dans la patine et l'épaisseur ce celle-ci bien que l'enrichissement soit avéré.

Compte tenu du fait que les enrichissements sont corrélés à la teneur initiale des éléments dans l'acier et qu'ils ne sont ni liés à la façon dont les éléments chimiques interviennent dans la microstructure de l'acier (le chrome, le silicium et le phosphore par exemple sont en éléments de substitution dans l'acier [Lafrance, 2000] ni à la formation de composés spécifiques dans la patine, ils ne sont pas de nature exogène mais bien endogène.

La différence d'enrichissement entre les éléments lourds d'une part et le silicium d'autre part pourrait s'expliquer par des processus différents. Dans le cas du silicium, l'enrichissement pourrait se faire au cours de la croissance des produits de corrosion avec une lixiviation préférentielle du fer ce qui conduit à un enrichissement homogène des produits de corrosion en silicium, entraînant ainsi un enrichissement « linéaire ». La loi polynomiale d'ordre 2 observée dans le cas des éléments cuivre, chrome, nickel et manganèse ne peut pas s'expliquer par une lixiviation préférentielle du fer au cours de la croissance de la patine mais, considérant que ces éléments se trouvent préférentiellement dans la couche interne des produits de corrosion comme Yamashita *et al.* l'ont décrit dans leur modèle [Yamashita, 1994]. Une dégradation de la surface de l'échantillon sous forme d'écaillage dont l'intensité serait dépendante de l'épaisseur de la patine permettrait d'expliquer ce type de loi. En effet, la couche interne étant plus riche en éléments d'alliage, un écaillage en surface plus important conduit à une teneur moyenne en éléments d'alliage de la patine plus importante. Or ce type d'écaillage est plus important sur la surface des échantillons exposés dans les milieux marins que dans les milieux ruraux et urbains.

## 8. Analyse cinétique de la formation des patines

La cinétique de corrosion des échantillons est associée à l'évolution de leur perte de masse au cours du temps, déterminée par comparaison entre la masse initiale de l'échantillon et la masse après dissolution des produits de corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique additionnée d'inhibiteurs de corrosion. Dans cette approche, les résultats de tous les sites sont pris en compte car il s'agit d'analyses quantitatives qui permettent donc de discriminer plus précisément le comportement des échantillons y compris au sein d'un même type d'environnement (marin, rural ou urbain).

### 8.1. Effet de l'environnement

La Figure 95 présente les pertes de masses déterminées sur les échantillons de nuance 2200 en fonction de la durée d'exposition pour les différents sites étudiés. La couleur des marqueurs est fonction du type d'environnement : bleu pour les sites marins, vert pour les sites ruraux et orange pour les sites urbains.

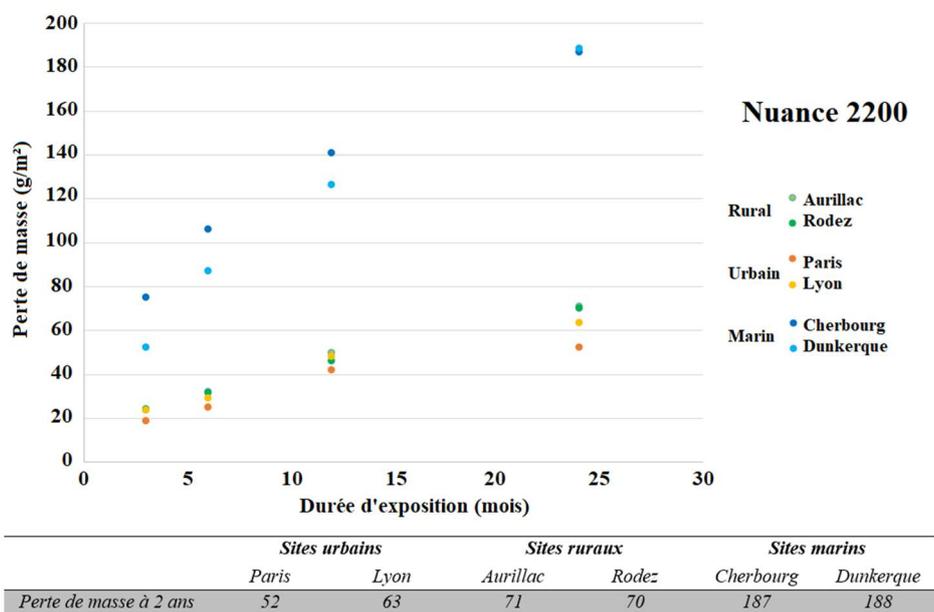


Figure 95 - Evolution des pertes de masse en fonction de la durée d'exposition et du site d'exposition pour la nuance 2200.

Dès les premiers mois d'exposition, les cinétiques de dégradation sont plus élevées en milieu marin par rapport aux deux autres environnements. En début d'exposition, la perte de masse sur le site de Cherbourg est plus grande que celle observée sur le site de Dunkerque. Ceci est probablement lié à la teneur en chlorures de  $45 \mu\text{g}/\text{dm}^2/\text{j}$  sur le site de Cherbourg, alors qu'elle n'est que de  $28 \mu\text{g}/\text{dm}^2/\text{j}$  sur le site de Dunkerque. Dans le cas présent, une différence de teneur en dioxyde de soufre de  $7,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  semble donc avoir moins d'effet qu'une différence de  $18 \mu\text{g}/\text{dm}^2/\text{j}$  en chlorures sur la vitesse initiale de corrosion. En effet, si c'est le site de Cherbourg qui présente la plus forte teneur en chlorures, c'est le site de Dunkerque qui présente la plus forte teneur en dioxyde de soufre. Lorsque la durée d'exposition augmente, la différence de pertes de masse s'amenuise et, après 24 mois, elles sont identiques. Les chlorures tendent à rester en surface lorsque la quantité de sulfate reste modérée et que la patine contient relativement peu de fissures et porosités [Monnier, 2009].

Les pertes de masse en milieu rural et urbain sont très proches lors des premiers mois d'exposition, et les évolutions observées en fonction de la durée d'exposition sont quasi similaires.

Après 24 mois d'exposition, deux grands types d'environnements peuvent être distingués : les environnements marins et les deux autres (rural et urbain) car les pertes de masse des environnements marins sont de l'ordre de  $190 \text{ g}/\text{m}^2$  contre  $50$  à  $70 \text{ g}/\text{m}^2$  pour les deux autres environnements. Ces pertes de masse indiquent que tous les environnements, y compris les environnements marins, peuvent être classés en classe C2 suivant la norme ISO 9223 [ISO 9223, 2012]. En effet, les pertes de masse sont comprises entre  $10$  et  $200 \text{ g}/\text{m}^2$ . Cette classe correspond à un faible niveau de corrosion et est attribuée à la faible teneur en dioxyde de soufre.

Des mesures menées conjointement par l'Université de Dortmund et l'Institut de la corrosion de Dresde viennent corroborer ces résultats [Ungermann, 2021]. Cette étude portait sur 3 nuances d'acier d'indice de corrosion très proches de ceux de la présente étude : 1,2, 6,3 et 8,2 et exposés sur 3 sites allemands caractérisés par leurs teneurs en dioxyde de soufre différentes ( $1,8$ ,  $2,2$  et  $44,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Les classes de corrosivité déterminées à partir des pertes de masse des échantillons après une année d'exposition étaient C2 pour les sites dont les teneurs en dioxyde de soufre étaient les plus faibles et C3 pour le site présentant une teneur en dioxyde de soufre de  $44,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Les résultats mettent également en évidence une absence de corrélation directe entre la teneur en dioxyde de soufre et la vitesse de corrosion. En effet, les sites d'Aurillac et Rodez présentent des pertes de masse surfacique de  $70$  et  $71 \text{ g}/\text{m}^2$  pour des teneurs en dioxyde de soufre de l'ordre de  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne annuelle tandis que pour les sites de Lyon et Paris, les pertes de masse sont respectivement de  $63$  et  $52 \text{ g}/\text{m}^2$  avec des teneurs en dioxyde de soufre de  $4,5$  et  $6,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Au-delà de la teneur en dioxyde de soufre, la principale différence entre les environnements ruraux et urbains réside dans la température moyenne. Ces résultats suggèrent que la température réduit la vitesse de corrosion ce qui est conforme au modèle de l'ISO 9223 mais l'effet est supérieur à celui attendu. L'imprécision du modèle vis-à-vis de ce paramètre pourrait avoir été occulté par les fortes teneurs en  $\text{SO}_2$  des atmosphères ayant permis de l'établir.

## 8.2. Effet de la composition chimique des aciers

La Figure 96 présente la comparaison des pertes de masse après deux années d'exposition pour les trois nuances exposées : acier de référence (0000), acier autopatinable conventionnel (2200) et acier autopatinable au phosphore (2202). Les résultats de trois types d'environnements sont affichés : Paris (urbain), Aurillac (rural) et Cherbourg (marin).

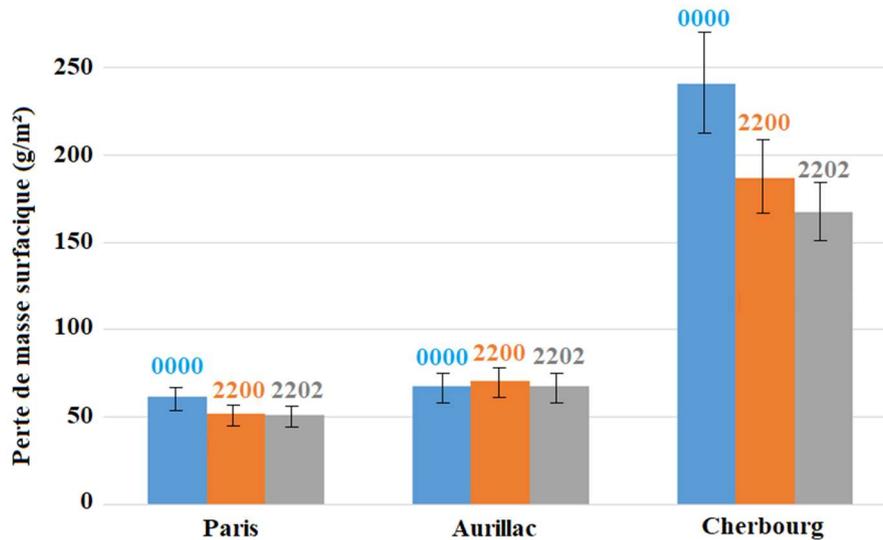


Figure 96 - Pertes de masse surfacique relevées sur les sites de Paris, Aurillac et Cherbourg après 24 mois d'exposition.

Une nette différence apparaît entre les 3 nuances pour le site de Cherbourg qui présente par ailleurs les plus fortes pertes de masses. En effet, l'acier 0000 présente une perte de masse dépassant les 240 g/m<sup>2</sup>, contre 180 et 165 g/m<sup>2</sup> respectivement pour les aciers 2200 et 2202. Les aciers autopatinables conventionnel et au phosphore présentent en comparaison des vitesses plus faibles d'environ 20 et 30% respectivement qui mettent en évidence une corrélation entre indice de corrosion et perte de masse. Pour les deux autres types d'environnement, les différences sont très faibles, voire négligeables dans cette gamme de durée d'exposition. Pour le site de Paris, la perte de masse est légèrement plus faible pour les deux aciers autopatinables, avec des différences d'environ 15 et 20%. Il est plus difficile de dégager une tendance pour le site d'Aurillac pour lequel la perte par corrosion peut même être légèrement plus importante (4%) pour l'acier autopatinable conventionnel que pour les autres nuances mais cette tendance est à relativiser compte tenu des faibles pertes de masse observées.

Hormis le site d'Aurillac, ces observations sont conformes aux attentes basées sur l'indice de corrosion défini par l'ASTM G101 [ASTM G101, 2004] sur les bases d'essais réalisés dans les années 1940. En effet, l'acier de référence présente, pour rappel, un indice de 1,4 contre 6,2 pour l'acier autopatinable conventionnel et 8,4 pour l'acier autopatinable au phosphore. Ungermann *et al.* [Ungermann, 2021] ont également observé une perte de masse à l'issue de 2 années d'exposition corrélée à l'indice de corrosion.

L'évolution des pertes de masse au cours du temps pour les nuances 0000 et 2202 met en évidence une atténuation de la cinétique de corrosion moins importante pour les aciers 0000 et 2200 que pour l'acier 2202. Ces différences sont quantifiées dans le paragraphe suivant relatif à la modélisation et l'extrapolation des mesures de pertes d'épaisseur à travers les paramètres  $r_{\text{corr}}$  et  $b$ .

## 8.3. Modélisation et extrapolation

### 8.3.1. Etude des paramètres du modèle

Le modèle le plus communément admis est celui de la norme ISO 9224 [ISO 9224, 2012]. Il relie la perte de masse au temps sous la forme :  $C = r_{\text{corr}} t^b$  avec  $C$  la perte d'épaisseur ou la perte de masse surfacique à l'échéance  $t$ ,  $r_{\text{corr}}$  et  $b$  des coefficients liés respectivement à l'acier et à l'environnement.

Les pertes de masse surfacique en fonction de la durée d'exposition pour les échantillons de nuance 2200 exposés dans les différents sites sont représentées en échelle bi logarithmique sur la Figure 97. Les relations linéaires observées avec de bons coefficients de régression (0,961 à 0,998) confirment la robustesse du modèle d'autant plus que celui-ci suppose des conditions d'exposition identiques entre les prélèvements, ce qui n'est pas le cas ici. En effet, s'il est raisonnable de supposer que les conditions d'exposition sont identiques d'une année à l'autre, ce n'est pas le cas entre des prélèvements réalisés au cours d'une même année car les différentes saisons présentent de grandes disparités de température et d'humidité qui influent sur la vitesse de corrosion.

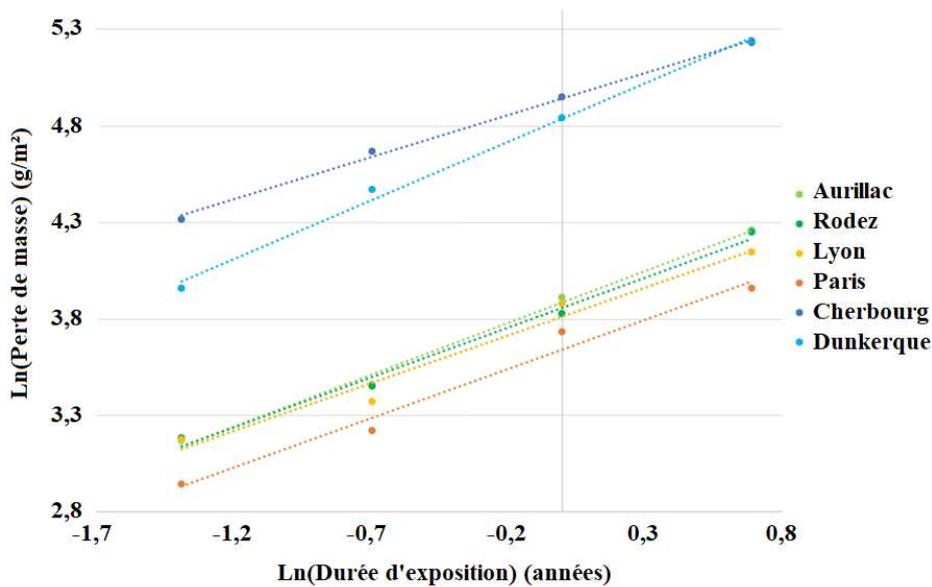


Figure 97 - Représentation bi-logarithmique des pertes de masse en fonction de la durée d'exposition pour la nuance 2200.

Les paramètres  $r_{\text{corr}}$  déterminés à partir des régressions linéaires sont présentés dans le Tableau 41 et comparés au paramètre  $r_{\text{corr}}$  calculé à partir des caractéristiques des environnements étudiés présentés au Tableau 40 suivant la formule de l'Équation 19 issue de la norme ISO 9223.  $R_{\text{corr}}$  correspond à la perte de masse ou d'épaisseur de l'acier par corrosion après une année d'exposition. Il est ici exprimé en  $\text{g/m}^2$ .

Tableau 40 - Caractéristiques des environnements étudiés

	$T(^{\circ}\text{C})$	$HR(\%)$	$SO_2 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$Ct (\mu\text{g}/\text{dm}^2/\text{j})$
Rodez-	11,6	79	0,1	0,18
Aurillac	11,1	N.D.	0,1	0,17
Paris	13,4	71	5,3	0,28
Lyon	13,6	70	3,6	0,15
Cherbourg	11,3	85	0,4	4,50
Dunkerque	12,1	84	6,3	2,79

$$r_{corr} = 1,77P_d^{0,52} \cdot \exp(0,020HR + f_{St}) + 0,102 S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033HR + 0,040T)$$

$P_d$  : Vitesse de dépôt de SO<sub>2</sub> (mg/(m<sup>2</sup>.j))

$f_{St}$  : facteur dépendant de la température

$S_d$  : Vitesse de dépôt de Cl<sup>-</sup> (mg/(m<sup>2</sup>.j))

HR : Humidité relative moyenne annuelle (%)

T : Température moyenne annuelle (°C)

Équation 19 - Formule de calcul du paramètre  $r_{corr}$ .

Tableau 41 - Comparaison entre  $r_{corr}$  déduit des résultats et  $r_{corr}$  issu du modèle de la norme ISO 9223.

$r_{corr}$ (g/m <sup>2</sup> )	0000	2200	2202	$r_{corr}$ ISO 9223
Aurillac	31,6	30,3	30,2	23
Rodez	30,7	30,1	30,2	22
Paris	28,2	28,4	28,7	119
Lyon	29,9	29,7	29,4	94
Cherbourg	40,4	38,5	38,1	96
Dunkerque	38,9	37,7	37,5	212

Les valeurs de  $r_{corr}$  du Tableau 41 sont très homogènes pour les différentes nuances d'un même site. Les valeurs moyennes par site mettent en évidence deux niveaux de valeurs : 40g/m<sup>2</sup> environ pour les sites marins et 30g/m<sup>2</sup> environ pour les autres sites. Les sites marins présentent des valeurs de  $r_{corr}$  très supérieures à celles calculées à l'aide du modèle de l'ISO 9223. La différence pourrait provenir du modèle utilisé dont l'échelle du maillage (7km) est bien supérieure à celle relative à la variation de la teneur en chlorures en fonction de l'éloignement du trait de côte ; l'essentiel des chlorures retombent à moins d'un kilomètre de la côte [Alcantara, 2015], les teneurs réelles sur les sites d'exposition sont donc plus faibles que celles déterminées à partir du modèle de diffusion des polluants.

Les résultats du Tableau 41 tendent par ailleurs à démontrer un effet moins important du dioxyde de soufre sur le paramètre  $r_{corr}$  que celui attendu par le modèle de l'ISO 9223. Ainsi, les sites ayant une teneur relativement importante en dioxyde de soufre présentent des valeurs de  $r_{corr}$  mesurées bien inférieures à celles du modèle alors, qu'à contrario, les sites ruraux présentent des valeurs plus importantes. Par ailleurs, les valeurs très proches de  $r_{corr}$  observées sur les sites ruraux et urbains : 28 à 31 µm, suggèrent que le dioxyde de soufre n'a ici pas d'effet notable. En effet, la précision des mesures est de l'ordre de ± 2% suivant l'ISO 9223. Cependant, les environnements étudiés présentant des valeurs très faibles de dioxyde de soufre, il est nécessaire d'étudier d'autres publications pour confirmer cette hypothèse. Deux autres publications récentes permettent de faire une comparaison : Celle déjà évoquée de Ungermann *et al.* et la seconde étude a été réalisée en République Tchèque [Kreislova, 2014] et elle a porté sur trois nuances d'acier dont un acier autopatinable conventionnel (I=6,3) et un acier autopatinable au phosphore (I=8,0). Ces aciers ont été exposés sur 4 sites distincts dont les teneurs en dioxyde de soufre étaient de 6,4, 7,3, 15,9 et 29,6µg/m<sup>3</sup>. Les pertes d'épaisseurs mesurées à 12 mois dans le cas de ces deux études permettent de déterminer  $r_{corr}$  et ainsi d'établir un graphique comparatif de la valeur de  $r_{corr}$  en fonction de la teneur en dioxyde de soufre des atmosphères pour les trois études. Ce graphique est présenté à la Figure 98.

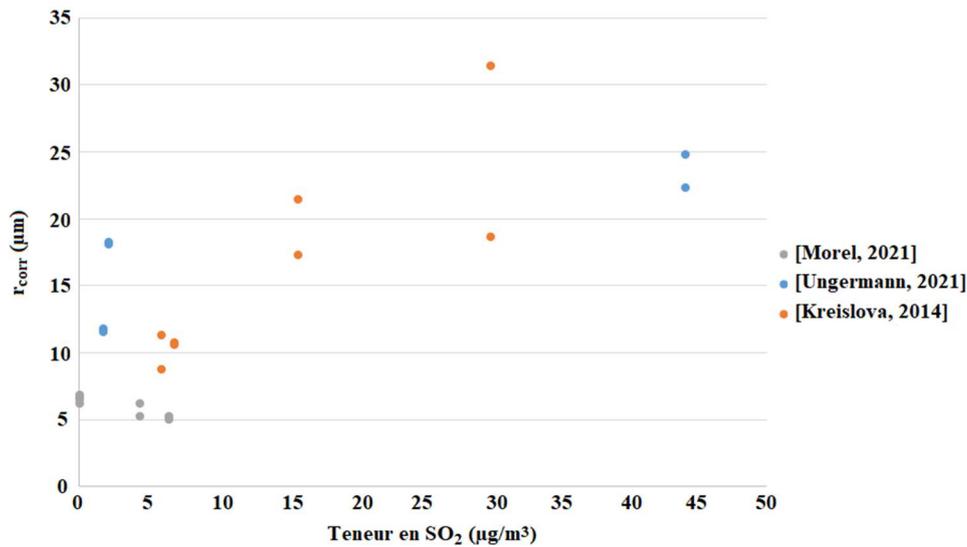


Figure 98 - Relation entre  $r_{corr}$  et la teneur en dioxyde de soufre de l'atmosphère pour trois études récentes.

La Figure 98 ne met pas en évidence une relation claire entre la teneur en dioxyde de soufre et le paramètre  $r_{corr}$ . L'effet de ce paramètre n'est donc pas prédominant pour des teneurs inférieures à 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Cependant, cela permet de supposer que la perte d'épaisseur après une année d'exposition ( $r_{corr}$ ) reste globalement inférieure à 30  $\mu\text{m}$  (hors sites marins) environ pour les atmosphères modernes du fait que des teneurs en dioxyde de soufre de 29,6 et 44,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sont considérées aujourd'hui comme celles caractéristiques des atmosphères industrielles. Le Tableau 42 présente les valeurs de  $b$  théorique déduites de l'application du modèle de l'ISO 9224, dont la formule est rappelée à l'Equation 10, aux résultats des essais d'exposition naturelle.

$$b = 0,569 + \sum b_i \cdot w_i + 0,0845 \cdot S_d^{0,26}$$

Avec  $b_i$  le coefficient spécifique à l'élément  $i$ ,  $w_i$  la teneur de l'élément  $i$  et  $S_d$  la teneur en chlorure de l'environnement.  
 Équation 20 - Formule de calcul du paramètre  $b$  à partir de la composition chimique de l'acier.

Tableau 42 - Comparaison entre valeurs de  $b$  déduites des résultats et valeurs de  $b$  issues de la norme ISO 9224\*.

	Aurillac	Rodez	Lyon	Paris	Dunk.	Cherb.	$b$ mesuré moyen	$b$ théorique non marin	$b$ théorique marin**
0000 (I=1,4)	0,594	0,511	0,607	0,512	0,727	0,442	0,588	0,569	0,680 (Dunk.) 0,694 (Cherb.)
2200 (I=6,2)	0,538	0,516	0,494	0,444	0,608	0,436	0,517	0,400	0,510 (Dunk.) 0,525 (Cherb.)
2202 (I=8,4)	0,456	0,424	0,483	0,442	0,577	0,396	0,464	0,298	0,408 (Dunk.) 0,423 (Cherb.)

\* Selon l'Annexe C.

\*\* Sites marins :  $b$  est multiplié par  $0,0845S_d^{0,26}$  avec  $S_d$  la teneur en chlorures déposés. (Cherb. : Cherbourg et Dunk. : Dunkerque).

La valeur de  $b$  moyen mesuré croît lorsque les nuances sont considérées dans l'ordre 2202, 2200 et 0000, ce qui signifie que la protection de la patine est plus importante pour la nuance 2202 que pour la nuance 0000 et que le paramètre  $b$  est corrélé à la valeur de l'indice de corrosion. Cette hiérarchisation est conforme au modèle de la norme ISO 9224. Cependant, si l'ordre est bien respecté, les valeurs de  $b$  constatées sont d'autant plus éloignées de celles du  $b$  théorique que l'indice de corrosion est élevé. En effet, en moyenne la différence est de 0,019 pour l'acier 0000, de 0,117 pour l'acier 2200 et de 0,166 pour l'acier 2202. Ceci suggère que l'action des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion nécessite la présence de dioxyde de soufre et qu'en l'absence de ce dernier la résistance à la corrosion des différentes nuances d'acier tend à s'homogénéiser.

Le site de Cherbourg présente un résultat qui contraste fortement avec les résultats des autres sites. D'une part, les valeurs de  $b$  sont plus faibles (donc la patine plus protectrice) que pour les autres sites alors que c'est le site qui présente la plus forte teneur en chlorures. Par ailleurs, c'est le seul site pour lequel l'observation précédente relative à la différence entre le  $b$  calculé et le  $b$  mesuré en fonction de la nuance n'est pas vraie. Ici la différence est de 0,031 pour l'acier 2202 contre 0,125 pour l'acier 0000.

Les différences observées entre  $b$  théorique et  $b$  mesuré suivant les nuances pourraient être liées à une évolution différente suivant les environnements du caractère protecteur de la patine en fonction de la teneur en dioxyde de soufre de l'environnement. La formule de calcul  $a$ , en effet, été établie par Townsend [Townsend, 2001] à partir de l'exploitation statistique de résultats d'essais d'exposition naturelle réalisés sur trois sites industriels au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, donc avec de fortes teneurs en dioxyde de soufre. Par ailleurs, l'acier de référence du modèle présente une composition chimique très proche de celle de l'acier 0000 étudié ici comme le montre le Tableau 43 et ce qui tend également à conforter cette hypothèse puisque c'est le paramètre  $b$  mesuré de l'acier 0000 qui présente le moins de différence avec le  $b$  du modèle.

Tableau 43 - Comparaison de la composition chimique de l'acier de référence de la norme ISO 9224 et l'acier 0000 de la présente étude pour les principaux éléments d'alliage.

	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
<b>ISO 9224</b>	0,056	0,060	0,012	0,013	0,02	0,01	0,04	0,03
<b>0000</b>	0,062	≤ 0,01	0,013	0,009	0,020	≤ 0,006	0,024	0,044

Les résultats d'une étude réalisée entre 1966 et 1969 par EDF [Legrand, 1971] comportant des essais d'exposition naturelle menés sur différentes nuances d'acier, dans un site marin et un site à Saint-Denis, permettent de conforter cette hypothèse. En effet, l'environnement de Saint-Denis présentait alors une teneur en dioxyde de soufre de 120 µg/m<sup>3</sup>.

Le Tableau 44 présente les différentes valeurs recalculées à partir des informations publiées pour les trois aciers les plus proches de ceux étudiés ici.

Tableau 44 - Comparaison entre les valeurs de  $b$  calculées et les valeurs de  $b$  mesurées pour le site de Saint-Denis dans l'étude EDF [Legrand, 1971].

	<i>b<sub>calculé</sub></i>	<i>b<sub>mesuré</sub></i>	<i>b<sub>calculé</sub>-b<sub>mesuré</sub></i>
<b>E24</b>	0,538	0,522	0,016
<b>6U4</b>	0,517	0,497	0,020
<b>8UP3</b>	0,487	0,463	0,024

Le Tableau 44 met en évidence des différences faibles et constantes entre les paramètres  $b$  calculés et mesurés, ce qui tend à confirmer que la divergence sur la performance relative des aciers étudiés, qui est observée ici vis-à-vis du modèle de la norme ISO 9224, a pour origine une teneur en dioxyde de soufre très différente entre les atmosphères actuelles et les atmosphères présentes lors des essais ayant permis d'établir ce modèle.

Les résultats exposés ci-dessus peuvent également être comparés aux résultats de deux études plus récentes [Wang, 2013], [Ungermann, 2021]. L'analyse des résultats bruts de l'étude menée par Ungermann *et al.* portant sur 3 nuances d'acier dont les indices de corrosion sont respectivement (I=1,2 ; I=6,3 et I=8,2) et exposées 24 mois dans 3 environnements aux teneurs en dioxyde de soufre très différentes, met également en évidence une très bonne corrélation avec le modèle.

Ces résultats montrent une relation linéaire en représentation bi-logarithmique entre la perte de masse et la durée d'exposition. En effet, les coefficients de régression linéaire sont supérieurs à 0,99 pour toutes les configurations acier/environnement. Il est donc possible de déterminer les paramètres  $r_{corr}$  et  $b$  suivant le modèle de la norme ISO 9224. Ces résultats sont présentés au Tableau 45.

Tableau 45 - Paramètres  $r_{corr}$  et  $b$  déterminés à partir des résultats bruts de l'étude Ungermann et al. [Ungermann, 2021].

	<b>Conventionnel</b>		<b>Autopatinable</b>		<b>Autopatinable au phosphore</b>	
	$r_{corr}$	$b$	$r_{corr}$	$B$	$r_{corr}$	$b$
<b>Site 1 (<math>SO_2 : 1,8\mu g/m^3</math>)</b>	91	0,689	92	0,596	90	0,553
<b>Site 2 (<math>SO_2 : 2,2\mu g/m^3</math>)</b>	146	0,857	141	0,730	142	0,672
<b>Site 3 (<math>SO_2 : 44,2\mu g/m^3</math>)</b>	246	0,401	193	0,337	174	0,301

Les résultats présentés dans le Tableau 45 sont en parfait accord avec nos résultats, à savoir :

- Le paramètre  $r_{corr}$  est très homogène par environnement, même si pour le Site 3 qui est très riche en dioxyde de soufre, une différence notable entre les différentes nuances apparaît. Les aciers autopatinables présentent de ce point de vue une meilleure résistance que l'acier conventionnel, en particulier l'acier autopatinable au phosphore.
- Le paramètre  $b$  ne dépend pas uniquement de la composition chimique de l'acier et de la teneur en chlorure de l'environnement. En effet, les valeurs de  $b$  des différents aciers varient de façon importante avec l'environnement mais dans des proportions sensiblement identiques pour les différentes nuances d'acier : 1,2 entre les sites 2 et 1 et 2,1 à 2,2 entre les sites 2 et 3. Les paramètres des environnements, hormis le dioxyde de soufre ne nous sont pas connus aussi il n'est pas possible d'établir une relation avec l'environnement.

### 8.3.2. Comparaison des pertes de masses théoriques et réelles

La comparaison des pertes de masse théoriques et observées en fonction du temps pour chacun des sites est représentée sur les graphiques de la Figure 99. Sur ces graphiques, les points bleus représentent les pertes de masse théoriques et les points rouges les pertes de masse réelles. Les pertes de masses théoriques ont été déterminées en appliquant les données environnementales et de composition chimique de l'acier au modèle de l'ISO 9223.

Les sites contenant le moins de dioxyde de soufre (sites ruraux de Rodez et Aurillac ainsi que le site marin de Cherbourg) présentent une sous-estimation des pertes de masse par le modèle et les environnements contenant le plus de dioxyde de soufre une surestimation de celles-ci (sites urbains de Paris et Lyon et le site marin de Dunkerque).

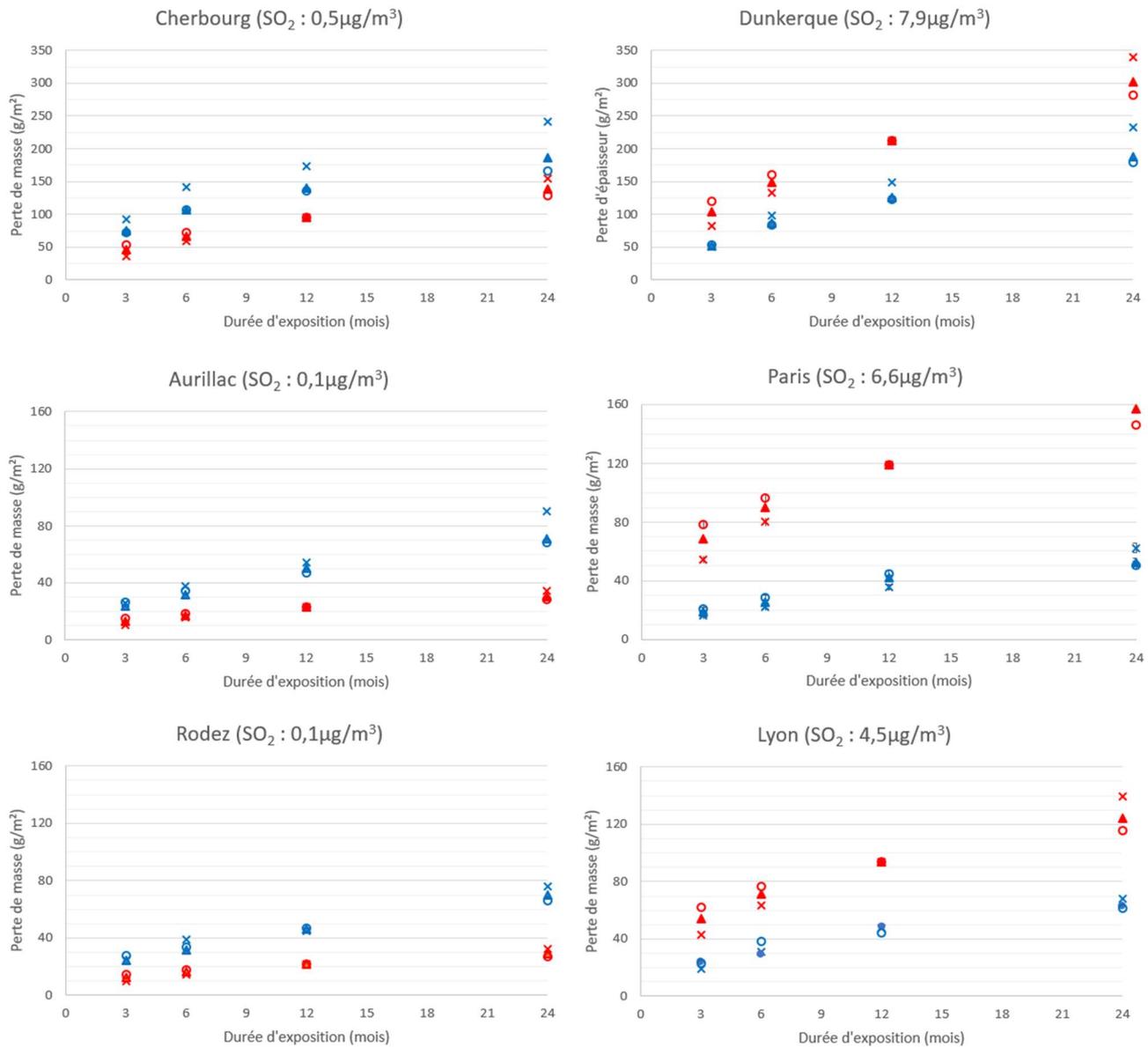


Figure 99 - Comparaison entre les pertes de masses théoriques et les pertes de masse observées pour les différents sites.

La réponse linéaire en représentation bilogarithmique de la perte de masse au cours du temps (démontrée au paragraphe 8.3.1.) corrobore le modèle de l'ISO 9224 et permet d'envisager l'extrapolation des mesures réalisées sur la période de 2 ans à des durées d'exposition beaucoup plus importantes. Les pertes d'épaisseur attendues pour les aciers 0000, 2200 et 2202 ont été extrapolées à 20 ans suivant le modèle déjà présenté. Elles ont également été extrapolées à 50 ans suivant le modèle proposé dans le paragraphe 7 de la norme ISO 9224. Ce modèle, développé pour les expositions à très long terme, est basé sur l'hypothèse qu'à une échéance supérieure à 20 ans, la couche de produits de corrosion se stabilise et la vitesse de corrosion devient linéaire avec le temps. Cela provient de l'hypothèse que l'épaisseur et le degré de protection des couches de produits de corrosion augmentent au cours du temps ; il est probable que pour les longues durées d'exposition, il n'y ait plus d'amélioration de la protection et que la cinétique se stabilise. Le modèle proposé au paragraphe 7 de la norme suppose que cette transition intervient au bout de 20 ans. La formule de la perte de masse est alors exprimée suivant l'Équation 21.

$$D = r_{\text{corr}} [20^b + b(20^{b-1})(t-20)]$$

Équation 21 - Formule de calcul de l'extrapolation de la perte de masse  $D$  selon le §7 de la norme ISO 9224 avec  $t$  la durée d'exposition et les paramètres  $r_{\text{corr}}$  et  $b$  du modèle de la norme ISO 9223.

La Figure 100 présente le résultat des extrapolations à 20 ans (en foncé) et à 50 ans pour les aciers 0000, 2200 et 2202 dans les 6 environnements considérés. Les résultats sont présentés ici en termes de perte d'épaisseur par face, cette unité de mesure étant plus commune pour les structures.

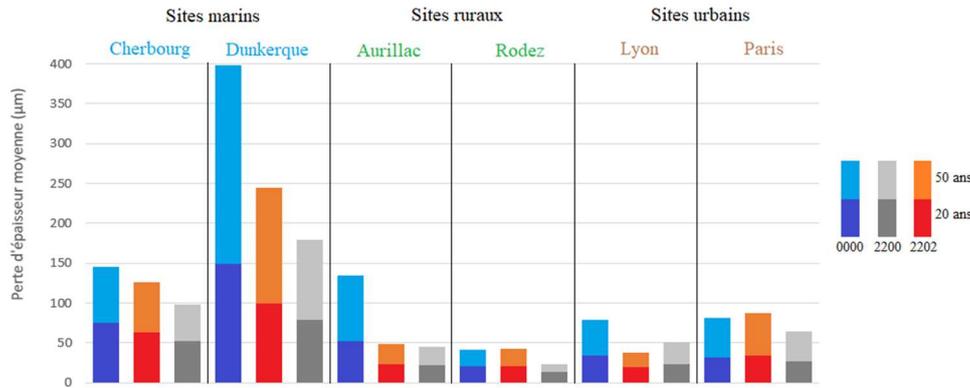


Figure 100 - Extrapolation des résultats pour des durées de 20 ans (barres foncées) et 50 ans (barres claires).

D'après la Figure 100, les pertes d'épaisseur respectives entre les trois nuances d'acier tendent à suivre la valeur de l'indice de corrosion : l'acier 0000 présente la perte d'épaisseur la plus élevée alors que l'acier 2202 présente à contrario la perte d'épaisseur la plus faible. Cette tendance est marquée pour les sites marins mais moins pour les sites ruraux et urbains ; cela pouvant être mis en relation avec les faibles valeurs de perte d'épaisseur relevées pour ces environnements à 2 ans. Si les environnements marins se distinguent bien des sites urbains et ruraux, ces derniers ne présentent pas de différences notables. Par ailleurs, hormis les sites marins et la nuance 0000 exposée à Aurillac, les pertes d'épaisseur restent contenues en dessous de 100 µm, ce qui est très faible.

Les surestimations constatées quant aux pertes de masse calculées suivant l'ISO 9223 et les pertes de masse constatées au cours des deux premières années d'exposition semblent pouvoir être attribuées au fait que, dans le modèle, le paramètre  $b$  a été établi dans des environnements très riches en soufre. Pour valider cette hypothèse, les résultats de deux études réalisées dans des sites proches à plusieurs décennies d'intervalle ont été comparées. Ainsi, les résultats et les extrapolations à 20 et 50 ans des pertes de masse constatées sur les échantillons 2200 ( $I=6,2$ ) pour le site de Paris ont été comparés aux mêmes données d'une étude réalisée à la fin des années 1960 [Legrand, 1971], à Saint-Denis en banlieue parisienne, notamment sur un acier de composition chimique assez proche de celle de la nuance 2200 ( $I=5,7$ ). Cette publication présente la particularité de permettre de recalculer à la fois les paramètres théoriques et réels. Le Tableau 46 présente d'une part les résultats calculés suivant le modèle de l'ISO 9223 à partir des données environnementales et la composition chimique de l'acier et d'autre part ceux pour des échéances de 2 ans (mesurés) ainsi que 20 et 50 ans (extrapolés). Les résultats mettent en évidence dans les deux cas une surestimation du modèle. Cette différence est beaucoup plus grande pour notre étude (rapport de 3,5 entre la valeur calculée et la valeur mesurée à 50 ans) par rapport à l'étude des années 1960 (rapport de 1,6). De plus ils confirment bien notre hypothèse selon laquelle la formule de calcul du paramètre  $n$  n'est plus adaptée aux atmosphères modernes du fait de la diminution drastique des teneurs en dioxyde de soufre observées au cours des dernières décennies. En effet, la divergence entre les valeurs issues du modèle et les valeurs mesurées augmentent au fur et à mesure des décennies.

Tableau 46 - Comparaison entre les pertes de masse théoriques et les pertes de masse observées pour les différents sites.

Pertes d'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Exposé 2 ans		Exposé 20 ans		Exposé 50 ans	
	Calculée	Mesurée	Calculée	Mesurée	Calculée	Mesurée
2200 à Paris ( $\text{SO}_2 : 6,6\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	20	7	51	14	81	23
6U4 à Saint-Denis ( $\text{SO}_2 : 120\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	130	90	429	270	762	464

\*extrapolation à partir des paramètres  $r_{\text{corr}}$  et  $b$  déterminés à partir des valeurs mesurées à différentes échéances.

Ces observations amènent à supposer que le sens de la divergence par rapport au modèle qui dépend de la teneur en  $\text{SO}_2$  est lié à la température moyenne et l'humidité relative moyenne de l'atmosphère. En effet, une plus forte température et une plus faible humidité relative tendent à réduire la cinétique de corrosion en diminuant la persistance de l'humidité à la surface de l'acier. Or compte tenu de la nature anthropique de la pollution au  $\text{SO}_2$ , les teneurs les plus fortes sont observées en zones urbaines où l'activité humaine conduit à une plus forte température. Il existe donc une compétition entre les deux effets dont les effets sont visibles pour des teneurs en  $\text{SO}_2$  proches de celles actuellement observées. Dans le cas des atmosphères des années 1960, l'agressivité des fortes teneurs en  $\text{SO}_2$  occultait complètement l'effet positif de l'augmentation concomitante mais plus limitée de la température.

## 9. Relation perte d'épaisseur acier – épaisseur de patine

Les produits de corrosion sont formés à partir de la dissolution de l'acier. Le lien entre l'épaisseur des produits de corrosion et la perte de masse par dissolution pourrait donc permettre de comparer la densité des produits de corrosion. Le graphique de la Figure 101 rend compte, en échelle bi-logarithmique, du lien entre épaisseur de patine et la perte de masse de tous les échantillons de la campagne d'exposition naturelle, c'est-à-dire les 3 nuances sur les 6 sites d'exposition pour les 4 échéances de prélèvements. Deux relations linéaires distinctes peuvent être distinguées suivant la durée d'exposition : les échantillons exposés 3 et 6 mois d'une part et les échantillons exposés 12 et 24 mois d'autre part.

Les échantillons présentant les plus importantes durées d'exposition ont une épaisseur plus importante à perte de masse identique et les deux relations tendent à être parallèles. Quelques échantillons bien identifiés se distinguent de ces relations linéaires : les échantillons exposés 3 mois à Aurillac, Rodez et Paris pour lesquels les échantillons 2202 suivent la relation linéaire des échantillons exposés 12 et 24 mois (points jaunes) et les échantillons 0000 et 2200 qui présentent une situation intermédiaire (points orange). Les échantillons de nuance 0000 et 2202 exposés 12 mois sur les sites de Aurillac, Rodez et Lyon présentent également une divergence en présentant une fois encore une épaisseur qui tend à être plus importante que celle attendue pour cette perte d'épaisseur (points gris).

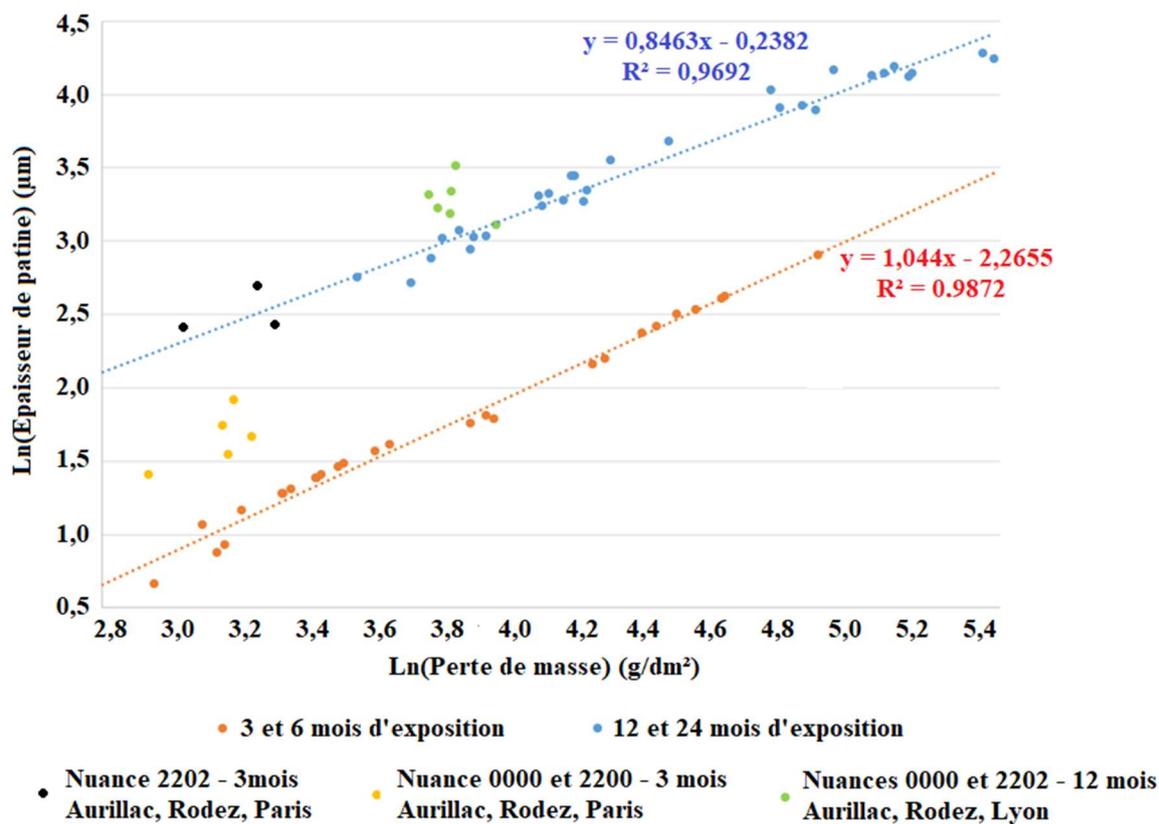


Figure 101 - Relation entre épaisseur de patine et perte de masse des échantillons de la campagne d'exposition naturelle en échelle bi-logarithmique.

La double relation linéaire de la Figure 101 interpelle car elle est liée à la durée d'exposition et seulement de manière marginale pour certaines nuances de certains environnements. Par ailleurs, bien que les résultats concernent quatre échéances distinctes : 3, 6, 12 et 24 mois, seules deux relations distinctes sont observées et la différence s'opère entre les échéances de 6 et 12 mois. Si la relation de type bi-logarithmique s'explique assez aisément : au fur et à mesure de sa croissance, la patine devient plus protectrice et tend donc à réduire la vitesse de dissolution de l'acier. La différence entre les deux comportements mis en évidence par les deux relations différentes est difficile à expliquer à partir des seuls résultats disponibles.

Peu de publications rapportent ces deux types de mesures pour une même étude, mais les précédents résultats peuvent être comparés à deux études :

- l'une menée sur des échantillons d'acier autopatinable au phosphore (donc proche de la nuance 2202 étudiée ici) exposés pendant 12 mois sur différentes surfaces de 7 ponts en République Tchèque [Krivy, 2016] ; les environnements sont caractérisés par des classes de corrosivité C3 à l'exception d'un des ouvrages qui se trouve dans un environnement de classe de corrosivité C4 ;
- la seconde sur des échantillons d'acier au cuivre d'une part et d'acier autopatinable à 2,5% de nickel d'autre part exposés dans 3 environnements distincts [Cano, 2014]. Les 3 sites présentent respectivement des teneurs en chlorures de 2,7, 29 et 74 mg/m<sup>2</sup>.j pour la première année d'exposition. Le premier est qualifié de rural et les deux autres sites de marin. A titre de comparaison, les deux sites marins étudiés ici présentent des teneurs de 2,8 et 4,5 mg/m<sup>2</sup>.j. Les sites ne sont en revanche que faiblement pollués par le dioxyde de soufre : 0,3 à 0,9 mg/m<sup>2</sup>.j. Les résultats présentés correspondent à 24 mois d'exposition.

Les résultats de ces trois études sont représentés sur le même graphique sur la Figure 102 : les points de la présente étude sont représentés en bleu, ceux de l'étude de Cano en rouge et ceux de l'étude de Krivy en gris.

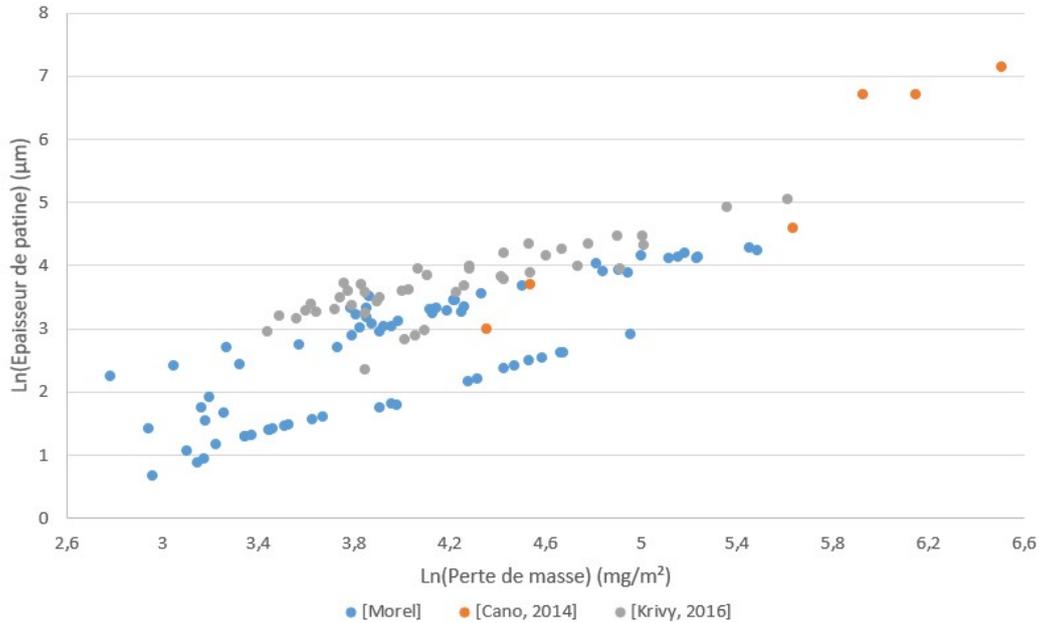


Figure 102 - Comparaison des relations épaisseurs de patine-pertes de masse des échantillons pour trois études récentes.

Les résultats des mesures réalisées par Krivy *et al.* sont proches de nos mesures à 1 et 2 ans mais présentent une dispersion plus importante. Les résultats de l'étude de Cano *et al.* peuvent être divisés en deux groupes : les points présentant les plus faibles pertes d'épaisseur (les échantillons exposés en milieu rural et l'acier autopatinable exposé dans le milieu marin présentant la plus faible teneur en chlorures) sont proches des résultats des deux autres études. En revanche, les autres échantillons (les échantillons exposés à l'environnement marin présentant la plus forte teneur en chlorure ainsi que l'acier conventionnel exposé à l'autre environnement marin) présentent des densités nettement plus faibles. Il n'y a que trois points de mesure mais ils semblent établir une nouvelle relation linéaire  $\text{Ln}(\text{Épaisseur de patine})=f(\text{Ln}(\text{Perte de masse}))$  parallèles aux deux autres droites déjà identifiées.

L'épaisseur de la couche de patine et la perte de masse suivent une relation linéaire en représentation bilogarithmique quelques soient les environnements et les conditions d'exposition. Néanmoins, des divergences apparaissent pour les faibles durées d'exposition (inférieures à 1 an) et pour les environnements très agressifs.

## 10. Synthèse et conclusions

Les essais d'exposition en atmosphère naturelle ont été conduits pendant 24 mois dans 6 environnements différents sur 3 nuances d'aciers différentes : un acier de référence non allié, un acier autopatinable au cuivre-chrome et un acier autopatinable cuivre-chrome-phosphore. Les échantillons exposés ont été analysés à l'aide des mêmes techniques que les patines anciennes du Chapitre 2.

Les patines présentent très majoritairement une simple couche de produits de corrosion stratifiée et composée de lépidocrocite. Localement, l'interface acier-patine présente un aspect de crevasses associées à une épaisseur de patine beaucoup plus importante qui se traduit en surface par un aspect de bourgeonnement. La densité de ces crevasses croît avec la durée d'exposition. Dans ces zones, la couche stratifiée surmonte une couche dense et anisotrope composée d'un mélange de goethite et de magnétite mal cristallisée. La patine présente au niveau de ces crevasses est le siège de défauts importants de type porosités, vides et fissuration. Cette dernière est longitudinale et se produit généralement à l'interface des deux couches. Dans le cas des échantillons exposés en milieu marin, qui présentent par ailleurs un réseau de fissures verticales visibles en surface, ces fissures peuvent se traduire par la formation d'écailles qui se détachent et mettent en contact la couche interne avec l'environnement.

Les patines formées présentent peu de variations en termes d'épaisseurs ou de microstructure en fonction de la nuance ou l'environnement d'exposition, si ce n'est pour les environnements marins avec des patines plus épaisses présentant des crevasses de plus importantes et avec plus de défauts. Les patines exposées en site marin ont par ailleurs des teneurs plus importantes en cuivre et chrome que l'acier de base.

Les patines exposées sur les différents sites ont des similitudes avec les patines anciennes analysées au chapitre 2, en particulier au niveau de la structuration de la patine et des enrichissements en éléments d'alliage. Elles se distinguent en revanche par les phases présentes puisque les patines anciennes sont majoritairement composées de goethite tandis que les patines formées sur les échantillons après deux années d'exposition présentent une structure cristallographique majoritairement composée de lépidocrocite.

Ces observations permettent de compléter le modèle présenté au chapitre 2 « Expertises » :

- La patine formée est initialement constituée d'une couche stratifiée de lépidocrocite qui peut atteindre une vingtaine de micromètre d'épaisseur. Pour des épaisseurs plus élevées, les produits de corrosion qui se forment proche de l'interface acier/patine sont composés d'un mélange de goethite et de magnétite mal cristallisées ;
- La structuration en « double couche » se développe à la surface de l'acier par accroissement du nombre de crevasses à l'interface acier-patine. Au fur et à mesure que la corrosion devient inactive dans les crevasses, d'autres zones de corrosion sous forme de crevasses se forment à l'interface acier-patine stratifiée. Ceci suggère donc que la goethite et la magnétite sont des phases plus protectrices que la lépidocrocite ;
- L'enrichissement de la patine en chrome et cuivre se produit du fait de la faible mobilité de ces éléments qui conduit à un enrichissement de ceux-ci à l'interface acier ;
- La goethite se forme au fond des crevasses où l'oxygène est en concentration plus faible et sa formation est favorisée par une plus grande agressivité de l'atmosphère, en particulier des teneurs plus importantes en chlorures et dioxyde de soufre ;
- Pour des durées d'exposition allant jusqu'à 24 mois, il n'y a pas de différences notables quant aux phases présentes dans les patines en fonction de la nuance de l'acier ou de l'environnement bien que les épaisseurs de patine soient différentes.

D'un point de vue cinétique, les résultats montrent une très bonne corrélation avec le modèle présenté dans la norme ISO 9224, même pour de faibles durées d'exposition. Cependant, la comparaison entre ce modèle et les résultats montre une surestimation de la perte d'épaisseur dans le cas des atmosphères présentant le plus de dioxyde de soufre (urbains et industriel marin) et une sous-estimation dans le cas des atmosphères rurales. Ces différences sont attribuées à la température de l'atmosphère dont l'effet des variations était relativement faible en regard des teneurs en SO<sub>2</sub> qui étaient observées dans les atmosphères industrielles. Dans un contexte de teneurs en SO<sub>2</sub> beaucoup plus faibles, ces variations ont un effet qui apparaît être du même ordre de grandeur que celui du SO<sub>2</sub>. Or, d'une part, l'évolution spatiale de ces paramètres dans les environnements post-industrielle est en partie liée car les activités humaines produisant du SO<sub>2</sub> augmentent localement la température de l'atmosphère (notions d'îlots de chaleur) et, d'autre part, l'effet entre température et SO<sub>2</sub> sur la corrosion est inverse : une augmentation de la température induit une persistance de l'humidité à la surface de l'acier plus faible et donc une cinétique ralentie tandis qu'une hausse de la teneur en SO<sub>2</sub> diminue cette cinétique de réaction. Il en résulte qu'en accroissement de la teneur en SO<sub>2</sub> dans les atmosphères urbaines tend à augmenter la cinétique de corrosion car l'augmentation de température associée est très faible mais que dans les environnements urbains l'effet de l'augmentation de température prédomine ce qui conduit à une diminution de la cinétique de corrosion concomitamment à l'augmentation de la teneur en SO<sub>2</sub>.

Les résultats ont également mis en évidence une diminution entre les cinétiques relatives des aciers autopatinables et conventionnels, tendant à indiquer que l'acier autopatinable n'est pas aussi performant qu'escompté [Albrecht, 1991], [EDF, 1977], [ASTM A242, 2013]. Compte tenu de la moindre corrosivité des atmosphères post-industrielles, la quantité de défauts dans les produits de corrosion formés sur les aciers conventionnels est faible et l'effet des éléments d'alliage est donc limité conduisant à une plus faible différence de comportement entre les deux aciers.

La nuance d'acier autopatinable au phosphore (2202) qui présente la plus forte teneur en chrome (0,81% contre 0,40% pour la nuance 2200) a la particularité de contenir des particules riches en chrome supposées être des carbures de chrome mais dont la quantité n'a pu être déterminée. Ces carbures de chrome, ne se dissolvent pas lors du processus de corrosion et se retrouvent intacts dans la patine. Ils ne semblent pas affecter la cinétique de corrosion de l'acier 2202. Ceci semble contradictoire puisque, d'après Kimura [Kimura, 2005], c'est l'insertion des atomes de cuivre et de chrome dans le réseau cristallographique de la goethite qui induit une meilleure résistance à la corrosion. Le chrome mobilisé dans les carbures ne pouvant jouer ce rôle, il devrait en résulter une réduction de la résistance à la corrosion ce qui n'est pas le cas. Compte tenu d'une part que l'indice de corrosion de ces aciers est supérieur à celui des nuances 2200 et 0000 même en ne tenant pas compte du chrome et que, par ailleurs, nous avons montré que compte tenu de la faible corrosivité des atmosphères étudiées, une quantité moindre d'éléments d'alliage est nécessaire pour réduire les défauts de la patine, les résultats restent alors en accord avec le modèle proposé.





# CHAPITRE 4

## Essais de vieillissement artificiel



# 1. Objectif

Les essais en laboratoire ont pour objectif d'accélérer le processus d'élaboration des patines tout en formant des produits de corrosion aux caractéristiques proches de celles des patines « naturelles ». La méthodologie d'analyse des patines formées est identique à celle mise en œuvre sur les patines exposées naturellement dans le but de faciliter la comparaison des deux modes d'élaboration.

Deux types d'essais accélérés ont été investigués dans le cadre de ce travail de thèse : des essais en enceinte climatique d'une part et des essais électrochimiques d'autre part. Pour les essais en chambre climatique, le facteur d'accélération repose sur la température de l'enceinte et l'agressivité de la solution projetée sur les échantillons, alors que dans le cas des essais en immersion, l'accélération est essentiellement induite par le passage d'un courant dans l'échantillon.

Les aciers étudiés sont les 3 nuances d'acier exposées en milieu naturel décrites au Chapitre 2. Les principales caractéristiques de ces aciers sont brièvement rappelées dans le Tableau 47 : indice de corrosion I suivant la norme ASTM G101 [ASTM G101, 2004] et teneurs en principaux éléments d'alliage ayant une influence sur la corrosion.

Tableau 47 - Caractéristiques des échantillons soumis aux essais : indice de corrosion I et teneurs massiques en principaux éléments d'alliage.

Nuance	I	C (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)	P (%)
0000	1,4	0,062	0,044	0,020	0,024	0,009
2200	6,2	0,13	0,26	0,41	0,16	0,011
2202	8,4	0,085	0,30	0,81	0,19	0,10

## 2. Essai de type brouillard salin

### 2.1. Principe de l'essai et paramètres

Les essais sont dérivés de la norme VDA-Recommandations 233-102 [VDA 233-102, 2013]. Cette norme a été créée pour l'industrie automobile et vise à être la plus représentative possible des conditions de corrosion en milieu naturel. Dans cet essai, les conditions de température et d'humidité relative varient pour assurer des alternances de phases humides et sèches pour les échantillons ainsi qu'une phase de gel et une séquence de brouillard salin.

La présente étude reprend le principe de l'essai mais la phase de gel a été supprimée et la solution a été modifiée : sulfate de sodium ou chlorure de sodium suivant les milieux simulés : respectivement urbain/industriel ou marin.

Chaque essai se déroule sur 12 semaines au total avec une alternance de sous cycles de type A et B suivant une séquence hebdomadaire BABABBA. Les sous-cycles A et B se distinguent par l'évolution des paramètres humidité relative (HR) et température (T) dans l'enceinte au cours du temps. L'évolution de ces paramètres pour chacun des sous-cycles est présentée à la Figure 103.

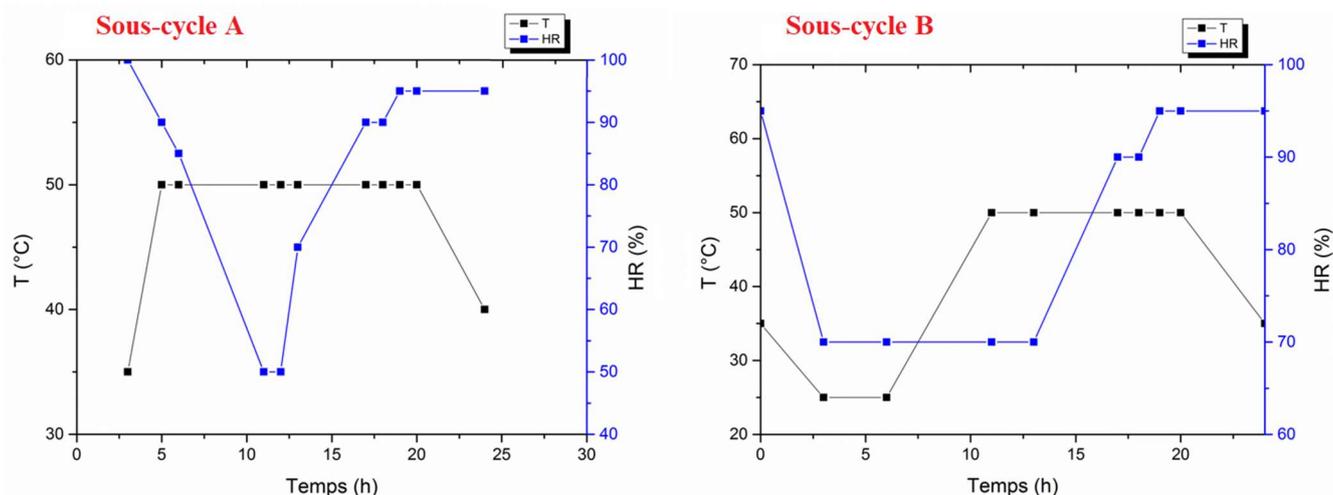


Figure 103 - Evolution des paramètres d'essai au cours du temps pour les sous-cycles A et B.

Les essais ont été réalisés dans une enceinte Ascott CC1000IP. Les échantillons étaient orientés avec un angle de 15° par rapport à la verticale et répartis de manière aléatoire dans l'enceinte. La Figure 104 illustre ces conditions d'essai.



Figure 104 - Enceinte ASCOTT CC1000IP, vue d'ensemble (à gauche) et intérieur avec échantillons exposés (à droite).

Les échantillons mis en œuvre ont les mêmes caractéristiques et ont subi la même préparation de surface que ceux exposés en atmosphère naturelle et décrits dans le chapitre 3, §1.

Trois essais ont été conduits avec différentes solutions d'aspersion :

- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en concentration 0,01M à pH 6 ;
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en concentration 0,1M à pH 6 ;
- NaCl en concentration 10 g/L soit environ 0,17M à pH 7.

Pour chaque essai, trois échantillons de chaque nuance ont été prélevés aux échéances de 3, 6 et 12 semaines puis analysés suivant le protocole décrit au paragraphe suivant.

## 2.2. Analyse des échantillons

Le protocole d'analyse des échantillons est similaire à celui mis en œuvre pour les patines obtenues par exposition naturelle et décrit dans l'Annexe 2. Pour rappel, à chaque échéance, 3 plaquettes de chaque nuance sont prélevées pour être analysées à l'aide des techniques suivantes :

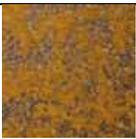
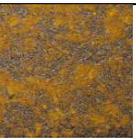
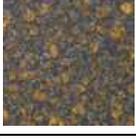
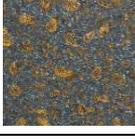
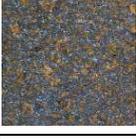
- L'aspect des échantillons est enregistré à l'aide d'un banc photographique ;
- L'épaisseur des patines est mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement ;
- La perte de masse est déterminée après décapage acide selon la méthode C.3.1. de la norme ISO 8407(2014) ;
- La composition chimique globale de la patine est obtenue par analyse ICP de la solution de décapage acide après détermination de la perte de masse ;
- Les analyses chimiques locales des patines sont réalisées à l'aide d'une  $\mu$ -fluorescenceX et/ou une sonde EDS sous MEB ;
- La microstructure de la patine est obtenue par observation sous MEB ;
- Les phases présentes dans la patine sont déterminées par diffraction des rayons X (DRX) et  $\mu$ Raman.

## 3. Résultats

### 3.1. Aspect et épaisseur des patines formées

Le Tableau 48 présente l'aspect et l'épaisseur des patines observées sur les échantillons aux échéances de 3, 6 et 12 semaines pour trois solutions d'aspersion. Les valeurs présentées sont la moyenne de 30 points de mesure répartis sur la surface de l'échantillon. Pour les valeurs enregistrées, l'écart-type est de l'ordre du tiers de la valeur moyenne. Les valeurs moyennes et les écarts-types figurent à l'Annexe 6.

Tableau 48 - Aspect et épaisseur de la patine des échantillons exposés aux essais type VDA à 3, 6 et 12 semaines.

	Acier 0000 (I=1,4)			Acier 2200 (I=6,2)			Acier 2202 (I=8,4)		
	3 semaines	6 semaines	12 semaines	3 semaines	6 semaines	12 semaines	3 semaines	6 semaines	12 semaines
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ [0,01M]									
	48 $\mu\text{m}$	84 $\mu\text{m}$	88 $\mu\text{m}$	39 $\mu\text{m}$	71 $\mu\text{m}$	103 $\mu\text{m}$	54 $\mu\text{m}$	81 $\mu\text{m}$	95 $\mu\text{m}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ [0,1M]									
	96 $\mu\text{m}$	163 $\mu\text{m}$	255 $\mu\text{m}$	88 $\mu\text{m}$	157 $\mu\text{m}$	276 $\mu\text{m}$	89 $\mu\text{m}$	114 $\mu\text{m}$	147 $\mu\text{m}$
$\text{NaCl}$ [10g.L <sup>-1</sup> ]									
	414 $\mu\text{m}$	632 $\mu\text{m}$	689 $\mu\text{m}$	417 $\mu\text{m}$	636 $\mu\text{m}$	767 $\mu\text{m}$	460 $\mu\text{m}$	660 $\mu\text{m}$	800 $\mu\text{m}$

Les observations de surface révèlent une structuration des produits de corrosion en deux couches ; une couche interne de couleur brun foncé surmontée d'une seconde couche plus ou moins continue et homogène, de couleur orange, en fonction de la nuance et du milieu.

L'influence de la nuance est évaluée dans le cadre de l'essai le moins concentré en sel, à savoir celui au sulfate de sodium de faible concentration. Pour les expositions à 3 et 6 semaines, les aspects de surface semblent hétérogènes combinant des zones sombres avec des zones plus orangées. Lorsque la durée d'exposition augmente et après 12 semaines (12 cycles), l'aspect de surface semble plus homogène pour les nuances 0000 et 2202, alors que la nuance 2200 présente un état de surface plus foncé et hétérogène.

### 3.1.1. Aspect de la patine

Les trois nuances présentent une couche foncée surmontée de produits de corrosion orangés en surface qui recouvrent d'avantage la surface des échantillons nuances 0000 et 2202 que celle de la nuance 2200. La densification de ces produits de corrosion orangés croît de la même façon quelle que soit la nuance et à l'issue de 12 semaines d'exposition, les patines formées sur la nuance 2200 laissent apparaître la couche sous-jacente plus foncée leur conférant ainsi un aspect globalement plus foncé.

Les patines formées en présence de la solution de sulfates en faible concentration (0,01M) présentent une double couche de produits de corrosion. La couche brun foncé sous-jacente, déjà peu visible dès 3 semaines d'exposition, est de plus en plus recouverte par la couche externe lorsque la durée d'exposition augmente. Les patines formées avec une concentration en sulfate plus élevée présentent le même aspect mais après 12 semaines de test, la couche externe orangée a tendance à s'écailler. Dans le cas de l'essai aux chlorures la couche supérieure orangée est peu visible quelle que soit la durée d'exposition.

Les écaillages observés laissent à penser que la couche externe est plus friable et moins adhérente à la couche interne lorsque la cinétique de corrosion augmente.

### 3.1.2. Épaisseurs de patine

Les épaisseurs de patine mesurées sur les échantillons présentent des différences très importantes entre les différents tests : le milieu chloruré conduit à des épaisseurs de patine plus importantes pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de 700 à 800  $\mu\text{m}$  après 12 semaines d'exposition contre 150 à 300  $\mu\text{m}$  pour la solution de sulfates à 0,1M et, 90 à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour la solution moins concentrée en sulfates. Les différences d'épaisseur entre les nuances restent très faibles à 12 semaines mais pour les milieux sulfates, les échantillons 2200 tendent à avoir les épaisseurs les plus importantes. Les échantillons 0000 et 2202 présentent des résultats contrastés suivant les essais : les produits de corrosion de la nuance 0000 sont plus épais que ceux de la nuance 2202 en milieu fortement sulfaté tandis que c'est la situation inverse en milieu chloruré, alors que les deux nuances présentent des épaisseurs proches pour une solution sulfatée à 0,01M.

### 3.1.3. Synthèse

Les échantillons soumis aux essais de type VDA aux sulfates présentent des produits de corrosion structurés en double couche avec une couche supérieure de couleur orange associée à une couche sous-jacente brun-foncée. Dans le cas des essais aux chlorures, la couche supérieure n'est que très peu visible car cette dernière s'est en grande partie détachée lors du vieillissement en raison de la forte cinétique de dégradation.

Les nouveaux produits de corrosion se forment donc en surface pour les essais aux sulfates et au sein même de la couche des produits déjà formés dans le cas des essais aux chlorures. Ceci pourrait s'expliquer par les conditions d'exposition et, en particulier, la façon dont les sels interviennent dans le processus de formation des produits de corrosion. En effet, les sels présentent une double action vis-à-vis de la corrosion : d'une part ils assurent la conductivité entre zones anodiques et cathodiques et d'autre part ils favorisent la durée de la phase humide (donc la dissolution du métal) par l'effet de déliquescence qu'ils présentent. Or, la répartition de ces sels à la surface de l'acier résulte d'une compétition entre la phase d'aspersion qui va avoir tendance à accumuler les sels à la surface de l'acier et les phases humides qui, au contraire vont conduire à leur lixiviation. Cependant, les fissures et porosités au sein des produits de corrosion protègent de la lixiviation les sels qui y sont piégés et vont ainsi favoriser leur accumulation. Une porosité importante des premiers produits formés pourrait ainsi favoriser la rétention de sels au sein de la couche de produits de corrosion et donc la formation de produits de corrosion au sein de la couche déjà formée. En revanche, pour des produits initiaux plus compacts, les sels et donc les zones actives de corrosion se retrouvent préférentiellement en surface des échantillons. De ce point de vue, la cinétique initiale jouerait une importance cruciale dans la structuration des produits formés.

L'aspect présenté par les échantillons soumis aux essais de type VDA est sensiblement différent de celui observé sur les échantillons exposés dans des atmosphères naturelles pendant 24 mois. En effet, les patines présentent une coloration à la fois plus orangée et plus homogène et leurs épaisseurs sont par ailleurs beaucoup plus importantes. Il apparaît donc que la corrosion est encore active et les patines ne sont pas stabilisées. Toutefois les patines obtenues par essais VDA aux sulfates en concentrations 0,01M sont plus proches des patines réelles.

## 3.2. Microstructure

Les observations MEB des coupes transversales des patines formées lors des essais VDA mettent en évidence deux microstructures différentes suivant la nature du polluant :

- Les produits de corrosion des différentes nuances d'acier exposées aux milieux sulfates présentent une structuration en « double couche ». Les produits de corrosion sont très denses à l'interface acier-patine tandis qu'ils sont très poreux à la surface de l'échantillon avec une structure qualifiée de structure en « chou-fleur ». L'épaisseur des deux couches est très variable. L'épaisseur de la couche interne varie avec la rugosité de l'interface acier patine, elle est plus épaisse sur les zones où sont présentes des crevasses. Suivant ces observations et l'aspect des échantillons, il apparaît que la structure en « chou-fleur » correspond à la couleur orangée tandis que la couche interne est de couleur très foncée ;

- Les produits de corrosion des échantillons exposés au milieu chlorure présentent la particularité d’avoir deux couches de produits de corrosion physiquement distinctes : une couche relativement fine ( $< 50 \mu\text{m}$ ) à la surface de l’acier surmontée d’une couche beaucoup plus épaisse ( $> 500 \mu\text{m}$ ) En effet, les deux couches ne présentent pas d’adhérence entre elles mais sont restées artificiellement liées ensemble par le biais du retour de 2 mm sur la face exposée du scotch qui protège la face opposée. Le scotch pourrait ainsi avoir modifié les conditions d’exposition en maintenant artificiellement la couche externe de produits de corrosion à la surface de l’échantillon ce qui a conduit à la formation d’un espace confiné entre les deux couches de produits de corrosion.

La couche de produits non adhérente présente une très bonne cohésion et on appellera écaille les fragments obtenus à partir de celle-ci. Les écailles présentent une forte densité avec des décohésions longitudinales parallèles à l’interface acier-patine. La surface de l’échantillon, après retrait de la plaque de produit de corrosion non adhérente, présente des taches orangées qui suggèrent une corrosion active.

Les deux microstructures sont illustrées sur la Figure 105.

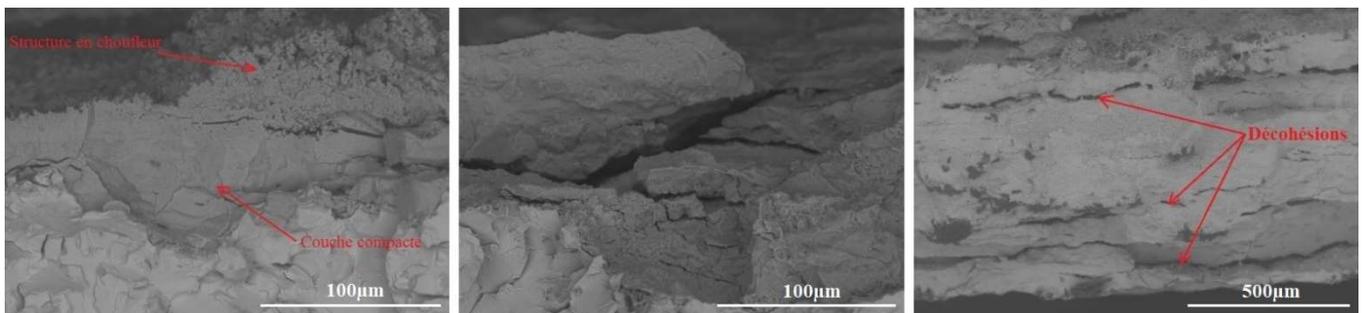


Figure 105 - Structuration des produits de corrosion formés sur les échantillons de nuance 2200 exposés 12 semaines aux essais VDA  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [0,01M] (à gauche (MEB-BSE x500)) et  $\text{NaCl}$  [10g.L<sup>-1</sup>] (en surface de l’échantillon au centre et écaille à droite (MEB-BSE x500 et x90)).

Au-delà de ces différences, les échantillons présentent tous une interface acier-patine avec des crevasses mais sans piqûres, que ce soit sur les échantillons soumis aux sulfates ou ceux soumis aux chlorures. Par ailleurs, il n’a pas été mis en évidence la présence de fissures perpendiculaires à l’interface métal/produits de corrosion dans les patines.

Au sein des microstructures compactes qui sont généralement anisotropes, localement des grains colonnaires peuvent être observés. Ce phénomène est plus marqué sur les échantillons soumis au milieu chlorure. Sur les écailles, ces microstructures sont associées aux décohésions et semblent même être à l’origine de celles-ci. La Figure 106a présente ce type de microstructure observée sur la patine et la Figure 106b sur une écaille. Les deux images proviennent d’un échantillon de nuance 0000 soumis pendant 12 semaines à l’essai VDA aux chlorures.

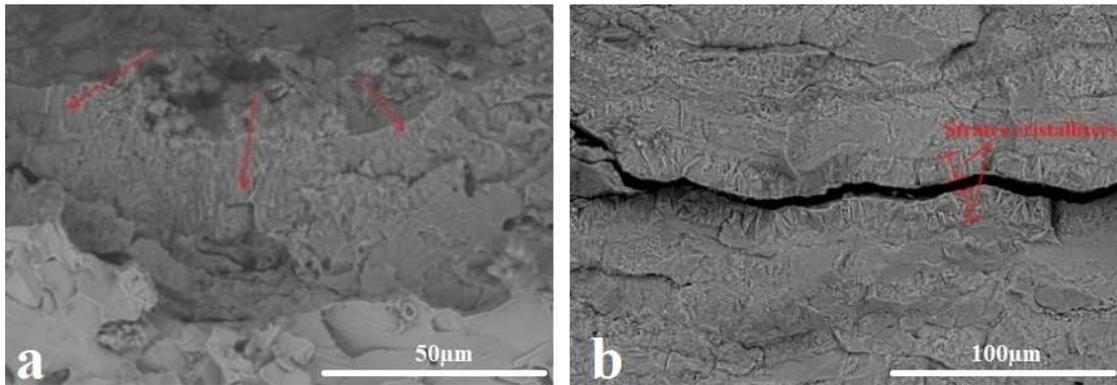


Figure 106 - Strates structurées perpendiculairement à l'interface acier-patine sur un échantillon 0000 soumis à l'essai aux chlorures. Couche à l'interface acier-patine (a) et écaille (b) (MEB-BSE x1000 et x500).

Les nuances se distinguent essentiellement par le nombre de décohésion au sein des produits de corrosion mais ce phénomène est difficilement quantifiable compte tenu de la variation de l'aspect des patines le long du profil.

Les échantillons exposés aux essais accélérés de type VDA mettent donc en évidence une structuration en double couche : une couche interne et relativement compacte à la surface de l'acier surmontée d'une couche beaucoup moins dense qui peut être stratifiée ou présenter un aspect qualifié de « chou-fleur ». Ce type de structure associée également à une coloration orange a été observé par Montoya *et al.* [Montoya, 2013] sur des échantillons d'acier autopatinable exposés 168 heures à un essai Cebelcor. L'épaisseur relative des deux couches varie fortement le long de l'échantillon sans qu'un lien avec un autre paramètre ait pu être mis en évidence.

La Figure 107 présente l'évolution des épaisseurs de patine relevées sur les échantillons des différentes nuances d'acier en fonction de la solution d'aspersion utilisée. Chaque point représente la moyenne des épaisseurs mesurées sur 3 échantillons. Le graphique met en évidence une croissance initialement rapide des produits de corrosion qui tend ensuite à ralentir lorsque la durée d'exposition augmente. Pour les essais en milieu sulfate, les produits de corrosion sont plus épais sur les échantillons de l'essai à 0,1M. Ceci est attribué à la plus grande agressivité de la solution. La nuance 2200 présente des épaisseurs de produits légèrement plus importantes que l'acier 0000 pour les deux essais mais cette différence reste très faible. En revanche, l'acier 2202 se distingue pour la concentration 0,1M. En effet, si les épaisseurs relevées pour cette nuance sont similaires à celles des aciers 2200 et 0000 pour une concentration de sulfates de 0,01M, elles sont beaucoup plus faibles dans le cas de l'essai à 0,1M. Ceci suggère que le phosphore a un fort effet sur l'atténuation de la croissance des produits de corrosion. Cette atténuation peut être liée soit à une quantité plus faible de produits de corrosion, soit à un écaillage nettement plus marqué sur cette nuance. Or, l'aspect des échantillons montre que c'est la première hypothèse qui est privilégiée sans qu'il ne soit possible en l'état actuel de nos connaissances d'en expliquer l'origine.

Les échantillons soumis à l'essai en milieu chlorure présentent des épaisseurs mesurées par jauge d'épaisseur de revêtement beaucoup plus importantes que ceux soumis aux essais en milieu sulfate dès le début de l'exposition mais la croissance de ceux-ci ralentit ensuite rapidement et en particulier pour l'acier de nuance 0000 à partir de 6 semaines d'exposition. Cependant, compte tenu des écaillages observés sur ces échantillons, ces valeurs ne reflètent pas forcément une vitesse de corrosion moins importante mais peuvent être simplement dus à des produits de corrosion moins adhérents.

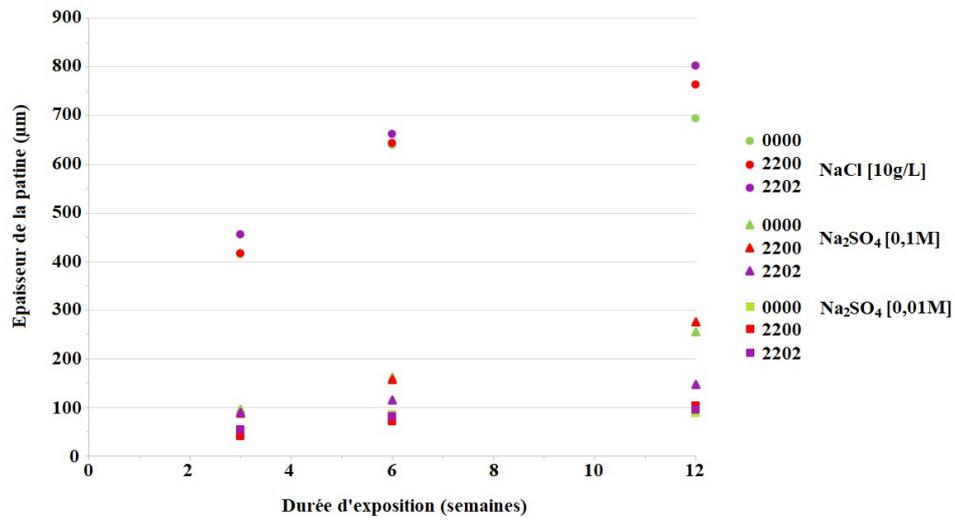


Figure 107 - Evolution de l'épaisseur des patines formées à la surface des échantillons exposés aux essais VDA.

L'atténuation de la cinétique de corrosion au cours du temps indique que les produits de corrosion ont une capacité protectrice qui est favorisée par l'alternance de phases humides et sèches. Ces essais simulent dans une certaine mesure celles formées aux cours des essais d'expositions naturelles.

### 3.3. Phases présentes dans la patine

#### 3.3.1. Analyses DRX

La Figure 108 présente les diffractogrammes obtenus après 12 semaines d'exposition des échantillons de nuance 2200 soumis à l'essai en milieu sulfate [0,1M] et à l'essai en milieu chlorure. Il faut noter que la différence entre les deux concentrations en sulfate n'induit pas de variation significative, avec seulement des pics de goéthite moins intenses.

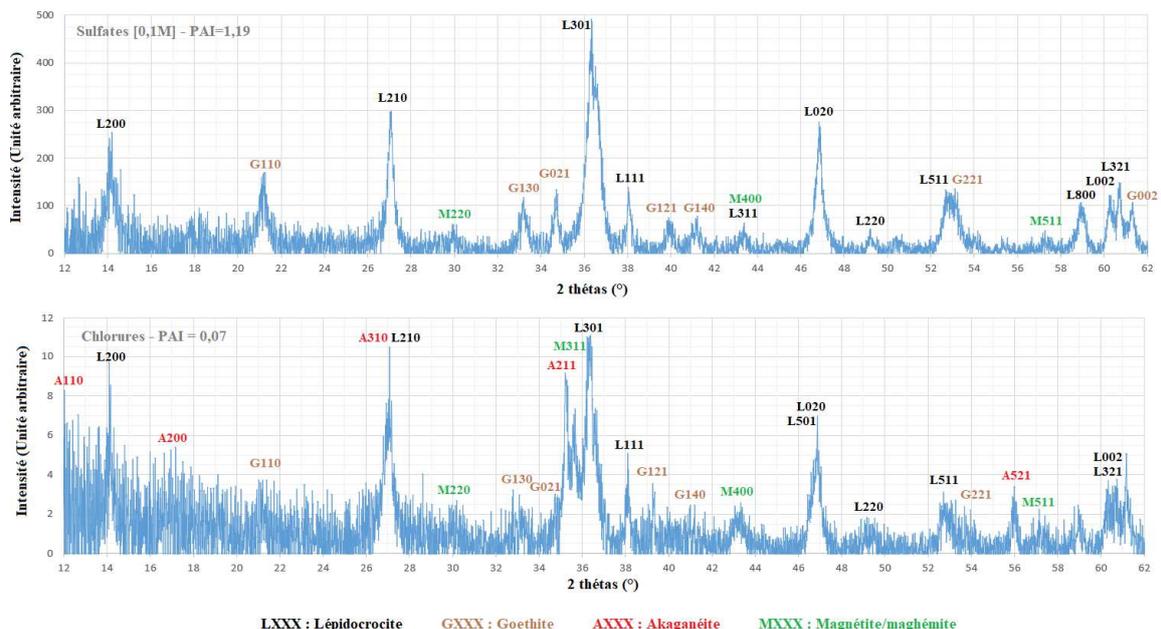


Figure 108 - Diffractogrammes DRX obtenu sur l'acier 2200 après 12 semaines d'exposition à l'essai type VDA en milieux sulfates [0,1M] (en haut) et chlorures [10g.L<sup>-1</sup>] (en bas)

L'absence du pic du substrat à 45° indique que toute l'épaisseur des produits de corrosion n'a pas été analysée, aussi les diffractogrammes caractérisent seulement les produits de corrosion présents en surface des échantillons. Pour les deux types d'essais, les produits de corrosion sont composés majoritairement de lépidocrocite et dans une moindre mesure de goethite. Les échantillons en milieu chlorure se distinguent par la présence supplémentaire et en quantité importante d'akaganéite. Dans les deux cas, les analyses révèlent également la présence des traces de spinelles qui sont associés à la maghémite pour les essais aux sulfates suivant la méthode de Kim *et al* [Kim, 2012]. La nature du spinelle formé lors de l'essai aux chlorures est plus difficile à identifier car le pic à 57° est moins bien défini mais il semble toutefois s'agir de magnétite car le pic est centré sur 57°.

Le Tableau 49 présente les PAI des échantillons des différentes nuances après 12 semaines d'exposition aux essais type VDA sulfates et chlorures. Cet indice est propre aux produits de corrosion formés en surface mais ne caractérise pas toute la patine, car les rayons X n'ont pas pénétré jusqu'au substrat (L'absence du pic caractéristique du substrat à 45° le confirme).

Tableau 49 - Indice PAI des échantillons exposés 12 semaines aux essais type VDA.

	Sulfates (0,01M)	Sulfates (0,1M)	Chlorures (10g.L-1)
0000 (I=1,4)	0,42	0,82	0,12
2200 (I=6,2)	0,74	1,19	0,07
2202 (I=8,4)	0,58	0,99	0,08

La nuance 2200 exposée aux sulfates (0,01 et 0,1M) présente l'indice de corrosion PAI le plus important devant l'acier autopatinable au phosphore 2202. L'acier de référence 0000 présente quant à lui la plus faible valeur. L'indice PAI ne démontre pas ici de lien apparent avec l'indice de corrosion I.

Les indices ne présentent pas non plus de lien évident avec la corrosivité estimée des différentes solutions puisque l'essai en milieu sulfate de concentration [0,1M] présente des valeurs de PAI plus fortes que celles de l'essai en concentration [0,01M].

Les différences constatées avec le modèle de Yamashita [Yamashita, 1994] peuvent être mises sur le compte de la faible durée d'essai pendant laquelle la formation de goethite et de spinelle est gouvernée par l'épaisseur des produits de corrosion. Ceci corrobore mieux les résultats dans la mesure où la solution à [0,01M] présente une corrosivité plus faible que la solution [0,1M]. De ce fait les épaisseurs sont plus faibles et conduisent à un PAI plus faible. Dans le cas de l'essai aux chlorures, cette relation paraît ne plus être valable du fait des délaminations observées dans les produits de corrosion qui sont des accès directs pour les polluants au sein des produits de corrosion ce qui limite, voir annihile l'effet barrière des produits de corrosion et conduit à un PAI très faible.

### 3.3.2. Analyses $\mu$ Raman

Les mesures  $\mu$ Raman permettent de distinguer les phases présentes dans l'une ou l'autre des couches de la patine. La Figure 109 présente deux spectres  $\mu$ Raman obtenus sur une coupe de patine d'un échantillon de nuance 2200 soumis à un essai avec chlorures. Le spectre bleu, caractéristique de la lépidocrocite, a été obtenu sur la couche externe tandis que le spectre vert, mélange de magnétite et d'akaganéite, est représentatif de la couche interne.

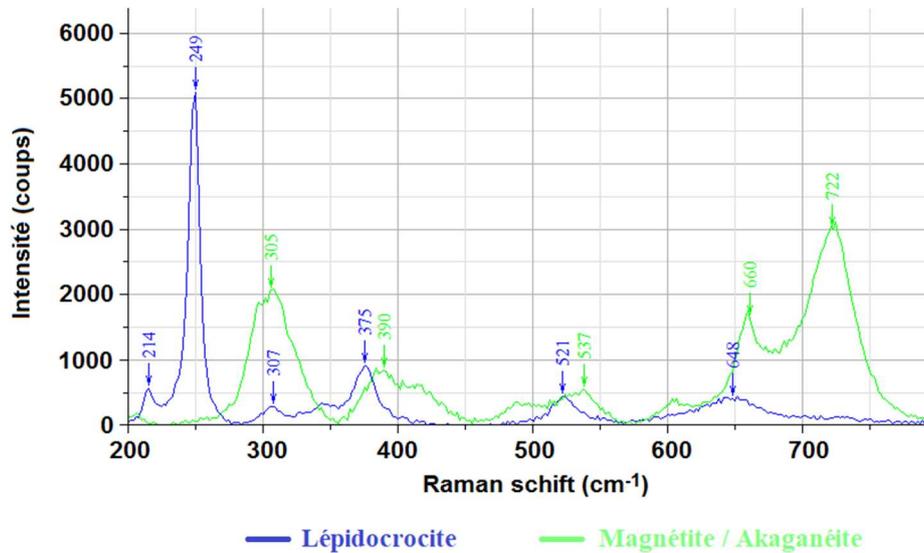


Figure 109 – Spectres  $\mu$ Raman obtenus sur l'échantillon 2200 soumis aux chlorures : Mélange akaganéite/magnétite (en vert) et Lépidocrocite (en bleu).

Des différences suivant la nature de l'essai sont observées mais aucune relative à la nuance des aciers. Le Tableau 50 résume les phases identifiées dans les deux couches en fonction du type d'essai.

Tableau 50 - Phases mises en évidence par analyse  $\mu$ Raman dans les couches internes et externes des échantillons soumis aux différents essais.

	<b>Sulfates (0,01M)</b>	<b>Sulfates (0,1M)</b>	<b>Chlorures (10g.L-1)</b>
<b>Couche externe</b>	Lépidocrocite	Lépidocrocite	Lépidocrocite / Akaganéite / Magnétite
<b>Couche interne</b>	Goethite / Magnétite / Maghémite	Goethite / Maghémite / Magnétite	Magnétite / Akaganéite

Les analyses  $\mu$ -Raman confirment la structuration en double couche des produits de corrosion. Cette structuration est visible sur les trois nuances étudiées. Cependant, si la présence d'une double couche correspond aux observations sur les échantillons exposés en milieux naturels, les produits de corrosion sont différents avec la présence très marquée de magnétite et de maghémite notamment. En milieu sulfate, la composition des couches est quasi similaire, avec la localisation de la goethite en couche interne combinée à la présence de spinelle de type maghémite/magnétite et principalement de la lépidocrocite dans la couche externe moins dense.

La présence de magnétite sur tous les échantillons peut s'expliquer par une vitesse de dissolution importante sous une couche de produits qui contient peu d'oxygène du fait de l'épaisseur des produits formés qui font barrage à l'oxygène. Il en résulte une quantité importante d'ions ferreux produits avec une quantité d'oxygène réduite ce qui favorise, selon Gilbert *et al.* [Gillbert, 2008] la production de magnétite et explique pourquoi ils sont plus présents ici que dans les produits de corrosion formés en milieu naturel. Dans le cas de l'essai en milieu chlorure, la goethite a disparu au profit de la magnétite et de l'akaganéite. La première est liée à la formation de produits de corrosion en épaisseur plus importante qui augmente la déplétion en oxygène par effet barrière et favorisent donc la formation de magnétite au détriment de la goethite. L'akaganéite est quant à elle favorisée par la présence de vides dans les produits de corrosion qui permettent localement d'augmenter la concentration en chlorures, la faisant passer de 0,33M, concentration de la solution d'aspersion, à plus de 2M nécessaires à la formation d'akaganéite selon Refait *et al.* [Refait, 1997].

### 3.4. Composition chimique

Les solutions obtenues après dissolution ont été analysées par spectrométrie ICP-OES et la teneur de chaque élément d’alliage ainsi déterminée est rapportée à la teneur en fer. Ce calcul permet de comparer directement la concentration des différents éléments d’alliage dans la patine à celle de l’acier. La Figure 110 montre le rapport entre la teneur de chaque élément d’alliage dans la patine et celle de l’acier.

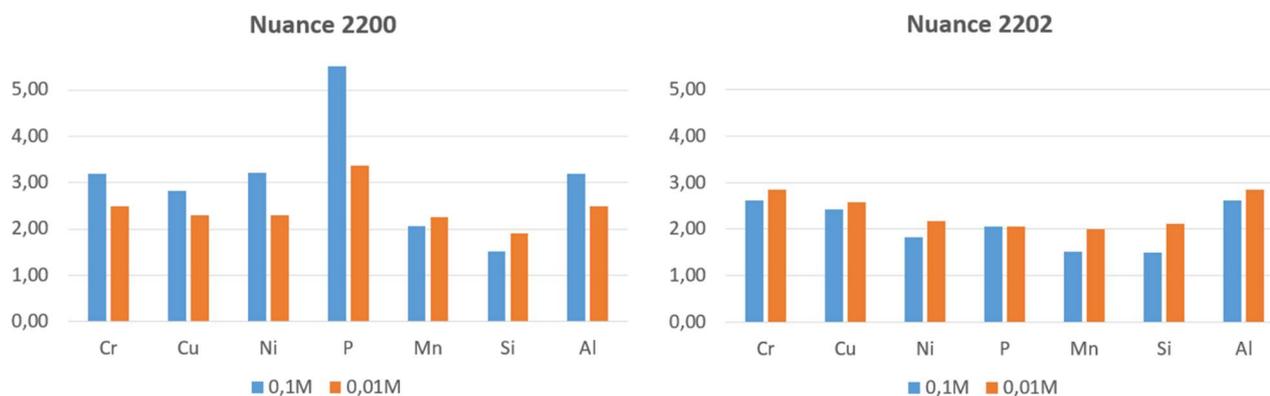


Figure 110 - Enrichissements en éléments d'alliage de la patine formée sur les échantillons des nuances 2200 (à gauche) et 2202 (à droite) soumises aux essais aux sulfates.

Des enrichissements du même ordre de grandeur sont constatés pour l’ensemble des éléments d’alliage à l’exception du phosphore dont l’enrichissement est nettement plus important pour la nuance 2200. Les deux nuances d’aciers autopatinables se distinguent par le fait que les enrichissements en éléments d’alliage sont généralement plus importants pour la concentration en sulfate [0,1M] dans le cas de l’acier de nuance 2200 tandis que pour l’acier 2202 les enrichissements sont très légèrement supérieurs pour l’essai aux sulfates en concentration [0,01M]. Seuls les éléments manganèse et silicium présentent le même comportement pour les deux nuances et sont, par ailleurs, les deux éléments qui présentent le plus faible enrichissement. L’enrichissement de la patine en éléments d’alliage est associé à une lixiviation préférentielle du fer lors des périodes d’aspersion. Néanmoins la différence observée entre nuances 2200 et 2202 suivant la concentration en sulfate est plus difficilement explicable.

Quelle que soit la nuance considérée, les patines formées sur les échantillons soumis aux essais avec sulfates présentent des enrichissements qui sont davantage comparables à ceux observés sur les échantillons exposés en atmosphère marine qu’à ceux des environnements urbains et ruraux. En effet, en milieu naturel, les enrichissements en cuivre et chrome sont de l’ordre de 2,5 à 3 pour ces environnements contre 1 à 1,5 pour les autres. L’enrichissement pourrait donc être lié à la vitesse de corrosion.

### 3.5. Cinétique de formation

La perte de masse présentée par les échantillons au cours du temps présente une très bonne cohérence avec le modèle mathématique de la norme ISO 9224, comme le montre les relations linéaires établies entre les points sur la Figure 111 ainsi que les paramètres issus de cette représentation. Toutefois, il est nécessaire de nuancer ces résultats car l’étude ne porte que sur 3 mesures à 3, 6 et 12 semaines alors pour ce modèle le temps est considéré en année.

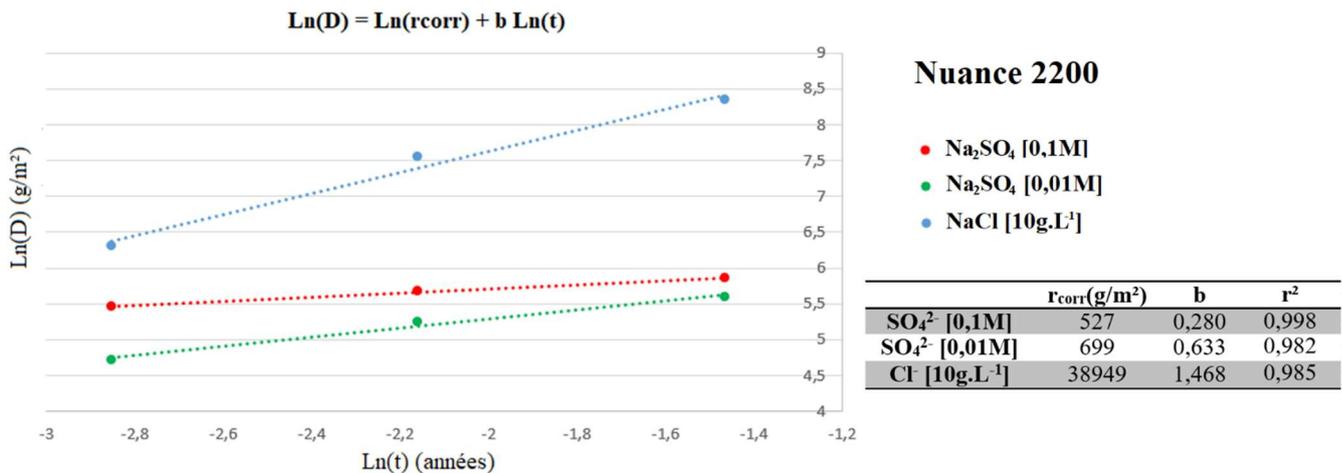


Figure 111 - Cinétique de corrosion de la nuance 2200 pour les différents essais en représentation bi-logarithmique (à gauche) et paramètres déduits de la régression linéaire (à droite).

Le graphique de la Figure 111 permet de comparer la cinétique de corrosion de l'acier 2200, en fonction de la nature de la solution d'aspersion, que ce soit à court terme avec le premier point qui correspond à 3 semaines d'exposition ou à plus long terme avec l'atténuation de la cinétique de corrosion représentée par l'inverse de la pente de la droite. L'essai avec une solution de chlorure présente une vitesse initiale importante suivie d'une faible atténuation de la vitesse de corrosion au cours des 9 semaines suivantes.

Les essais avec les solutions de sulfate ont des vitesses de corrosion initiales qui sont fonction de la concentration de la solution aspergée donc de leur agressivité mais l'atténuation ultérieure de la cinétique de corrosion est paradoxalement plus marquée pour la concentration de 0,1M que la concentration de 0,01M. Ces observations se retrouvent dans le tableau de la Figure 111 avec le paramètre  $b$  qui correspond à la pente et  $r_{\text{corr}}$  qui représente l'ordonnée à l'origine en représentation standard, soit la vitesse de corrosion à  $t=1$  an, ce qui explique que la valeur de l'essai avec une concentration 0,01M de sulfates soit supérieure à celle de l'essai à 0,1M. Les résultats présentés dans le tableau suggèrent que les paramètres  $r_{\text{corr}}$  et  $b$  varient de façon opposée. Il s'avère qu'une faible vitesse de corrosion après un an d'exposition serait corrélée à une forte atténuation de la vitesse de corrosion c'est-à-dire une valeur faible de la pente. Ceci semble assez logique en lien avec les mécanismes de corrosion qui conditionnent la formation et la stabilité des produits de corrosion. Cependant, cette relation est liée à une échelle de temps qui ne serait plus adaptée au type d'essai accéléré. En effet,  $r_{\text{corr}}$  représente la vitesse de corrosion initiale ou en exposition naturelle, la perte de masse après une année d'exposition. En essai accéléré, la vitesse de corrosion initiale doit être considérée sur des durées plus courtes, donc la durée de 3 semaines d'exposition pourrait être considérée ici.

Ces résultats suggèrent que la vitesse de corrosion initiale dépend de la corrosivité des solutions, c'est-à-dire de la concentration de la solution aspergée pour un polluant donné mais que la capacité protectrice de la couche de produits de corrosion formée n'est pas directement corrélée. Ceci pourrait s'expliquer par la formation de produits de corrosion ou une structuration de ceux-ci pouvant, dans certains cas, être favorisées par une cinétique de corrosion rapide. Le Figure 51 présente une synthèse du paramètre  $b$  et de la perte d'épaisseur à 3 semaines d'exposition pour les trois nuances testées.

Tableau 51 – Synthèse des pertes de masse après 3 semaines d'exposition ( $D_3$ ) et le paramètre  $b$  pour les 3 nuances testées.

Nuances	$b$ théorique	$SO_4^{2-}$ [0,1M]		$SO_4^{2-}$ [0,01M]		Cl [10g.L <sup>-1</sup> ]	
		$D_3$ (g/dm <sup>2</sup> )	$b$	$D_3$ (g/dm <sup>2</sup> )	$b$	$D_3$ (g/dm <sup>2</sup> )	$b$
0000 (I=1,4)	0,569	235	0,294	115	0,534	590	1,144
2200 (I=6,2)	0,400	236	0,280	111	0,633	583	1,468
2202 (I=8,4)	0,298	216	0,193	109	0,569	580	0,952

Les observations faites sur la nuance 2200 restent valables pour les 2 autres nuances, à savoir :

- la perte de masse après 3 semaines d'exposition est la plus forte pour l'essai avec une solution de chlorures et elle varie avec la concentration de la solution aspergée pour les essais en solution de sulfates ;
- le paramètre  $b$  est le plus important en présence de chlorures mais pour les essais dans une solution de sulfates,  $b$  présente une valeur supérieure pour la concentration 0,01M en comparaison de la concentration 0,1M.

L'évolution du paramètre  $b$  en fonction de la nuance considérée présente des différences selon l'essai. En effet, pour l'essai avec une solution de sulfates de concentration 0,1M, le paramètre  $b$  expérimental suit l'évolution du  $b$  théorique (et varie donc de façon opposée à l'indice de corrosion de l'acier). En revanche, pour l'essai avec une solution de sulfates de concentration 0,01M et l'essai avec une solution de chlorures,  $b$  expérimental et  $b$  théorique ne varient pas de concert : c'est l'acier 2200 qui présente la plus forte valeur expérimentale bien que son indice de corrosion soit intermédiaire entre celui de la nuance 0000 et celui de la nuance 2202. L'acier 0000 a la plus faible valeur pour l'essai avec une solution de sulfates à 0,01M et l'acier 2202 pour l'essai avec une solution de chlorures.

Le paramètre  $b$  et l'indice de corrosion  $I$  sont issus d'essais d'exposition naturelle de longue durée menés au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle dans 3 environnements industriels [Townsend, 2001]. Cela pourrait expliquer pourquoi l'essai avec une solution de sulfates de concentration 0,01M est celui qui corrobore le mieux la variation de  $b$  avec l'indice de corrosion. Ces résultats tendent donc à montrer que la hiérarchie entre les résistances à la corrosion de différents aciers peut être remise en cause lorsque ces aciers sont exposés dans des environnements d'agressivités très différentes ce qui représente une limite forte pour permettre de prédire le comportement des aciers.

### Relation entre la perte d'épaisseur d'acier – épaisseur de patine

La Figure 112 présente la relation entre l'épaisseur de patine mesurée de manière non destructive et la perte d'épaisseur (calculée à partir des pertes de masse mesurée) pour les échantillons exposés aux essais VDA aux sulfates en concentrations [0,01M] (points rouges) et [0,1M] (points gris) en comparaison de tous les échantillons soumis aux expositions en atmosphères naturelles et dont les résultats ont été présentés au Chapitre 3 (points bleus). Chaque point de mesure représente la moyenne de 90 points de mesure (30 mesures sur 3 échantillons).

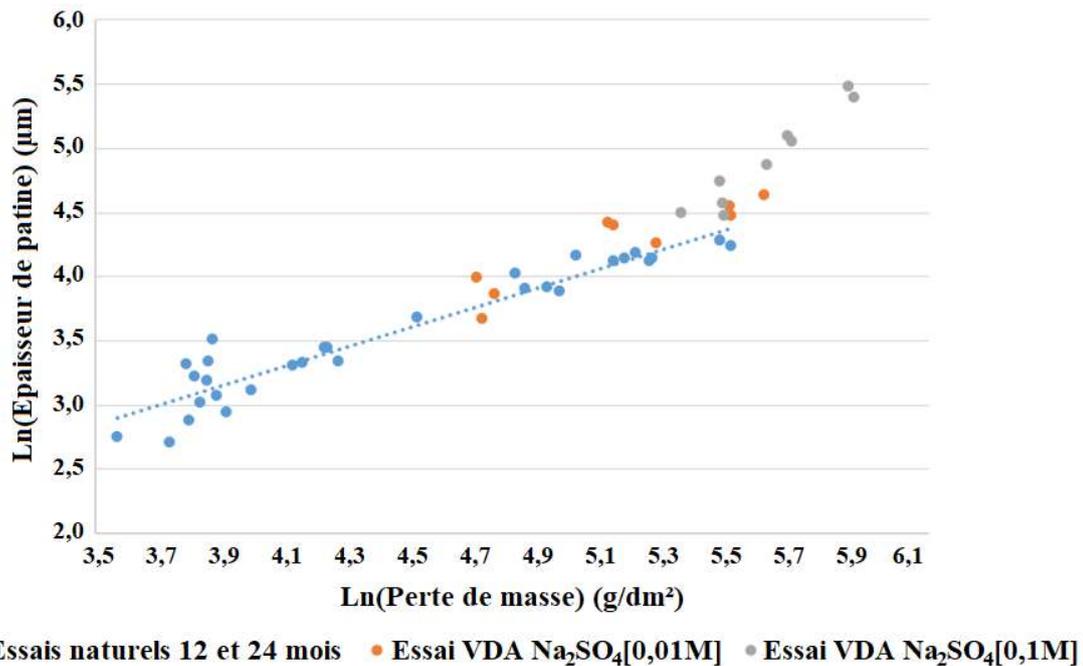


Figure 112 - Relation bi-logarithmique entre épaisseurs de patine et pertes de masse déterminées sur tous les échantillons soumis aux essais de type VDA aux sulfates en comparaison des échantillons exposés aux atmosphères naturelles.

Les échantillons soumis à l'essai VDA aux sulfates [0,01M] présentent une relation similaire à celle des échantillons exposés aux atmosphères naturelles tandis que les essais soumis aux essais VDA aux sulfates en concentration [0,1M] se distinguent de cette relation en présentant des épaisseurs plus importantes pour une même perte de masse qui traduit une densité plus faible des produits de corrosion.

Cette baisse de densité des produits de corrosion est comparable à celle observée entre, d'une part, les essais d'exposition naturelle réalisés dans le cadre de la présente étude et les essais naturels réalisés par Cano *et al.* [Cano, 2014] dans les atmosphères les moins agressives de leur étude et, d'autre part, les essais réalisés par ces derniers dans l'atmosphère marine la plus agressive. La comparaison de ces résultats fait l'objet de la Figure 102 du Chapitre 3.

Ces résultats montrent que l'épaisseur de la patine et la perte de masse de l'acier suivent une relation linéaire en relation bi logarithmique mais qu'au-delà d'une certaine vitesse de dégradation, la relation est modifiée dans le sens d'une plus faible densité des produits de corrosion. Ceci pourrait être la traduction quantitative du phénomène d'écaillage observé au Tableau 48 qui présente l'aspect des échantillons après essais. En effet, sur ce tableau, la surface des échantillons exposés 12 semaines aux sulfates à [0,1M] montre un léger écaillage de la surface qui n'est pas visible sur la surface des échantillons exposés aux sulfates en concentration [0,01M].

### 3.6. Synthèse et discussion sur les essais type-VDA

L'essai de brouillard salin cyclique de type VDA mis en œuvre avait pour but d'accélérer les cinétiques de corrosion observées en atmosphères naturelles et de déterminer l'effet sur les cinétiques et les produits de corrosion. Trois types de solution ont été testées lors des phases de pulvérisation : des solutions à base de sulfate de sodium suivant deux concentrations 0,01M et 0,1M ainsi qu'une solution à base de chlorure de sodium en concentration 10 g.L<sup>-1</sup> à pH6.

Ces essais de vieillissement accélérés ont permis de reproduire certaines caractéristiques présentées par les échantillons exposés en atmosphère naturelle pendant 24 mois.

La couleur et la texture des échantillons après 12 semaines d'essais VDA apparaît comme étant assez proche de celui des échantillons exposés naturellement en milieu marin, en particulier pour les échantillons soumis à une faible concentration de sulfates ;

Les patines formées présentent une structuration en double couche : une couche interne dense et anisotrope ainsi qu'une couche externe stratifiée ;

La relation de la Figure 112 est identique pour les deux modes d'exposition (naturelle et VDA) suggérant que les patines présentent des densités similaires.

Cependant, les essais VDA se distinguent des essais naturels en particulier en milieu chloruré :

Les essais réalisés en milieu chlorure présentent à la fois un aspect, une distribution des phases distinctes des patines formées en milieu naturel, y compris en environnement marin. Ces produits de corrosion présentent également une organisation en deux couches de patine avec une adhérence plus faible et la phase akaganéite est observée dans ces produits. Ces différences sont probablement liées à la vitesse de corrosion plus importante liée à une teneur en chlorures beaucoup plus importante (10 g/l) ainsi que des fréquences d'aspersion plus fréquentes que celles mesurées dans les deux sites d'exposition naturelle. Cependant, d'autres paramètres jouent également sans doute un rôle non négligeable et en particulier la fréquence du cyclage.

Les essais de type VDA mis en œuvre pendant une durée de 12 semaines n'ont pas permis de prédire de manière satisfaisante le comportement des aciers en milieu atmosphérique. Cependant, des modifications dans les paramètres d'essais, en particulier la durée de l'essai et la durée des phases d'aspersion pourraient conduire à des résultats plus proches des essais naturels. Cet essai a tout de même servi à compléter les informations apportées par les essais d'exposition naturelle sur le processus de formation des patines sur plusieurs points.

Deux modes de formation de la patine coexisteraient suivant les expositions : une formation par diffusion des produits de corrosion à travers la couche de patine déjà formée (croissance externe) et une croissance des produits de corrosion à l'interface entre les deux couches de patine (croissance interne). Le premier mode a été observé pour les essais contenant des sulfates et se traduit par une coloration orangée de la surface sous l'effet des produits de corrosion « frais », une relativement bonne cohérence des produits de corrosion et des épaisseurs modérées. Le second mode a été observé pour l'essai aux chlorures et se traduit par une surface externe foncée des échantillons, une décohésion des produits de corrosion et des épaisseurs plus importantes.

Le mode prédominant de formation des produits de corrosion est fortement dépendant de la vitesse de corrosion : pour une vitesse de corrosion faible, les produits restent cohérents et la croissance se fait de façon externe tandis qu'au-delà d'une certaine vitesse de corrosion des décohésions apparaissent dans la couche des produits de corrosion et les nouveaux produits de corrosion vont se former dans ces interstices et non plus en surface.

L'enrichissement relatif en éléments d'alliage de la patine paraît également être lié à la vitesse de corrosion et non au type de polluant. En effet, les niveaux d'enrichissement observés sur les échantillons de l'essai VDA en milieu sulfaté sont similaires à ceux des patines formées dans les environnements naturels les plus agressifs : les milieux marins.

Les résultats des essais VDA confirment que le paramètre  $b$  du modèle de perte de masse proposé par le modèle de l'ISO 9223 ne dépend pas seulement de l'acier mais également de l'environnement.

## 4. Formation de patines par méthode électrochimique

### 4.1. Principe des essais

Le principe des essais décrits ci-après repose sur la possibilité d'obtenir de manière accélérée des patines similaires à celles formées de manière naturelle, en ayant recours à un courant imposé pour accélérer la formation des produits de corrosion. En effet, en plaçant un échantillon d'acier en position d'anode, celui-ci va se dégrader rapidement pour former des produits de corrosion.

### 4.2. Essais préliminaires

Dans un premier temps, des essais ont été réalisés en imposant un courant à des échantillons placés en immersion continue dans une solution agitée de sulfate de sodium à 0,1M à pH 6 et 25°C. Une densité de courant de  $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a été appliquée par intermittence dans le but de former des produits de corrosion en grande quantité puis de laisser ensuite les produits de corrosion se réorganiser. La caractérisation des produits de corrosion a porté sur l'aspect, les phases présentes déterminées par  $\mu\text{Raman}$  en surface et l'évolution du potentiel de corrosion.

La Figure 113 montre l'évolution du potentiel d'abandon (ou corrosion) d'un échantillon de nuance 2202 (poli jusqu'au papier SiC grade 600) et placé dans une solution de sulfate de sodium à 0,1M. Cet échantillon a été soumis à des cycles constitués de phases sans polarisation. Le potentiel d'abandon (OCP) et, de phases sous polarisation. Les durées de ces phases sont indiquées sur le graphique.

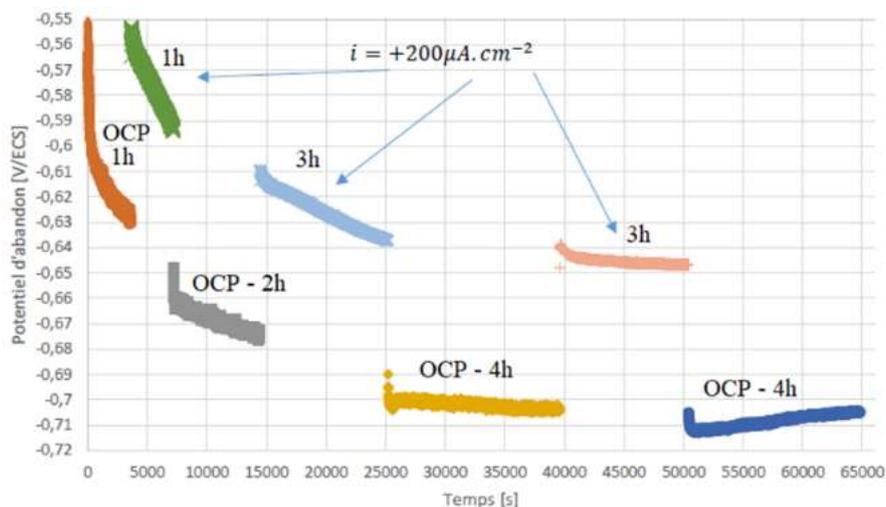


Figure 113 - Evolution du potentiel de l'acier 2202 au cours d'un essai galvanostatique à  $i=200\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [0,1M].

Le potentiel de l'échantillon diminue de manière très importante au cours des neuf premières heures que ce soit lorsque l'échantillon est laissé libre ou lorsqu'il est traversé par le courant appliqué. Au-delà de cette période, les variations deviennent plus faibles et le potentiel tend même à s'anoblir. La forme globale de la courbe de polarisation suggère la formation de produits de corrosion qui est accélérée sous l'effet du courant. La structuration progressive des produits de corrosion tend à stabiliser le potentiel puis à le faire légèrement remonter, suggérant la formation progressive d'une barrière efficace.

Les produits de corrosion formés dans ces conditions présentent un aspect inhomogène avec des coulures et des boursouflures (en lien avec l'exposition verticale des échantillons), ainsi qu'une très faible adhérence. Ces caractéristiques ne sont pas représentatives des observations faites sur les échantillons exposés en milieu naturel. Ces différences sont associées à l'impossibilité pour les produits de corrosion et de se densifier du fait de la présence de l'électrolyte. Les analyses des phases de la patine montrent que la couche est exclusivement composée de lépidocrocite. La réorganisation de la couche de produits de corrosion formée lors de l'essai de polarisation nécessite de définir des périodes de séchage.

Dans le but de former des patines plus proches des patines naturelles, un essai d'immersion alternée a été mis au point à partir de ces résultats préliminaires pour accélérer l'alternance entre phases humides avec polarisation et phases de séchage.

## 5. Essais en immersion alternée

### 5.1. Principe de l'essai

Afin de favoriser au maximum la réorganisation et la densification des produits de corrosion, le principe d'accélérer le phénomène de corrosion par passage d'un courant a été associé au principe de l'essai Cebelcor, c'est-à-dire un essai d'immersion alternée avec un suivi du potentiel pris par l'échantillon au cours de l'essai.

L'alternance des phases d'immersion et de séchage est gérée ici par un dispositif de remplissage et de vidange du béccher dans lequel est placé l'échantillon. L'échantillon constitue l'électrode de travail dans un montage à trois électrodes. L'ensemble est placé dans une enceinte de stabilité thermo-hydrique afin de maîtriser la température et l'humidité relative durant la phase de séchage.

### 5.2. Dispositif expérimental

L'essai se déroule dans une enceinte de type thermo-hydrique de stabilité Binder KMF 720. L'humidité relative et la température sont maintenues respectivement à 70 % et 25°C pendant toute la durée de l'essai. L'échantillon poli jusqu'au papier SiC 600 et sur lequel une surface active de 4 cm<sup>2</sup> a été délimitée par du scotch « Electrical Tape Type 5 » de 3M est plongé dans une solution électrolytique composée de sulfate de sodium de concentration 0,1 M à pH 6.

L'alternance des phases humide et sèche est assurée par un système de vidange et de remplissage constitué de deux bécchers, un contenant l'échantillon et l'autre servant de stockage de la solution pendant les phases sèches, qui sont alternativement remplis et vidés par le biais de deux pompes pilotées par un microcontrôleur de type Arduino.

Lors des phases d'immersion, une densité de courant de 25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  est imposée à l'aide d'un potentiostat (Biologic Science Instrument VSP-2) entre l'échantillon et une contre-électrode en titane platiné. Le potentiel de l'échantillon est suivi à l'aide d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

#### **Paramètres du cyclage :**

Chaque essai dure normalement 5 jours et consiste en une succession de cycles d'immersion/séchage dont les paramètres sont décrits dans le Tableau 52.

Tableau 52 - Paramètres d'un cycle d'essai.

Phase humide			Phase sèche		
Durée	Electrolyte	Courant imposé	Durée	Température	Humidité relative
60min	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 0,1M – pH 6,0	100μA	160min	25°C	70%

L'essai est précédé d'une mesure du potentiel d'abandon et d'une courbe de polarisation qui servent de valeurs références pour la suite de l'essai. Chaque cycle est précédé d'un suivi du potentiel d'abandon de l'échantillon pendant 10 minutes d'immersion dans l'électrolyte. Un cycle en lui-même est constitué d'une période de 60 minutes durant laquelle l'échantillon est immergé et parcouru par une densité de courant de 25 μA/cm<sup>2</sup> puis l'électrolyte est retiré et l'échantillon reste émergé pendant 160 minutes à température et humidité relative contrôlées. Une journée de test est constituée d'une succession de 6 cycles et suivi de la réalisation d'une courbe de polarisation sur un domaine de potentiel de ± 300 mV par rapport au potentiel d'abandon à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s.

### 5.3. Caractérisation des échantillons

Les patines formées sur les échantillons lors de l'essai ont été caractérisées suivant le même protocole que celui exposé aux Chapitres 2 et 3 et dont le détail est décrit à l'Annexe 1, à l'exception des mesures de perte d'épaisseur qui ne sont pas possibles du fait de la taille réduite des échantillons. En revanche, ces échantillons ont été caractérisés par les techniques électrochimiques suivantes :

- Suivi du potentiel d'abandon ou d'équilibre ;
- Courbe de polarisation dynamique sur une plage [-0,3 ; +0,3]V/OCP à une vitesse de 0,2mV/s.

Le montage mis en place est illustré sur la Figure 114.

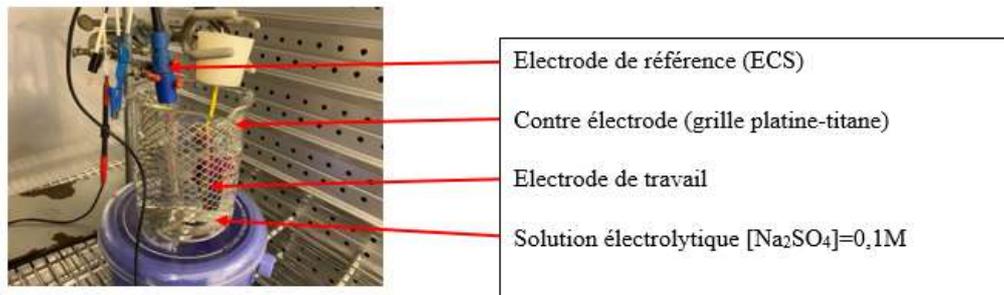


Figure 114 - Montage à trois électrodes de suivi du potentiel et acquisition de la courbe de polarisation.

La mesure du potentiel permet de suivre l'état de corrosion de la surface métallique et, par conséquence, l'effet protecteur apporté par la patine au cours du temps. Dans un premier temps, le potentiel décroît du fait de la dissolution de l'acier puis la formation de produits de corrosion va tendre à le stabiliser. La courbe de polarisation quant à elle permet de déterminer les caractéristiques électrochimiques du système (potentiel et densité de courant de corrosion). La densité de courant de corrosion apporte une information sur la cinétique mais elle doit être prise avec précaution car elle est établie à partir du courant enregistré rapporté à la surface de l'échantillon. Ceci suppose que la densité de courant est homogène sur l'ensemble de la surface réactive de l'échantillon ce qui n'est pas forcément vérifié, notamment lors du recouvrement de la surface par les produits de corrosion.

Les courbes du potentiel libre et de polarisation après 30 minutes d’immersion obtenues sur les différentes nuances d’acier non patinées en milieu sulfaté [0,1M] sont présentées sur la Figure 115.

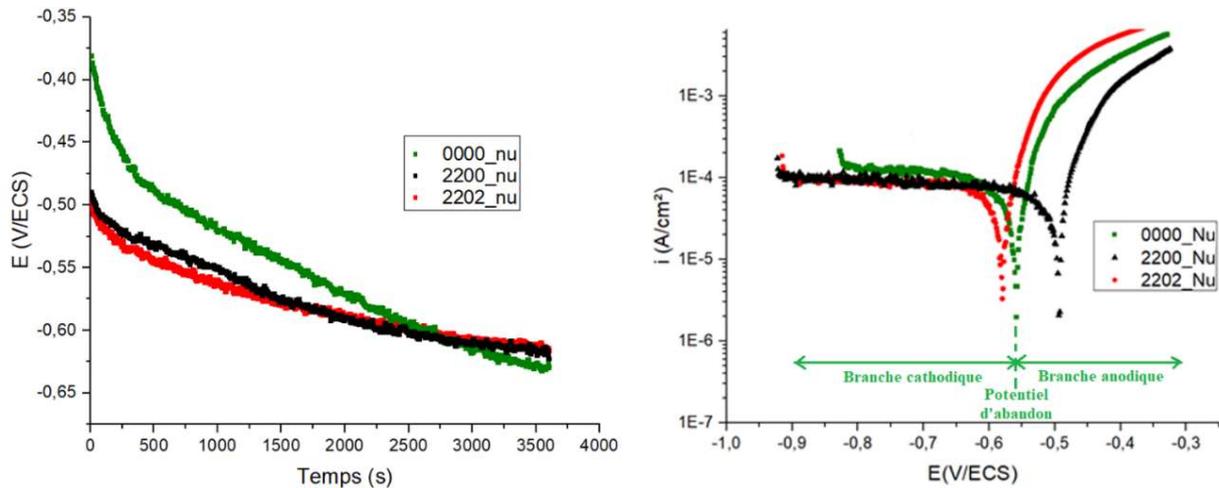


Figure 115 - Evolution du potentiel libre (à gauche) et courbes de polarisation (à droite) d’échantillons non patinés.

La Figure 115a présente un potentiel initial d’abandon plus noble pour l’acier non allié 0000 en comparaison de ceux des aciers 2200 et 2202. Les trois échantillons ayant subi la même préparation de surface, c’est la nature de l’acier qui paraît être en cause mais l’origine précise n’a pu être mise en évidence.

Le potentiel d’abandon décroît ensuite très rapidement lors de l’immersion pour l’acier non allié tandis que pour les deux nuances 2200 et 2202, la décroissance des potentiels d’abandon est plus lente et ils finissent par devenir plus nobles que celui de la nuance 0000. Cette évolution des potentiels traduit l’effet des premiers produits de corrosion formés à la surface de l’acier : le ralentissement plus rapide de la décroissance du potentiel dans le cas des nuances 2200 et 2202 traduit la formation de produits de corrosion légèrement plus protecteurs que ceux formés à la surface de la nuance 0000.

Les courbes de polarisation après 30 minutes de polarisation sont présentées sur la Figure 115b. Les potentiels de corrosion présentent une légère différence avec ceux déterminés précédemment du fait de la trop large gamme de potentiels balayée ( $\pm 300$  mV par rapport au potentiel d’abandon) qui a probablement endommagé dans une certaine mesure la couche de produits formée préalablement. Les branches cathodiques des courbes  $i(E)$  qui sont révélatrices de la réaction de réduction du dioxygène dissous à la surface des aciers présentent des valeurs de courant limite similaires. Dans le domaine anodique, les comportements sont également similaires, aussi bien au niveau des valeurs des densités de courant de corrosion qu’au niveau des valeurs des pentes de Tafel anodique. Le Tableau 53 présente les potentiels et courants de corrosion issus de ces graphiques.

Tableau 53 - Caractéristiques des courbes de polarisation obtenus sur aciers nus après 30 minutes d’immersion.

	$E_{corr}$ (V/ECS)	$J_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
0000	-0,56	99
2200	-0,49	71
2202	-0,58	79

Après 30 minutes d’immersion en milieu sulfate, les mécanismes de dégradation des aciers sont similaires avec des cinétiques proches. Ceci est en accord avec la littérature qui indique que le changement de réactivité des aciers autopatinoables se produit lorsque la microstructure et la composition de la couche de produit de corrosion se stabilise.

## 5.4. Résultats

### 5.4.1. Caractéristiques physico-chimiques

#### A - Aspect des échantillons

La Figure 116 montre l’aspect des échantillons en fonction de la nuance après 5 jours d’essai.

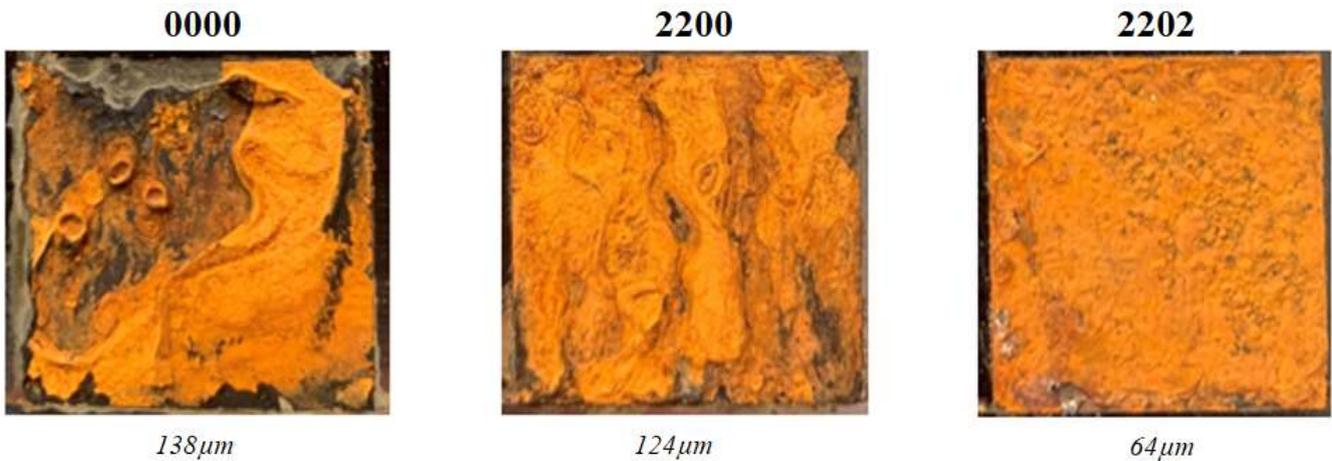


Figure 116 - Aspect des échantillons après 120 h d'essai.

La patine des échantillons présente une très forte différence d’aspect et d’épaisseur en fonction de la nuance de l’acier. L’acier 0000 présente des boursoufflures et des coulures qui révèlent une faible adhérence de la patine à la surface de l’acier. A contrario, l’acier 2202 montre une patine homogène et adhérente à la surface de l’acier tandis que l’acier 2200 a un aspect intermédiaire : la patine est globalement homogène mais les traces de coulures sont très nettes. Ces observations mettent en évidence le rôle des éléments d’alliage sur l’homogénéité et l’adhérence des produits de corrosion à la surface de l’échantillon. Les observations au MEB de la surface des échantillons confirment ces résultats comme illustré sur la Figure 117.

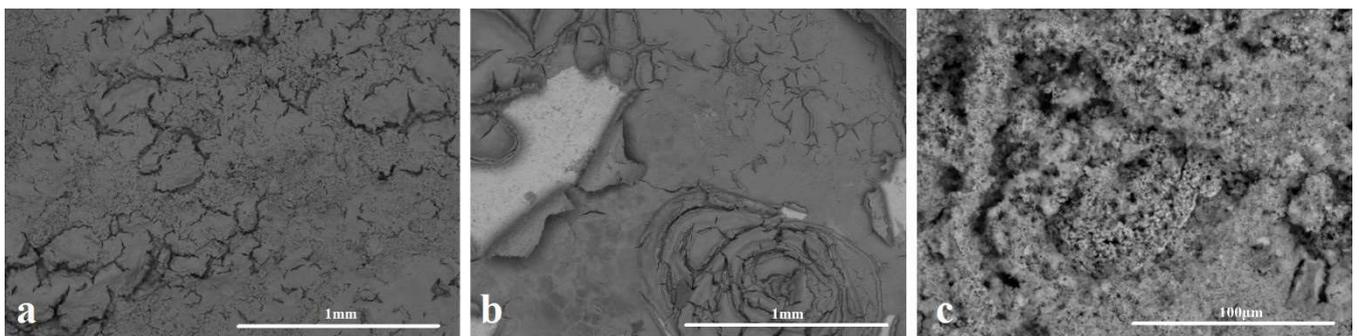


Figure 117 - Aspect de la surface des échantillons : patine fissurée (a) (MEB-BSE x50), décollements (b) (MEB-BSE x50) et microstructure de la patine (c) (MEB-BSE x1000).

La patine est d'autant plus fissurée que l'indice de corrosion est faible (à gauche). Des décollements sont même observés sur l'échantillon 0000 (au centre). A plus fort grossissement, les trois échantillons présentent en revanche une structure similaire, à la fois globalement chaotique et très fine que l'on pourrait qualifier de cotonneuse (à droite). Ce type de structure a été observé par Morcillo *et al.* [Morcillo, 2016-2] dans leur étude portant sur la caractérisation de la morphologie des produits de corrosion formés sur l'acier conventionnel en milieu atmosphérique mais elle était alors associée à de la goethite.

La Figure 118 présente l'analyse fractographique des patines formées. Celle-ci révèle une structuration qui dépend de la nuance d'acier. Sur les aciers de référence de nuance 0000, la réalisation d'une coupe fractographique s'est révélée impossible compte tenu de la fragilité extrême et de la faible adhérence de la patine. En revanche, sur les nuances 2200 et 2202, sa cohérence et son adhérence à l'acier sont suffisantes pour mettre en évidence la structuration de la patine. La Figure 118 présente les types des patines formées sur l'acier 2200 (a) et 2202 (b). Les deux patines ont un aspect de mille-feuilles avec une faible adhésion entre les strates. Ces strates liées aux cycles d'immersion/émersion alternent entre deux types : une strate très dense d'épaisseur de l'ordre du  $1\mu\text{m}$ , et une autre dont la densité est beaucoup plus faible, la cristallisation est facilement visible et tend à s'orienter perpendiculairement aux feuillettes. Ce second type de strate présente une épaisseur de l'ordre de  $5\mu\text{m}$ .

Dans le cas de l'acier 2202, la patine proche de l'interface acier-patine est plus dense et les strates sont moins visibles au niveau de l'interface.

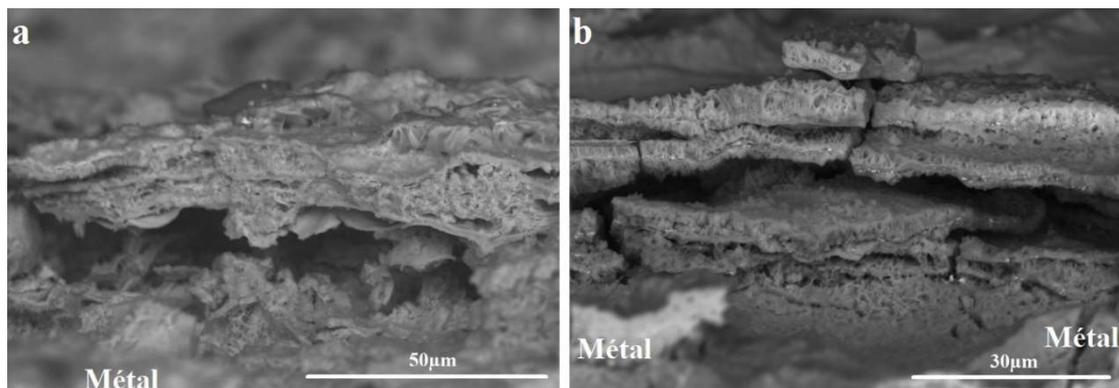


Figure 118 - Fractographie des patines formées sur les aciers 2200 (a) et 2202 (b) après 5 jours de tests (MEB-BSE  $\times 1100$  et  $\times 1500$ ).

Après 5 jours d'essai, la patine observée sur l'échantillon 2202 présente une structuration en « double couche » qui rappelle celle des échantillons exposés naturellement pendant 2 années en milieu rural ou urbain. Cependant, la densité et l'adhérence entre strates de ces patines est beaucoup plus faible. Les observations n'ont pas mis en évidence de particularités au niveau de l'interface acier-patine en comparaison des échantillons exposés naturellement. Le passage du courant n'a pas engendré de corrosion de type caverneuse et ne paraît donc pas avoir eu d'effet sur la morphologie de cette interface.

## B - Structure cristallographique de la patine

La Figure 119 présente les diffractogrammes DRX obtenus sur les trois échantillons. Ces diffractogrammes mettent en évidence structure cristallographique constituée essentiellement de lépidocrocite avec des traces de goethite et un spinelle identifié comme étant de la maghémite, suivant la méthode Kim *et al.* [Kim, 2012] pour les nuances 2200 et 2202, mais qui pourrait être la magnétite dans le cas de la nuance 0000.

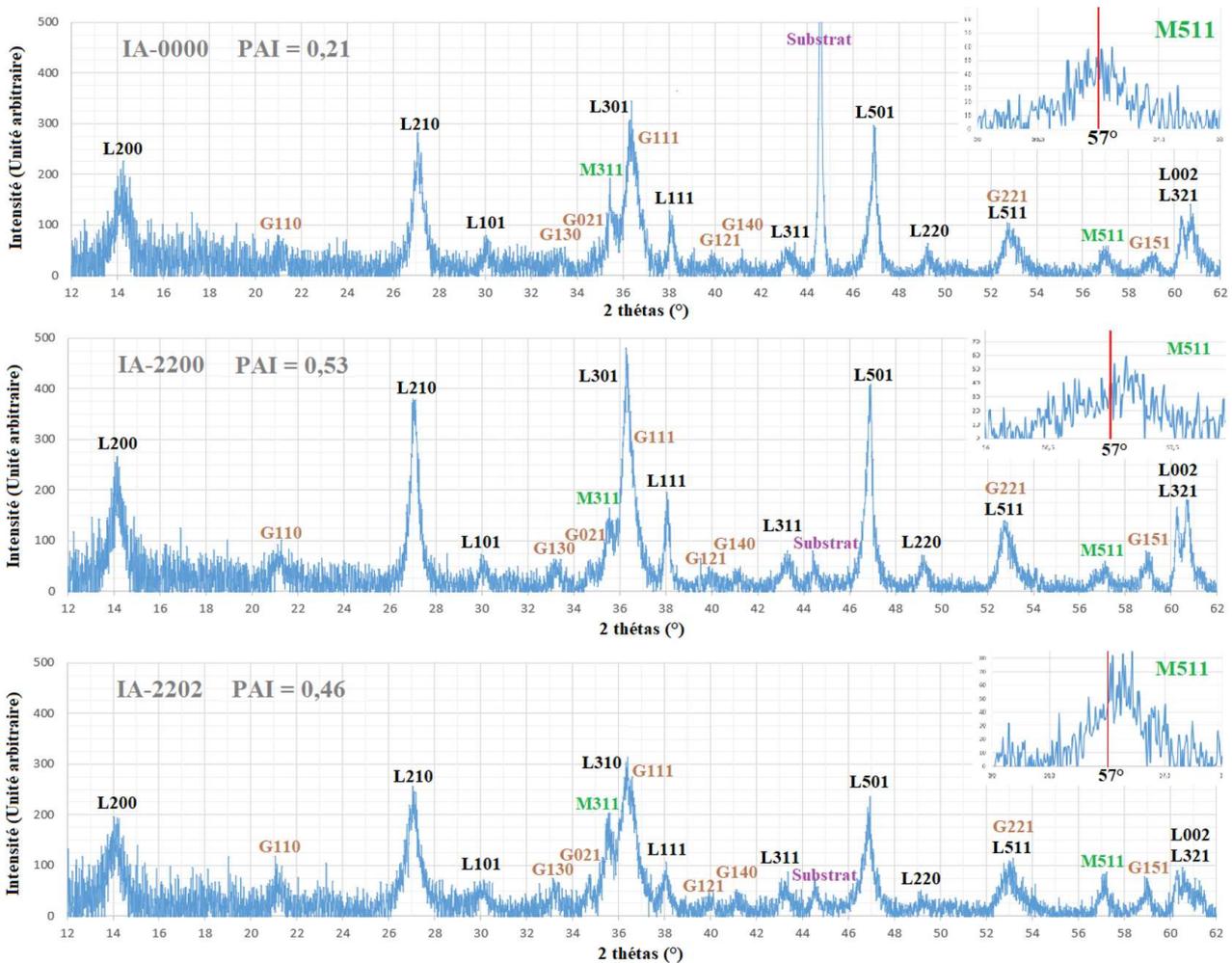


Figure 119 - Diffractogrammes DRX des échantillons 0000, 2200 et 2202 après 120h d'essai.

Les PAI déterminés évoluent de la même façon que ceux mesurés dans le cas des essais VDA en fonction de la nuance. En effet, la nuance 0000 présente le PAI le plus faible et la nuance 2200 le PAI le plus important. La très faible densité et les défauts des produits de corrosion formés sur l'acier 0000 apparaissent, ici aussi, ne pas créer un effet barrière efficace vis-à-vis des agents agressifs et en particulier de l'oxygène qui conduit à la formation en continu de lépidocrocite en forte quantité.

Les mesures  $\mu$ Raman réalisées sur les coupes polies de produits de corrosion des échantillons confirment les mesures DRX, à savoir la présence très majoritaire de lépidocrocite accompagnée de goéthite et magnétite ou maghémite. La première se trouve dans la partie supérieure des produits de corrosion tandis que les autres phases sont présentes à l'interface acier-produits de corrosion.

### C - Composition chimique de la patine

Le Tableau 54 présente les teneurs constatées en chrome, cuivre, soufre et sodium en surface de l'échantillon déterminées par MEB-EDS. Chaque mesure est la moyenne de 15 points répartis sur l'échantillon. Ces mesures mettent en évidence une absence d'enrichissement en chrome et en cuivre de la surface des patines.

Tableau 54 - Composition chimique en surface des patines déterminée par MEB-EDS.

wt(%)	Cr	Cu	S	Na
0000	0,0	0,1	0,5	0,6
2200	0,0	0,1	0,3	1,0
2202	0,0	0,0	0,2	0,4

La Figure 120 présente une cartographie MEB-EDS obtenue sur la patine stratifiée de l'échantillon 2202 soumis à l'essai d'immersion alternée. L'image de gauche obtenue au MEB en mode électrons secondaires met en évidence les deux types de strates déjà évoquées : des strates très fines contenant les particules de chrome observées dans l'acier et des strates plus épaisses et moins denses avec une cristallisation perpendiculaire aux strates fines. Les cartographies EDS présentées à droite montrent une différence très nette en termes de composition chimique entre les deux strates : la strate fine est enrichie en chrome, en manganèse et en phosphore. Ces résultats sont confirmés par des mesures ponctuelles réalisées sur les différentes strates et résumées dans le tableau de cette même figure.

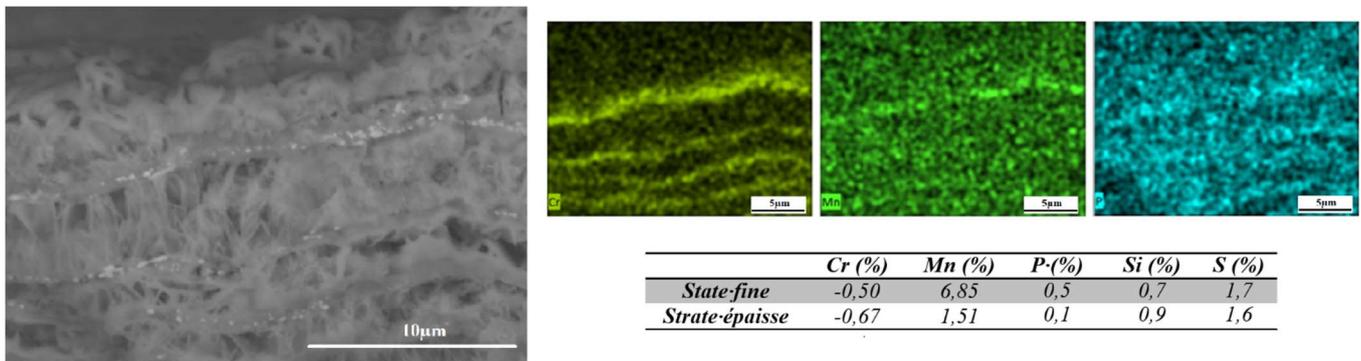


Figure 120 - Cartographie et mesures MEB-EDS d'une stratification observée sur l'échantillon 2202.

L'image MEB de la Figure 120 met en évidence la présence de particules blanches riches en chrome provenant de l'acier. Ces particules sont seulement présentes dans les strates denses de la patine stratifiée.

### 5.4.2. Caractéristiques électrochimiques

L'évolution du potentiel de l'échantillon permet de suivre l'effet protecteur des produits de corrosion. Il est enregistré à chaque début de cycle. La Figure 121 présente l'évolution du potentiel au cours de l'essai.

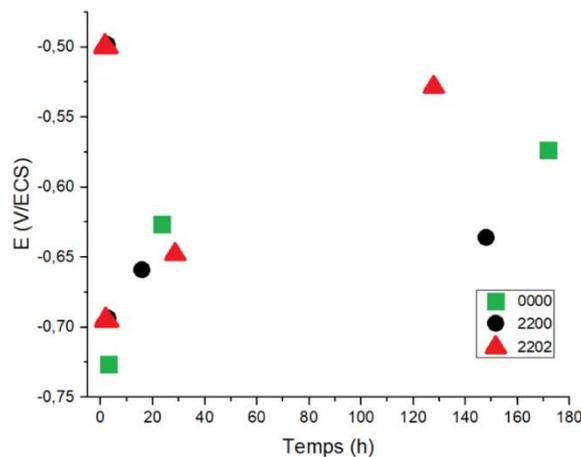


Figure 121 - Evolution du potentiel des échantillons au cours de l'essai d'immersion alternée.

Les valeurs représentées sont les moyennes quotidiennes de ces valeurs. En effet, les potentiels enregistrés varient suivant un cycle quotidien correspondant à la réalisation de courbes de polarisation après 6 cycles (24 heures). L'amplitude de balayage de ces courbes (300 mV de part et d'autre du potentiel d'abandon) conduit à une légère détérioration de la patine qui fait varier le potentiel de l'échantillon. Cependant, l'augmentation du potentiel d'abandon au cours du cycle quotidien tend à montrer que celle-ci se reconstitue rapidement.

La Figure 121 met en évidence une évolution du potentiel d'abandon se produisant suivant trois temps :

- 1 - une chute très rapide du potentiel dans les premiers cycles ;
- 2 - une remontée rapide du potentiel jusqu'à environ 20 heures d'essai ;
- 3 - un ralentissement, voire une stabilisation de la remontée du potentiel jusqu'à la fin de l'essai.

La phase 1 s'explique par la dissolution de l'acier lors des premiers cycles jusqu'à ce qu'il y ait suffisamment de produits de corrosion à la surface pour commencer à créer un effet barrière entre l'acier et le milieu. Au fur et à mesure que cette couche de produits de corrosion croît, le potentiel remonte (Phase 2) mais l'effet devient moins important à partir d'une certaine quantité de produits formés (Phase 3), à l'exception de l'échantillon de nuance 2202. Cette différence entre les échantillons 0000 et 2200 et l'échantillon 2202 peut s'expliquer par le fait que les produits de corrosion ne recouvrent pas parfaitement l'échantillon (comme mis en évidence sur la Figure 117) ce qui limite l'efficacité de la patine.

Au cours de l'essai, une courbe de polarisation a été enregistrée quotidiennement sur chaque échantillon afin de déterminer la vitesse de corrosion résiduelle. La Figure 122 présente les courbes de polarisation obtenues pour l'acier 2202 dans trois états de surface différents : sans patine (avant exposition), patiné artificiellement par immersion alternée et patiné naturellement.

Ce dernier échantillon est un échantillon exposé 12 mois à Paris (milieu urbain). En effet, de par le type de polluant choisi, l'essai d'immersion alternée vise à reproduire des patines formées en milieu urbain. La nuance 2202 a donc été sélectionnée car elle possède les caractéristiques les plus proches des échantillons formés en milieu naturel.

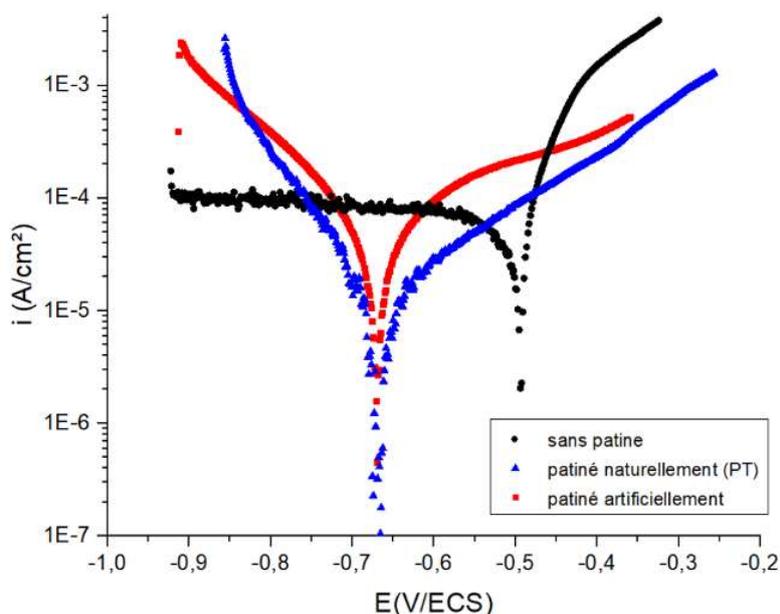


Figure 122 - Courbes de polarisation avant et après l'essai d'immersion alternée pour l'échantillon 2202 comparé à la même nuance exposée 12 mois à Paris.

Les courbes de la Figure 122 présentent une différence entre la courbe obtenue sur l'échantillon sans patine d'une part et les courbes obtenues sur les échantillons patinés d'autre part. Le palier de la branche cathodique de l'acier sans patine n'est pas observé sur les courbes des échantillons patinés. La branche anodique présente quant à elle une contribution largement plus importante dans le cas de l'échantillon sans patine en comparaison des échantillons patinés.

La Figure 122 met en évidence que la cinétique passe d'un contrôle par la diffusion de l'oxygène, comme le montre le palier de la contribution cathodique de l'acier non patiné, à un contrôle par le transfert de charge du fait de l'augmentation de l'impédance de l'interface, sous l'effet de la présence des produits de corrosion.

Les courbes relatives aux patines formées naturellement et artificiellement reflètent toutes les deux un processus limité par le transfert de charge mais, dans le cas de la patine naturelle, les courants mis en jeu sont plus importants. Cette différence peut s'expliquer par une plus grande porosité de la couche de patine qui limite son impédance.

Les potentiels de corrosion  $E_{corr}$  et les densités de courant de corrosion  $I_{corr}$  déterminés par la méthode des droites de Tafel à partir de la Figure 122 sont présentés dans le Tableau 55.

Tableau 55 - Potentiels et courants de corrosion déduits des courbes de polarisation des échantillons de nuance 2202 sans patine, exposés naturellement et exposés artificiellement.

	$E_{corr}$ (V/ECS)	$I_{corr}$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )
<b>Acier sans patine</b>	-0,50	6,85
<b>Acier vieillis artificiellement</b>	-0,67	6,90
<b>Acier vieillis naturellement</b>	-0,67	1,51

Les potentiels de corrosion des aciers vieillis naturellement et artificiellement sont similaires et les potentiels d'abandon sont plus négatifs que ceux mesurés sur l'acier brut. L'acier vieilli artificiellement présente une densité de courant de corrosion sensiblement identique à celui de l'acier sans patine, tandis qu'en condition d'exposition naturelle, l'acier 2202 voit sa densité de courant être divisée par environ 5, ce qui met en évidence un fort effet protecteur de la patine.

Le Tableau 56 compare les potentiels et les densités de courant de corrosion obtenus sur les différentes nuances d'acier vieillis par immersion alternée avec les échantillons de la même nuance, exposés naturellement pendant 12 mois, dans les différents environnements types.

Tableau 56 - Potentiels et courants de corrosion déduits des courbes de polarisation des échantillons des différentes nuances exposés artificiellement et naturellement.

	<b>Essais naturels</b>						<b>Essais artificiels</b>	
	<i>Sites ruraux</i>		<i>Sites urbains</i>		<i>Sites marins</i>		$I_{corr}$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V/ECS)
	$I_{corr}$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V/ECS)	$I_{corr}$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V/ECS)	$I_{corr}$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V/ECS)		
<b>0000 (I=1,36)</b>	2,25	-0,65	3,09	-0,65	3,36	-0,65	6,34	-0,68
<b>2200 (I=6,16)</b>	1,71	-0,64	2,16	-0,66	4,92	-0,70	6,45	-0,72
<b>2202 (I=8,39)</b>	1,35	-0,62	1,51	-0,67	5,02	-0,68	6,90	-0,67

Le tableau met en évidence une corrélation entre l'agressivité de l'essai et la densité de courant de corrosion pour l'acier 0000 : plus le milieu est agressif et plus la valeur de la densité de courant de corrosion est forte. Les patines formées dans les environnements les plus agressifs sont moins protectrices bien que présentant une épaisseur supérieure. Ceci étant probablement lié à une porosité ou fissuration plus grande des produits de corrosion.

La relation entre la valeur de la densité de courant de corrosion et l'indice de corrosion de l'acier est un peu plus complexe. En effet, si l'environnement rural et l'environnement urbain présentent des évolutions opposées, la densité de courant de corrosion diminue lorsque l'indice de corrosion croît : Pour les essais en environnement marin et artificiel, la densité de courant de corrosion augmente avec l'indice de corrosion.

Ces constatations permettent de supposer que pour reproduire les patines formées en essai atmosphérique par un milieu artificiel, l'agressivité du milieu a plus d'influence que la nature même du polluant mis en jeu. Les essais semblent ici être trop agressifs, ce qui conduit à des produits de corrosion très différents de ceux formés en milieu naturel en particulier en ce qui concerne la structure, à l'exception de ceux formés sur l'acier de nuance 2202.

## 5.5. Synthèse des essais d'immersion alternée

Les patines formées sur les échantillons soumis à l'essai d'immersion alternée en présence de sulfates de concentration 0,1 M présentent une structuration en « double couche » avec une couche interne (en contact avec l'acier) isotrope et relativement dense en comparaison de la couche externe (en contact avec l'environnement) qui est composée de strates fines et denses alternant avec des couches plus épaisses et poreuses. Les différentes nuances exposées se distinguent par l'homogénéité d'aspect et la cohésion des produits de corrosion qui croissent avec l'indice de corrosion de l'acier. A contrario l'épaisseur de la patine varie inversement avec cet indice. Ceci suggère que dans ces conditions d'essais les éléments d'alliage confèrent une meilleure capacité de protection aux produits de corrosion.

L'adhérence limitée des produits de corrosion observée pourrait être due à l'agressivité importante de la phase d'immersion qui génère trop de produits de corrosion, ce qui limite leur réorganisation ultérieure. L'humidité relative importante dans l'enceinte ne permet pas d'assurer un séchage efficace de la surface des échantillons et conduit à une corrosion en phase humide. Une densité de courant imposé trop élevée pourrait avoir le même effet, à savoir qu'elle favoriserait le transfert des ions métalliques loin de la surface de l'échantillon sous l'effet du champ électrique et limiterait ainsi leur densité. A contrario, les éléments d'alliage auraient tendance à stabiliser les produits de corrosion rendant ainsi la patine de l'acier 2202 plus dense et adhérente.

Les mesures de densité de courant de corrosion réalisées d'une part sur les patines de l'essai d'immersion alternée et d'autre part sur les patines formées en atmosphère naturelle présentent une similitude dans la hiérarchisation en fonction de l'indice de corrosion des aciers.

Ces résultats tendent par ailleurs à montrer qu'une augmentation de la capacité de protection de la patine correspond à une diminution du courant de corrosion.

*La patine des essais formés par immersion-alternée est structurée en double couche avec une patine relativement dense à l'interface acier-patine et stratifiée à l'interface avec l'environnement. Cette structuration correspond à celle observée sur les patines naturelles mais avec des densités et une cohésion des produits beaucoup plus faibles. L'aspect et la densité des patines, y compris l'adhérence entre couches des produits de corrosion stratifiés, croît avec l'indice de corrosion. En revanche, ces éléments ne sont corrélés par le PAI et la densité de courant de corrosion.*

## 6. Synthèse et conclusion

Deux types d'essais de corrosion accélérée ont été mis en œuvre dans le cadre de cette étude : un essai cyclique de vieillissement accéléré de type brouillard salin (essai type VDA) avec différentes concentrations en sulfates ou chlorures et, le second, par immersion alternée dans une solution de sulfates avec imposition de courant. Ces essais ont été menés sur les trois nuances d'acier déjà testées dans le cadre des essais de corrosion en atmosphère naturelle et ont duré 12 semaines pour les essais de type VDA et 5 jours pour les essais d'immersion alternée.

Les patines formées lors de l'essai type VDA présentent visuellement deux couches de produits de corrosion : une couche brune à la surface de l'acier recouverte d'une couche orangée. La densité de cette dernière distingue visuellement les échantillons en fonction du type d'essai auquel ils ont été soumis : dans le cas de l'essai en milieu sulfates à 0,01M, la couche est homogène et adhérente tandis qu'elle présente une tendance à l'écaillage pour une concentration de 0,1M et qu'elle n'apparaît quasiment plus pour l'essai en milieu chlorures. Dans ce dernier cas, l'étude de la microstructure de la patine a mis en évidence des défauts de cohésions très importants.

Les patines formées lors de l'essai VDA en milieu sulfates présentent des PAI très faibles associés à de la lépidocrocite, de goethite et de maghémite tandis que, dans le cas de l'essai en milieu chlorures, c'est la lépidocrocite, la magnétite et l'akaganéite qui se sont formées. La présence d'akaganéite lors de l'essai aux chlorures s'explique par la concentration des chlorures dans les interstices de la patine.

Les produits de corrosion formés lors des essais VDA présentent des structures beaucoup moins denses que les patines formées en atmosphères naturelles avec la présence de vides et d'écaillages importants au sein de ces produits. Il en résulte des cinétiques de corrosion très rapides dont la vitesse initiale dépend de l'agressivité du milieu.

Les mesures de la densité de courant de corrosion réalisées sur les patines naturelles formées en milieu rural et urbain présentent par ailleurs une corrélation entre PAI et indice de corrosion, au contraire des essais plus agressifs que sont les essais en environnement marin et en immersion alternée. Il apparaît donc que le caractère protecteur de la patine ne dépend pas uniquement de la composition chimique de l'acier mais également de l'environnement donné. Ainsi, la hiérarchie en termes de protection entre les différentes nuances peut être modifiée en fonction de l'environnement et, en particulier, dans le cas d'environnements particulièrement agressifs.

L'essai d'immersion alternée a permis d'obtenir des produits de corrosion dont l'aspect est corrélé avec l'indice de corrosion. Cependant, les produits formés présentent de très nombreux défauts et, en particulier, des délaminations entre strates et des porosités qui conduisent à des valeurs de courant de corrosion du même niveau que ceux obtenus dans le cas d'un acier sans film de surface.



# CHAPITRE 5

## Discussion



La contribution majeure de ce travail de thèse consiste en une comparaison à différentes échelles de temps des caractéristiques de patines obtenues dans des conditions d'exposition diverses (plusieurs sites d'exposition naturelle, différents essais accélérés). Le comportement de plusieurs nuances d'acier a été investigué durant nos travaux.

Les résultats obtenus lors de ces différentes expérimentations sont discutés ici du point de vue de la structuration des patines, de la cinétique de corrosion ainsi que de l'évaluation des performances.

## 1. Structuration des patines

### 1.1. Une structuration en « double couche »

Quel que soit l'échantillon considéré, les produits de corrosion se structurent en « double couche » : une couche stratifiée en contact avec l'environnement surmontant une couche dense au contact de la surface de l'acier. Ces observations confirment à la fois celles faites par Yamashita *et al.* [Yamashita, 1998] sur des aciers autopatinables mais également les résultats obtenus plus récemment sur des aciers conventionnels [Ocampo, 2006], [Cano, 2014].

La patine stratifiée se caractérise par une alternance plus ou moins visible de fins feuillettes (ou strates) denses et de feuillettes plus épaisses et poreuses. À l'intérieur de ces dernières feuillettes, une microstructure d'aspect colonnaire de densité variable, perpendiculaire à la surface de l'échantillon, peut être observée. Outre les microstructures différentes, les deux types de feuillettes se distinguent par les phases les composant : la goethite pour les feuillettes denses et la lépidocrocite pour les feuillettes épaisses.

La patine compacte présente une microstructure homogène et isotrope avec une densité élevée. Les phases associées sont généralement de la goethite et des spinelles. La structuration et la répartition des phases sont relativement homogènes mais cachent de fortes variations de composition chimique pour les éléments cuivre, nickel et surtout chrome.

La patine compacte se distingue également de la patine stratifiée par sa composition chimique. En effet, si les deux types de patines contiennent des éléments que qualifions d'éléments légers (le manganèse, le soufre, le phosphore ou le silicium) ainsi que des éléments lourds (chrome, cuivre et nickel), la patine compacte présente des teneurs en éléments lourds beaucoup plus importantes que la patine stratifiée. Par ailleurs, les éléments, en particulier le chrome, présentent de très fortes variations au sein de la patine dense dans des rapports pouvant atteindre plus de 5. Ces variations tendent à distinguer des bandes d'enrichissement en chrome au sein de cette couche sans que l'origine de cette répartition ait pu être mise en évidence.

Les patines peuvent présenter localement ou globalement une seule des deux couches décrites ci-avant : une patine exclusivement stratifiée pour des échantillons exposés depuis seulement quelques semaines tandis qu'à l'opposé des échantillons exposés plusieurs dizaines d'années peuvent présenter localement une patine exclusivement compacte.

## 1.2. Evolution de la structuration

L'analyse de la microstructure des différents échantillons a mis en évidence une évolution des produits de corrosion avec la durée d'exposition :

- Les essais de corrosion d'exposition naturelle inférieurs à 1 an conduisent à des produits de corrosion initiaux stratifiés et composés très majoritairement de lépidocrocite ;
- Les essais à 1 et 2 ans menés dans les environnements ruraux et urbains suggèrent que lorsque la couche stratifiée atteint une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres, des zones de corrosion localisée de type crevasses apparaissent à la surface de l'acier. La patine qui se forme dans ces crevasses est dense et composée majoritairement de goethite, voire de magnétite. Le nombre de ces crevasses croît avec le temps pour finir par former une couche complète à la surface des échantillons. Ceci est corroboré par les observations d'Horton [Horton, 1964]. En effet, l'auteur indiquait que les échantillons qu'il a observés présentent localement une fine couche de produits de corrosion qui semble révélatrice d'une faible corrosion tandis que, sur d'autres zones, la patine est plus épaisse et couvre ce qui s'apparente à des crevasses ;
- Les résultats des expertises exposés au Chapitre 2 ont, quant à eux, montré que la couche de lépidocrocite tend à disparaître à long terme et la patine est alors composée très majoritairement de goethite et/ou de spinelles. Ces résultats corroborent le schéma de structuration proposé par Misawa sur les aciers autopatinables [Misawa, 1971] et le modèle d'évolution du PAI décrit par Yamashita *et al.* [Yamashita, 1994] qui indique que la teneur en goethite de la patine croît au cours du temps.

Ces observations sont synthétisées sous la forme du schéma présenté à la Figure 123.

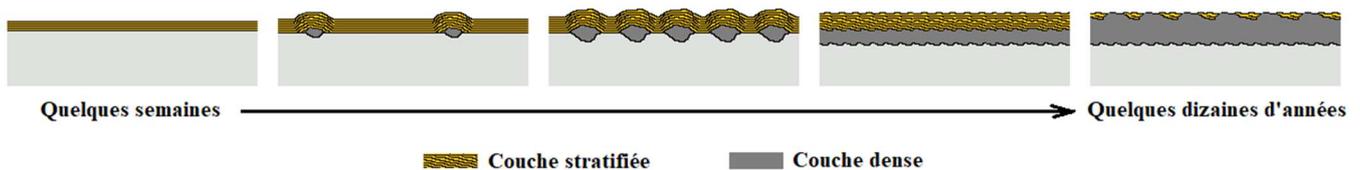


Figure 123 - Schéma simplifié de l'évolution de la structuration des produits de corrosion sur l'acier autopatinable.

Le mécanisme de corrosion qui peut être proposé pour expliquer l'évolution de la structuration des produits de corrosion telle que représentée à la Figure 123 met en jeu l'évolution de la cinétique de corrosion et la diffusion de l'oxygène à travers les produits de corrosion jusqu'à la surface de l'acier. En effet, selon Gilbert *et al.* [Gilbert, 2008] la lépidocrocite résulte d'une cinétique rapide d'oxydation en présence d'une quantité importante d'oxygène. A contrario, la goethite et plus encore la magnétite sont favorisées par une oxydation lente avec de faibles teneurs en oxygène. Dans les premières semaines d'exposition une couche de lépidocrocite se forme donc rapidement à la surface de l'acier sous l'effet de la présence d'oxygène en contact direct avec la surface de l'acier. Cette couche croît avec la durée d'exposition jusqu'à former une barrière pour les agents agressifs et limiter l'apport en oxygène à la surface de l'acier.

Dans un second temps, ces avancées locales se développent localement à l'interface acier-couche stratifiée. L'origine de ces crevasses pourrait être due à un mécanisme de corrosion localisée sous l'effet de la présence de polluants à la surface de l'acier. En effet, la régularité de leur répartition suggère qu'elles sont liées aux zones de séchage ultime des échantillons : les dernières zones humides des échantillons prendraient la forme de goutte d'eau dont la position serait identique d'une phase de séchage à l'autre sous l'effet de la présence de sels hygroscopiques qui se concentrent dans ces zones.

De la goethite dense se forme dans les crevasses ce qui tend à limiter la cinétique de corrosion en limitant la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'acier. L'observation de l'évolution des patines naturelles en fonction de la durée d'exposition montrent que la corrosion progresse ensuite par un accroissement du nombre de crevasses à la surface de l'acier jusqu'à ce qu'elles deviennent jointives et forment une couche de goethite continue à la surface de l'acier. La couche superficielle de lépidocrocite tend alors à disparaître progressivement d'une part du fait de la réduction de la cinétique de corrosion et, d'autre part, sous l'effet des agressions extérieures et/ou écaillages superficiels.

### 1.3. Effets de l'environnement

Les patines analysées sont issues de conditions environnementales très différentes allant d'atmosphères très faiblement agressives comme les sites ruraux d'exposition naturelle à des environnements particulièrement agressifs constitués par les essais accélérés. Les résultats de l'ensemble de ces essais permettent de comprendre l'impact des paramètres de l'environnement sur la structuration des patines.

L'agressivité de l'environnement a pour effet d'augmenter la cinétique de formation des produits de corrosion ainsi que la formation de défauts dans la patine. Les deux phénomènes étant très probablement liés : la vitesse de croissance des produits de corrosion favorisant la formation de défauts. Ces défauts peuvent prendre la forme de porosités ainsi que de décohésion parallèle à la surface de l'acier en particulier à l'interface entre les deux couches ainsi qu'entre strates de la couche externe qui se révèle particulièrement sensible à ce phénomène. La sensibilité à la fissuration parallèle à la surface de l'acier a été mise en évidence récemment par Zhou *et al.* [Zhou, 2021] sur des aciers autopatinables et conventionnels. Au moyen de chocs thermiques d'une amplitude de 240°C (44 à -196°C) appliqués à des coupes polies d'échantillons de patines d'aciers conventionnels et autopatinables ils ont mis en évidence une sensibilité à la fissuration parallèle à la surface de la couche externe ainsi qu'une adhésion faible entre les deux couches. La couche interne elle-même présente une bonne résistance à cette fissuration.

Les défauts, et en particulier les fissures, ont pour conséquence l'écaillage de la couche externe pour les conditions de corrosion modérée et la création de décohésions prenant la forme de délaminations dans les cas les plus agressifs. Le premier cas a été observé sur les échantillons exposés en milieu marins tandis que le second cas a été observé pour les essais de corrosion accélérée. Dans ce dernier cas il a été observé que l'ouverture des délaminations peut être suffisante pour permettre l'accès à l'oxygène et aux polluants et donc créer une cellule de corrosion à l'intérieur même de la patine. De la lépidocrocite se forme au sein même des produits de corrosion ce qui conduit à une structuration des produits dans laquelle il n'y a plus deux couches distinctes mais un enchevêtrement des deux phases à l'image du modèle alternatif de structuration de la patine proposé par Yamashita *et al.* [Yamashita, 1998]. Lorsque l'environnement contient par ailleurs des chlorures, ceux-ci tendent à s'accumuler dans ces cavités ce qui favorise leur concentration. Or une forte teneur en chlorures et une relativement faible teneur en oxygène constituent les conditions favorables à la formation d'akaganéite [Refait, 1997].

La présence de polluants solides n'a été mise en évidence que dans la couche externe des patines expertisées sans qu'ils n'apparaissent la fragiliser outre mesure. Ces observations tendent à confirmer que la goethite se forme sous la lépidocrocite et que ce n'est pas la lépidocrocite qui se transforme en goethite comme le suggère le modèle de Yamashita *et al.*. En effet, s'il s'agissait d'une transformation, ces particules devraient se retrouver intégrées à la couche interne composée essentiellement de goethite.

## 1.4. Effets des éléments d'alliage

Le modèle de Yamashita *et al.* suggère que le chrome favorise la formation de la couche interne. Cependant, les observations réalisées sur les échantillons exposés en atmosphères naturelles indiquent que la couche interne composée de goethite se forme plus rapidement sur les nuances conventionnelles que sur les nuances autopatinables. Ceci indique que ce n'est pas la goethite en elle-même qui favorise la résistance à la corrosion mais les caractéristiques de la goethite formée sur les aciers autopatinables.

L'observation des microstructures formées sur les échantillons, en particulier ceux provenant des essais accélérés, montre une plus faible tendance à la décohésion de la patine pour les nuances autopatinables en comparaison des nuances conventionnelles. Il apparaît donc que les éléments d'alliage et en particulier le chrome conduisent à une meilleure cohésion de la patine et rend donc plus difficile l'initiation de défauts de type décohésion qui conduisent à la formation d'écailles et de fissures.

Ces résultats sont en accord avec les modes d'action proposés par Kimura *et al.* [Kimura, 2003] et Yamashita *et al.* [Yamashita, 1998] d'autre part. En effet les premiers supposent que le chrome conduit à une cohésion entre les grains de goethite et les seconds qu'il permet de réduire la taille des grains de goethite jusqu'à une taille inférieure à 15 nm. Ces deux hypothèses ne sont pas exclusives l'une de l'autre et le chrome peut à la fois jouer un rôle sur les joints de grains et sur la germination des produits de corrosion. Dans le cadre de notre hypothèse, les deux modes d'action améliorent la résistance à la corrosion puisqu'ils limitent la possibilité d'initier et propager des fissures dans la patine.

Les techniques mises en œuvre dans cette étude ne permettent pas de distinguer le rôle des différents éléments d'alliage. L'effet du chrome sur la microstructure des patines est celui qui a été le plus étudié et c'est aussi celui qui présente le plus fort enrichissement ; il est donc naturel de lui faire jouer le rôle le plus important. Cependant il est raisonnable de supposer que les éléments phosphore et nickel puisse présenter les mêmes modes d'action que le chrome.

L'effet du cuivre interroge. En effet, son rôle à la fois sur la réduction de la vitesse de dissolution dans l'acide sulfurique et sur la vitesse de corrosion en atmosphère naturelle était reconnu dès le début du 20<sup>ème</sup> siècle et cela a conduit à l'élaboration d'aciers dits « au cuivre » avant que n'émerge la notion d'aciers autopatinables par ajout notamment de chrome [TRB272, 1984]. Or son effet est aujourd'hui bien moins discuté que celui du chrome. Compte tenu de la diminution drastique des teneurs en SO<sub>2</sub> dans les atmosphères actuelles, l'électrolyte formé est moins acide et l'effet du cuivre pourrait ainsi avoir grandement diminué. Cependant, il est également possible qu'il présente une double action en intervenant également sur la cohésion des produits de corrosion. Dans ce cas, il conserverait un effet mais celui-ci serait confondu avec celui du chrome car étant présent en plus faibles teneurs.

L'effet des résidus de calamine sur la structuration des produits de corrosion n'a pu être mis en évidence. Cependant, les particules de calamine observées dans les couches internes des patines présentes sur les aciers expertisés ne sont pas associées à une microstructure spécifique. Néanmoins il semble qu'elles puissent malgré tout faciliter la formation de fissures du fait de leur morphologie.

## 2. Cinétique de corrosion

### 2.1. Modèle cinétique

Les essais d'exposition naturelle menés sur les différents sites ont mis en évidence que les vitesses de corrosion des aciers autopatinables ont beaucoup diminuées au cours des dernières années et il est possible d'établir un lien direct avec l'évolution de la teneur en dioxyde de soufre dans les atmosphères dites urbaines ou industrielles [Legrand, 1971], [McKenzie, 1978]. Les vitesses de corrosion observées aujourd'hui sur les aciers conventionnels après deux années d'exposition sont très inférieures à celles observées sur les aciers autopatinables dans les années 1970 ou 1980 dans ces mêmes types d'atmosphères.

Les cinétiques de dissolution des aciers exposés à des atmosphères naturelles ou lors d'essais accélérés suivent une loi mathématique de type  $D = At^B$  avec  $D$  la perte de masse ou d'épaisseur et  $t$  la durée d'exposition. Ce modèle est en parfaite adéquation avec le modèle de la norme ISO 9224.

### 2.2. Effet des éléments d'alliage

Bien que les conditions environnementales ayant permis d'établir les indices de résistance à la corrosion I (ASTM G101) et b (ISO 9224) ne sont plus d'actualité, en particulier pour ce qui concerne les teneurs en  $SO_2$ , ces indices conservent leur aptitude à classer qualitativement la résistance à la corrosion des aciers indépendamment de l'environnement considéré.

Les essais d'exposition en atmosphères naturelles ont montré que l'évolution des pertes de masse d'acier suit la loi cinétique de la norme ISO 9224 (évoquée au paragraphe 2.1) dès les premières semaines d'exposition et que cela permet de prédire le comportement à 2 ans à partir des résultats obtenus après 3 mois d'exposition. Ceci indique que la structuration en double couche n'est pas responsable du caractère protecteur de la patine puisqu'elle apparaît à plus longue échéance et que les caractéristiques des produits de corrosion initiaux contribuent déjà à différencier les cinétiques des aciers en fonction de leur composition chimique et de l'environnement. La réduction de la cinétique de corrosion dès les premiers stades pourrait être liée à une meilleure cohésion des produits de corrosion qui constituent la couche externe. En effet, notre étude a montré que la couche externe n'est pas constituée exclusivement de lépidocrocite mais comporte également de la goéthite en très faibles quantités entre les strates de lépidocrocite (patines exposées naturellement sur différents sites) et que par ailleurs l'adhésion entre strates de cette couche externe est bien meilleure sur les aciers autopatinables (essais accélérés).

Les différences relatives de cinétique de corrosion entre les aciers conventionnels et autopatinables exposés naturellement sont plus faibles que celles prévues par le modèle de l'ISO 9224. Ces résultats sont en accord avec des observations déjà formulées par Albrecht [Albrecht, 1991]. L'origine de cette différence paraît être liée à la réduction de l'agressivité des atmosphères qui conduit naturellement à une meilleure cohésion des patines ce qui minore l'effet des éléments d'alliage sur la cinétique de corrosion. De la même façon, dans le cas des essais accélérés, les éléments d'alliage ont un effet moindre qu'attendu car la cinétique rapide de formation des produits de corrosion génère des défauts que les éléments d'alliage ne peuvent atténuer que faiblement.

## 2.3. Effet de l'environnement

L'ordre de grandeur des cinétiques de corrosion observées sur les sites d'exposition naturelle est conforme au modèle de l'ISO 9224. Cependant, si ce modèle permet de prédire la diminution de la cinétique de corrosion entre les atmosphères industrielles et post-industrielles, il ne permet pas de prédire de manière satisfaisante les cinétiques observées aujourd'hui en fonction du site d'exposition. En effet, ce modèle surestime la cinétique de corrosion des aciers exposés en environnement urbain et sous-estime les cinétiques observées sur les échantillons exposés en environnements ruraux. Les variations au modèle sont corrélées aux niveaux des teneurs en dioxyde de soufre observables dans les atmosphères post-industrielles. Le dioxyde de soufre dégradant la cinétique de corrosion, son augmentation, même pour de faibles valeurs ne peut expliquer une atténuation de la cinétique de corrosion dès les premières étapes du processus. En revanche ces teneurs en dioxyde de soufre plus élevées sont associées aux activités humaines, en particulier en zones urbaines ou industrielles, qui génèrent également localement une température plus élevée et une humidité relative plus faible, ce qui est de nature à réduire la cinétique de corrosion. Cet effet, qui était négligeable pour de très fortes teneurs en dioxyde de soufre, devient prépondérant pour des teneurs de l'ordre de celles observées dans nos atmosphères post-industrielles.

Le second écart avec le modèle de l'ISO 9223, induit par la différence entre les atmosphères étudiées et les environnements ayant conduit au modèle, concerne le facteur d'atténuation de la vitesse de corrosion du modèle ( $b$  dans la formule  $D=r_{\text{corr}}t^b$ ). En effet, selon l'ISO 9224, ce facteur ne dépend que de la composition chimique. Or ceci n'est pas corroboré par les observations de la présente étude qui indiquent qu'il est affecté par les caractéristiques de l'environnement et plus probablement par l'humidité relative. Cependant, le nombre de données est insuffisant pour pouvoir être plus précis à ce stade.

## 3. Evaluation de la performance

L'évaluation de la performance des aciers autopatinables est généralement exprimée suivant l'indice de corrosion PAI basé sur le modèle développé au milieu des années 1990 et que Yamashita *et al.* [Yamashita, 1994] puis Kamimura *et al.* [Kamimura, 2006] ont perfectionné au cours des années.

Les indices PAI déterminés au cours de la présente étude l'ont été par diffraction des rayons X directement sur les échantillons tandis que les auteurs cités précédemment ont analysées des patines sous forme de poudres prélevées par grattage sur les structures. La méthode utilisée ici présente l'avantage d'analyser globalement la patine, y compris celle présente au fond des aspérités et qui ne peut être prélevée par grattage. Cependant, dans le cas de patines épaisses, la profondeur de pénétration des rayons X dans la patine peut également être un facteur limitant pour obtenir un résultat représentatif de l'ensemble de la patine. Enfin cette technique est sensible à la rugosité de l'interface acier-patine, ce qui peut conduire à un rapport signal/bruit faible.

Les essais d'exposition naturelle ainsi que les expertises de patines anciennes ont permis de mettre en évidence que le PAI croît avec la durée d'exposition comme l'avaient mis en évidence Yamashita *et al.* [Yamashita, 1998] et Kamimura *et al.* [Kamimura, 2006] et qu'à long terme cette valeur est plus importante pour les aciers autopatinables que pour les aciers conventionnels. Ceci avait conduit les auteurs à supposer qu'un indice PAI plus élevé révèle un caractère protecteur de la patine plus important.

Cependant, les analyses des patines exposées naturellement pendant deux ans montrent la limite de ce postulat pour des durées d'exposition courtes. En effet, à ces échéances la goethite est davantage présente sur les échantillons de nuance 0000 et sur les échantillons exposés au milieu marins. La faiblesse de cet indice empirique repose par ailleurs sur l'absence de base physique sur laquelle s'appuyer pour expliquer l'effet de chacune des phases. Ceci a conduit les auteurs à proposer une formule dans laquelle goethite, lépidocrocite, magnétite et akaganéite ne sont pas pondérés, ce qui revient à leur donner la même importance dans le processus de corrosion. Enfin, l'effet même de la magnétite en tant que structure favorable ou défavorable vis-à-vis de la corrosion reste discutée [Kamimura, 2006], [Dillmann, 2004]. Ces éléments fragilisent considérablement la portée de l'indice PAI.

L'évaluation de la capacité de l'indice PAI à rendre compte de la résistance à la corrosion d'un acier dans un environnement sur le long terme est rendue difficile par le fait que, pour les structures étudiées, les pertes d'épaisseur par corrosion sur la durée d'exposition ne sont pas disponibles. Concernant l'effet des spinelles, notre étude suggère qu'elle doit être prise positivement car elle reflète une cinétique de corrosion lente [Gilbert, 2008] et présente une microstructure isotrope présentant une bonne cohésion. Cependant, il faut distinguer la magnétite formée par corrosion de celle liée aux résidus de calamine, ce que ne permet pas la DRX.

Le recours quasi systématique au PAI repose sur le besoin d'évaluer la performance de la patine d'aciers exposés sur une longue période et pour lesquels il n'existe pas de référence et/ou il n'est pas souhaitable/possible de réaliser des mesures destructrices.

L'étude de la relation entre épaisseur de patine et perte de masse (ou d'épaisseur) de l'acier par la corrosion permet d'entrevoir une alternative à cet indice, en particulier pour les durées d'exposition de quelques années. En effet, les mesures d'épaisseur réalisées à l'aide d'une jauge d'épaisseur de revêtement sur les patines que ce soient celles formées au cours des expositions naturelles ou artificiellement ainsi que les résultats de la littérature ont mis en évidence une relation entre l'épaisseur de la patine et la perte d'épaisseur de l'acier par corrosion. Cette relation est présentée à l'Équation 22.

$$D = e^{(\ln(E)/0,85)}$$

Avec D : Perte de masse en g/m<sup>2</sup> et E : Epaisseur de patine en μm.

Avec E l'épaisseur moyenne donnée par la jauge d'épaisseur de revêtement à partir d'une calibration sur cale lisse.

*Équation 22 – Relation entre perte de masse d'acier et épaisseur de patine déterminée par jauge de revêtement.*

Ce type de mesure présente l'intérêt d'être une mesure plus directe, non destructive et de permettre la détermination de la cinétique de la loi de corrosion à partir d'un nombre réduit de mesures (en théorie deux). Cependant, cette relation empirique nécessite toutefois un plus vaste champ d'expérimentation notamment des durées d'exposition beaucoup plus importantes pour en déterminer la portée et les incertitudes associées car pour des environnements très agressifs des divergences par rapport à cette loi sont constatées.



# Conclusion



Les aciers autopatinables sont des aciers de structure comportant des éléments d'alliages en faible quantité, notamment le cuivre, le chrome ou encore le phosphore qui leurs confèrent une résistance améliorée à la corrosion atmosphérique en comparaison des aciers conventionnels.

Le présent travail de thèse avait pour objectifs une meilleure compréhension des processus qui confèrent aux aciers autopatinables une résistance améliorée à la corrosion atmosphérique en comparaison des aciers conventionnels ainsi que l'étude de l'évolution de leur performance sous l'effet de la réduction de la pollution atmosphérique dans les atmosphères post-industrielles.

Le travail a été organisé en trois volets :

- Expertises de patines anciennes : les études ont porté sur 7 échantillons anciens présentant des durées d'expositions variables allant de 4 à 44 ans ;
- Expositions d'échantillons en atmosphères naturelles : trois nuances d'acier ont été exposées dans 6 environnements différents : un acier non allié, un acier autopatinable conventionnel et un acier autopatinable au phosphore. Des échantillons ont été prélevés à 3, 6, 12 et 24 mois ;
- Essais de corrosion accélérée : deux types d'essais ont été menés sur les trois nuances d'acier exposées naturellement : brouillard salin et immersion alternée avec courant imposé.

L'ensemble des patines a été analysé suivant une méthodologie multi-échelle à l'aide des techniques usuellement mises en œuvre en corrosion comprenant la mesure de perte de masse et l'aspect visuel de patine, la composition chimique élémentaire de celle-ci ainsi que l'observation de la structure cristallographique et la microstructure en coupe. L'analyse de coupes fractographiques de couches de produits de corrosion formées sur des aciers de structure constituée, à notre connaissance, une nouveauté et a été une source importante d'informations sur la structuration des patines formées et en particulier leurs défauts.

Ces résultats ont contribué à apporter des éléments de réponse aux questions formulées en introduction de cette thèse et en particulier :

- quelle est l'origine de la diminution de la cinétique de corrosion observée sur les aciers autopatinables en comparaison des aciers conventionnels ? Cette différence est-elle la conséquence de la formation d'une structuration spécifique sous l'effet des éléments d'alliage comme le suggèrent Yamashita *et al.* ou une diminution du processus de dissolution de l'acier ? Posé en d'autres termes : les différences observées en termes de phases en présence sont-elles la cause ou la conséquence de la réduction de la cinétique de corrosion ?
- dans le contexte d'une réduction drastique et continue des teneurs en dioxyde de soufre telles qu'observée en France depuis plusieurs décennies et compte tenu du fait que les aciers autopatinables ont été définis au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, est ce que la performance des aciers autopatinables a évolué ? Et, dans ce contexte, comment est-il possible de définir aujourd'hui les aciers autopatinables ?

Les principaux enseignements apportés par ces expérimentations portent principalement sur trois points :

- les produits de corrosion des aciers autopatinables ne présentent pas de structuration spécifique en comparaison de ceux formés sur les aciers conventionnels : les structurations en « double couches » ont été observées sur les aciers conventionnels étudiés de la même façon que sur les

aciers autopatinables et les phases associées sont les mêmes : lépidocrocite, goethite ainsi que des spinelles ;

- le processus de formation des produits de corrosion se déroule en deux temps : à très court terme une couche homogène composée majoritairement de lépidocrocite stratifiée se forme à la surface de l'acier. Dans un second temps des cellules de corrosion s'initient et prennent la forme de crevasses sous la couche de lépidocrocite. Cette dernière limitant les apports en oxygène depuis l'environnement conduit à la formation de goethite et/ou de spinelles suivant les conditions physicochimiques locales. Ces phases apparaissent être plus protectrices vis-à-vis de la corrosion notamment du fait de leur microstructure compacte et isotrope ce qui limitent la progression en profondeur de ces crevasses. Ces zones de corrosion localisée se multiplient et/ou s'étendent alors et finissent par former une « double couche » sur l'ensemble de la surface. Cette structuration idéale est affectée par des défauts de type porosité et/ou délaminations dont l'intensité croît avec l'agressivité de l'environnement et diminue avec la teneur en éléments d'alliage de l'acier. Dans le cas des environnements les plus agressifs, et en particuliers pour les aciers conventionnels, ces défauts facilitent l'accès aux agents agressifs, en particulier l'oxygène et les chlorures au sein des produits de corrosion. Ceci conduit à des écaillages, des délaminations ainsi que des alternances des différentes microstructures. Dans le cas des chlorures, ceux-ci s'accumulent dans les défauts et peuvent conduire à la formation d'akaganéite ;
- les cinétiques de corrosion des aciers conventionnels et autopatinables ne présentent pas de distinction vis-à-vis du modèle de corrosion qu'elles suivent. Celui-ci est du type  $D=At^B$  avec  $D$  la perte de masse et  $t$  le temps. La différence de composition chimique sur laquelle repose la distinction entre les deux catégories d'acier influe sur les paramètres  $A$  et  $B$ . Cependant, nos résultats ont montré que les deux paramètres dépendent à la fois de l'environnement et de la composition chimique de l'acier contrairement à ce qu'indique le modèle de l'ISO 9223 pour lequel, en dehors des milieux marins, le paramètre  $B$  ne dépend que de la composition chimique.

Ces résultats confirment que la distinction entre acier autopatinable et acier conventionnel qui reposait en partie sur la présence ou non d'une « double couche » est, aujourd'hui, purement conventionnelle. En effet, sous l'effet de la diminution générale de la corrosivité des atmosphères, tous les aciers exposés en atmosphères naturelles ont formé une « double couche » de produits de corrosion. Il apparaît donc que les éléments d'alliage ne modifient pas le processus de corrosion en lui-même mais atténuent sa cinétique.

Ce travail offre plusieurs perspectives :

- les études menées ici ont mis en évidence l'importance des défauts structurels de type défauts de compacité des produits de corrosion sur l'efficacité de protection de ces derniers vis-à-vis de la corrosion. Les conditions de formation de ces défauts et des crevasses méritent d'être investiguées, en particulier, au cours des premiers stades du processus de corrosion. Le but est d'éclaircir le rôle des paramètres de l'environnement (en particulier celui de l'humidité relative) et celui des éléments d'alliage sur la microstructure des produits dans la perspective de modéliser leur effet sur la cinétique de corrosion ;

- Le modèle de la prédiction de la corrosion suivant l'ISO 9223 demande à être affiné en prenant en compte la réduction en SO<sub>2</sub> des atmosphères post-industrielle ainsi que l'influence de la température et de la persistance de l'humidité à la surface des échantillons ;
- Le suivi de la performance des aciers autopatinables nécessite également des développements. L'indice de protection contre la corrosion PAI défini par Yamashita [Yamashita, 1994] présente d'importantes limites pour estimer le suivi de la performance des aciers autopatinables dès lors qu'il n'est pas corroboré à court terme et qu'il ne s'appuie pas sur un modèle physique. A cet égard, la détermination de la cinétique de corrosion à partir de mesures d'épaisseur de la couche de produits de corrosion est une méthode relativement simple et prometteuse même si une évaluation de la robustesse de la méthodologie sur un plus grand panel devra permettre de la confirmer et d'en définir la portée ;
- Les essais de corrosion accélérée ont montré qu'au-delà d'un certain niveau d'agressivité de l'atmosphère, les produits de corrosion formés *in-situ* se différencient nettement de ceux formés en laboratoire. La prédiction du comportement des aciers dans des environnements donnés devra donc s'appuyer sur l'extrapolation de résultats d'essais modérément agressifs obtenus à court. La durée minimale d'exposition permettant une extrapolation correcte à long terme pourra alors être recherchée.



## Références bibliographiques



[AISI, 1982] American Iron and Steel Institute, *Performance of weathering steel in highway bridges : A first phase report*, Task group on weathering steel bridges, 1982, 31p.

[AISI, 1995] American Iron and Steel Institute, *Performance of weathering steel in highway bridges : A third phase report*, Task group on weathering steel bridges, 1995, 33p.

[Albrecht, 1991] P. Albrecht, H. Lee, *Evaluation of rating numbers for atmospheric corrosion resistance of weathering steel*. *Journal of testing and evaluation*, JTEVA, Vol.19, N°6, 1991, pp.429-439.

[Alcántara, 2015] J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, D. de la Fuente, M. Morcillo ; *Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel*. *Corrosion Science*, Vol. 97, 2015, pp.74–88, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.04.015>

[Alcántara, 2016] J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, D. de la Fuente, M. Morcillo ; *An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres*. *Materials characterization*, Vol.118, 2016, pp.65–78, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.04.027>

[Antunes, 2014] R.-A. Antunes, R.-U. Ichikawa, L.-G. Martinez, I. Costa ; *Characterization of corrosion products on carbon steel exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests*, *International Journal of Corrosion*, 2014, 9p, <https://doi.org/10.1155/2014/419570>

[Asami, 2002] K. Asami, M. Kikuchi, *Characterization of rust layers on weathering steels air-exposed for a long period*, *Materials transactions*, Vol.43(11), 2002, pp.2818-2825, <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2818>

[Asami, 2003] K. Asami, M. Kikuchi ; *In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years*, *Corrosion Science*, Vol.45, 2003, pp.2671-2688, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00070-2)

[ASTM, 1936] E.Cone ; *Carbon and low-alloy steels*, American Society for Testing Materials, *Symposium on high-strength constructional metals*, ASTM, Philadelphia, 1936.

[ASTM A242, 2013] ASTM A242/A242M-13, *standard specification for high-strength low-alloy structural steel*, ASTM International, Philadelphia, 2013, 3p.

[ASTM A588, 2005] ASTM A588/A588M-05, *standard specification for high strength low-alloy structural steel with 50ksi (345MPa) minimum yield point, with atmospheric corrosion resistance*, ASTM International, Philadelphia, 2005, 3p.

[ASTM G101, 2004] *Standard guide for estimating the atmospheric corrosion resistance of low-alloy steels*, ASTM International, Philadelphia, 2004, 8p.

[BAST, 2004] A. Hemmert-Halswick ; *Erfahrungssammlungen : Schäden an Stahlbrücken – wetterfeste Stähle – Seile, Teil 2: Dokumentation und Erfahrungssammlung mit Brücken aus wetterfesten Stählen*, *Berichte der Bundesanstalt für Strassenwesen, Brücken- und Ingenieurbau*, Heft B45, 2004, pp.18-32.

[Bethlehem, 1971] Bethlehem Steel, *Metals & Alloys n°5, Mayari-R weathering steel*, *Brochure publicitaire*, Juillet 1971, 29p.

[Bouchar, 2015] M. Bouchar ; *Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux : Le cas des renforts de la cathédrale de Metz*, *thèse de doctorat*, Université Paris-Saclay, 2015, 293p.

[Brockenbrough, 1985] R.L. Brockenbrough, G.W. Gallagher ; *Effect of clamping pressure and joint geometry on corrosion induced bowing and distortion of bolted joints in weathering steel*, *Journal of construction Steel Research*, Vol.5, Issue 3, 1985, pp.213-238, [https://doi.org/10.1016/0143-974X\(85\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0143-974X(85)90004-5)

[Buck, 1913] D.M. Buck ; *Copper in steel, The influence on corrosion*, *Ind. Eng. Chem.*, Vol.5, 1913, pp.447–452., <https://doi.org/10.1021/ie50054a003>

[Buck, 1919] D.M. Buck ; *The influence of very low percentages of copper in retarding the corrosion of steel*, *Proceeding ASTM*, 1919, pp.224-235.

[Calero, 2017] J. Calero, J. Alcántara, B. Chico, I. Diaz ; *Wet/dry accelerated laboratory test to simulate the formation of multilayered rust on carbon steel in marine atmospheres*, *Corrosion engineering science and technology*, Vol.52, 2017, p.178-187., <https://doi.org/10.1080/1478422X.2016.1244619>

- [Cano, 2014] H. Cano, D. Neff, M. Morcillo, P. Dillmann ; Characterization of corrosion products formed on Ni 2,4 wt%-Cu 0,5wt%-Cr 0,5wt% weathering steel exposed in marine atmospheres, *Corrosion Science*, Vol.87, 2014, pp.438-451, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.011>
- [Carius, 1930] C. Carius ; Knowledge of the corrosion process of copper-bearing steels, *Metallkunde*, Vol.22, 1930, pp337-341.
- [Castano, 2010] J.G. Castano, C.A. Botero, A.H. Restrepo, E.A. Agudelo, E. Correa, F. Echeverria ; Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia, *Corrosion Science*, Vol.52(1), 2010, pp.216-223, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.006>
- [Chandler, 1970] K.A. Chandler, M.B. Kilcullen ; Corrosion resistant low-alloy steels : A review with particular reference to atmospheric conditions in the United Kingdom, *British Corrosion Journal*, Vol.5(1), 1970, pp.24-32., <https://doi.org/10.1179/000705970798324991>
- [Copson, 1952] H.R. Copson, Atmospheric corrosion of low alloy steels, *Proceeding ASTM*, Vol.52, 1952, pp.1005-1026.
- [Copson, 1962] H.R. Copson, Long-time atmospheric corrosion tests on low-alloy steels, *Proc.ASTM* 60, 1960, pp.1-16.
- [Deaves, 1938] J. Deaves ; *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1938, Vol.9, 37p.
- [Deflorian, 2002] F. Deflorian, S. Rossi ; Premature corrosion failure of structural highway components made from weathering steel, *Engineering Failure Analysis*, Vol.9, 2002, pp.541-551, [https://doi.org/10.1016/S1350-6307\(01\)00038-3](https://doi.org/10.1016/S1350-6307(01)00038-3)
- [Diaz, 2012] I. Diaz, H. Cano, B. Chico, D. de la Fuente, M. Morcillo ; Some clarifications regarding literature on atmospheric corrosion of weathering steels, *International Journal of Corrosion*, 2012, pp.1-9, <https://doi.org/10.1155/2012/812192>
- [Dillmann, 2002] P. Dillmann, R. Balasubramaniam, G. Beranger ; Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses, *Corrosion Science*, 2002, Vol.44, pp.2231-2242, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00028-8)
- [Dillmann, 2004] P. Dillmann, F. Mazaudier, S. Hoerlé ; Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterization of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, *Corrosion science*, Vol.46, 2004, pp.1401-1429, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.027>
- [Dolling, 2003] C. Dolling, R. Hudson ; Les ponts en aciers auto-patinables au Royaume-Uni, *La revue de la métallurgie-CIT*, novembre 2003, pp.112-1133, <https://doi.org/10.1051/metal:2003171>
- [ECCS, 2001] C. Brown ; The use of weathering steel in bridges, *ECCS Publication n°81*, 2001, 32p.
- [EDF, 1977] Pourquoi les aciers patinables ne sont-ils plus employés dans la construction des pylônes en Amérique du Nord ?, *Rapport interne EDF*, 1977, 2p.
- [Edwards, 1938] C.A. Edwards, D.L. Philips, D.F.G. Thomas, *J.I.S.I.* n°137, 1938, pp.223-283.
- [EN 10025-5, 2019] NF EN 10025-5, Produits laminés à chaud en acier de construction. Partie 5 : Conditions techniques de livraison pour les aciers de construction à résistance à la corrosion atmosphérique. *AFNOR*, Paris, 2019.
- [Evans, 1972] U.R. Evans, C.J. Taylor ; Mechanism of atmospheric rusting, *Corrosion science*, Vol.12, 1972, pp.227-246.
- [Fabis, 1981] P. Fabis, C. Brown ; An infrared and raman spectroscopy study of the corrosion products on carbon steel and weathering steel, *Oxidation of metals*, Vol. 16, 1981, pp.399-407.
- [Faiz, 2012] H. Faiz ; Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme de aciers : nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel, thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, Nancy 1, 2012, pp.168.
- [Fisher, 2005] M. Fischer ; Acier patinable, *Documentation du centre Suisse de la construction métallique*, Steeldoc03/05, 2005, 29p.
- [Gilbert, 2008] F. Gilbert, P. Refait, F. Lévêque, C. Remazeilles, E. Conforto ; Synthesis of goethite from Fe(OH)<sub>2</sub> precipitates : Influence of Fe(II) concentration and stirring speed, *Journal of physics and chemistry of solids*, Vol.69, 2008, pp.2124-2130, <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2008.03.010>

- [Hara, 2007] S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki, M. Yamashita ; *Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge*, *Corrosion Science*, Vol.49, 2007, pp.1131-1142, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.016>
- [Herzog, 1960] H. Herzog; *Corrosion et anticorrosion*, Vol.8, n°11, Novembre 1960, pp.135-144.
- [Hinds, 2012] W.C. Hinds ; *Aerosol technology : properties, behavior and measurement of airborne particles*, Wiley-Interscience, ISBN 0-937194-22-0, 2012, 504p.
- [Hoerlé, 2004] S. Hoerlé, F. Mazaudier, P. Dillmann, G. Santarini ; *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles*; *Corrosion Science*, Vol.46, 2004, pp.1431-1465, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.028>
- [Horton, 1965] J.B. Horton ; *The rusting of low alloy steels in the atmosphere. In paper to Pittsburgh Regional Technical Meeting of AISI*, November 1965, pp.492-497.
- [ISO 8407, 2014] NF EN ISO 8407 – *Corrosion des métaux et alliages – Elimination des produits de corrosion sur les éprouvettes d'essai de corrosion*, Mai 2014, AFNOR, 20p.
- [ISO 8565, 2012] NF EN ISO 8565 – *Essais de corrosion atmosphérique – Exigences générales*, AFNOR, Avril 2012, 24p.
- [ISO 9223, 2012] NF EN ISO 9223, *Corrosion des métaux et alliages – Corrosivité des atmosphères – Classification, détermination et estimation*, AFNOR, Mars 2012, 26p.
- [ISO 9224, 2012] NF EN ISO 9224, *Corrosion des métaux et alliages – Corrosivité des atmosphères – Guide des valeurs des classes de corrosivité*, AFNOR, Mars 2012, 24p.
- [ISO 9226, 2012] NF EN ISO 9226, *Corrosion des métaux et alliages – Corrosivité des atmosphères – Détermination de la vitesse de corrosion d'échantillons de référence pour l'évaluation de la corrosivité*, AFNOR, Mars 2012, 16p.
- [Kamimura, 2001] T. Kamimura, M. Stratmann, *The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel*, *Corrosion Science*, Vol.43, 2001, pp 429-447, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00098-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00098-6)
- [Kamimura, 2006] T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita, H. Uchida ; *Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments*, *Corrosion Science*, Vol.48, 2006, pp 2799-2812, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.004>
- [Kihira, 1990] H. Kihira, S. Ito, T. Murata ; *The behavior of phosphorous during passivation of weathering steel by protective patina formation*, *Corrosion Science*, Vol.31, 1990, pp.383-388, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90135-R](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90135-R)
- [Kihira, 1995] H. Kihira ; *Application of an electrochemical method to determine protective properties of rust on weathering steel*, *Welding International*, Vol.9(4), 1995, pp.265-270., <https://doi.org/10.1080/09507119509548794>
- [Kim, 2012] W. Kim, C. Suh, S. Cho, K. Roh, H. Kwon, K. Song, I. Shon ; *A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique*, *Talanta*, Vol.94, 2012, pp.348-352, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.001>
- [Kimura, 2003] M. Kimura, T. Suzuki, G. Shigesato, H. Kihira, S. Suzuki ; *Fe(O,OH)<sub>6</sub> network structure of rust formed on weathering steel*, *Surface and interface analysis*, Vol.35, 2003, pp.66-71, <https://doi.org/10.1002/sia.1495>
- [Kimura, 2005] M. Kimura, H. Kihira, N. Ohta, M. Hashimoto, T. Senuma ; *Control of Fe(O,OH)<sub>6</sub> nano-network structures of rust for high atmospheric-corrosion resistance*, *Corrosion Science*, Vol.47, 2005, pp.2499-2509, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.005>
- [Knotkova, 1982] D. Knotkova, J. Vlckova, J. Honzak ; *Atmospheric corrosion of weathering steel*, in: S.W. Dean Jr, E.C. Rhea (Eds), *Atmospheric Corrosion of Metals*, ASTM STP 767, American Society for Testing and Materials, 1982, pp.7-44.
- [Knotkova, 1995] D. Knotkova, J. Vlckova ; *Atmospheric Corrosion of Bolted Lap Joints Made of Weathering Steel*, in *Atmospheric Corrosion*, ed. W. Kirk and H. Lawson (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1995), pp.114-136., <https://doi.org/10.1520/STP14916S>.

[Kozai, 1993] *Technical Report, Guideline for Design and Construction of Bridges by Weathering steel, Collaboration between National Research Lab. for Civil engineering, Ministry of construction, Kozai Club and Japan Association Construction of Bridges, Publi. Kozai Club, Tokyo, 1993, 125p.*

[Kreislóvá, 2014] K. Kreislóvá, V. Křivý ; *Evaluation of corrosion resistance of weathering steel with 3% Ni, Korozie a ochrana materiálu, Vol.58(1), 2014, pp.11-18., <https://doi.org/10.2478/kom-2014-0002>*

[Krivy, 2016] V. Krivy, V. Urban, K. Kreislóva ; *Development and failures of corrosion layers on typical surfaces of weathering steel bridges, Engineering Failure Analysis, Vol.69, 2016, pp.147-160, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.12.007>*

[Landolt, 1993] D. Landolt, *Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, PPUR presses Polytechniques, Vol.12, 1993, 564p.*

[Larrabee, 1953] C.P. Larrabee ; *Corrosion resistance of high-strength low-alloy steels as influenced by composition and environment, Corrosion, Vol.9(8), 1953, pp.259-271., <https://doi.org/10.5006/0010-9312-9.8.259>.*

[Larrabee, 1961] C.P. Larrabee, S.K. Coburn ; *The atmospheric corrosion of steels as influenced by changes in chemical composition, in: Proc. 1st International congress on metallic corrosion, London, 1961, pp.279-285.*

[Legault, 1974] R.A. Legault, H.P. Leckie ; *Effect of alloy composition on the atmospheric corrosion behavior of steels based on a statistical analysis of the Larrabee-Coburn data sheet set, Corrosion in natural environments, ASTM STP 558, American Society for Testing and Materials, 1974, pp.334-347.*

[Lafrance, 2000] M. Lafrance ; *Propriétés d'emploi des tôles fortes à l'état nu, Revue de la métallurgie, Hors-série, 2000, 52p.*

[Legrand, 1971] J. Legrand ; *Essais de corrosion en atmosphères naturelles d'aciers doux, d'acier de construction faiblement alliés et d'aciers fortement alliés. Rapport interne EDF 1971, 30p.*

[Ma, 2009] Y. Ma, Y. Li, F. Wang, *Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content, The Corrosion science, Vol.51(5), 2009, pp997-1006, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.009>*

[Macneil, 1982] J.R. Macneil, P.A. Canning ; *Weather-resistant steel for transmission line structures, The engineering conference, Hobart, February 1982, 7p.*

[Marandet, 1971] B. Marandet ; *Les aciers faiblement alliés résistant à la corrosion, Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, Rapport interne n°115, 1971, 33p.*

[Mathieu, 1973] S. Mathieu, M. Brun ; *Contribution à l'étude du comportement électro-chimique des aciers faiblement alliés, Mémoires scientifiques, Revue de la Métallurgie, N°6, 1973, pp.489-498.*

[McKenzie, 1978] M. McKenzie ; *The corrosion performance of weathering steel in highway bridges, Transport and Road Research Laboratory Report 857, 1978, 41p.*

[Miquel, 2003] G. Miquel ; *Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Mars 2003, 293p., [https://www.senat.fr/rap/l02-215-2/l02-215-2\\_mono.html](https://www.senat.fr/rap/l02-215-2/l02-215-2_mono.html).*

[Misawa, 1971] T. Misawa, Y. Kyuno, W. Suëtaka, S. Shimonaira ; *The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low-alloy steel, Corrosion Science, Vol.11, 1971, pp129-140, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(71\)80072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(71)80072-0)*

[Monnier, 2009] J. Monnier ; *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation, thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2009, 293p.*

[Montoya, 2013] P. Montoya, I. Diaz, N. Granizo, D. de la Fuente, M. Morcillo ; *A study on accelerated corrosion testing of weathering steel, Materials chemistry and physics, 142, 2013, pp.220-228, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.009>*

[Morcillo, 2014] M. Morcillo, I. Diaz, B. Chico, H. Cano, D. de la Fuente ; *Weathering steels : from empirical development to scientific design. A review, Corrosion science, Vol.83, 2014, pp 6-13, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.006>.*

[Morcillo, 2016-1] M. Morcillo, B. Chico, J. Alcántara, I. Diaz, R. Wolthuis, D. de la Fuente ; *SEM/Micro-Raman characterization of the morphologies of marine atmospheric corrosion products formed on mild steel, Journal of the electrochemical society, Vol.163(8), 2016, pp.253-264, <https://doi.org/10.1149/2.0411608jes>*

[Morcillo, 2016-2] M. Morcillo, R. Wolthuis, J. Alcántara, B. Chico, D. de la Fuente ; SEM/Micro-Raman, a very useful technique for characterizing the morphologies of rust phases formed on carbon steel in atmospheric exposures, *Corrosion*, 72(8), 2016, pp.1044-1054, <http://doi.org/10.5006/2059>

[Nace, 2002] G. Koch, M. Brongers, N. Thompson ; Corrosion costs and preventive strategies in the United States, Report FHWA RD-01-156, Nace International, 2002, 12p.

[Nishimura, 1995] T. Nishimura, K. Tanaka, Y. Shimizu ; Effect of NaCl on rusting of steel in wet and dry corrosion cycle. *Journal of Steel Institut of Japan*, Vol.81, 1995, pp.1097-1084, [http://dx.doi.org/10.2355/TETSUTOHAGANE1955.81.11\\_1079](http://dx.doi.org/10.2355/TETSUTOHAGANE1955.81.11_1079)

[Nishimura, 2000] T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda, T. Kodama ; Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions, *Corrosion*, Vol.56(9), 2000, pp.935-941, <http://dx.doi.org/10.5006/1.3280597>

[Ocampo, 2006] L. Ocampo, O. Mattos, L. Margarit-Mattos, J. Fabris, M. Pereira, H. Rechenberg, D. de Faria ; Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment, *Hyperfine interactions journal*, Vol.167, 2006, pp.739-746, <https://doi.org/10.1007/s10751-006-9350-1>

[Okada, 1969] H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa, H. Naito ; The protective rust layer formed on low alloy steels in atmospheric corrosion, in: *Proc. 4Th International Congress on Metallic Corrosion*, Amsterdam, 1969, pp.392-398. [https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.55.5\\_355](https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.55.5_355)

[Pons, 2002] E. Pons ; Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse – Caractérisation physico-chimique et étude électrochimique d’analogues archéologiques, 2002, Thèse de l’Université de Technologie de Compiègne. 239p.

[Raffo, 2016] S. Raffo ; The influence of the environment on the atmospheric corrosion of weathering steel : field and laboratory studies, thèse de doctorate en chimie, Université de Bologne, 2016, 243p.

[Raman, 1989] A. Raman, S. Nasrazadani, L. Sharma ; Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests, *Metallography*, Vol.22, 1989, pp.79-96, [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(89\)90024-4](https://doi.org/10.1016/0026-0800(89)90024-4)

[Ramana, 2007] K. Ramana, S. Kaliappan, N. Ramanathan, V. Kavitha ; Characterization of rust phases formed on low carbon steel exposed to natural marine environment of Chennai harbor-South india, *Materials and corrosion*, Vol.58(11), 2007, pp.873-880, <https://doi.org/10.1002/maco.200704073>

[Refait, 1997] P. Refait, J.-M. Génin, The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride in aqueous solution : the formation of akageneite vs goethite, *Corrosion Science*, Vol.39(3), 1997, pp.539-553, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)86102-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)86102-1)

[RFCS, 1975] Commission des communautés européennes ; Recueil de recherches « acier », Propriété d’emploi des aciers, corrosion atmosphérique et patinabilité des aciers, Convention n°6210-55/0/300, 1975, 44p.

[Sacilor, 1975] Acier Cor-Ten, employé à l’état nu, Brochure publicitaire de la société sidérurgique Sacilor, 1975, 26p.

[Schwitter, 1980] H. Schwitter, H. Bohni ; Influence of accelerated weathering on the corrosion of low-alloy steels, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.127, 1980, pp.15-20, <https://doi.org/10.1149/1.2129607>

[Sétra, 2013] Sétra, Viabilité hivernale, Fiches pratiques « aide-mémoire », 2013, 34p.

[Stratmann, 1987] M. Stratmann, K. Bohnenkamp, T. Ramchandran ; The influence of copper upon the atmospheric corrosion of iron, *Corrosion science*, Vol.27(9), 1987, pp.905-926, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90058-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90058-8)

[Stratmann, 1989] M. Stratmann, K. Hoffmann ; In-situ mössbauer spectroscopic study of reactions within rust layers, *Corrosion Science*, Vol.29(11), 1989, pp.13-29, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90123-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90123-6)

[STREES, 2008] Réparation et rénovation des structures métalliques, Guide n°1 [FAME], Syndicat national des entrepreneurs spécialistes de travaux de réparation et renforcement de structures (STRRES), Décembre 2008, 166p.

[Sutter, 2010] E. Sutter ; *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie-civil et les ouvrages industriels, La corrosion atmosphérique des métaux et alliages, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010, pp.95-103.*

[Suzuki, 1980] I. Suzuki, Y. Hisamatsu, N. Masuko ; *Nature of atmospheric rust on iron, Journal of Electrochemical Society, Vol.127(10), 1980, pp.2210-2215.*

[Suzuki, 2004] S. Suzuki, Y. Kamimura, H. Miyuki, K. Shinoda, K. Tohji, Y. Waseda ; *Influence of chromium on the local structure and morphology of ferric oxyhydroxides. Corrosion science, Vol.46(7), 2004, pp.1751-1763, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.011>*

[Syed, 2008] S. Syed ; *Atmospheric corrosion of hot and cold rolled carbon steel under field exposure in Saudi Arabia, Corrosion Science, Vol.50(6), 2008, pp.1779-1784, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.004>*

[Tomashov, 1964] N. Tomashov ; *Development of the Electrochemical theory of metallic corrosion, Corrosion, 1964; Vol.20(1), 1964, pp.7-14.*

[Townsend, 2001] H.E. Townsend ; *Effects of alloying elements on the corrosion of steel in industrial atmospheres. Corrosion 57(6), 2001, pp.497-501. <https://doi.org/10.5006/1.3290374>*

[TRB272, 1984] P. Albrecht, A.H. Naeemi ; *Performance of weathering steel in bridges, National Cooperative Highway Research Program Report 272, Transportation Research Board, 1984, 173p.*

[TxDOT, 2000] B. McDad, D. Laffrey, M. Dammann, R. Medlock ; *Performance of weathering steel in TxDOT Bridges, Project 0-1818, Texas Department of Transportation, 2000, 118p.*

[Ungermann, 2021] D. Ungermann, P. Hatke, M. Knyazeva, F. Walther, P. Lebelt, J. Gehrke ; *Innovationen zum optimalen Einsatz des wetterfesten Baustahls im Stahl- und Verbundbrückenbau, Stahlbau 90, 2021, 10p., <https://doi.org/10.1002/stab.202000090>*

[VDA 233-102, 2013] VDA 233-102 – *Zyklische Korrosionsprüfung von Werkstoffen und Bauteilen im Automobilbau – Verband der Automobilindustrie e.V., Dokumentation Kraftfahrwesen E.V., Juin 2013, 13p.*

[Vernon, 1931] W.H.J. Vernon ; *A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part. – The corrosion of copper in certain synthetic atmospheres, with particular reference to the influence of sulphur dioxide in air of various relative humidities, Transactions of the Faraday Society, Vol.27, 1931, pp.255-277., <https://doi.org/10.1039/TF9312700255>*

[Wang, 2013] Z. Wang, J. Liu, L. Wu, R. Han, Y. Sun ; *Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments, Corrosion science, Vol.(67), 2013, pp.1-10, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.020>*

[Williams, 1965] E. Williams, M. Komp ; *Corrosion, NACE, Vol.21, 1965, pp.9-21*

[Yamashita, 1994] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa ; *The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, Corrosion Science, Vol.36(2), 1994, pp.283-299, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90158-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90158-9)*

[Yamashita, 1998] M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa, H. Townsend ; *Structure of protective rust layers formed on weathering steels by long-term exposure in the industrial atmospheres of Japan and North America. ISIJ International, Vol.38, 1998, pp.285-290, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.285>*

[Zamanzadeh, 2019] M. Zamanzadeh, B. Jessup, B. Kasraie, P. Taheri ; *Condition assessment, corrosion risk assessment, FEA analysis of pack-out for weathering steel transmission structures, Paper n°13312, Nace International Corrosion Conference and expo 2019, 15p.*

[Zhou, 2021] L. Zhou, S. Yang ; *Investigation on crack propagation in band-like rust layers on weathering steel, Construction and building materials, Vol.281, 2021, 14p., <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122564>*





# Annexes



## Annexe 1 – Techniques de caractérisation

Les **pertes de masse** des échantillons sous l'effet de la corrosion ont été déterminées en pesant ces échantillons avec une précision de 0,0005g avant et après exposition. Les produits de corrosion ayant été retirés préalablement à la pesée post-exposition à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 15 % additionnée de 3,5 g/L d'hexaméthylènetétramine.

La **composition chimique de la patine** a été déterminée :

- de façon globale par l'analyse chimique de la solution de dissolution utilisée pour retirer les produits de corrosion après exposition (acide chlorhydrique à 15 % additionnée de 3,5 g/L d'hexaméthylènetétramine) à l'aide d'un spectromètre ICP-OES Varian VistaPro à visée axiale ;
- par zones ou par pointés par **spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS)** sous MEB Hitachi SU5000FEG à l'aide d'une sonde Bruker avec détecteur XFlash silicon drift de 30 mm<sup>2</sup>. Les filiations de composition chimique ont été réalisées sur coupes polies en excluant la teneur en oxygène du calcul pour permettre une comparaison aux teneurs de l'acier. Pour chaque échantillon, la correspondance entre les teneurs déterminées par EDS et celles déterminées par spectrométrie d'étincelle sur l'acier a été établie, les résultats divergeant de moins de 0,2%.

L'**aspect de surface** a été enregistré à l'aide d'un banc photographique équipé d'un appareil photographique Panasonic Lumix DC-G9 disposant d'un objectif Lumix G Macro de focale 30 mm et d'ouverture 2.8 et éclairé par une torche Fotima FTL-126 d'une intensité lumineuse de 800 lux ;

Les mesures indicatives d'**épaisseur de patine** par méthode non destructive ont été effectuées à l'aide d'une jauge d'épaisseur de revêtement anticorrosion Elcometer 456 équipée d'une sonde ferreuse. Cette sonde est de type inductif, c'est-à-dire que la mesure d'épaisseur est déduite de l'atténuation du champ magnétique émis par la sonde qui augmente avec la distance au substrat métallique ferromagnétique, ici l'acier. La calibration a été réalisée sur calle lisse et les valeurs mesurées comparées aux épaisseurs déterminées sur coupe polie par observations MEB. Les résultats enregistrés correspondent à la moyenne et l'écart type de 30 mesures successives réparties sur la surface de l'échantillon. Le résultat de la mesure ne correspond pas exactement à l'épaisseur de la patine car elle est affectée par la rugosité de la surface de la patine et de l'interface acier-patine mais elle permet de comparer des patines. L'appareil utilisé présente une précision de  $\pm 3\%$  ;

La **topographie** de la surface et de la coupe de la patine a été analysée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) Hitachi SU5000FEG sous vide partiel de 30Pa. Les observations ont été réalisées en mode électrons secondaires (MEB-SE) et en mode électrons-rétrodiffusés (MEB-BSE). Le premier donne une image topographique de l'échantillon tandis que le second présente une image en contraste atomique et donc des informations sur la chimie.

Les **phases cristallographiques** composant les échantillons ont été étudiées à l'aide de la Diffraction des Rayons X (DRX) et de la spectroscopie  $\mu$ Raman. Compte tenu de la taille respective des faisceaux, la DRX est utilisée pour l'analyse surfacique tandis que le  $\mu$ Raman est réservé aux filiations sur coupes polies :

Les diffractogrammes DRX ont été acquis au moyen d'un diffractomètre Bruker AXS-D8 Advanced en configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . La cathode au cuivre génère un faisceau de longueur d'onde  $\lambda K\alpha_{Cu} = 0,15406$  nm sous une tension de 40 kV. Le scan est acquis entre  $10$  à  $110^\circ$  avec un pas de  $0,01^\circ$  mais, pour une meilleure visualisation, les diffractogrammes sont présentés dans le présent document sur une gamme  $11$ - $63^\circ$ . Ce domaine est suffisant pour visualiser les raies les plus intenses de toutes les phases analysées ; Le spectromètre  $\mu$ Raman utilisé est un Horiba Scientific LabRam HR Evolution équipé d'une source laser de  $532$  nm de longueur d'onde couplé à un réseau de  $600$  traits et du logiciel d'acquisition Labspec 6. Les profils de **rugosité** ont été mesurés sur les échantillons après avoir retiré la patine à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à  $15\%$  additionnée de  $3,5$ g d'hexaméthylènetétramine :

- à l'aide d'un microscope 3D Alicona Infinite Focus dans des conditions permettant d'obtenir une précision de  $1\mu\text{m}$  en altitude et  $5\mu\text{m}$  en latéral ;
- à l'aide d'un rugosimètre à palpeur Mahrsurf PS10 étalonné avec une incertitude  $<5\%$  sur la gamme utilisée.

## Annexe 2 – Chimie des aciers étudiés

La présente annexe présente la composition chimique des aciers étudiés au Chapitre 2 d'une part (échantillons expertisés) et aux chapitres 3 et 4 d'autre part (échantillons exposés aux atmosphères naturelles et échantillons exposés aux essais accélérés d'autre part).

Les analyses chimiques ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'émission optique AMETEK Spectrolab. En plus des éléments présents dans les tableaux, les éléments W, Ti, Pb, B, Sb ont également été dosés mais se sont révélés être sous la limite de détection pour tous les aciers (L.D. à 0,006% sauf pour le bore dont la limite de détection était de 0,001%).

Les indices I et b caractérisant la résistance à la corrosion d'un acier ont respectivement été calculés suivant les normes ASTM G101 [ASTM G101, 2004] et NF EN ISO 9224 [ISO 9224, 2012]. Les formules de ces indices pour des environnements non marins sont données ci-dessous :

$$I = 26,01 \text{ Cu} + 3,88 \text{ Ni} + 1,20 \text{ Cr} + 1,49 \text{ Si} + 17,28 \text{ P} - 7,29 \text{ Cu} \cdot \text{Ni} - 9,10 \text{ Ni} \cdot \text{P} - 33,39 \text{ Cu}^2$$

et

$$b = 0,569 + \sum b_i \cdot w_i$$

$b_i$  : coefficient multiplicateur de l'élément  $i$  é selon le tableau ci-dessous ;  $w_i$  : teneur de l'élément  $i$ .

<i>Elément</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>C</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>S</i>
<i>Coefficient multiplicateur <math>b_i</math></i>	-0,49	-0,163	-0,124	-0,084	-0,069	-0,066	+1,44

### 1 – Echantillons expertisés

	<i>Sotel</i>		<i>Saumur</i>		<i>UGE</i>		<i>Tour 3M</i>
	<i>HEA</i>	<i>UPN</i>	<i>Ancien</i>	<i>Nouveau</i>	<i>Plat</i>	<i>Cornière</i>	
<i>C</i>	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,041 ± 0,003	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01
<i>Mn</i>	0,69 ± 0,03	0,83 ± 0,03	1,14 ± 0,04	1,09 ± 0,04	0,22 ± 0,01	0,55 ± 0,02	0,40 ± 0,02
<i>Si</i>	0,21 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,43 ± 0,01	≤ 0,015	0,19 ± 0,01	0,45 ± 0,01
<i>S</i>	0,019 ± 0,003	0,019 ± 0,003	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,006	0,018 ± 0,003	0,016 ± 0,002
<i>Cu</i>	0,28 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,30 ± 0,01	≤ 0,005	0,49 ± 0,01	0,39 ± 0,01
<i>Cr</i>	0,29 ± 0,01	0,57 ± 0,01	0,57 ± 0,02	0,41 ± 0,01	0,025 ± 0,008	0,14 ± 0,01	0,81 ± 0,02
<i>Ni</i>	0,34 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,16 ± 0,01	≤ 0,010	0,11 ± 0,01	0,18 ± 0,01
<i>P</i>	0,098 ± 0,009	0,094 ± 0,009	0,013 ± 0,002	0,015 ± 0,002	0,014 ± 0,002	0,018 ± 0,002	0,071 ± 0,007
<i>Mo</i>	≤ 0,005	≤ 0,006	0,010 ± 0,001	0,021 ± 0,002	≤ 0,005	0,023 ± 0,002	0,013 ± 0,001
<i>V</i>	≤ 0,005	0,013 ± 0,003	0,061 ± 0,003	≤ 0,006	≤ 0,010	≤ 0,006	0,008 ± 0,002
<i>Al</i>	0,093 ± 0,006	0,029 ± 0,002	0,042 ± 0,003	0,046 ± 0,003	0,035 ± 0,004	≤ 0,006	0,015 ± 0,002
<i>As</i>	0,055 ± 0,005	0,054 ± 0,005	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,008	≤ 0,008	≤ 0,006
<i>Sn</i>	≤ 0,005	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,010	0,029 ± 0,003	≤ 0,006
<i>Co</i>	0,016 ± 0,003	0,016 ± 0,003	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,005	0,009 ± 0,003	≤ 0,006
<i>Nb</i>	≤ 0,005	N.D. *	≤ 0,006	0,027 ± 0,003	N.D. *	N.D. *	≤ 0,006
<i>Ca</i>	≤ 0,001	N.D. *	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	N.D. *	N.D. *	≤ 0,001
<i>N</i>	0,009 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,010 ± 0,001	≤ 0,009	N.D.	0,011 ± 0,001	≤ 0,009
<b><i>I</i></b>	<b>7,34</b>	<b>7,89</b>	<b>6,75</b>	<b>6,44</b>	<b>0,46</b>	<b>5,51</b>	<b>8,01</b>
<b><i>b</i></b>	<b>0,427</b>	<b>0,375</b>	<b>0,382</b>	<b>0,400</b>	<b>0,552</b>	<b>0,488</b>	<b>0,336</b>

\* N.D. : Non déterminé lors de l'analyse

## 2 - Echantillons exposés aux atmosphères naturelles et aux essais accélérés

0000 : Acier conventionnel

2200 : Acier autopatinable conventionnel Cu-Cr

2202 : Acier autopatinable au phosphore Cu-Cr-P

	<b>0000</b>	<b>2200</b>	<b>2202</b>
<i>C</i>	0,062 ± 0,004	0,13 ± 0,01	0,085 ± 0,005
<i>Mn</i>	0,34 ± 0,01	1,22 ± 0,04	0,42 ± 0,02
<i>Si</i>	≤ 0,01	0,45 ± 0,01	0,50 ± 0,02
<i>S</i>	0,013 ± 0,002	≤ 0,006	≤ 0,006
<i>Cu</i>	0,044 ± 0,004	0,26 ± 0,01	0,30 ± 0,01
<i>Cr</i>	0,020 ± 0,003	0,41 ± 0,01	0,81 ± 0,02
<i>Ni</i>	0,024 ± 0,003	0,16 ± 0,01	0,19 ± 0,01
<i>P</i>	0,009 ± 0,002	0,011 ± 0,002	0,10 ± 0,01
<i>Mo</i>	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,006
<i>V</i>	≤ 0,006	0,022 ± 0,003	0,013 ± 0,003
<i>Al</i>	0,045 ± 0,003	0,038 ± 0,003	0,034 ± 0,003
<i>As</i>	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,006
<i>Sn</i>	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,006
<i>Co</i>	≤ 0,006	≤ 0,006	0,017 ± 0,003
<i>Nb</i>	≤ 0,006	≤ 0,006	≤ 0,006
<i>Ca</i>	≤ 0,001	0,002 ± 0,001	≤ 0,001
<i>N</i>	≤ 0,008	≤ 0,008	≤ 0,008
<b><i>I</i></b>	<b>1,36</b>	<b>6,16</b>	<b>8,39</b>
<b><i>b</i></b>	<b>0,569</b>	<b>0,400</b>	<b>0,298</b>

## Annexe 3 – Sites d'exposition

**Cherbourg - Saint Rémy des Landes**

Humidité élevée

SO<sub>2</sub> faible

Cl<sup>-</sup> élevés

**Dunkerque - Grande-Synthe**

Humidité élevée

SO<sub>2</sub> élevé

Cl<sup>-</sup> élevés



**Paris - Turgot**

Humidité faible

SO<sub>2</sub> élevé

Cl<sup>-</sup> faibles

**Lyon - Confluence**

Humidité élevée

SO<sub>2</sub> élevé

Cl<sup>-</sup> faibles

**Aurillac - Sarrans**

Humidité élevée

SO<sub>2</sub> faible

Cl<sup>-</sup> faibles

**Rodez - Goutrens**

Humidité faible

SO<sub>2</sub> faible

Cl<sup>-</sup> faibles

[Source carte de France : carte-2-France.com]

		<i>Environnement large</i>	<i>Environnement resserré</i>
<i>Sites urbains</i>	<i>Lyon-Confluence</i>		
	<i>Paris-Turgot</i>		
<i>Sites ruraux</i>	<i>Rodez-Goutrens</i>		
	<i>Aurillac-Sarrans</i>		
<i>Sites marins</i>	<i>Cherbourg-Saint Rémy des Landes</i>		
	<i>Dunkerque-Grande-Synthe</i>		

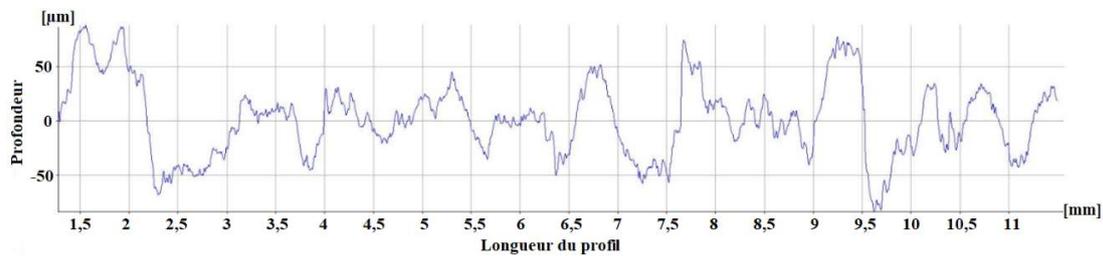
Source : [www.geoportail.gouv.fr](http://www.geoportail.gouv.fr)

## Annexe 4 – Patines expertisées - Rugosité.

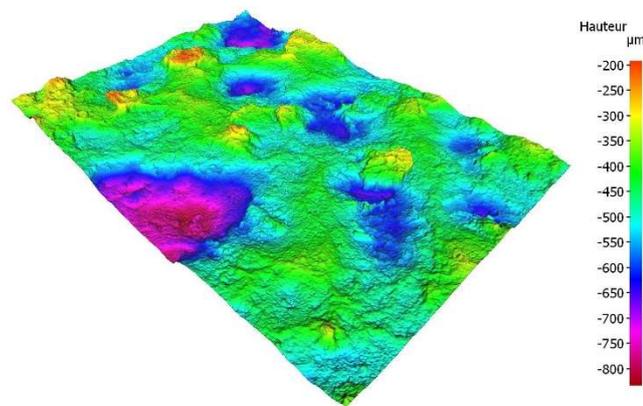
Le profil de rugosité de l'interface acier-patine des patines expertisée a été analysé sur les échantillons après avoir retiré la patine à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 15% additionnée de 3,5g d'hexaméthylènetétramine :

- à aide d'un microscope 3D Alicona Infinite Focus dans des conditions permettant d'obtenir une précision de 1 $\mu$ m en altitude et 5  $\mu$ m en latéral (§1 et §2) ;
- à l'aide d'un rugosimètre à palpeur Mahrsurf PS10 étalonné avec une incertitude <5% sur la gamme utilisée (§3).

### 1 - Exemple de profil enregistré sur l'échantillon Sotel-HEA sur une longueur de 11,5mm à l'aide du microscope 3D :



### 2- Exemple de carte de rugosité 3D de l'échantillon Sotel-HEA sur une surface 20\*20mm :



### 3- Paramètres de rugosité déterminés à l'aide du rugosimètre « à palpeur » :

Les paramètres présentés sont Ra, la moyenne de la rugosité du profil et Rt, la hauteur maximum de pic à vallée du profil de rugosité. Chaque valeur est la moyenne de 3 mesures réalisées 25mm.

	<i>Ra (µm)</i>	<i>Rt (µm)</i>
<i>Sotel HEA</i>	29,4	176
<i>Sotel UPN</i>	30,6	208
<i>Tour 3M</i>	11,7	104
<i>Plat</i>	17,2	131
<i>Cornière</i>	10,3	140
<i>Saumur – Pont ancien</i>	16,4	110
<i>Saumur – Pont nouveau</i>	10,2	43

## Annexe 5 – Patines expertisées - Chimie des patines

L'analyse chimique des patines obtenues après 24 mois d'exposition des différentes nuances d'acier a été réalisée à l'aide d'un spectromètre ICP-OES Varian VistaPro à visée axiale à partir des solutions de décapage des échantillons destinés à la détermination de la perte de masse.

La solution de décapage était constituée d'acide chlorhydrique à 15% additionné de 3,5g/L d'hexaméthylènetétramine.

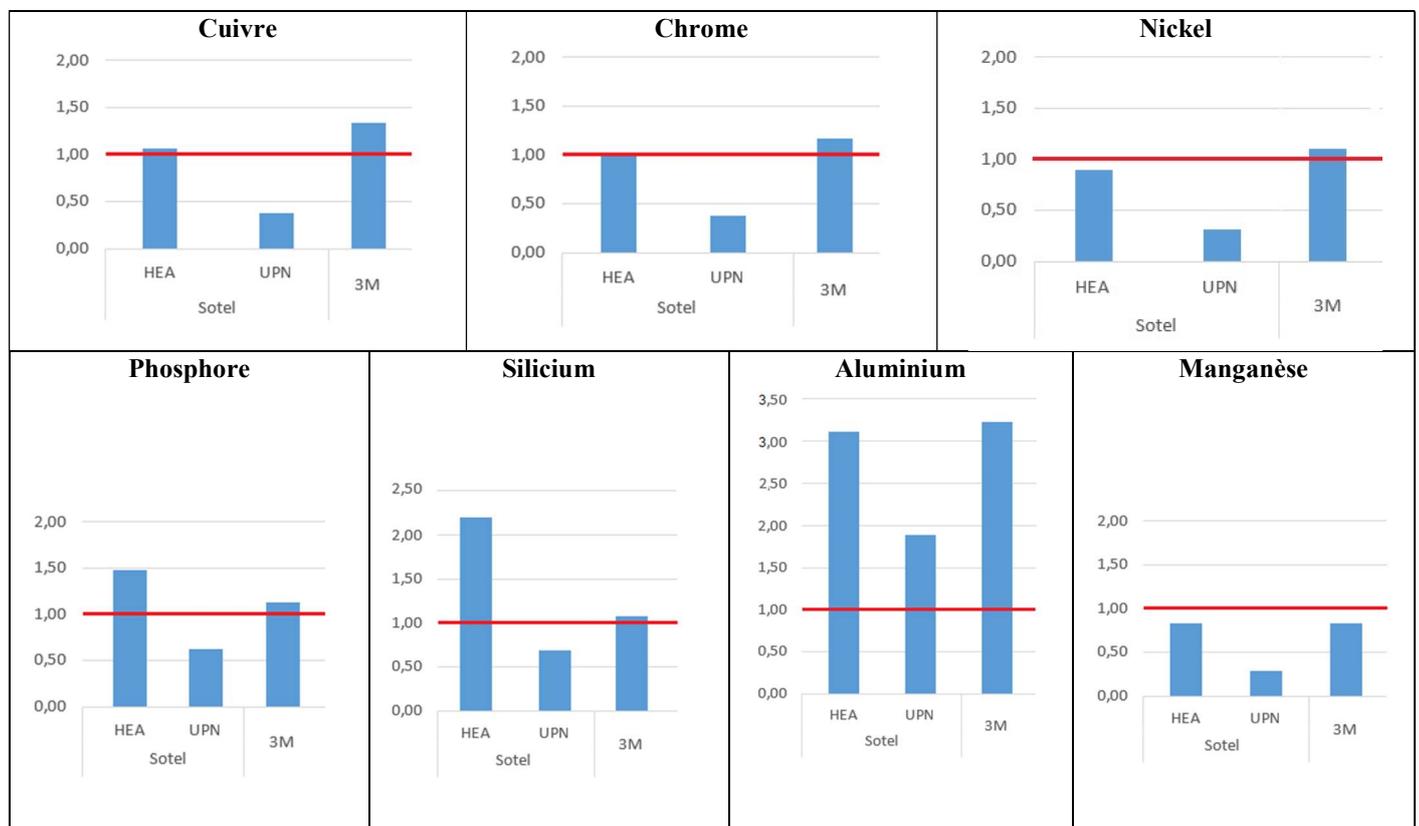
Le tableau suivant présente les teneurs déterminées exprimées en mg.L<sup>-1</sup> et l'incertitude de mesure associée est de 5%.

		<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>
<i>Sotel</i>	<i>HEA</i>	6,3	6,2	6,5	3,1	9,9	12,2	6,2	1409
	<i>UPN</i>	2,4	4,1	3,1	1,3	3,8	5,1	1,2	689
<i>Tour 3M</i>		11,1	20,4	4,2	1,7	10,2	7,1	< 1,0	1282

Les graphiques ci-dessous représentent l'enrichissement de la patine pour les principaux éléments d'alliage. Le calcul de l'enrichissement est obtenu à l'aide de la formule :

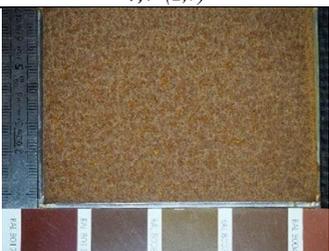
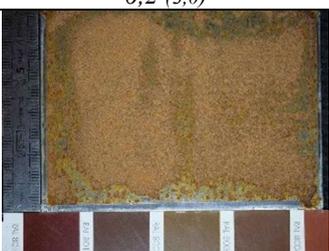
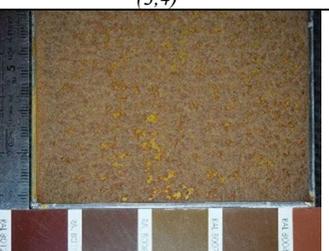
$$R_x = \frac{\text{Concentration de l'élément } x \text{ dans la solution}}{\frac{\text{Somme des concentrations des différentes éléments dans la solution}}{\text{Teneur dans l'acier de l'élément d'alliage } x}}$$

La ligne rouge symbolise l'absence d'enrichissement ou de dilution avec une valeur de  $R_x=1$ .



## Annexe 6 – Patines naturelles – Aspects et épaisseurs

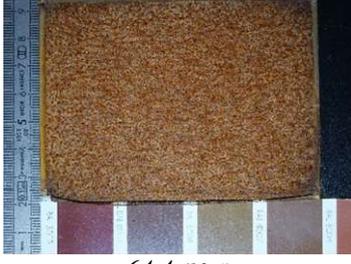
Après 3 mois d'exposition

	<i>0000</i>	<i>2200</i>	<i>2202</i>
<i>Aurillac (AS)</i>	 <i>Moyenne : 5,3µm (Ecart-type : 2,7µm)</i>	 <i>5,7 (3,2)</i>	 <i>14,9 (4,3)</i>
<i>Rodez (RG)</i>	 <i>6,8 (3,1)</i>	 <i>4,7 (2,7)</i>	 <i>11,4 (3,8)</i>
<i>Lyon (LC)</i>	 <i>6,2 (3,0)</i>	 <i>5,8 (3,2)</i>	 <i>9,7 (3,4)</i>
<i>Paris (PT)</i>	 <i>9,4 (4,1)</i>	 <i>4,1 (2,4)</i>	 <i>11,1 (4,0)</i>
<i>Dunkerque (DG)</i>	 <i>24,9 (8,3)</i>	 <i>20,9 (6,7)</i>	 <i>24,2 (7,9)</i>
<i>Cherbourg (CR)</i>	 <i>46,7 (9,9)</i>	 <i>33,1 (10,2)</i>	 <i>35,6 (11,5)</i>

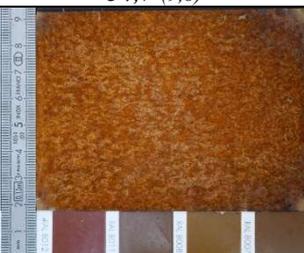
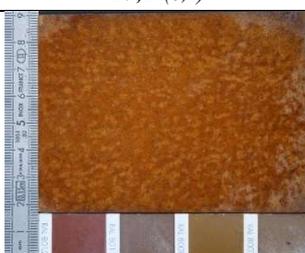
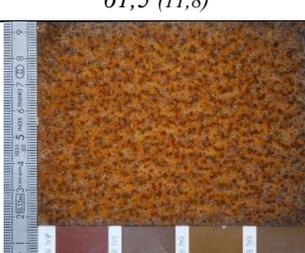
Après 6 mois d'exposition

	0000	2200	2202
<b>Aurillac (AS)</b>	 Moyenne : 17,8 $\mu$ m (Ecart-type : 9,4 $\mu$ m)	 15,0 (5,4)	 20,6 (7,5)
<b>Rodez (RG)</b>	 17,8 (9,5)	 14,6 (7,8)	 16,9 (6,0)
<b>Lyon (LC)</b>	 14,9 (5,3)	 13,3 (6,6)	 14,5 (4,4)
<b>Paris (PT)</b>	 16,0 (5,8)	 9,0 (4,0)	 13,9 (4,6)
<b>Dunkerque (DG)</b>	 53,6 (12,3)	 40,6 (8,1)	 45,3 (9,7)
<b>Cherbourg (CR)</b>	 57,9 (9,8)	 46,6 (8,5)	 50,5 (11,0)

## Après 12 mois d'exposition

	0000	2200	2202
<i>Aurillac (AS)</i>	 Moyenne : 28,1 $\mu$ m (Ecart-type : 12,5 $\mu$ m)	 19,0 (7,9)	 22,5 (6,3)
<i>Rodez (RG)</i>	 25,1 (12,6)	 20,4 (7,3)	 24,2 (8,4)
<i>Lyon (LC)</i>	 33,6 (9,7)	 21,6 (5,9)	 27,6 (8,6)
<i>Paris (PT)</i>	 15,6 (7,9)	 15,1 (4,0)	 17,9 (3,7)
<i>Dunkerque (DG)</i>	 64,4 (18,4)	 49,8 (12,2)	 56,0 (16,8)
<i>Cherbourg (CR)</i>	 62,7 (15,7)	 48,9 (7,1)	 50,3 (10,8)

Après 24 mois d'exposition

	0000	2200	2202
<b>Aurillac (AS)</b>	 <p>Moyenne : 37,0<math>\mu</math>m (Ecart-type : 11,8<math>\mu</math>m)</p>	 <p>29,7 (7,8)</p>	 <p>29,8 (12,5)</p>
<b>Rodez (RG)</b>	 <p>34,7 (9,8)</p>	 <p>27,1 (7,5)</p>	 <p>22,1 (7,6)</p>
<b>Lyon (LC)</b>	 <p>31,3 (7,5)</p>	 <p>27,8 (9,9)</p>	 <p>27,2 (8,2)</p>
<b>Paris (PT)</b>	 <p>24,1 (7,6)</p>	 <p>20,1 (4,9)</p>	 <p>22,3 (4,8)</p>
<b>Dunkerque (DG)</b>	 <p>71,3 (18,6)</p>	 <p>61,5 (11,8)</p>	 <p>63,8 (10,2)</p>
<b>Cherbourg (CR)</b>	 <p>63,0 (17,1)</p>	 <p>59,6 (11,2)</p>	 <p>58,4 (14,4)</p>

## Annexe 7 – Patines naturelles – Rugosité

Le profil de rugosité de l'interface acier-patine des patines expertisée a été analysé sur les échantillons après avoir retiré la patine à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 15% additionnée de 3,5g d'hexaméthylènetétramine. Le matériel utilisé est un rugosimètre à palpeur Mahrsurf PS10 étalonné avec une incertitude <5% sur la gamme utilisée.

Les valeurs de rugosité exprimées en  $\mu\text{m}$  sont la moyenne de 4 mesures réalisées chacune sur une longueur de 20 mm.

Le Ra des échantillons avant exposition a été déterminé à 0,47  $\mu\text{m}$ .

Rugosité ( $\mu\text{m}$ )		Aurillac			Paris			Cherbourg		
		0000	2200	2202	0000	2200	2202	0000	2200	2202
3 mois	Ra	2,4	1,8	2,0	1,5	1,7	1,9	5,0	4,6	4,6
	Rz	13,5	10,6	11,9	8,8	10,0	12,2	27,7	24,1	24,0
6 mois	Ra	2,9	2,4	2,5	1,6	1,7	2,1	6,5	5,9	6,0
	Rz	15,7	12,5	14,3	9,4	11,0	13,1	31,0	30,1	29,7
12 mois	Ra	3,8	3,3	3,4	2,4	2,5	2,6	8,0	6,8	7,0
	Rz	23,6	22,1	22,8	14,3	14,5	14,5	42,1	39,6	40,5
24 mois	Ra	5,2	3,9	4,5	3,6	2,9	3,2	8,5	7,2	7,5
	Rz	31,2	24,7	28,5	23,9	20,4	22,4	46,0	39,3	40,6

Rugosité ( $\mu\text{m}$ )		Rodez			Lyon			Dunkerque		
		0000	2200	2202	0000	2200	2202	0000	2200	2202
3 mois	Ra	2,1	1,4	1,7	2,0	2,3	1,6	3,5	3,2	3,5
	Rz	12,7	8,9	10,2	12,4	13,5	10,5	17,0	19,0	20,5
6 mois	Ra	3,1	2,2	2,3	1,6	1,8	2,2	6,0	4,5	5,1
	Rz	15,2	12,6	14,5	8,7	11,1	13,8	27,8	23,7	26,3
12 mois	Ra	3,9	3,1	3,2	2,7	2,3	2,6	7,8	7,2	7,5
	Rz	23,9	21,1	21,5	14,3	14,2	14,4	41,1	28,1	40,0
24 mois	Ra	4,3	3,6	3,6	4,5	2,9	3,6	8,6	8,1	8,1
	Rz	25,7	23,6	22,2	29,5	19,6	25,9	46,3	43,6	43,8

## Annexe 8 – Patines naturelles - Pertes de masse

Les pertes de masse ont été déterminées par pesée des échantillons avant exposition et ces valeurs ont été comparées aux masses de ces mêmes échantillon à l'issue de leur exposition et après avoir dissout les produits de corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique à 15 % additionnée de 3,5 g/L d'hexaméthylènetétramine. Les pertes de masse sont exprimées en g/m<sup>2</sup>. L'incertitude est évaluée à environ 20%.

Nuance	Site d'exposition	Durée d'exposition (mois)			
		3	6	12	24
0000	Aurillac	25,9	37,5	53,9	90,6
	Rodez	24,5	39,2	45,2	76,1
	Lyon	19,3	31,3	47,7	68,3
	Paris	16,2	22,3	35,5	62,0
	Cherbourg	92,7	141,7	173,1	240,9
	Dunkerque	49,9	98,4	148,5	233,1
2200	Aurillac	23,7	31,9	49,9	70,8
	Rodez	24,1	31,5	45,9	70,1
	Lyon	23,9	29,1	48,3	63,3
	Paris	19,0	25,1	41,8	52,3
	Cherbourg	74,9	106,3	140,8	186,7
	Dunkerque	52,3	87,2	126,4	188,3
2202	Aurillac	26,3	34,1	47,2	67,7
	Rodez	27,8	33,5	47,0	66,1
	Lyon	23,3	28,3	44,0	61,3
	Paris	21,0	28,4	44,3	50,5
	Cherbourg	72,1	107,3	135,5	166,8
	Dunkerque	53,5	83,7	123,1	178,5

Paramètres de la modélisation suivant ISO 9224 :  $\text{Ln}(\text{Perte de masse}) = \text{Ln}(r_{\text{corr}}) + b \text{Ln}(t)$   
 Avec  $t$  en années, Perte de masse en  $\text{g/m}^2$  et  $r_{\text{corr}}$  en  $\text{g/m}^2$

Nuance	Site d'exposition	$r_{\text{corr}}$ ( $\text{g/m}^2$ )	$b$	$r^2$
0000	Aurillac	31,6	0,594	0,992
	Rodez	30,7	0,511	0,961
	Lyon	29,9	0,607	0,996
	Paris	28,2	0,512	0,986
	Cherbourg	40,4	0,442	0,982
	Dunkerque	38,9	0,727	0,986
2200	Aurillac	30,3	0,538	0,994
	Rodez	30,1	0,516	0,990
	Lyon	29,7	0,494	0,973
	Paris	28,4	0,444	0,978
	Cherbourg	38,5	0,436	0,997
	Dunkerque	37,7	0,608	0,995
2202	Aurillac	30,2	0,456	0,995
	Rodez	30,2	0,424	0,984
	Lyon	29,4	0,483	0,981
	Paris	28,7	0,442	0,965
	Cherbourg	38,1	0,396	0,974
	Dunkerque	37,5	0,577	0,998

 **$r_{\text{corr}}$** 

$r_{\text{corr}}$ ( $\text{g/m}^2$ )	0000	2200	2202	Moyenne	$r_{\text{corr}}$ théorique
Aurillac	57,3	48,7	48,2	51	23
Rodez	50,9	47,3	47,8	49	22
Lyon	46,3	45,3	43,2	45	94
Paris	37,4	38,1	39,6	38	119
Dunkerque	146,8	126,0	121,7	132	212
Cherbourg	178,3	139,9	131,9	150	96

 **$b$** 

	Aurillac	Rodez	Lyon	Paris	Dunkerque	Cherbourg	Moyen*	$b$ théorique**
0000	0,5938	0,5107	0,6067	0,6483	0,7267	0,4419	0,590	0,569
2200	0,5376	0,5159	0,4940	0,5117	0,6078	0,4362	0,515	0,400
2202	0,4562	0,4241	0,4833	0,4442	0,5769	0,3964	0,452	0,298

\*  $b$  moyen ne prend pas en compte les sites de Dunkerque et Cherbourg

\*\*  $b$  théorique est calculé sans effet des chlorures

## Annexe 9 – Exposition naturelle – Chimie des patines

L'analyse chimique des patines obtenues après 24 mois d'exposition des différentes nuances d'acier a été réalisée à l'aide d'un spectromètre ICP-OES Varian VistaPro à visée axiale à partir des solutions de décapage des échantillons destinés à la détermination de la perte de masse.

La solution de décapage était constituée d'acide chlorhydrique à 15% additionné de 3,5g/L d'hexaméthylènetétramine.

Le tableau suivant présente les teneurs déterminées exprimées en mg.L<sup>-1</sup> et l'incertitude de mesure associée est de 5%.

Le soufre n'a pas pu être dosé pour ces échantillons.

		<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>
<b>Aurillac</b>	0000	1,3	0,6	0,7	< 1,0	5,2	9,8	5,3	2110
	2200	7,2	11,2	3,7	< 1,0	11,4	24,9	1,6	1972
	2202	7,8	17,1	3,8	2,4	11,7	7,6	1,4	1917
<b>Rodez</b>	0000	1,0	< 0,5	< 0,5	1,8	2,7	8,4	3,0	1954
	2200	7,0	11,2	3,8	1,9	11,5	25,4	1,9	1967
	2202	8,7	18,2	4,6	3,7	12,5	8,3	1,5	1975
<b>Lyon</b>	0000	1,0	< 0,5	< 0,5	< 1,0	3,8	7,5	3,9	1920
	2200	6,2	10,3	3,2	< 1,0	10,8	21,1	1,6	1802
	2202	7,4	16,2	3,5	2,6	11,6	6,7	1,7	1791
<b>Paris</b>	0000	< 1,0	< 0,5	< 0,5	< 1,0	2,9	6,4	3,1	1753
	2200	6,3	10,1	3,1	< 1,0	10,6	19,8	1,4	1763
	2202	7,9	16,6	3,5	2,6	12,1	6,8	1,5	1858
<b>Dunkerque</b>	0000	4,7	0,6	5,8	< 1,0	4,3	22,1	1,4	1585
	2200	17,9	28,0	9,5	4,1	25,1	67,4	5,3	2956
	2202	17,5	37,9	9,2	7,5	24,5	20,7	4,4	2779
<b>Cherbourg</b>	0000	3,7	1,4	1,6	1,6	4,7	23,5	7,0	3415
	2200	18,3	28,2	9,6	1,6	25,7	63,6	3,2	2976
	2202	21,8	44,6	11,5	6,5	27,4	21,1	2,7	3061

## Annexe 10 – Patines artificielles – Aspect et épaisseur

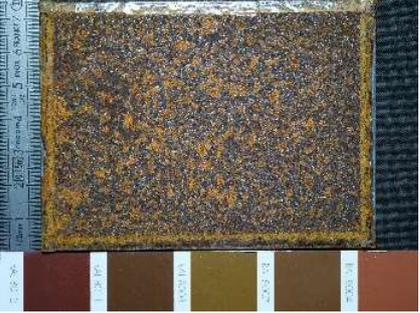
### VDA Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [0,1M]

	0000	2200	2202
3 semaines	 <p>Moyenne : 96µm (Ecart-type :31µm)</p>	 <p>88 (28)</p>	 <p>89 (28)</p>
6 semaines	 <p>163 (58)</p>	 <p>157 (59)</p>	 <p>114 (52)</p>
12 semaines	 <p>255 (82)</p>	 <p>276 (85)</p>	 <p>147 (71)</p>

VDA Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [0,01M]

	0000	2200	2202
3 semaines			
	Moyenne : 48µm (Ecart-type : 17µm)	40 (14)	54 (15)
6 semaines			
	84 (25)	71 (17)	81 (20)
12 semaines			
	88 (31)	103 (32)	95 (29)

VDA NaCl [10g.l<sup>-1</sup>]

	0000	2200	2202
3 semaines	 <p>Moyenne : 414<math>\mu</math>m (Ecart-type : 123<math>\mu</math>m)</p>	 <p>416 (132)</p>	 <p>455 (141)</p>
6 semaines	 <p>639 (194)</p>	 <p>643 (192)</p>	 <p>662 (195)</p>
12 semaines	 <p>694 (213)</p>	 <p>764 (239)</p>	 <p>803 (243)</p>

## Annexe 11 – Patines artificielles - Pertes de masse

Les pertes de masse ont été déterminées par pesée des échantillons avant exposition et ces valeurs ont été comparées aux masses de ces mêmes échantillon à l'issue de leur exposition et après avoir dissout les produits de corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique à 15 % additionnée de 3,5 g/L d'hexaméthylènetétramine. Les pertes de masse sont exprimées en g/m<sup>2</sup>. L'incertitude est évaluée à environ 20%.

Les tableaux suivants présentent les pertes de masses des échantillons exposés aux différentes solutions d'aspersion à l'issue de 3, 6 et 12 semaines.

### Essais Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [0,1M]

<i>Nuance</i>	<i>Perte de masse (g/m<sup>2</sup>)</i>		
	<i>3s</i>	<i>6s</i>	<i>12s</i>
<i>0000</i>	235	288	353
<i>2200</i>	236	291	348
<i>2202</i>	206	233	269

### Essais Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [0,01M]

<i>Nuance</i>	<i>Perte de masse (g/m<sup>2</sup>)</i>		
	<i>3s</i>	<i>6s</i>	<i>12s</i>
<i>0000</i>	115	164	241
<i>2200</i>	111	191	267
<i>2202</i>	109	167	240

### Essais NaCl [10g.L<sup>-1</sup>]

<i>Nuance</i>	<i>Perte de masse (g/m<sup>2</sup>)</i>		
	<i>3s</i>	<i>6s</i>	<i>12s</i>
<i>0000</i>	590	1150	2880
<i>2200</i>	550	1890	4210
<i>2202</i>	580	1930	2170

## Annexe 12 – Patines artificielles - Chimie des patines

La composition chimique des patines après 24 mois d'exposition des différentes nuances d'acier a été obtenue par l'analyse des solutions de décapage des échantillons destinés à la détermination de la perte de masse à l'aide d'un spectromètre ICP-OES Varian VistaPro à visée axiale à partir

La solution de décapage était constituée d'acide chlorhydrique à 15 % additionné de 3,5 g/L d'hexaméthylènetétramine.

Le tableau suivant présente les teneurs déterminées exprimées en mg.L<sup>-1</sup> et l'incertitude de mesure associée est de 5 %.

		<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01M</i>	0000	3,5	1,3	1,7	< 1,0	5,1	29,2	4,2	3610
	2200	21,3	34,6	13,2	1,3	23,1	99,4	3,4	3413
	2202	28,2	60,5	15,4	7,5	19,9	31,2	3,6	3537
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M</i>	0000	3,5	13,8	9,4	< 1,0	2,5	25,4	4,5	3435
	2200	24,9	47,3	17,8	2,1	30,4	86,9	4,2	3252
	2202	195	42,0	9,4	5,5	38,3	17,4	2,4	2609





Rôle de la structuration des patines formées sur acier autopatinable vis-à-vis de la résistance à la corrosion atmosphérique en lien avec la diminution des teneurs en SO<sub>2</sub> dans les atmosphères post-industrielles.

Résumé :

L'objectif du présent travail était de déterminer dans quelle mesure la réduction drastique des teneurs en SO<sub>2</sub> des atmosphères post-industrielles a affecté la cinétique de corrosion des aciers autopatins ainsi que leurs morphologie, composition chimique et structure cristalline.

Les expérimentations ont couvert un large spectre de nuances d'acier, de durée d'exposition et de conditions de formation de ces patines. La structuration des patines a été étudiée avec notamment la mise en œuvre de fractographies cryogéniques ainsi que le suivi des cinétiques de corrosion.

Les produits de corrosion des aciers autopatins et des aciers conventionnels présentent une structuration similaire composée d'une couche de lépidocrocite stratifiée surmontant des produits de corrosion plus denses et plus protecteurs, généralement de la goéthite. Ces produits formés localement s'étendent puis forment une couche protectrice relativement homogène. L'analyse des défauts présents dans les patines suggère un lien étroit entre leur densité et la vitesse de corrosion. Les éléments d'alliage joueraient alors un rôle dans la réduction de ces défauts mais les mécanismes exacts restent à établir.

L'ensemble de ces résultats a conduit à remettre en question les paramètres du modèle prédictif de résistance à la corrosion de la norme ISO 9223 car ils ne sont pas adaptés à des environnements pauvres en SO<sub>2</sub>. Ils ont par ailleurs permis de proposer une méthode alternative et non destructive de suivi de la performance vis-à-vis de la corrosion des aciers faiblement alliés, cette famille englobant les aciers dits autopatins.

*Mots clés : acier autopatinable, corrosion atmosphérique, essais de corrosion en milieu naturel, essais de corrosion accéléré, analyses fractographiques.*

Role of the structuration of patinas forms on weathering steel with regard to atmospheric corrosion resistance in relation to the reduction of SO<sub>2</sub> levels in post-industrial atmospheres.

Summary :

The aim of this work was to determine the extent to which the drastic reduction in SO<sub>2</sub> levels in post-industrial atmospheres affected the corrosion kinetics of weathering steels as well as their morphology, chemical composition and crystallographic structure.

The experiments covered a wide spectrum of steel grades, exposure time and conditions of formation of these patinas. The structuring of the patinas has been studied with in particular the implementation of cryogenic fractography as well as the kinetics corrosion monitoring.

Corrosion products formed on weathering steels or on conventional steels have a similar structuration consisting of a layer of laminated lepidocrocite over denser and more protective corrosion products, usually goethite. These products extend up to forming a relatively homogeneous protective layer. The analysis of the defects of the patinas suggests a very close relation between their density and the corrosion rate. Alloying elements would then play a role in reducing these defects but the exact mechanisms remain to be established.

All these results have led to questioning the parameters of the predictive corrosion resistance model of the ISO 9223 standard because they are not adapted to environments with very low level of SO<sub>2</sub>. They also made it possible to propose an alternative and on destructive method of monitoring the corrosion's performance of low-alloy steels, this family encompassing so-called weathering steels.

*Keywords : Weathering steel, atmospheric corrosion, natural corrosion testing, accelerated corrosion testing, fractographic analysis.*