



**HAL**  
open science

**Impact de la biodégradation des sargasses sur la corrosion atmosphérique des alliages métalliques utilisés comme matériaux de connectiques : Rôles des gaz liés à la dégradation et étude d'une solution de protection biosourcée caribéenne**

Mahado Said Ahmed

► **To cite this version:**

Mahado Said Ahmed. Impact de la biodégradation des sargasses sur la corrosion atmosphérique des alliages métalliques utilisés comme matériaux de connectiques : Rôles des gaz liés à la dégradation et étude d'une solution de protection biosourcée caribéenne. Matériaux. Université des Antilles, 2023. Français. NNT : 2023ANTI0993 . tel-04414650

**HAL Id: tel-04414650**

**<https://theses.hal.science/tel-04414650v1>**

Submitted on 24 Jan 2024

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

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



## Université des Antilles

**Ecole doctorale 636 :**  
Dynamique des environnements dans l'espace Caraïbes-Amériques  
(DEECA)

### Thèse

**Présentée par : Mahado SAID AHMED**

**Pour obtenir le titre de : Docteur en Chimie**

**Etude de la corrosion des métaux dans une atmosphère marine tropicale riche en H<sub>2</sub>S résultant de la décomposition des algues sargasses : application au cuivre, zinc et à l'acier**

**Sous les directions de Christophe ROOS & Mounim LEBRINI**

Soutenance prévue le 19 juin 2023 à Schoelcher

**Jury :**

<b>Marjorie OLIVIER</b> , Professeure des Universités, Faculté Polytechnique de Mons-Belgique	Rapporteuse
<b>Michel VILASI</b> , Professeur des Universités, Université de Lorraine	Rapporteur
<b>Fabienne FAY</b> , Maître de conférences, Université Bretagne Sud	Examinatrice
<b>Najaoua LABJAR</b> , Professeure, Université Mohammed V, Rabat-Maroc	Examinatrice
<b>Christophe ROOS</b> , Professeur des Universités, Université des Antilles	Directeur de thèse
<b>Mounim LEBRINI</b> , Maître de conférences HDR, Université des Antilles	Co-Directeur de thèse
<b>Carole BOULLANGER</b> , Ingénieure, Madininair	Invitée



**Cette thèse a bénéficié d'une bourse financée par la CTM (Collectivité Territoriale de Martinique)**

**Au nom de Dieu, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux**

«أَقْرَأُ بِأَسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ»

إلى أمي

*En hommage à ma défunte mère*

# Remerciements

C'est avec beaucoup d'émotion et tant d'enthousiasme que je m'appête à écrire ces quelques lignes qui ne résument point ma gratitude envers toutes ces personnes qui, de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, m'ont permis d'accomplir ce chapitre de ma vie.

En Premier lieu, je remercie chaleureusement Monsieur *Christophe ROOS*, mon directeur de thèse, instigateur de ma venue en Martinique, pour avoir cru et investi en moi, et tout particulièrement pour ses précieux conseils, son écoute, son soutien de qualité et son temps passé dans la correction de ce manuscrit. Sans lui, ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à mon co-directeur de thèse, Monsieur *Mounim LEBRINI*, pour avoir accepté de co-encadrer ma thèse, pour la confiance et la patience dont il a fait preuve à mon égard, ainsi que pour ses précieux conseils scientifiques et humains. Il m'a écouté, guidé, encouragé tout en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur. Je lui suis énormément reconnaissante pour cette entière liberté d'action et d'autonomie dont j'ai bénéficié tout au long de mes travaux de thèse et pour ses multiples aides précieuses ainsi que pour toutes les heures qu'il a consacré à diriger cette recherche.

Mes sincères remerciements vont à Madame *Marjorie OLIVIER* et Monsieur *Michel VILASI* pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également à Madame *Najaoua LABJAR* et Madame *Fabienne FAY* pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Monsieur *Benoit LESCOP* et Monsieur *Stéphane RIOUAL* de l'université de Bretagne Occidentale pour l'accueil chaleureux au sein de leur laboratoire, et leur aide précieuse dans la réalisation et l'interprétation des analyses de surface.

Je remercie également Madame *Olivia AMINTAS* et Madame *Carole BOULLANGER* de Madininair pour l'aide qu'elles m'ont apporté concernant l'étalonnage des capteurs et les collectes des données H<sub>2</sub>S et chlorures.

## Remerciements

---

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous les membres du L3MA dans lequel s'est déroulée de cette thèse. Mention spéciale à Madame *Paule SALVIN* pour sa gentillesse, sa vivacité, sa bonne humeur et ses conseils toujours pertinents. Un grand merci à Monsieur *Maxime CHEVALIER* et Monsieur *Michael RIMBOUD* pour leur sympathie et l'aide précieuse lors des nombreux échantillonnages. Je n'oublierai pas de remercier Monsieur *Florent ROBERT*, directeur du laboratoire, qui s'est toujours montré à l'écoute et d'une grande disponibilité.

J'ai une pensée particulière à mes « co-thésardes », *Malory, Diana, Prescilla et Marine* avec qui bonne humeur et travail ont toujours été conjugués. Je suis heureuse d'avoir pu partager cette vie de thésarde avec vous. Merci pour votre soutien !

Je ne veux pas oublier tous les ATER et les post-doctorants, notamment *Timothé et Fatima* pour leur bonne humeur et pour tous les fous rires partagés. Ce fut un plaisir de travailler en votre compagnie !

A mes frères *Abdoulkarim, Yacin et Saad*, à mes sœurs *Rahma, Hafsa, Mawahib, Roukya et Istahil*, et à ma tante *Zahra*, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude. Votre soutien moral et vos encouragements m'ont permis de surmonter les moments de doutes.

Et, à toi, mon très cher *Radwan*, merci pour ton soutien indéfectible, ta patience, ton amour, ta tendresse, ta bonne humeur et ton enthousiasme contagieux à l'égard de mon travail comme dans la vie en général. Quel bonheur de t'avoir rencontré !

Enfin, je ne pourrais achever ces remerciements, sans une pensée pour mes deux grands fans, mes parents, sans qui, je ne serais pas là, et surtout je ne serais pas moi. *Papa, Maman*, je vous dédie ce travail en signe de ma reconnaissance et mon dévouement.

**Résumé** Ce travail étudie l'influence des gaz issus de la biodégradation des sargasses, en particulier le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), sur la corrosion atmosphérique de l'acier, du cuivre et du zinc. Il a été montré que la présence de sulfure d'hydrogène issu de la biodégradation des algues échouées dans les zones impactées par les arrivages conséquents joue un rôle important dans la dégradation/corrosion prématurée des métaux usuels (connectique notamment). Ce facteur s'ajoute à d'autres facteurs caractéristiques d'une atmosphère marine tropicale déjà très agressive vis-à-vis des matériaux métalliques (TOW important, embruns marins chargés en ions  $Cl^-$ , températures constantes et élevées tout au long de l'année). Dans cette étude, des nombreux paramètres ont été considérés (concentration en  $H_2S$  et en sel marin, distance par rapport au rivage...etc) pour caractériser la corrosivité des sites. Dans la première partie de ce travail, l'étude de la corrosion atmosphérique du cuivre a montré que des vitesses de corrosion obtenues par gravimétrie sont très élevées dans les zones impactées. Cette étude a été appuyée par des analyses de surface (MEB/EDX et DRX) révélant des surfaces de corrosion très dégradées, altérées par la présence du  $H_2S$  dans l'atmosphère. Les études électrochimiques (via les techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation linéaire) ont permis de proposer un modèle électrochimique des phénomènes de corrosion se produisant à la surface des métaux. Les deuxième et troisième parties de ce travail portent respectivement sur l'étude de la corrosion atmosphérique, dans ces conditions particulièrement agressives, du zinc et de l'acier.

**Mots clés** : corrosion atmosphérique, biodégradation des sargasses,  $H_2S$ , cuivre, zinc, acier

---

**Abstract** This work investigates the influence of gases from biodegradation of Sargassum algae, in particular hydrogen sulphide ( $H_2S$ ), on the atmospheric corrosion of steel, copper and zinc. It has been shown that the presence of hydrogen sulphide from the biodegradation of stranded algae in the areas impacted by large arrivals plays an important role in the premature degradation/corrosion of common metals (e.g. connectors). This factor is added to other factors characteristic of a tropical marine atmosphere that is already very aggressive towards metallic materials (high TOW, sea spray loaded with  $Cl^-$  ions, constant and high temperatures throughout the year). In this study, many parameters were considered ( $H_2S$  and sea salt concentration, distance from the shore, etc.) to characterise the corrosiveness of the sites. In the first part of this work, the study of atmospheric corrosion of copper showed that corrosion rates obtained by gravimetry are very high in the impacted areas. This study was supported by surface analyses (SEM/EDX and XRD) revealing very degraded corrosion surfaces, altered by the presence of  $H_2S$  in the atmosphere. The electrochemical studies (via electrochemical impedance spectroscopy and linear polarisation techniques) have made it possible to propose an electrochemical model of the corrosion phenomena occurring on the surface of metals. The second and third parts of this work deal respectively with the study of atmospheric corrosion, under these particularly aggressive conditions, of zinc and steel.

**Keywords**: atmospheric corrosion, Sargassum algae biodegradation,  $H_2S$ , copper, zinc, steel

---



Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>5</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>10</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b> .....	<b>13</b>
<b>I. Contexte de l'étude : Invasions par les algues sargasses, un jeu économique, social et environnemental</b> .....	<b>13</b>
<b>II. La corrosion - Généralités</b> .....	<b>17</b>
II.1. Définition.....	17
II.2. Influence de la composition chimique du substrat métallique .....	20
II.3. Corrosivité de l'atmosphère .....	20
II.4. Influence des paramètres climatiques.....	21
II.5. Influence des polluants atmosphériques.....	23
<b>III. Corrosion atmosphérique des matériaux étudiés</b> .....	<b>26</b>
III.1. Corrosion de l'acier .....	26
III.2. Corrosion du cuivre.....	31
III.3. Corrosion du zinc .....	36
<b>IV. Conclusion</b> .....	<b>40</b>
<b>V. Références</b> .....	<b>42</b>
<b>Chapitre II : Matériels et Méthodes</b> .....	<b>48</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>48</b>
<b>II. Plan d'échantillonnage</b> .....	<b>48</b>
1. Sélection des sites d'exposition .....	48
2. Préparation des échantillons .....	50
3. Dispositif expérimental mis en place in situ .....	51
<b>III. Gravimétrie</b> .....	<b>53</b>
<b>IV. Techniques de caractérisation des surfaces de corrosion</b> .....	<b>53</b>
1. Diffraction des rayons X.....	53
2. Microscopie Electronique à Balayage / la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie - MEB/EDX....	55
<b>V. Techniques d'études électrochimiques</b> .....	<b>56</b>
1. Principes .....	57
2. Conditions expérimentales.....	63
<b>VI. Références</b> .....	<b>65</b>
<b>Chapitre III : Influence du H<sub>2</sub>S issu de la biodécomposition des sargasses sur la corrosion atmosphérique du cuivre</b> .....	<b>66</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>66</b>
<b>II. Mesures des concentrations en H<sub>2</sub>S et ions chlorures</b> .....	<b>66</b>
II.1 Mesures de H <sub>2</sub> S sur les différents sites .....	66
II.2 Mesures des ions chlorures .....	68
<b>III. Étude gravimétrique</b> .....	<b>69</b>
<b>IV. Analyses de surface</b> .....	<b>72</b>
<b>V. Études électrochimiques</b> .....	<b>82</b>
1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	82
2. Courbes de polarisation .....	91
<b>VI. Conclusion</b> .....	<b>94</b>
<b>VII. Références</b> .....	<b>96</b>

<b>Chapitre IV : Influence du H<sub>2</sub>S résultant de la biodégradation des sargasses sur la corrosion atmosphérique du zinc.....</b>	<b>98</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>98</b>
<b>II. Étude gravimétrique .....</b>	<b>98</b>
<b>III. Analyses de surface .....</b>	<b>101</b>
<b>IV. Études électrochimiques .....</b>	<b>110</b>
1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	110
2. Courbes de polarisation .....	115
<b>3. Conclusion.....</b>	<b>117</b>
<b>4. Références .....</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre V : Etude de la corrosion de l'acier DC01 dans une atmosphère marine riche en H<sub>2</sub>S résultant de la dégradation des sargasses .....</b>	<b>120</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>120</b>
<b>II. Etude gravimétrique .....</b>	<b>120</b>
<b>III. Analyses de surface .....</b>	<b>123</b>
<b>IV. Études électrochimiques .....</b>	<b>131</b>
1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	131
2. Courbes de polarisation .....	135
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>138</b>
<b>VI. Références.....</b>	<b>140</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>143</b>
<b>Perspectives .....</b>	<b>145</b>
<b>Production scientifique.....</b>	<b>147</b>

**Table des figures**

Figure I. 1 : Macrographie d'une invasion des sargasses en Martinique (2014).....	13
Figure I. 2 : Localisation de la mer de sargasses et de la nouvelle zone d'accumulation .....	14
Figure I.3 : Différences morphologiques des trois espèces de sargasses pélagiques .....	15
Figure I. 4 : Équation bilan de l'oxydation du fer en milieu atmosphérique.....	17
Figure I. 5 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique.....	19
Figure I.6 : Représentation de la double couche de Stern .....	19
Figure I.7 : Vitesses de corrosion de l'aciers non alliés dans différentes atmosphères selon les normes ISO 9223 et 9224 après 1 et 10 ans d'exposition .....	21
Figure I.8 : Évolution de la vitesse de corrosion du fer en fonction du taux d'humidité .....	22
Figure I.9 : Diagramme psychrométrique de Carrier présentant l'évolution de l'humidité relative en fonction de la température et de l'humidité absolue de l'air .....	22
Figure I. 10 : Variation de la vitesse instantanée de corrosion du fer en fonction des conditions climatiques .	23
Figure I.11 : Diagramme $E = f(\text{pH})$ du cuivre à 25°C .....	33
Figure I.12 : Corrosion du cuivre dans une atmosphère chargée en ions chlorures .....	34
Figure I. 13 : Schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés soufrés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition.....	36
Figure I. 14 : Schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés chlorés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition.....	36
Figure I. 15 : Produits de corrosion du zinc obtenus en fonction du rapport entre les ions chlorures et les ions sulfates présents dans l'atmosphère.....	38
Figure I. 16 : Évolution de la composition de la couche de corrosion du zinc au cours du temps.....	40
Figure II.1 : Position des différents sites d'exposition sur la carte de la Martinique .....	49
Figure II.2: Dispositif expérimental placé sur les différents sites étudiés.....	47
Figure II.3: Capteur cairpol.....	48
Figure II.4: Jauge Owen pour la collecte des eaux de pluie.....	48
Figure II.5: Condition de Bragg .....	50
Figure II.6: Dispositif expérimental de la diffraction des rayons X.....	51
Figure II.7 : Photo de la coupe d'un MEB et schéma de fonctionnement associé.....	52
Figure II.8 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafe.....	55
Figure II.9: Courbe du potentiel E fonction du courant I permettant la détermination de la résistance de polarisation $R_p$ .....	56
Figure II.10 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	57
Figure II.11 : Schéma d'une fonction de transfert.....	57
Figure II.12 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).....	58
Figure II.13 : Déphasage observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre en condition réelle.....	59
Figure II.14 : Diagramme de Nyquist présentant deux boucles capacitives, attribuées à la formation d'un film à hautes fréquences et au transfert de charges à moyennes fréquences et CEE le représentant.....	59
Figure II.15 : a) Potentiostat VMP3 de Biologic ; b) Cellule électrochimique.....	60
Figure III.1 : Évolution de la concentration moyenne journalière en $\text{H}_2\text{S}$ sur les sites étudiés.....	67
Figure III.2. Concentrations moyennes en ions $\text{Cl}^-$ mesurées sur les différents sites étudiés.....	68
Figure III.3. Épaisseur perdue par les échantillons de Cu exposés au (a) Diamant et Vert.Pré ; (b) Frégate Est et Vauclin .....	70
Figure III.4. Vitesse de corrosion du cuivre exposé sur les différents sites .....	71
Figure III.5 : Image MEB de la surface du Cu exposé au Diamant à (a) 3 mois, (b) 6 mois, (c) 9 mois et (d) 12 mois .....	73
Figure III.6 : Diffractogrammes de la surface du Cu exposé au Diamant pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d)12 mois.....	72
Figure III.7 : Image MEB de la surface du Cu exposé au Frégate Est à (a)3, (b)6, (c)9et (d)12 mois.....	74

Figure III. 8 : Diffractogrammes de la surface du Cu exposé à Frégate Est pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d) 12 mois.....	74
Figure III.9: Image MEB de la surface du Cu exposé au Vert. Pré pendant 3(a),6(b),9(c)et12mois (d).....	77
Figure III.10: Diffractogrammes de la surface du Cu exposé à Vert pré pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d)12 mois.....	78
Figure III.11. Image MEB de la surface du Cu exposé au Vauclin pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d) 12 mois ....	79
Figure III.12. Diffractogrammes de la surface du Cu exposé au Vauclin pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d)12 mois .....	80
Figure III.13: Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour cuivre, exposé au Diamant à différentes périodes	81
Figure III.14 : Diagrammes de Bode dans NaCl 3% pour le cuivre exposé au Diamant pour différentes durées d'exposition.....	82
Figure III.15: Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour cuivre exposé à Frégate Est pour différentes durées d'exposition.....	83
Figure III.16 : Diagrammes de Bode dans NaCl 3% pour le cuivre exposé à Frégate Est pour différentes durées d'exposition.....	83
Figure III.17 : Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé pour ajuster les diagrammes d'impédance...84	
Figure III.18: Représentation des données expérimentales (ici échantillons exposés pendant 3 mois au Frégate Est) ainsi que la courbe du Fit traduisant le circuit électrique à deux phénomènes : a) tracé de Nyquist ; b) tracé de Bode.....	84
Figure III.19: Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour cuivre, exposé au Vert Pré pour différentes durées d'exposition...86	
Figure III. 20 : Diagrammes de Bode dans NaCl 3% pour le cuivre exposé au Vert.Pré pour différentes durées d'exposition.....	86
Figure III.21 : Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour cuivre, exposé au Vauclin pour différentes durées d'exposition.....	87
Figure III.22 : Diagrammes de Bode dans NaCl 3% pour le cuivre exposé au Vauclin pour différentes durées d'exposition.....	87
Figure III.23 : Circuit électrique équivalent EEC utilisé pour ajuster les diagrammes d'impédance...88	
Figure III.24 : Courbes de polarisation du cuivre après exposition au a) Diamant et b) Frégate Est dans du NaCl 3%.....	89
Figure III.25 : Courbes de polarisation du cuivre après exposition au Vert.Pré et au Vauclin dans NaCl 3%....91	
Figure IV. 1 : Perte d'épaisseur moyenne des échantillons de zinc exposés au (a)Diamant et Vert.Pré ; (b) Frégate Est et Vauclin .....	99
Figure IV. 2 : Vitesse de corrosion moyenne des échantillons de zinc exposés sur les quatre sites à différentes périodes .....	100
Figure IV.3 : Morphologie de la surface de corrosion du zinc au Diamant après 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c), 12 mois (d) d'exposition .....	101
Figure IV.4 : Diffractogrammes de la surface des échantillons de zinc exposés au Diamant pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d) .....	103
Figure IV. 5 : Morphologie de la surface de corrosion du zinc à Frégate est après 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c), 12 mois (d) d'exposition .....	105
Figure IV.6 : Diffractogrammes des échantillons de zinc exposés à Frégate Est pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	106
Figure IV.7 : Morphologie de la surface du zinc à Vert pré après 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c), 12 mois (d) d'exposition.....	107
Figure IV. 8 : Diffractogrammes des échantillons de zinc exposés à Vert pré pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	108
Figure IV.9: Morphologie de la surface du zinc au Vauclin après 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c), 12 mois (d) d'exposition.....	109
Figure IV. 10 : Diffractogrammes des échantillons de zinc exposés au Vauclin pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	110
Figure IV. 11 : Diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% obtenus pour le zinc, exposé au Diamant pour différentes périodes d'exposition .....	111

Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour le zinc, exposé au Vert. Pré pour différentes périodes d'exposition.....	111
Figure IV.13 : Diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% obtenus pour le zinc exposé à Frégate Est pour différentes périodes d'exposition .....	113
Figure IV.14 : Diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% pour le zinc exposé au Vauclin pour différentes périodes d'exposition .....	114
Figure IV.15 : Courbes de polarisation du zinc après exposition au a) Diamant et à b) Vert.Pré dans du NaCl 3%.....	112
Figures IV.16: Courbes de polarisation du zinc après exposition au a) Frégate Est et au b) Vauclin dans NaCl 3%.....	113
Figure V.1 : Perte d'épaisseur de l'acier DC01 exposé sur les 4 sites : Diamant / Vert pré (a) et Fregate Est /Vauclin pendant 12 mois.....	121
Figure V. 2 : Vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans les 4 sites : Diamant / Vert.Pré (a) et Fregate Est /Vauclin pendant 12 mois.....	122
Figure V. 3 : Images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé au Diamant pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	123
Figure V. 4 : Images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé au Vert pré pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	124
Figure V.5 : Images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé à Frégate Est pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	125
Figure V. 6 : Images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé à Frégate est pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	126
Figure V.7 : Diffractogrammes des échantillons d'acier DC01 exposés à Vert Pré pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	127
Figure V.8 : Diffractogrammes des échantillons d'acier DC01 exposés au Diamant pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	128
Figure V.9 : Diffractogrammes des échantillons d'acier DC01 exposés à Frégate Est pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	130
Figure V. 10 : Diffractogrammes des échantillons d'acier DC01 exposés au Vauclin pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d).....	131
Figure V.11 : Tracé de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier DC01 non exposé dans NaCl 3% avec la courbe Fit traduisant un CEE avec un élément R1/CPE1.....	129
Figure V.12: Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour l'acier DC01, exposé au Vert. Pré à différentes périodes.....	129
Figure V.13: Diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% obtenus pour l'acier, exposé au Diamant à différentes périodes.....	130
Figure V.14 : Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour l'acier DC01, exposé à Frégate Est au Vauclin à différentes périodes.....	131
Figure V.15 : Courbes de polarisation de l'acier DC01 non exposé dans du NaCl 3%.....	132
Figure V.16 : Courbes de polarisation de l'acier après exposition au Diamant et au Vert. Pré dans du NaCl 3%.....	133
Figure V.17: Courbes de polarisation de l'acier après exposition à Frégate Est et au Vauclin dans NaCl 3%.....	133

**Tables des tableaux**

Tableau I.1 : Structure des composés oxydés du fer ; formules, degrés d'oxydation (d.o), coordination du fer et système cristallin .....	28
Tableau I.2 : Structures des composés chlorés et sulfatés du fer formules, degrés d'oxydation (d.o), coordination du fer et système cristallin.....	29
Tableau I.3 : Produits de solubilité et résistivités des oxydes de fer .....	30
Tableau I.4 : Structure des principaux composés oxydés du cuivre ; formules et système cristallin.....	33
Tableau I.5 : Propriétés physiques du zinc .....	37
Tableau I.6: Produits de corrosion du zinc formés dans différents environnements atmosphériques .....	39
Tableau I.7 : Structure cristalline des principaux produits de corrosion du zinc.....	39
Tableau II.1 : Distance par rapport au rivage des différents sites d'exposition.....	48
Tableau II. 2 : Composition chimique de l'acier carboné DCO1.....	49
Tableau II.3 : Procédure de nettoyage chimique pour éliminer les produits chimiques selon la norme ISO 8407.....	51
Tableau III.1. Concentrations moyennes en H <sub>2</sub> S calculées pour les différentes périodes d'exposition.....	65
Tableau III.2. Concentrations moyennes en ions Cl-.....	67
Tableau III.3. Vitesse de corrosion du cuivre dans une atmosphère marine pure.....	69
Tableau III.4. Les classes de corrosivité selon la norme iso NFEN ISO9223.....	70
Tableau III.5. Composition élémentaire de la surface corrodée du Cu au Diamant et Frégate Est après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique (%at)).....	71
Tableau III.6. Résultats DRX obtenus pour le cuivre.....	76
Tableau III.7. Composition élémentaire de la surface corrodée du Cu au Vert pré et au Vauclin après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique (%at)).....	77
Tableau III.8. Résultats DRX obtenus pour le cuivre exposé au Vert pré et le Vauclin.....	80
Tableau III.9 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons exposés au Diamant et à Frégate Est à différentes durées d'exposition.....	85
Tableau III.10 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons exposés au Vert.Pré et au Vauclin pour différentes durées d'exposition.....	88
Tableau III.11 Paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés au Diamant et à Frégate Est à différentes durées d'exposition.....	90
Tableau III.12 Paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés au Vert. Pré et au Vauclin à différentes durées d'exposition.....	91
Tableau IV.1 : Vitesse de corrosion du zinc dans différentes atmosphères marines tropicale.....	97
Tableau IV.2 : Les classes de corrosivité des atmosphères pour le zinc selon la norme ISO 97233.....	98
Tableau IV.3 : Composition élémentaire de la surface corrodée du zinc à Frégate Est et au Diamant après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique).....	99
Tableau IV.4 : Composition élémentaire de la surface de corrosion du zinc à Frégate et au Diamant après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique).....	105
Tableau IV.5: Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons du zinc exposés au Diamant et à Vert Pré pour différentes durées d'exposition.....	109
Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons du zinc exposés à Frégate Est et au Vauclin pour différentes durées d'exposition.....	111
Tableau IV.7 Paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés sur les différents sites.....	113
Tableau V.1 : Les classes de corrosivité des atmosphères selon la norme ISO 97233 pour l'acier au carbone.....	119
Tableau V.2: Valeurs de n obtenues après ajustement des données expérimentales avec l'équation 1.....	120
Tableau V.3 : Composition élémentaire de la surface de corrosion de l'acier DC01 à Vert.Pré et au Diamant après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique).....	121
Tableau V.4 : Composition élémentaire de la surface de corrosion de l'acier DC01 à Frégate Est et au Diamant après 3, 6, 9 et 12 mois d'exposition (pourcentage atomique).....	123
Tableau V.5 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons d'acier DC01 exposés au Diamant et à Vert Pré pour différentes durées d'exposition.....	130

## Table des illustrations

---

Tableau V.6 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons d'acier DC01 exposés à Frégate Est et au Vauclin pour différentes durées d'exposition.....	131
Tableau V.7 Paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés aux différents sites.....	134

# Introduction générale

---

Depuis quelques décennies, l'intensification des épisodes d'échouements des algues sargasses est à l'origine des nombreuses problématiques sociales, économiques et éco-environnementales aux Antilles, dont la Martinique en est une composante [1]. Ce nouveau phénomène devenu un fléau dans cette région, touche ardemment les secteurs vitaux de cette région, dont le tourisme, la pêche, ainsi que la santé et la biodiversité (modification d'équilibres biologiques).

Outre ces problématiques, la dégradation prématurée des équipements métalliques est à ce jour l'illustration la plus flagrante de l'impact des sargasses. Car en effet, depuis l'apparition de ce phénomène, des nombreux riverains se plaignent des défaillances/détériorations anormalement rapides des équipements électroniques (ordinateur, téléviseur, appareils hifi...etc.), électroménagers (réfrigérateur, lave-linge...etc), et des infrastructures métalliques (toitures, ponton, ponts...etc.) quand ils se trouvent près des zones d'échouement.

En effet, pour l'heure, l'origine de ces algues brunes n'est pas bien définie. Cependant, des nombreuses hypothèses ont été faites sur la présence d'une zone de prolifération et d'accumulation au nord du Brésil. Une fois échouées, l'empilement des couches de sargasses sur les rivages conduit à leur biodégradation par voie anaérobie, et à l'émission en grande quantité de sulfure d'hydrogène dans l'atmosphère ( $H_2S$ ). Ce dernier est un puissant composé oxydant connu pour son agressivité corrosive vis-à-vis des nombreux métaux et alliages métalliques [2].

La corrosion atmosphérique désigne la dégradation d'un matériau sous l'action de l'atmosphère et ses polluants. Elle est considérée comme la forme la plus préoccupante et la plus complexe des corrosions. Les difficultés dans ce type de corrosion résident dans l'impossibilité de



contrôler l'ensemble de ses innombrables paramètres physiques et chimiques car celle-ci est contrôlée non seulement par la composition chimique du milieu atmosphérique mais également par les conditions climatiques (températures, pluie, vent...etc.) qui ne cessent de changer d'un point géographique à un autre et au cours du temps.

La corrosion atmosphérique n'est pas un phénomène anodin, notamment dans les régions au climat tropical particulièrement sévère en raison des taux d'humidité (TOW) importants et des concentrations salines dans l'atmosphère constantes et élevées tout au long de l'année. La caraïbe en général et la Martinique en particulier s'inscrivent dans cet environnement physicochimique agressif. Celui-ci l'est encore plus ces dernières années suite à des arrivées massives d'algues sargasses.

À ce jour, aucune étude n'a été effectuée afin d'établir un lien entre la présence de sargasses et la dégradation observée des matériaux dans des telles atmosphères marines non contrôlées. Toutefois, des nombreux travaux ont porté sur l'effet du sulfure d'hydrogène sur la corrosion de plusieurs types de métaux, notamment le cuivre et l'argent, dans des conditions contrôlées.

La compréhension de « ce nouveau type » de corrosion est d'autant plus importante et nécessaire qu'il pourrait ouvrir des voies de remédiations à une problématique qui a longtemps plongé les populations locales et les collectivités territoriales dans un désespoir et un désarroi total.

Ainsi, l'objectif de ce travail consiste en la compréhension des phénomènes de corrosion atmosphérique et à définir le rôle de ces polluants atmosphériques issus de la biodécomposition des sargasses dans la corrosion de plusieurs matériaux entrant notamment dans la composition des appareils domestiques (cuivre, l'acier, zinc). Cette étude nous permettra d'évaluer la cinétique de corrosion des différents métaux afin de définir la corrosivité des atmosphères en Martinique particulièrement sur la côte atlantique, fortement impactée par les échouements de sargasses, et prévoir la durée de vie de certains matériaux. Ceci sera complété par l'analyse des surfaces de corrosion par différentes méthodes : MEB/EDX et DRX. Une approche électrochimique (spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation linéaire) sera utilisée pour étudier les couches protectrices des surfaces corrodées.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR-CORSAiR (N° ANR/CTM-19-SARG-0006) porté par le Laboratoire des Matériaux et Molécules en Milieu Agressif (L3MA) qui vise à étudier l'impact des algues sargasses sur la corrosion atmosphérique et marine des matériaux, tout en intégrant une approche juridique afin de fournir les solutions adéquates aux collectivités locales et aux citoyens touchés par ce phénomène. Le contrat doctoral est financé par la collectivité territoriale de Martinique - CTM.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres : Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique qui devrait permettre de mieux cerner la corrosion atmosphérique et les paramètres

influant. Il nous permettra également d'étudier les mécanismes corrosion des différents matériaux étudiés dans différents types d'atmosphères. Le deuxième chapitre est dédié à la présentation, d'une part, des méthodologies expérimentales mises en place pour l'étude de la corrosion des métaux dans différentes atmosphères et, d'autre part, des techniques utilisées pour la description de la corrosion. Le troisième chapitre est axé sur l'étude de l'influence du principal gaz ( $H_2S$ ) issu de la biodégradation des sargasses sur la corrosion atmosphérique du cuivre. Dans le quatrième et cinquième chapitre, nous verrons respectivement l'effet de ce même composé dans la corrosion atmosphérique du zinc et de l'acier. Une conclusion-discussion finalisera ce document.

# Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

## I. Contexte de l'étude : Invasions par les algues sargasses, un jeu économique, social et environnemental

Les échouages récurrents d'algues sargasses dans la caraïbe ont toujours existé mais restaient très modérés jusqu'en 2011. Depuis cette date, la fréquence des arrivées de sargasses a graduellement augmenté chariant parfois des quantités très importantes de biomasses ; on parle désormais « d'invasion de sargasses » (Figure I. 1). En septembre 2011, en Martinique, la quantité de sargasses présents sur le littoral a été estimée à 205 000 m<sup>3</sup> soit 58000 tonnes (en matière sèche) [1]. Même si les années 2013 et 2016 ont été plus tôt calmes, les échouages ont été quasi continus en 2015 et se sont même amplifiés en 2017 et en 2018 [2].



Figure I. 1 : Macrographie d'une invasion des sargasses en Martinique (2014)[3]

Habituellement, ces types d'algues se développent au nord de l'océan atlantique dans une zone appelée « mer de sargasses », limitée par la mer atlantique au nord, le gulf stream à l'ouest, le courant des canaries à l'est et le courant nord équatorial au sud (Figure I. 2). C'est une zone enclavée, caractérisée par l'absence de vagues, de vents et sa richesse en nutriments (potassium, azote, phosphate... etc.) favorable au développement des sargasses.

Cependant, d'après les images satellitaires, les algues qui s'échouent sur les côtes caribéennes seraient originaires d'une nouvelle zone de croissance et d'accumulation de sargasses au nord-est du Brésil, nommée « petite mer de sargasses » (Figure I. 2). Les causes de la formation de cette nouvelle zone d'accumulation prêtent aujourd'hui à discussion ; plusieurs hypothèses sont mises en avant ; la plus plausible réside en une combinaison entre réchauffement climatique, d'une part, et apport nutritionnel élevé lié à l'usage massif d'engrais dans des cultures intensives au Brésil, d'autre part [4].

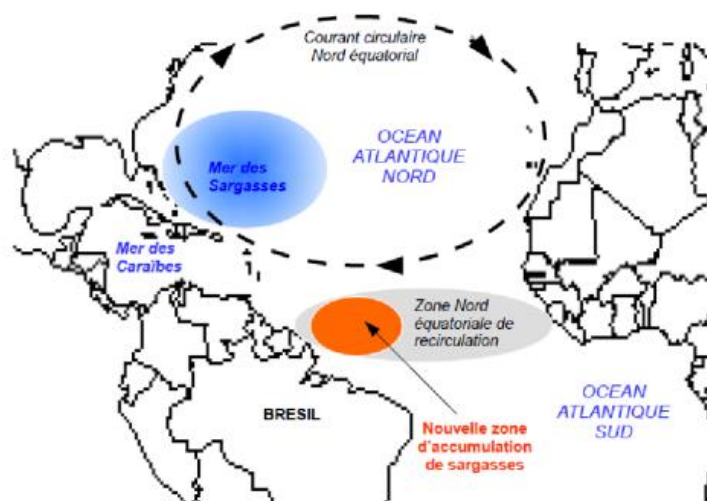


Figure I. 2 : Localisation de la mer de sargasses et de la nouvelle zone d'accumulation [5]

Les sargasses sont définies comme des macrophytes brunes de la famille des fucacées, qui se développent dans les eaux tropicales. Elles sont principalement benthiques mais certaines comme les *Sargassum natans* (I et VIII) et les *Sargassum fluitans*, impliquées dans les radeaux de sargasses qui s'échouent sur les côtes des caraïbes, sont dites « holopélagiques » car elles se prolifèrent à la surface de l'eau sans s'attacher à un substrat dur. Elles se regroupent sous forme des radeaux ou des blancs de sargasses long de plusieurs kilomètres [6,7]. Ces trois espèces ont des propriétés proches, elles se distinguent par leurs morphologies quelques peu différentes, comme le montre la Figure I.3.

D'ordinaire, la structure très aérée des sargasses permet leur dégradation par voie aérobie, cependant, les échouages massifs et répétés conduisent à des effets d'empilement et la formation d'une couche de sargasses épaisse réduisant ainsi l'accès à l'oxygène et favorisant une biodécomposition

anaérobie. Ce processus entraîne la réduction des composés organiques soufrés entre autres en sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ). Ainsi plusieurs dizaines de ppm de ce gaz peuvent être enregistrés en période d'échouements massifs de sargasses. Ces composés posent des risques majeurs de toxicité. Par exemple, l'exposition prolongée à ce gaz peut entraîner des troubles allant de l'irritation des yeux au décès au-delà de 300 ppm. Si bien que, l'agence régionale de la santé (ARS) a fixé le seuil d'alerte à 1 ppm et recommande une évacuation de la zone au-delà de 5 ppm de  $H_2S$  [8].

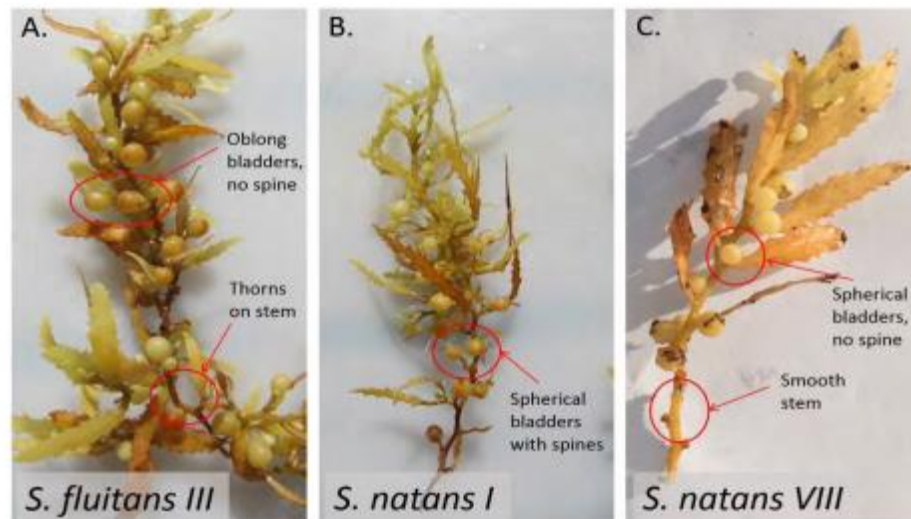


Figure I.3 : Différences morphologiques des trois espèces de sargasses pélagiques [7]

En mer, la dégradation de ces algues altère la composition chimique des eaux, entraînant la modification de l'équilibre biologique du milieu marin (émergence de nouvelles espèces et disparition d'autres). En effet, les bancs de sargasses empêchent la pénétration de la lumière et de l'oxygène nécessaire au développement de la faune et de la flore aquatiques provoquant l'arrêt de la photosynthèse ainsi que la mort par anoxie des poissons et des invertébrés benthiques [4,6]. De surcroît, les riverains, des zones les plus touchées, témoignent de la présence de suie sur les bâtiments et d'une dégradation anormalement rapide des matériels électroniques aux environs des zones d'échouement.

Ce nouveau phénomène est une catastrophe pour ces petits territoires des Antilles dont l'économie est structurée autour deux secteurs : la pêche et du tourisme. En effet, les radeaux de sargasses sur les plages et les ports génèrent à la fois une nuisance olfactive due à l'odeur nauséabonde du  $H_2S$  et un obstacle physique rendant impossible les activités balnéaires et les sorties de pêche. À titre d'exemple, en 2015, au plus fort des échouements, le syndicat intercommunal de Guadeloupe a déclaré une baisse de 50% du chiffre d'affaires pour les restaurants et les hôtels [9]. Cependant, à ce

jour, aucune étude statistique n'a été effectuée sur les dommages en biens métalliques occasionnés par la présence de sargasses.

Face à ce fléau, un plan national de prévention et de lutte contre les sargasses, mobilisant les différents chainons de l'autorité local (Préfet, CTM, Communes...etc.) a été mis en place. Celui-ci comprend :

- La mise en place d'un réseau de capteurs permettant une veille sanitaire ;
- La mise en place d'un réseau de surveillance et de suivi des échouements par satellites et camera ;
- La mise en place de barrages de rétention des bancs de sargasses loin des côtes puis ramassage à l'aide d'un dispositif innovant appelé « le Sargator », (bateau muni d'un tapis coulissant pouvant ramasser jusqu'à 6 tonnes de sargasses par heure) ;
- Le ramassage des sargasses sur les côtes à la limite de 48h après échouement ;

Cependant, le stockage de sargasses ramassées pose un sérieux problème car ces algues ont la capacité de relarguer les métaux lourds tel que l'arsenic absorbé dans les sédiments pouvant conduire à des risques sanitaires (contamination des nappes phréatiques) [1]. Cette lutte n'est pas sans conséquence sur la trésorerie publique, en 2022, les collectivités territoriales investissent plusieurs millions d'euros pour la collecte, les achats des équipements et le développement de la recherche [3].

C'est dans cette optique que s'inscrit le sujet de cette thèse, qui a pour but d'étudier la corrosion atmosphérique des métaux en lien avec la présence des sargasses afin d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes de détériorations anormales des matériaux observés dans les zones d'échouement, d'accumulation et de dégradation des sargasses. L'ambition de ce travail est triple. Elle devra permettre de :

- Définir le rôle et les mécanismes d'action des gaz issus de la biodégradation des sargasses dans la corrosion des matériaux ;
- Définir l'impact de la présence des sargasses sur les cinétiques de corrosion des métaux ;
- Caractériser les produits de corrosion.

Répondre à ces objectifs permettra de mieux appréhender ce phénomène de corrosion de manière à pouvoir apporter des solutions adaptées à la protection des métaux.

## II. La corrosion - Généralités

### II.1. Définition

De façon générale, la corrosion désigne l'oxydation des métaux ou alliages métalliques sous l'action de son environnement via des processus chimique, physique ou biologique, si l'on se réfère à la définition donnée dans la norme ISO8044. Il existe trois types de corrosion :

- La corrosion chimique : La corrosion chimique à la différence de la corrosion électrochimique est une corrosion sèche. Elle concerne tous les matériaux (céramique, verre, métaux). Elle est due généralement à la présence d'acides ou de bases dans l'environnement.
- La corrosion biologique : elle correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries aérobies ou anaérobies qui digèrent certains éléments pour en rejeter d'autres. Ces micro-organismes peuvent produire des composés, par exemples : le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries comme *Desulfovibrio desulfuricans* réduisent les sulfates en soufre, et le sulfure de fer peut alors précipiter. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées, les structures immergées et les pipelines pétroliers.
- La corrosion électrochimique n'a lieu qu'en présence d'un électrolyte. Elle se produit lorsqu'il y'a des hétérogénéités au sein de la microstructure du métal ou de l'alliage métallique ou dans le milieu. Il y'a formation d'une pile électrochimique et passage d'un courant.

Les études menées dans le cadre de mes travaux de thèse concernent uniquement la corrosion atmosphérique, elle fait partie du type 3 ci-dessus.

#### ▪ *La corrosion atmosphérique*

La corrosion atmosphérique est le type de corrosion que l'on rencontre le plus souvent, car, en effet, l'environnement corrosif n'est rien d'autre que l'atmosphère terrestre ambiante et ses polluants comme mentionné dans la norme ISO 8565.

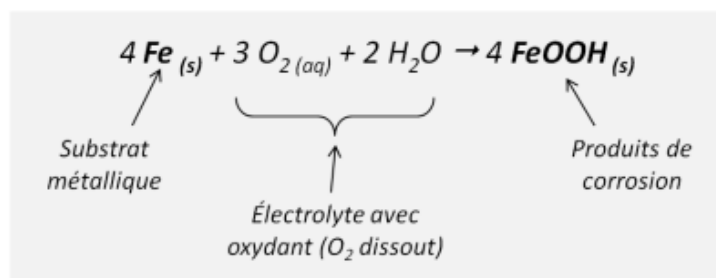


Figure I. 4 : Équation bilan de l'oxydation du fer en milieu atmosphérique [10]

La corrosion atmosphérique est un processus naturel de retour d'un métal à son état d'origine engendré par un ensemble de réactions électrochimiques, spontanées et thermodynamiquement favorables. Elle est principalement gouvernée par l'humidité relative qui conditionne le cycle de formation et de disparition d'un film d'eau (électrolyte) à la surface du métal. L'oxyde formé constitue une protection contre les agressions extérieures pour la plupart des matériaux. La Figure I. 4 montre l'exemple de l'oxydation du fer en milieu atmosphérique. La présence de l'eau permet la dissolution des espèces oxydantes à la surface du métal et facilite leur mise en contact avec le substrat métallique, entraînant dans le cas du fer, la formation d'un mélange complexe de produits de corrosion tels que FeOOH constitués à la fois d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer.

Ainsi, la corrosion conduit à l'endommagement des objets et appareillages présents usuellement dans les habitations (appareils électroménagers, véhicules, mobiliers extérieurs...etc.), des lieux culturels historiques, des installations industrielles, des infrastructures (autoroutes en acier, les ponts, les pylônes électriques...etc.) et des moyens de transports. Ces dégradations irréversibles peuvent parfois être dramatiques et constituer une menace pour la sécurité des personnes [10].

Bien qu'elle soit d'apparence simple, la corrosion atmosphérique est un phénomène complexe dépendant d'un ensemble de paramètres dont les paramètres climatiques (pluie, vent, ensoleillement...etc.) et leur variabilité, la température, le taux d'humidité (TOW), ainsi que la teneur en particules fines et en polluants.

#### ▪ *Processus électrochimique*

La corrosion atmosphérique est le résultat d'un processus électrochimique, équilibre entre deux demi-réactions électrochimiques :

- Une réaction anodique d'oxydation qui correspond à une dissolution du métal ou le courant passe du métal vers l'électrolyte



- Une réaction cathodique qui correspond à la réduction des espèces oxydantes (principalement O<sub>2</sub> en milieu atmosphérique) et le passage d'un courant de la solution vers le métal.



- Ces deux demi-équations sont couplées pour former la réaction globale :



Une réaction électrochimique est composée de plusieurs étapes élémentaires,

Figure I. 5 :

- Un transfert de charge, qui se déroule entre la surface l'électrode (métal) et l'électrolyte ;



- Un transfert de masse ou transport de matière entre l'électrolyte et la surface de l'électrode (la migration, la diffusion et la convection) ;
- Des réactions chimiques qui interviennent avant ou après le transfert des électrons (des déshydratations, des complexations ou des échanges de protons) ;
- Des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

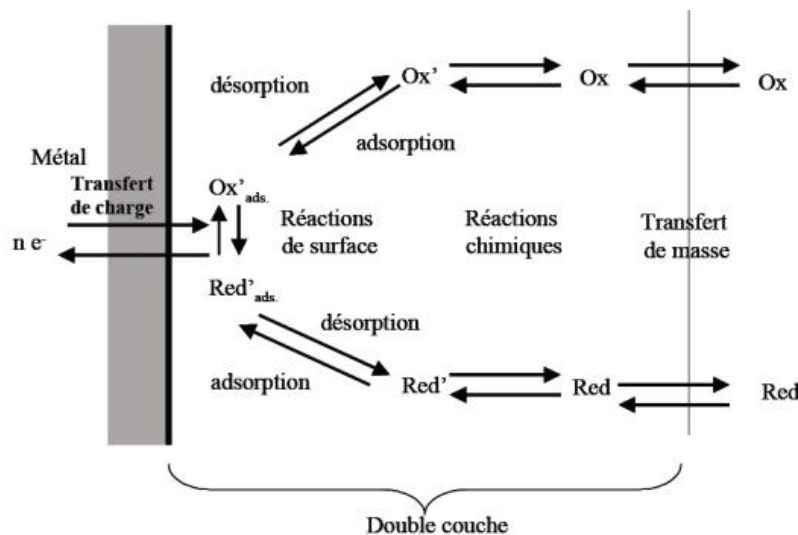


Figure I. 5 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique

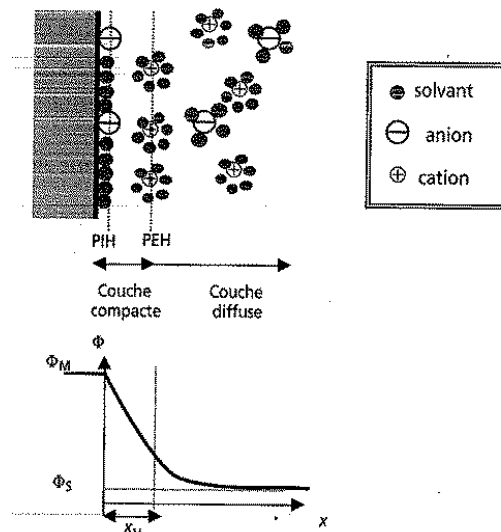


Figure I.6 : Représentation de la double couche de Stern [13]

Ces processus électrochimiques élémentaires se produisent à l'interface entre le métal et le milieu corrosif. Cette interface est caractérisée par une « double couche électrochimique » de quelques centaines d'angströms, possédant une capacité  $C_{dl}$  et une différence de potentiel entre le métal et

l'électrolyte appelée tension absolue de l'électrode. Le comportement de cette double couche électrochimique est décrit grâce à différents modèles :

- Le modèle de Helmholtz qui assimile la double couche à un condensateur en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée [11].
- Le modèle de Gouy-Chapman qui décrit un modèle de couche plus large dite diffuse dont le potentiel décroît exponentiellement à cause des contre-ions de l'électrolyte [12].
- Et le modèle de Stern, le plus récent, qui est la juxtaposition des deux modèles précédents et prévoit donc la couche dense de Helmholtz et suivie d'une couche diffuse telle celle de Gouy-Chapman (Figure I.6) [13].

### ***II.2. Influence de la composition chimique du substrat métallique***

Dans certains alliages métalliques, notamment les alliages ferreux, le processus de corrosion peut être influencé par les éléments chimiques mineurs présents dans l'alliage. Par exemple, dans le cas des aciers patinables, la présence de cuivre, du phosphore, du chrome ou encore du nickel favorise la formation d'une couche protectrice et adhérente qui améliorent considérablement la résistance à la corrosion atmosphérique.

Dans certains aciers, l'action à la fois du cuivre et du phosphore inhibe la corrosion par piqure et favorise la cicatrisation de la couche d'oxydes. La présence du nickel ou du chrome dans les aciers favorise, dans une atmosphère contenant du SO<sub>2</sub>, la formation de sulfates basiques insolubles qui colmatent les porosités de la couche d'oxydes et améliore ainsi leur étanchéité à l'eau.

### ***II.3. Corrosivité de l'atmosphère***

La corrosivité atmosphérique est un paramètre important dans les cinétiques et les mécanismes de corrosion. Celle-ci est fixée par la composition chimique en polluants et de leur teneur dans l'atmosphère. Ainsi, les atmosphères sont classées en quatre types : rurale, urbaine, industrielle et marine.

Les atmosphères industrielles et marines sont catégorisées les plus corrosives par les normes ISO 9223 et 9224 (Figure I.7). En effet, les atmosphères industrielles sont riches en oxydes de soufre (SO<sub>x</sub>), en chlorures (acide chlorhydrique, chlorofluorocarbones CFC...etc.) et en particules de métaux, générées par les installations industrielles de production de chaleur impactent très souvent très significativement la vitesse de corrosion des métaux. Les fortes teneurs en ions chlorures et l'humidité relative font de l'atmosphère marine un environnement particulièrement agressif pour les métaux.

Les atmosphères urbaines sont moins agressives que les atmosphères industrielles. Elles sont caractérisées par des faibles quantités de SO<sub>x</sub> et par la présence d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) à l'origine la

formation de l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) et de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) qui conduisent à l'acidification de l'atmosphère.

Les atmosphères rurales sont connues pour être peu agressives. Elles contiennent majoritairement des particules organiques et inorganiques suspendues. Le dioxygène est la principale espèce dissoute oxydante.

*Graedel et Frankenthal* [14] ont décrit l'influence de plus de 14 polluants atmosphériques dans le processus de corrosion par adsorption/dépôt à la surface (poussières chargées en chlore, calcium, silicium, aluminium) ou par dissolution dans l'électrolyte ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ...etc.) de plusieurs métaux.

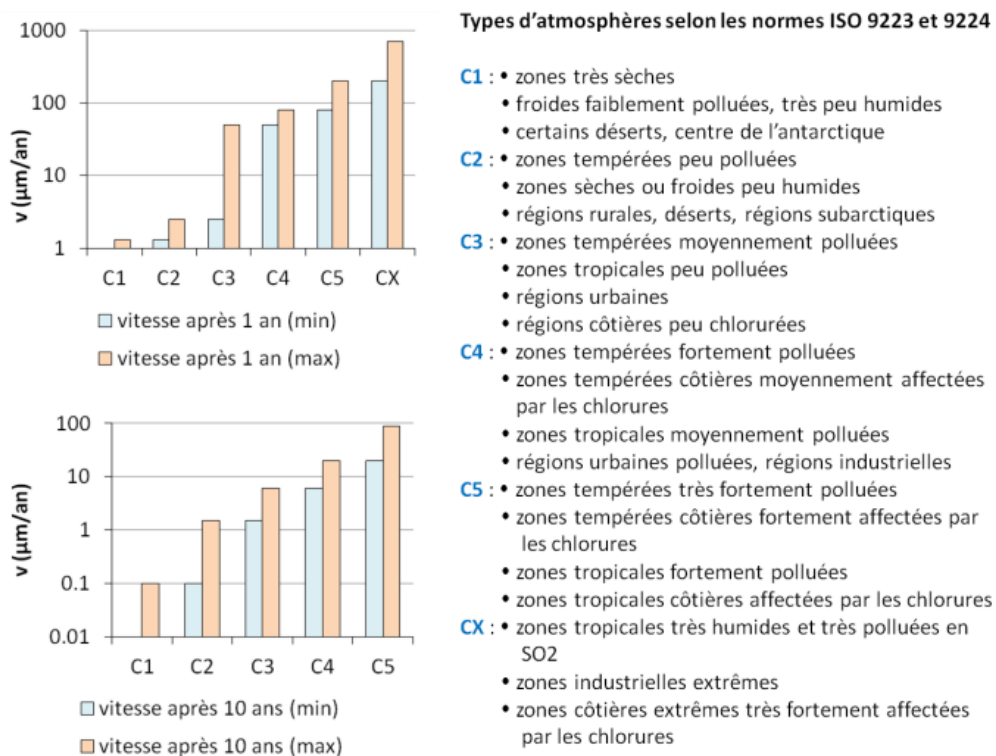


Figure I.7 : Vitesses de corrosion de l'acier non allié dans différentes atmosphères selon les normes ISO 9223 et 9224 après 1 et 10 ans d'exposition [10]

## II.4. Influence des paramètres climatiques

### II.4.1. Influence de l'humidité relative

L'humidité relative (HR en %) est le rapport entre la pression partielle de vapeur de l'eau ( $P_{vap}$ ) contenue dans l'air et la pression de vapeur saturante ( $P_{sat}$ ), équation 4.

$$HR(T) = \frac{P_{vap}(T)}{P_{sat}(T)} \times 100 \quad (4)$$

L'humidité relative est un paramètre très important dans la corrosion atmosphérique car elle conditionne la condensation et la formation d'un film électrolytique en présence de sels qui favorise le processus électrochimique. Pour la plupart des métaux, le taux d'humidité relative au-dessous

duquel aucune corrosion n'a lieu est estimé autour de 60%, en absence de gaz hygroscopiques. Elle est nommée humidité relative primaire critique et est caractérisée par une vitesse relativement lente

L'humidité relative secondaire (d'eau/masse d'air sec dans un air humide) critique varie d'un métal à un autre et correspond à l'humidité relative à partir de laquelle la corrosion est accélérée. Pour le fer, comme pour la plupart des métaux, elle est estimée à 80% (Figure I.8) [14,15]. L'humidité relative peut être évaluée grâce aux diagrammes psychrométriques (Figure I.9). En effet, celle-ci évolue en fonction de la température et de l'humidité absolue (masse de vapeur

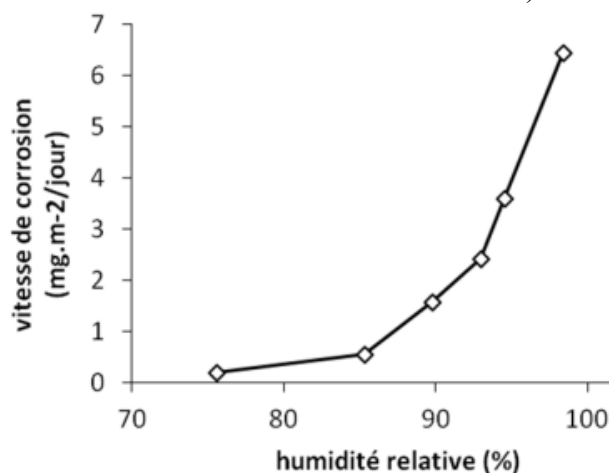


Figure I.8 : Évolution de la vitesse de corrosion du fer en fonction du taux d'humidité [14,15]

Ainsi, les variations de la température et des conditions climatiques (point de rosée, pluie, soleil, ...) entraînent la présence, par intermittence, d'une couche électrolytique condensée à la surface du métal. Ce phénomène de disparition-apparition de la couche électrolytique en fonction des conditions climatiques est appelé « cycle d'humidification-séchage ». On caractérise également par le TOW (Time Of Wetness) la durée journalière durant laquelle le taux d'humidité de l'air est suffisant pour permettre la formation d'une couche électrolytique à la surface de l'échantillon métallique exposé. Ainsi plus le TOW est élevé, plus la corrosion est favorisée.

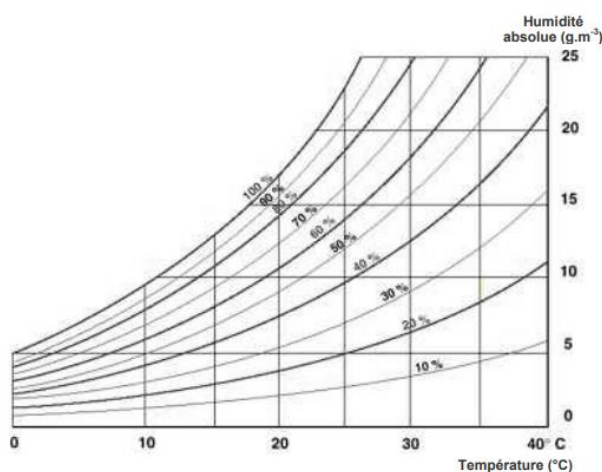


Figure I.9 : Diagramme psychrométrique de Carrier présentant l'évolution de l'humidité relative en fonction de la température et de l'humidité absolue de l'air [16]

Ce cycle climatique influence fortement la vitesse instantanée de corrosion des métaux (Figure I. 10) [17]. Ainsi, une diminution de la vitesse de corrosion de plus de deux ordres est observée entre

les périodes humide et sèche. La modulation du couple humidité-température est utilisée dans la plupart des dispositifs expérimentaux pour agir sur la cinétique et les mécanismes de corrosion.

L'augmentation de la température, à humidité absolue constante entraîne l'évaporation du film liquide et sa diminution favorise la condensation. De la même manière, à température constante, un cyclage dû aux variations de l'humidité absolue peut être observé [18,19].

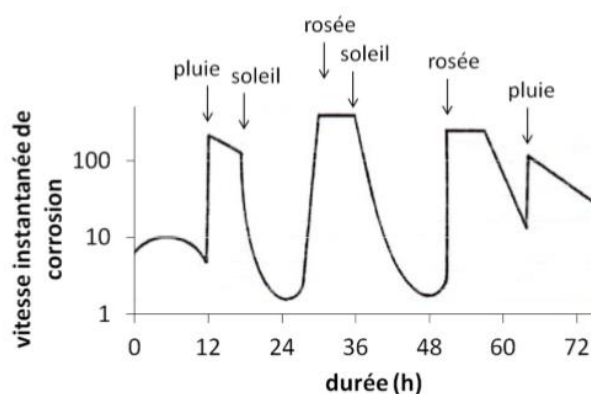


Figure I. 10 : Variation de la vitesse instantanée de corrosion du fer en fonction des conditions climatiques [17]

#### II.4.2. Influence des précipitations

Les précipitations sont un paramètre climatique très important dans le mécanisme de corrosion, en particulier dans la corrosion atmosphérique en condition extérieure [20]. D'une part, en atmosphère peu ou pas agressive, le lessivage répété de la surface des objets peut entraîner la dissolution des produits de corrosion qui protègent le métal conduisant à une corrosion supplémentaire. D'autre part, en atmosphère polluée, il peut accélérer la corrosion dans le cas des pluies acides [21] ou améliorer la résistance du matériau en nettoyant la surface des polluants corrosifs.

Toutefois, l'effet de ce lessivage dépend de la fréquence des épisodes de pluie, de la solubilité des produits de corrosion et des polluants corrosifs, de la position/orientation de l'objet et des propriétés de la surface de corrosion, notamment sa rugosité. En corrosion atmosphérique intérieure (sous abri), les précipitations modifient l'humidité relative de l'atmosphère mais n'ont aucun effet de lessivage sur la surface de corrosion [22,23].

#### II.5. Influence des polluants atmosphériques

Les atmosphères terrestres renferment une multitude d'espèces corrosives, incluant le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), le chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}$ ) et les acides organiques dont les

teneurs varient en fonction du type d'atmosphère. De plus, les ions chlorures contenus dans les particules d'aérosols stimulent et renforcent le processus de corrosion des métaux/alliages métalliques.

Néanmoins, les nombreuses études ces dernières années sur la corrosion atmosphérique, ont montré que le dioxyde de soufre, les oxydes d'azotes et les ions chlorures sont les principaux polluants ayant un impact sur la vitesse de corrosion de la plupart des métaux.

Les paragraphes suivants comporteront une description non exhaustive des principales espèces corrosives en particulier, celles retrouvées dans l'atmosphère en Martinique.

### **1. Ions chlorures**

Les ions chlorures sont l'un des contaminants les plus importants de l'atmosphère, d'origine naturel (provenant des embruns marins) et anthropique. Ils jouent un rôle majeur dans le processus de corrosion atmosphérique des métaux tels que l'acier, le cuivre et le zinc.

En atmosphère industrielle, les ions chlorures sont présents sous forme d'acides (généralement l'acide chlorhydrique) pouvant engendrer la dissolution des produits de corrosion par l'acidification de la surface de corrosion [24].

Quant-ils proviennent des embruns marins, les ions chlorures ont peu de pouvoir acidifiant car ils sont associés au potassium ou au sodium mais augmentent la conductivité de l'électrolyte, accroissant la vitesse de corrosion. Cependant, la corrosion induite par les ions chlorures dépend des précipitations et des conditions d'exposition conduisant à des films électrolytiques plus ou moins concentrés en chlorures.

Ainsi, des nombreuses études [25,26] ont montré que la présence d'ions chlorures modifie la nature des produits de corrosion conduisant à la couche de protection peu protectrice et la disparation accélérée des objets métalliques, notamment lorsqu'ils sont exposés en bords de mer [27]. Les ions chlorures sont également à l'origine de la déstabilisation de la couche passive conduisant à la formation de piqures sur les aciers inoxydables [26].

### **2. Le dioxyde de soufre ( $SO_2$ )**

Le dioxyde de soufre est l'agent corrosif principal en milieu industriel et urbain, produit par la combustion de la biomasse et des combustibles fossiles. Son agressivité corrosive vis-à-vis des métaux a été prouvée depuis plusieurs décennies et fait encore l'objet des nombreuses études [28–32].

Le dioxyde de soufre est très soluble dans l'eau ; ce qui favorise son adsorption à la surface du métal. En présence de  $O_2$ , la dissolution de  $SO_2$  augmente la conductivité et l'acidité de l'électrolyte par la production d'acide sulfurique. Dehri *et al.* [28], Nunez *et al.* [29], Mendoza *et al.* [30], El-Mahdy *et al.* [31] ont décrit le mécanisme d'adsorption et dissolution du  $SO_2$  dans la couche électrolytique (Équation 5).



La présence de  $SO_2$  participe à la formation des pluies acides avec des valeurs du pH pouvant avoisiner 4 dans certaines zones polluées. Cependant, à la surface du métal, le pH est légèrement élevé (entre 5 et 7) car l'acide sulfurique est consommé par la réaction d'oxydation du métal. Les réactions du  $SO_2$  dissout avec le cuivre, le fer et le zinc sont décrites dans les équations (6) à (8) [33].



### 3. Les oxydes d'azote (NOx)

Les oxydes d'azote regroupent notamment le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) générés principalement par la combustion à haute température dans les moteurs thermiques et dans les centrales thermiques. De la même manière que pour les oxydes de soufre, la corrosion atmosphérique induite par la présence des NOx est due à l'acidification de la couche électrolytique par la formation de l'acide nitreux ( $HNO_2$ , Équation 9) et l'acide nitrique ( $HNO_3$ , Équation 10).



L'acidité de la surface du métal conduit alors à la dissolution des produits de corrosion et l'accélération de la vitesse de corrosion. Les oxydes d'azote influencent la nature des produits de corrosion du cuivre [34] et du zinc [35], mais semble n'avoir aucune influence sur la corrosion atmosphérique du fer [22].

### 4. Le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ )

Le sulfure hydrogène ( $H_2S$ ) est un gaz incolore, caractérisé par une odeur nauséabonde d'œuf pourri. Deuxième polluant soufré le plus abondant dans l'atmosphère après le  $SO_2$ , il est connu pour causer des dégâts catastrophiques sur plusieurs métaux et alliages métalliques, et même à des teneurs très faibles, formant des sulfures métalliques noirs.

Le sulfure d'hydrogène est essentiellement d'origine naturel. Il est libéré lors de la décomposition anaérobie de la matière organique soufré par les microorganismes [36–38] dans les zones humides, par les volcans ou encore par les activités géothermiques. La faible partie de  $H_2S$

d'origine anthropique est issue principalement des procédés industriels tels que les industries de raffinage du pétrole et du tannage.

À la surface du métal, le sulfure d'hydrogène, très soluble dans l'eau donne l'acide sulfhydrique - acide faible diprotique - et forme par dissociation et/ou réduction,  $HS^-$ , suivant ce processus suivant, équations 11 à 14 [39,40]:



Demi-équation de réduction du  $H_2S$  ;



Cette réduction électrochimique est couplée à l'oxydation du métal, catalysé par l'acidité du milieu électrolytique. Toutefois, la cinétique de corrosion par  $H_2S$  dépend grandement de l'humidité relative, de la température et des conditions d'exposition.

Ces dix dernières décennies, les études portant sur la corrosion par  $H_2S$  ont essentiellement été réalisées sur l'argent et le cuivre [40–44]. Ces métaux se sont avérés particulièrement sensibles en milieu  $H_2S$ . Le principal produit de corrosion obtenu pour l'argent est le sulfure d'argent ( $Ag_2S$ ).

Pour le cuivre, les produits de corrosion majoritairement obtenus sont  $CuS$  et  $Cu_2S$ . La corrosion du fer par  $H_2S$  a montré la formation du sulfure de fer à court terme et du  $FeOOH$  à long terme [39,45]. Cependant, rares ont été les études portant sur la corrosion du zinc par  $H_2S$ .

### III. Corrosion atmosphérique des matériaux étudiés

La corrosion atmosphérique touche l'ensemble des matériaux. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à la corrosion atmosphérique des matériaux sélectionnés.

#### III.1. Corrosion de l'acier

L'acier est l'un des matériaux les plus populaires. Il est incontournable dans des nombreux domaines tels que : l'automobile (châssis, les roues, ...etc.), les structures des bâtiments, les ponts, la mécanique (remorques de poids lourds, pipelines, réservoirs de pétroles...etc.) et dans les équipements ménagers (lave-linges, fours, robots, ustensiles divers, tables de cuissons, plaques électriques ...etc.). Il présente, en effet, de nombreux avantages économiques et mécaniques : son prix, sa ductibilité, son étirabilité, sa soudabilité, sa résistance, sa diversité (selon les besoins et usages) et sa recyclabilité [23].



### III.1.1 Les produits de corrosion du fer

Dans les conditions atmosphériques naturelles, les produits de corrosion des alliages ferreux sont composés d'oxydes de fer au sens large. Le fer étant un élément de transition de structure électronique externe  $3d^6 4s^2$ , il possède plusieurs degrés d'oxydation. Cependant, les degrés d'oxydation +II ( $3d^6 4s^0$ ) et +III ( $3d^5 4s^0$ ) sont les plus couramment rencontrés dans les produits de corrosion naturels du fer. Par ailleurs, la structure cristalline de ces oxydes de fer diffère essentiellement par l'arrangement des octaèdres de type  $FeO_6$  qui compose l'ossature du réseau. Trois principales catégories d'oxydes de fer sont présentées dans le Tableau I.1. Les paragraphes suivants décrivent brièvement les structures des différents composés.

➤ **Les oxydes :** Seuls les structures des oxydes de fer dits simples dans le sens où ils contiennent exclusivement de l'oxygène et du fer seront discutés.

➤ La magnétite  $Fe_3O_4$  : a une structure cubique (spinelle inverse), dans laquelle les sites interstitiels tétraédriques sont occupés par des atomes de fer (II) et les sites interstitiels octaédriques sont partagés par les atomes de fer (II) et (III).

➤ L'hématite  $\alpha-Fe_2O_3$  : Les atomes de fer ont un degré d'oxydation +III et occupent les 2/3 des sites interstitiels octaédriques. Les atomes d'oxygène sont organisés en un empilement hexagonal compact [46,47].

➤ La maghémite  $\gamma-Fe_2O_3$  : tous les sites tétraédriques et 2/3 des sites octaédriques sont occupés par les atomes de fer (III), les sites restants sont des lacunes octaédriques disposés aléatoirement afin de conserver la neutralité de l'édifice [48].

➤ La wüstite  $FeO$  : contient des atomes de fer qui ont de degré d'oxydation +II, de coordination VI et un environnement octaédrique [46].

➤ **Les hydroxydes :** Les hydroxydes sont au nombre de deux : l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$  et l'hydroxyde ferrique  $Fe(OH)_3$ .

➤ Dans l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$ , les atomes de fer de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$  ont un degré d'oxydation +II. Ce composé possède une structure comparable de celle de la rouille verte, chaque ion  $Fe^{2+}$  étant séparé par deux couches d'ions  $HO^-$ . Cette structure particulière qui présente des charges positives en surface permet l'adsorption d'anions [46].

➤ L'hydroxyde ferrique contient des atomes de fer ayant un degré d'oxydation +III. La structure de ce composé est très mal connue, cependant des études en diffraction anormale des rayons X semblent indiquer un arrangement d'octaèdres  $FeO_6$  reliés par les arêtes et les sommets [49].

➤ **Les oxyhydroxydes :** Il existe quatre oxyhydroxydes de fer polymorphe, la goethite  $\alpha-FeOOH$ , l'akaganéite  $\beta-FeOOH$ , la lépidocrocite  $\gamma-FeOOH$  et la feroxyhyte  $\delta-FeOOH$  qui possèdent tous une

coordination VI et un degré d'oxydation III. Ils sont entourés de trois oxygènes et de trois groupes hydroxyles.

➤ Dans la **goethite  $\alpha$ -FeOOH**, le fer se trouve dans un environnement octaédrique, organisé en doubles chaînes parallèles reliées par les arêtes et les sommets, de manière à former un tunnel d'octaèdres traversés par les ponts « hydrogène » [46–48,50].

➤ Dans L'**akaganéite  $\beta$ -FeO(OH<sub>x</sub>,Cl<sub>1-x</sub>)**, une partie des groupes d'hydroxyles est remplacé par du chlore (%(Cl) = 2 % à 7 % mol) qui stabilise la structure des canaux liés par des doublets octaèdres, résultant de réarrangement.

➤ La **lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH** est formée de doubles bandes d'octaèdres qui partagent leurs arêtes en formant des couches en zigzag, reliées entre elles par des liaisons hydrogènes.

➤ La **feroxyhyte  $\delta$ -FeOOH** a une structure découlant de l'hématite, basée sur un empilement hexagonal compact et désordonnée d'anions. Les octaèdres FeO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>, organisés en feuillets parallèles, se partagent des arêtes.

**Tableau I.1 : Structure des composés oxydés du fer ; formules, degrés d'oxydation (d.o), coordination du fer et système cristallin**

	Phase	Formule	Degré d'oxydation et de coordination	Système cristallin
<b>Oxydes</b>	Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<sup>VI</sup> Fe <sup>2+</sup> , <sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup>	Cubique spinelle
	Hématite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	Rhomboédrique
	Maghémite	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> , <sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup>	Cubique spinelle
	Wüstite	FeO	<sup>VI</sup> Fe <sup>2+</sup>	Octaédrique
<b>Hydroxydes</b>	Hydroxyde ferrique	Fe(OH) <sub>3</sub>	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	Cubique
	Hydroxyde ferreux	Fe(OH) <sub>2</sub>	<sup>VI</sup> Fe <sup>2+</sup>	Hexagonal
<b>Oxyhydroxydes</b>	Goethite	$\alpha$ -FeOOH	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	Orthorhombique
	Akaganéite	$\beta$ -FeOOH	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	Monoclinique
	Lépidocrocite	$\gamma$ -FeOOH	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	Orthorhombique
	Feroxyhyte	$\delta$ -FeOOH	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	Hexagonal
	Rouille verte I	Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> Fe <sup>III</sup> O <sub>x</sub> (H) <sub>y</sub>	-	Hexagonal
	Rouille Verte II	Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> O <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>	-	Hexagonal
	Ferrihydrite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mH <sub>2</sub> O	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> , <sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup>	Rhomboédrique

➤ Les **rouilles vertes Fe<sup>II/III</sup>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>** de degré d'oxydation intermédiaire entre +II et +III sont assez peu cristallisées. La structure et les propriétés de ces phases demeurent à ce jour très peu connues [51,52]. Néanmoins, dans les rouilles vertes, les octaèdres Fe<sup>II</sup>(OH)<sub>6</sub> possèdent une structure en feuillets, dans laquelle les ions Fe<sup>2+</sup> sont en partie remplacés par des ions Fe<sup>3+</sup>. Les charges

positives excédentaires, résultant de ces remplacements, sont compensées par l'intercalation d'anions entre les feuillets d'octaèdres. Parmi ces anions, les plus courants sont les ions chlorures (rouilles vertes de type I) et les ions sulfates (rouilles vertes de type II).

➤ **Les Ferrihydrites** ont des formules stœchiométriques et des structures qui ne sont pas encore clairement établies [46,53]. Cependant, on pourrait également classer ce type de phases dans les oxydes, en considérant la formule stœchiométrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , avec  $m = 3,8$ . Ces phases de structure incertaine sont généralement associées à des oxyhydroxydes de fer hydratés et mal cristallisés. Ce sont des composés ordonnés à courte distance (à l'échelle nanométrique) mais qui présentent un certain désordre à longue distance. Selon des récentes études [54], certains arrangements locaux des ferrihydrites s'apparentent à ceux trouvés dans la goëthite (double partage de sommets), tandis que d'autres s'apparentent à ceux trouvés dans la maghémite (présence de tétraèdres).

Après les oxydes et les hydroxydes, les chlorures et les sulfates de fer sont les produits de corrosion les plus fréquemment rencontrés, notamment en atmosphère marine et/ou industrielle. Ces produits thermodynamiquement moins stables que les oxydes de fer, sont considérés comme des phases intermédiaires pour les exposition à long terme. Quelques uns de ces produits sont exposés dans le Tableau I.2.

**Tableau I.2 : Structures des composés chlorés et sulfatés du fer formules, degrés d'oxydation (d.o), coordination du fer et système cristallin**

Phase		Formule	Degré d'oxydation et de coordination	Système cristallin
Les chlorures	Oxychlorure ferreux	$\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	$\text{VI Fe}^{2+}$	-
	Lawrencite	$\text{FeCl}_2$	$\text{VI Fe}^{2+}$	Trigonal
	Chlorure ferreux ferrique	$\text{Fe}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_7$	$\text{VI Fe}^{2+}, \text{IV Fe}^{3+}$	-
Les sulfates	Oxychlorure ferrique	$\text{FeOCl}$	$\text{VI Fe}^{3+}$	Orthorhombique
	Szomolnokite	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{VI Fe}^{2+}$	Monoclinique
	Rozénite	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{VI Fe}^{2+}$	Monoclinique
	Mélanterite	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{VI Fe}^{2+}$	Monoclinique

### III.1.2 Les propriétés des produits de corrosion du fer

Les propriétés physicochimiques des produits de corrosion du fer sont nombreuses. Ici, nous nous limiterons à la solubilité et la conductivité.

➤ **Solubilité** : Le tableau I.3 synthétise les valeurs des produits de solubilité des différentes phases d'oxydes et d'oxyhydroxydes du fer. La définition de la solubilité des oxydes de fer met en jeu des nombreux paramètres tels que : le pH, la composition et le potentiel du milieu ainsi que la taille des particules, facteur non négligeable dans certain cas. Néanmoins, *Cornell et Schwertmann* [46] ont

établi que, d'une manière générale, les oxydes de fer (III) sont moins solubles que les oxydes de fer (II) et classe la solubilité des produits de corrosion selon l'ordre suivant.

Hématite  $\approx$  goethite  $\approx$  lépidocrocite  $<$  maghémite  $<$  ferrihydrite  $\approx$  magnétite  $\approx$  akaganéite  $\ll$  Hydroxyde ferreux

➤ **La conductivité** : La conductivité de certains produits de corrosion sera discutée à partir de leurs résistivités électriques (Tableau I.3). Globalement, la plupart des oxhydroxydes de fer (la goethite, la lépidocrocite ou la ferrihydrite) présentent des résistivités plus grandes que celles des oxydes de fer (la magnétite, l'hématite et la maghémite) qui sont définis par des conductivités relativement proches du fer ( $\rho = 1,04.10^{-7} \Omega.m$ ). Ainsi, les oxhydroxydes de fer sont classés parmi les isolants électriques tandis que les oxydes de fer sont définis comme des semi-conducteurs [46]. Par ailleurs, les conductivités de certains oxydes comme les hydroxydes ferreux sont méconnues du fait de leur instabilité thermodynamique.

Tableau I.3 : Produits de solubilité et résistivités des oxydes de fer [46,55,56]

Phases	Produits de solubilité $K_s$	Résistivités ( $\Omega.m^{-2}$ )
Fe	-	$1,04.10^{-7}$
Hématite	42-43	$5,62.10^{-5}$
Goethite	40-44	$1,37.10^5$
Lépidocrocite	40-42	$3,10^3$
Maghémite	40	$5,10^{-3}$
Ferrihydrite	32-39	-
Magnétite	36	$3,10^{-3}$
Akaganéite	35	-
Hydroxyde ferreux	14-15	-

### III.1.3 Évolution de la couche de corrosion

La couche de corrosion du fer est un mélange très complexe d'oxydes et d'oxyhydroxydes dont les proportions évoluent avec la durée d'exposition. La nature et la composition des produits de corrosion dépendent de nombreux paramètres : le milieu, le mode d'exposition (extérieur ou intérieur), l'état de surface des échantillons, la présence de polluants, ainsi que la technique analytique utilisée pour les identifier.

Dans les premiers stades de la corrosion, la lépidocrocite et la goethite ont longtemps été les deux principales espèces identifiées. Cependant, Leiheiser et al. [57] ont observé par spectroscopie Mössbauer, les présences de ferrihydrite et lépidocrocite dès les premiers cyclages en humidité. Par ailleurs, d'autres techniques comme la diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron [58] ont permis d'identifier des hydroxydes de fer II et III instables, qui se transforment en goethite (en présence d'ions sulfates) ou en akaganéite (en présence d'ions chlorures).

A moyen terme, les analyses microscopiques en coupes transverses de la couche de corrosion ont montré qu'elle s'organisait en deux sous-couches successives :

- Une sous-couche interne dense et protectrice composée principalement de goethite, de maghémite et quelques fois de feroxyhyte ou de lépidocrocite suivant la technique d'analyse employée [59].
- Une sous-couche externe, contenant de la lépidocrocite, de la goethite et de la magnétite [60–62].

A très long terme (centaine d'années d'exposition), trois types de morphologie de la couche de corrosion ont été identifiés [63]. La première morphologie correspond à une couche unique, relativement homogène. La deuxième est constituée de deux sous-couches, la première, interne, principalement composée de goethite, de magnétite, maghémite, ferrihydrite ou feroxyhyte, et la seconde, externe, plus fissurée, contenant de grandes quantités de lépidocrocite, et éventuellement de l'akaganéite lorsque cette phase est présente [62]. Enfin, la troisième morphologie observée sur quelques échantillons comprend en plus des deux sous-couches déjà mentionnées, une « surcouche » externe contenant des impuretés comme des grains de quartz. Cette surcouche proviendrait de la pollution par les poussières et le ciment des murs de la construction.

### ***III.2. Corrosion du cuivre***

Le cuivre est un métal noble, ductile, malléable doté de conductivités électrique et thermique élevées et de bonnes résistances à la corrosion et à la fatigue. Le cuivre  ${}_{29}\text{Cu}$ , appartient au groupe 11 de la classification périodique, il se trouve dans la même colonne que l'argent et l'or. Sa configuration électronique est :  $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ .

Le cuivre a très longtemps été utilisé dans les applications architecturales et culturelles, telles que les bâtiments (toits, façades, etc.), monuments, statues et sculptures. A ce jour, ces nombreuses propriétés le rendent indispensables dans divers secteurs innovants tels que l'électronique et ses dérivés.

On le retrouve dans la construction d'appareils électroniques et électroménagers (ordinateurs, téléphones, lecteur DVD, télévisions, machine à laver, ...etc.) et dans diverses installations industrielles. Par ailleurs, au cours de ces dernières années des nombreuses études [64–66] ont révélé que ce matériau possède également des propriétés antimicrobienne et antifouling très intéressantes.

### III.2.1. Les produits de corrosion

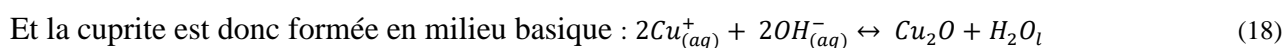
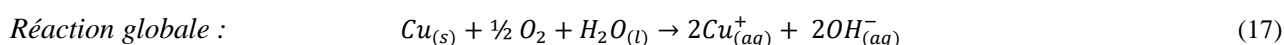
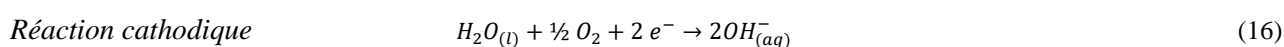
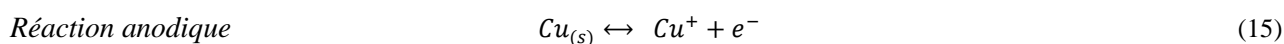
Quant ils sont exposés en atmosphère extérieur, le cuivre et ses alliages forment très vite une couche de corrosion brunâtre, qui, au cours du temps, évolue du brun sombre à des nuances de vert. Cette couche de corrosion caractérisée par une structure en deux couches, une fine sous-couche interne composée d'oxydes de cuivre et une sous-couche externe plus épaisse dont la composition dépend principalement des conditions d'exposition et des constituants atmosphériques [67,68], est connue pour être extrêmement stable.

Les principaux composés de cette couche de corrosion (regroupés dans le tableau I.4) et leurs mécanismes de formation dans des conditions atmosphériques et en extérieur ont largement été étudiés [68–70] et seront passés en revue dans la suite du paragraphe.

➤ **Les oxydes :** La cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ou l'oxyde de cuivre (I) est le composant initial de la surface de corrosion. Il est facilement détectable par diffraction des rayons X après quelques heures voire quelques jours d'exposition. La cuprite est un cristal cubique à haute symétrie formé d'ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{O}^{2-}$  contenus dans deux mailles cubiques interpénétrées [71]: une maille cubique à faces centrées et une maille cubique centrée.

Des nombreuses études [67,72], ont montré que la couche de cuprite possède un effet protecteur contre la corrosion. Ce comportement est expliqué par le caractère semi-conducteur de type p de cet oxyde. Sa structure est composée de lacunes cationiques  $\text{V}_{\text{Cu}}^+$  présentes en grande quantité qui, au cours du processus d'oxydation, migrent à travers cette couche de cuprite jusqu'à son interface avec le métal. La présence de lacunes cationiques à cette interface va alors ralentir le processus de diffusion des ions  $\text{Cu}^+$  du métal à travers la couche de cuprite et donc ralentir la cinétique globale de corrosion.

Néanmoins, certains paramètres liés aux conditions d'exposition, tels que la présence de polluants corrosifs ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  ...etc.) ou des températures élevées, peuvent altérer les propriétés de cette couche. La cuprite est formée dans les conditions atmosphériques normales par l'oxydation du cuivre en présence de dioxygène et d'une couche d'eau constituant d'électrolyte. Les domaines de prédominance et les mécanismes de formation de ce composé sont observables dans le diagramme de Pourbaix du cuivre (Figure I.11). Le processus de formation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  est donc régi par un mécanisme électrochimique composé de deux demi-réactions anodiques et cathodiques.



Cependant, en atmosphères marine ou industrielle, la présence d'espèces oxydantes ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Cl}^-$  ...etc.) conduit à la dissolution de la couche de cuprite et à l'oxydation des ions  $\text{Cu}^+$  en ions  $\text{Cu}^{2+}$  pour former des sels de cuivre solubles.

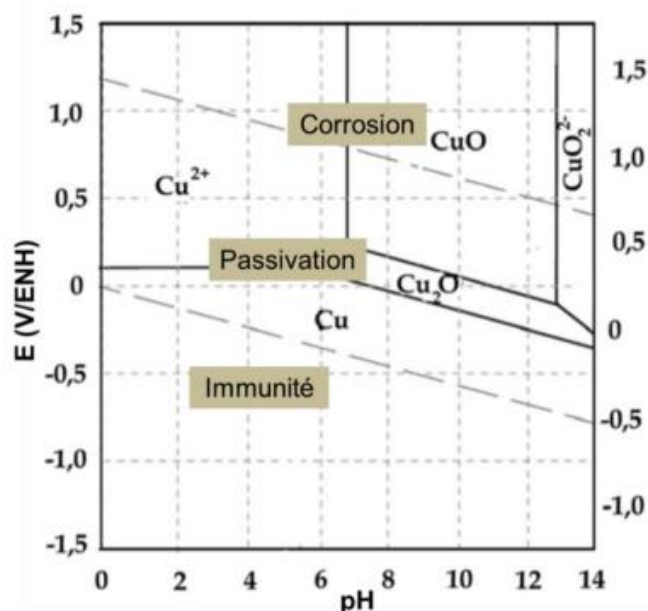


Figure I.11 : Diagramme  $E = f(\text{pH})$  du cuivre à  $25^\circ\text{C}$  [73]

Tableau I.4 : Structure des principaux composés oxydés du cuivre ; formules et système cristallin

Phase	Formule	Système cristallin	
Oxydes/hydroxydes	Cuprite	$\text{Cu}_2\text{O}$	Cubique
	Tenorite	$\text{CuO}$	Monoclinique
	Spertiniite	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Orthorhombique
Chlorures	Nantokite	$\text{CuCl}$	Cubique
	Atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Orthorhombique
	Paratacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Trigonal
	Botallackite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Monoclinique
	Chalcocite	$\text{Cu}_2\text{S}$	Monoclinique
Sulfures/Sulfates	Covelline	$\text{CuS}$	Hexagonal
	Brochantite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Monoclinique
	Posnjakite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclinique
	Antlérite	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	Orthorhombique
	Chalcocyanite	$\text{CuSO}_4$	Orthorhombique
	Langite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombique
	Chalcanthite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Trigonal

➤ **Composés chlorés** : Dans les zones côtières et/ou industrielles, la présence de chlore provenant des sels marins et  $\text{HCl}$  gazeux joue un rôle important dans le processus de formation de la couche de corrosion. La nantokite  $\text{CuCl}$  est considérée comme le produit initial de la corrosion, issu de la réaction des ions cuivreux avec les chlorures. Cependant, thermodynamiquement instable, il évolue vers

l'atacamite  $\delta\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (structure orthorhombique) et son polymorphe la clinoatacamite  $\gamma\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (structure rhomboédrique), plus stables [68,74–77] (équations 19 à 21). La Figure I.12 schématise le processus de formation de l'atacamite.



Cependant, les phases chlorées sont instables en milieu acide et peuvent être facilement éliminées par les eaux de pluies. Graedel et al. [69] ont montré que les phases sulfatées comme la brochantite sont thermodynamiquement plus stables que les phases chlorées.

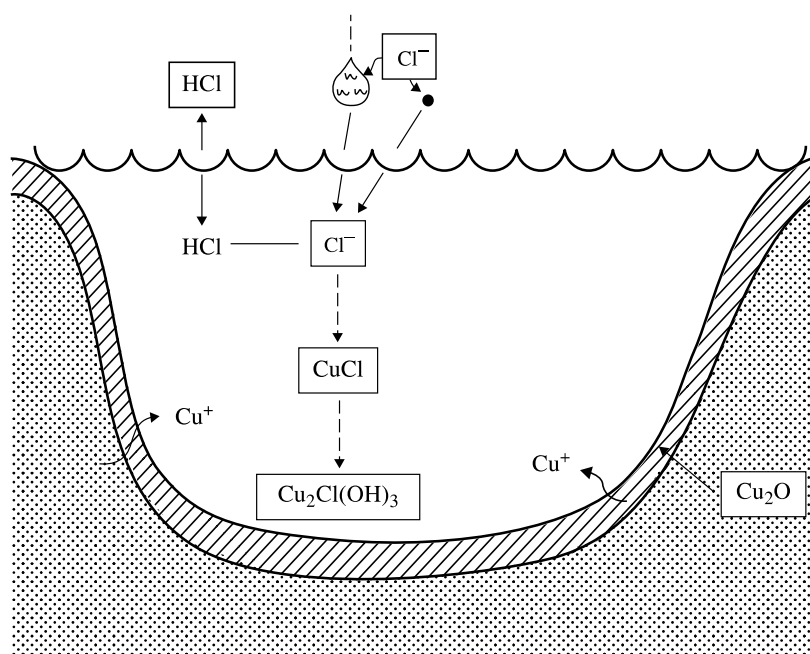


Figure I.12 : Corrosion du cuivre dans une atmosphère chargée en ions chlorures [69]

➤ **Composés sulfatés/sulfurés :** La corrosion du cuivre peut se produire par l'action du soufre oxydé ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ou réduit ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ , etc.) présent dans l'atmosphère ou dans le film aqueux à la surface du métal [68,74,78]. En effet, dans des conditions atmosphériques standard les ions  $\text{Cu}^{2+}$  formés par la dissolution de la cuprite et l'oxydation des ions  $\text{Cu}^+$  (Equation 22), vont réagir avec les ions  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ayant été formés par l'oxydation du  $\text{SO}_2$  ( Voir partie II ,chapitre 1), présent dans l'atmosphère [70].

Cette réaction conduit à la formation d'un sel mixte sulfate-hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , appelé brochantite (Equation 23) à la surface de la couche de cuprite, phases retrouvées



majoritairement dans les couches externes des couches de produits de corrosion de cuivre formées naturellement en milieu extérieur [69].



Ainsi, les cristaux de brochantite vont progressivement recouvrir la couche de cuprite et former une couche relativement poreuse qui va donner à la couche de corrosion du cuivre sa couleur verte caractéristique. Cependant certaines études ont montré que la brochantite n'était pas formée directement mais par l'intermédiaire de phases sulfatées métastables comme la posnjakite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et la langite  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ces précurseurs métastables sont très vite convertis en antlérite  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$  et en brochantite en raison de leur structure similaire.

Cependant, la couche de brochantite possède un caractère moins protecteur que la couche d'oxydes car la porosité de cette couche facilite la diffusion des ions  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  et des espèces oxydantes et donc le processus de corrosion.

Par ailleurs, lorsque le cuivre est exposé à des gaz sulfureux, les sulfures de cuivre,  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{CuS}$ , sont les principaux produits de corrosion. Ils évoluent au cours du temps vers la brochantite. Les mécanismes de formation de ce produit seront décrits dans le chapitre 3.

### III.2.2. Evolution de la couche de corrosion

L'évolution des performances et de l'apparence de la surface de corrosion dépend des paramètres environnementaux dominants et des niveaux des polluants dans l'atmosphère. Sur les sites industriels / urbains, la couche de corrosion du cuivre évolue par le biais de la formation initiale de cuprite qui est transformé, en fonction de la concentration en  $\text{SO}_2$ , en posnjakite, en standbergite, et en langite qui eux même évoluent vers l'antlérite et la brochantite et/ou d'autres produits chloro-hydroxysulfatés au cours du temps (Figure I. 13).

Dans les atmosphère marines, l'acalmite est le principal produit de corrosion au bout de quelques mois d'exposition. Il conduit à long terme à la formation de chlorohydroxysulfates de cuivre plus stables (Figure I. 14) [68].

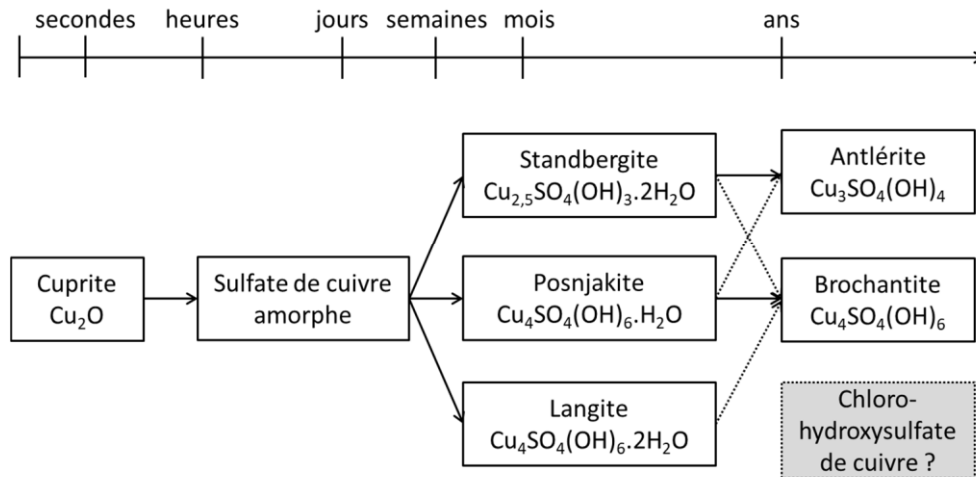


Figure I. 13 : Schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés sulfurés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition [68]

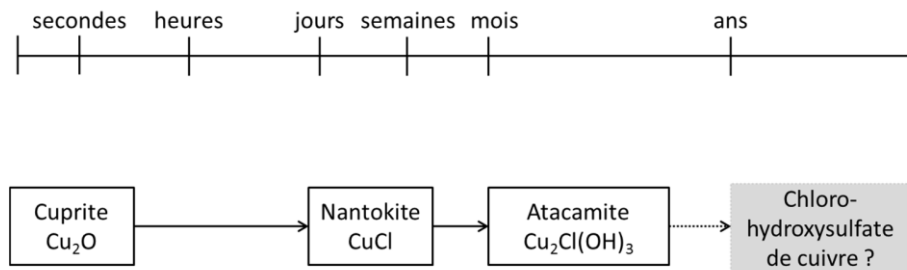


Figure I. 14 : Schéma des différents composés formés lors de la corrosion atmosphérique du cuivre en présence de composés chlorés dans l'atmosphère en fonction du temps d'exposition [68]

### III.3. Corrosion du zinc

Le zinc est un métal gris bleuâtre qui est toujours bivalent. C'est un relativement médiocre conducteur d'électricité et de chaleur. Il cristallise dans le système hexagonal. Quelques propriétés physiques du zinc sont présentées dans le tableau I.5.

La mise en œuvre peu coûteuse et son aspect esthétique font du zinc un métal apprécié dans diverses applications. Il est utilisé comme : revêtement, élément d'alliages de fonderie, élément d'alliages pour les pièces en laiton, élément principal des alliages en zinc forgé et des produits chimiques à base de zinc.

Parmi ces applications, l'utilisation des revêtements en zinc comme protection contre la corrosion des structures en acier est probablement la plus importante. Cela s'explique par deux effets ; la protection sacrificielle apportée par le zinc au bénéfice des substrats ferreux et les meilleures caractéristiques des produits de corrosion du zinc.

Tableau I.5 : Propriétés physiques du zinc [79]

Numéro atomique	30
Masse molaire	65,38 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	7,14 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	419,5°C
Point d'ébullition	907°C
Enthalpie de fusion	7,32 kJ.mol <sup>-1</sup>
Capacité thermique spécifique (à 25°C)	25,470 J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>
Commande magnétique	Diamagnétique

### III.3.1. Les produits de corrosion

La composition de la couche de corrosion du zinc exposé à un environnement atmosphérique a fait l'objet de nombreuses études [79–81]. Le tableau I.6 regroupe les différents produits de corrosion identifiés en fonction du type d'atmosphère considérée : rurale, industrielle, urbaine et marine. Chacune de ces atmosphères est caractérisée par une combinaison spécifique d'espèces oxydantes et de conditions climatiques.

Lors de la corrosion d'une surface de zinc, l'hydroxyde de zinc est le produit initial formé (Equations 24 et 25) qui recouvre la surface. La couche d'hydroxyde Zn(OH)<sub>2</sub>, peu conductrice, va progressivement se déshydrater pour former l'oxyde de zinc ZnO (Equation 26). Cette couche d'oxydes/hydroxydes formée agit comme une barrière physique entre le métal et l'environnement mais ne protège pas le zinc contre la corrosion.



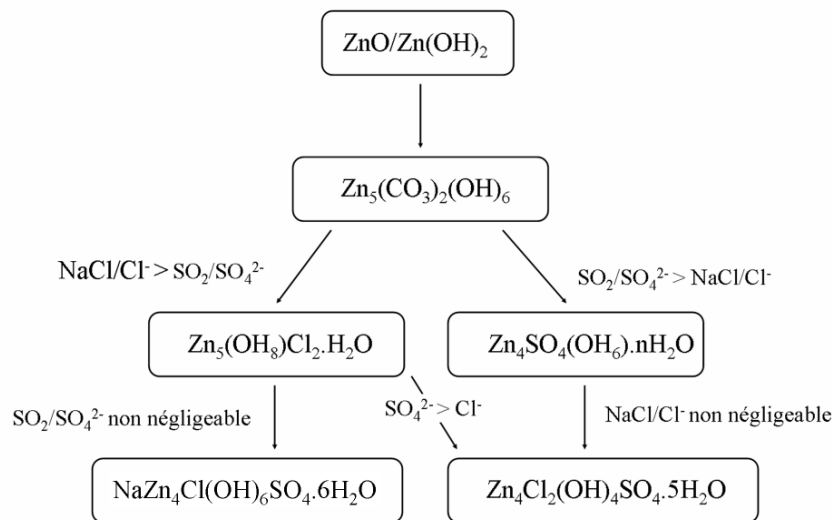
La présence de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) permet de transformer l'hydroxyde de zinc principalement en hydroxycarbonate de zinc tels que Zn<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O et l'hydrozincite Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> (Equation 27). Ces produits sont les plus abondants dans la couche de corrosion et permettent une meilleure protection contre la corrosion en raison de leur résistance à la dissolution.

En présence d'ions chlorures (Cl<sup>-</sup>), l'hydroxycarbonate de zinc est complètement converti en hydroxychlorure de zinc, la simonkolleite Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, qui lui-même est transformé par la suite en chlorohydroxysulfate de sodium de zinc, la Gordaïte NaZn<sub>4</sub>Cl(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O.

En présence de dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), les hydroxycarbonates de zinc (en particulier l'hydrozincite) sont complètement convertis en hydroxysulfate de zinc  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [82]. Ce résultat a été observé en milieu rural [83]. D'autres études ont montré que la formation d'hydroxysulfate de zinc peut se faire directement, sans qu'une forme intermédiaire d'hydroxycarbonate de zinc ne soit nécessaire [79,84].



La Figure I.15 montre l'évolution des produits de corrosion du zinc selon que la concentration en ions chlorures soit supérieure ou inférieure à celle des ions sulfates présents dans la couche électrolytique.



**Figure I. 15 : Produits de corrosion du zinc obtenus en fonction du rapport entre les ions chlorures et les ions sulfates présents dans l'atmosphère [87]**

Les produits de corrosion du zinc sont cristallisés. Les différentes structures cristallines de ces produits sont regroupées dans le tableau I.7. Selon Odnevall et Leygraf [89], il existe une ressemblance structurelle entre hydroxycarbonate, hydroxychlorure, hydroxysulfate et chlorohydroxysulfate de zinc de sodium.

Ces composés ont des structures en couches avec des feuilles de  $\text{Zn}^{2+}$  en coordination octaédrique et tétraédrique, et la principale différence est la teneur en produits chimiques et donc de liaison entre les feuilles. La ressemblance structurelle entre ces composés favorise la transformation d'une phase à une autre suivant les conditions environnementales.

Tableau I.6: Produits de corrosion du zinc formés dans différents environnements atmosphériques [82,83,85–88]

Atmosphère	Composés
Rurale	ZnO; ZnCO <sub>3</sub> ; Zn(OH) <sub>2</sub> ; Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ; Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> .nH <sub>2</sub> O; (Zn, Cu) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O; Zn <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
Urbaine	Zn(OH) <sub>2</sub> ; ZnCO <sub>3</sub> ; ZnSO <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O; Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ; Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> .nH <sub>2</sub> O; (Zn, Cu) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O; Zn <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O; NaZn <sub>4</sub> Cl(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
Industrielle	ZnO; Zn(OH) <sub>2</sub> ; Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ; ZnSO <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O; Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> .nH <sub>2</sub> O; Zn <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O; Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
Marine	ZnO; Zn(OH) <sub>2</sub> ; ZnSO <sub>4</sub> ; ZnCO <sub>3</sub> ; Zn <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O; Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ; Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O; Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> .nH <sub>2</sub> O; NaZn <sub>4</sub> Cl(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O

Tableau I.7 : Structure cristalline des principaux produits de corrosion du zinc [90]

Phase	Formule	Système cristallin
Oxyde	ZnO	Hexagonal
Hydroxyde	Zn(OH) <sub>2</sub>	Orthorhombique
Hydrozincite	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Monoclinique
Hydroxysulfate	Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O	Triclinique
Simonkolléite	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Hexagonal
Gordaïte	NaZn <sub>4</sub> Cl(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Hexagonal
Chlorosulfate	Zn <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Monoclinique

### III.3.2. Evolution de la couche de corrosion

La corrosion atmosphérique du zinc s'accompagne d'une transformation des produits de corrosion au cours du temps en fonction des types de polluants et des cycles d'humidité- séchage. Elle débute par la formation d'une fine couche d'oxydes/hydroxydes à partir de la réaction du zinc avec l'oxygène de l'atmosphère [91,92].

Au cours de l'exposition, cette couche se transforme en d'autres produits de corrosion qui dépendent fortement des paramètres climatologiques et de la composition chimique de l'atmosphère. *Leygraf et al.* [93] ont décrit les séquences de formation des principaux produits de corrosion du zinc (Figure I. 16). Les séquences communes pour tous les environnements résident en la formation de l'oxyde de zinc et de l'hydroxyde de zinc dès les premiers instants d'exposition. Ces composés sont ensuite transformés en hydrozincite qui peut évoluer en simonkolléite dans le cas où l'atmosphère présente une concentration majoritaire de chlorures. Le réarrangement de la simonkolléite en présence de Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> donne naissance à la gordaïte (NaZn<sub>4</sub>Cl(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) qui, lorsque les temps d'exposition sont plus longs, devient le produit de corrosion majoritaire.

Dans les atmosphères riches en sulfures, l'hydrozincite se transforme en hydrosulfate de zinc après un jour d'exposition. Ce produit se forme continuellement et au bout d'un mois toute la surface en est recouverte. Puis, au cours du temps, en présence de chlorures, ce produit se transforme en

chlorohydrosulfate. En milieu urbain et rural, l'oxyde de zinc et l'hydroxyde de zinc ont été détectés après plusieurs dizaine d'années d'exposition [91].

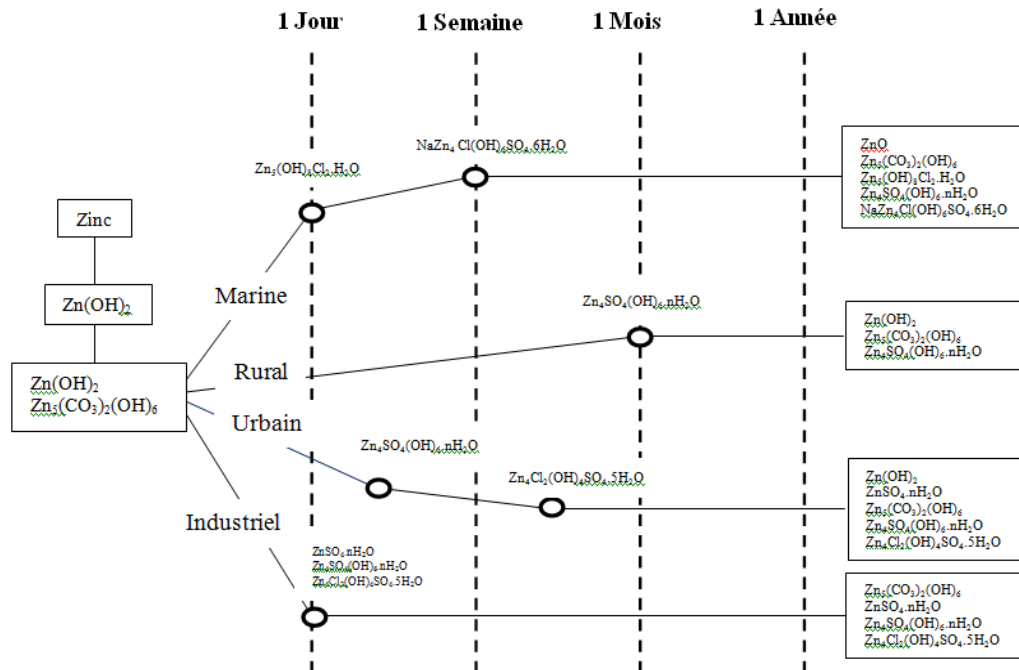


Figure I. 16 : Évolution de la composition de la couche de corrosion du zinc au cours du temps [79]

#### IV. Conclusion

Cette étude a permis de faire un bilan des connaissances dans le domaine de la corrosion atmosphérique du cuivre, du zinc et de l'acier.

Cette synthèse bibliographique nous a permis de discuter du contexte particulier qui a mené à cette étude. Ensuite, les principales notions de la corrosion atmosphérique et plus généralement de la corrosion ont été décrits. Ces notions comprennent les paramètres climatiques, ainsi que les polluants les plus impactant, y compris le sulfure d'hydrogène.

Les mécanismes de la corrosion atmosphérique du cuivre sont connus depuis longtemps. La corrosion atmosphérique du cuivre exposé en extérieur se traduit visuellement par une coloration progressive du métal allant du brun dès les premiers jours d'exposition jusqu'au vert. La première étape du processus de corrosion du cuivre dans des conditions atmosphériques est la formation d'une couche d'oxyde de cuivre (I), la cuprite  $Cu_2O$ , à la surface du métal. Cette couche d'oxyde est considérée par de nombreux auteurs comme protectrice en raison de ses propriétés semi-conductrices et de son absence de porosité. La seconde étape du processus de corrosion atmosphérique est la dissolution de la couche de cuprite, parallèlement à sa croissance vers le métal, et à l'incorporation de

composés atmosphériques pour former des phases de cuivre (II) soufrées et/ou chlorées. La nature de la couche externe de produits de corrosion ainsi que son épaisseur vont être directement liées aux conditions d'exposition du métal (à l'abri des pluies ou non, au type de milieu : urbain ou côtier), à la géométrie de la surface et à la nature des polluants présents dans l'air.

En ce qui concerne la corrosion atmosphérique du zinc, la composition de la couche de corrosion du zinc exposé à un environnement agressif a fait l'objet de nombreuses études. Les différents produits de corrosion identifiés varient en fonction du type d'atmosphère considérée : rurale, industriel, urbain et marine. Chacune de ces atmosphères est caractérisée par une combinaison spécifique d'espèces oxydantes au regard des conditions climatiques.

La corrosion atmosphérique de l'acier a été également abordée. Les mécanismes de corrosion et les produits de corrosion obtenus dans différentes types atmosphères ont été reportés. Les propriétés de ces produits de corrosion et leur évolution dans le temps ont été également discutés.

## V. Références

- [1] l'Anses, « Exposition aux emanations d'algues sargasses en decomposition aux Antilles et en Guyane ». 2017.
- [2] MESRI, « Plan national de prevention et de lutte contre les sargasses, 2018 ». 2018.
- [3] « Sargasses dossier de presse ». Mai 2018.
- [4] C. Louime, J. Fortune, et G. Gervais, « Invasion of Coastal Environments : A Growing Concern », *Am. J. Environ. Sci.*, vol. 13, n° 1, p. 58-64, janv. 2017, doi : 10.3844/ajessp.2017.58.64.
- [5] DEAL Guadeloupe, « FORMATION DES BRIGADES VERTES POUR LE RAMASSAGE DES SARGASSES EN GUADELOUPE DEAL GUADELOUPE ». 2015.
- [6] DEAL Martinique, « impact des sargasses pelagique sur les mangroves, herbiers et stocks de poissons en Martinique en 2011 ». 2011.
- [7] A. Govindarajan, L. Cooney, et K. Whittaker, « The distribution and mitochondrial genotype of the hydroid *Aglaophenia latecarinata* is correlated with its pelagic *Sargassum* substrate type in the tropical and subtropical western Atlantic Ocean. », *PeerJ*, 2019.
- [8] Haut Conseil de la santé publique, « Avis relatif à la gestion du risque sanitaire lié aux émissions toxiques d'algues brunes échouées sur les côtes de La Martinique en provenance de la mer des Sargasses », 2015.
- [9] Préfecture de la Guadeloupe, « Plan départemental de lutte contre les échouages de sargasses ». 2018.
- [10] E. Sutter, « Corrosion atmosphérique », p. 19, 2016.
- [11] Helmholtz, « On the modern development of Faraday's conception of electricity », *Journal of the Franklin Institute*, p. 452-463, 1881.
- [12] V. Shapovalov et G. Brezesinski, « Breakdown of the Gouy-Chapman Model for Highly Charged Langmuir Monolayers: Counterion Size Effect », *He J. Phys. Chem. B*, vol. 110(20), p. 10032-10040, 2006.
- [13] K. Oldham, « A Gouy-Chapman-Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 613(2), p. 131-138, 2008.
- [14] T. E. Graedel et R. P. Frankenthal, « Corrosion Mechanism for Iron and Low Alloy Steels Exposed to the Atmosphere », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, p. 2385-2394, 1990.
- [15] J. Philibert, *Métallurgie : du minerai au matériau*, Masson Paris. 1998.
- [16] G. Guyot, *Climatologie de l'environnement*, Paris: Masson. 1997.
- [17] R.-A. Lefèvre et P. Ausset, « Les effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux du patrimoine bâti : la pierre et le verre », *Pollut. Atmos.*, vol. 172, p. 2001, 588 571.



- [18] M. Stratmann et H. Streckel, « On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers - I. Verification of the experimental technique », *Corros. Sci.*, vol. 30, p. 681-696, 1990.
- [19] M. Stratmann et H. Streckel, « On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers - II. Experimental results », vol. 30, p. 697-714, 1990.
- [20] P. Zibo, C. Xuequn, et et al, « Understanding environmental impacts on initial atmospheric corrosion based on corrosion monitoring sensors », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 64, p. 214-221, 2021.
- [21] I. S. Cole et et al, « A study of the wetting of metal surfaces in order to understand the processes controlling atmospheric corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151(12), p. B627-B635, 2004.
- [22] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », *PPUR Press. Polytech.*, vol. 12, 1993.
- [23] G. Béranger, G. Henry, et G. Sanz, *Le livre de l'acier*, Lavoisier-Technique et Documentation : Paris. 1994.
- [24] A. Le Gall, *Effets des dépôts atmosphériques de soufre et d'azote sur les sols et les eaux douces en France*, INERIS. 2004.
- [25] S. Reguer, P. Dillmann, et F. Mirambet, *Sauvegarde d'objets archéologiques en fer : caractérisation et mécanismes de formation de phases chlorées*, Cahier Technique., vol. 17. 2009.
- [26] C. Remazeilles et P. Refait, « On the formation of beta-FeOOH (akaganeite) in chloride containing environments », *Corros. Sci.*, vol. 49(2), p. 844-857, 2007.
- [27] P. Refait et et al, « Chapitre 30 - Anticorrosion en milieu marin, in Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes., Lyon, 2004.
- [28] I. Dehri, B. Yazici, M. Erbil, et H. Galip, « The effects of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on the atmospheric corrosion of galvanized iron sheet », *Corros. Sci.*, vol. 36, p. 2181-2191, 1994.
- [29] L. Nunez, E. Reguera, et et al, « Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island », *Corros. Sci.*, vol. 47, p. 461-484, 2005.
- [30] D. Mendoza et et al, « Estimación de emisiones a la atmósfera provenientes de quemadores elevados de instalaciones petroleras en la Sonda de Campeche », *Ing Invest Tecnol*, vol. 7, p. 165-173, 2006.
- [31] G. A. El-Mahdy et et al, « Monitoring of Initial Stages of Atmospheric Zinc Corrosion in Simulated Acid Rain Solution Under Wet/Dry Cyclic Conditions », *Corrosion*, vol. 61(05), 2005.
- [32] G. Kiliñçeker et et al, « Effect of phosphate ions on electrochemical behaviour of copper in sulphate solutions », *Br. Corros. J.*, vol. 37, p. 23-30, 2002.

- [33] G. Kiliñçeker et al, « The effect of sulfur dioxide on iron, copper and brass », *Anti-Corros. Methods Mater.*, vol. 58(1), p. 4-12, 2011.
- [34] C. Arroyave et M. Morcillo, « The effect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metals », *Corros. Sci.*, vol. 37, n° 2, p. 293-305, févr. 1995, doi: 10.1016/0010-938X(94)00136T.
- [35] J. G. Castano et al, « A laboratory study of the effect of NO<sub>2</sub> on the atmospheric corrosion of zinc », *Atmos. Environ.*, vol. 41(38), p. 8681-8696, 2007.
- [36] K. Kanda et al, « Emissions of sulfur gases from various types of terrestrial higher plants », *Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 41(2), p. 321-328, 2012.
- [37] S. F. Watts, « The mass budgets of carbonyl sul"de, dimethyl sul"de, carbon disul"de and hydrogen sul"de », *Atmos. Environ.*, 2000.
- [38] D. I. Stern, « Global sulfur emissions from 1850 to 2000 », *Chemosphere*, vol. 58, n° 2, p. 163-175, janv. 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.08.022.
- [39] P. A. Yuli, « Roles of H<sub>2</sub>S gas in Behavior of carbon steel corrosion in oil and gas environment: a review », *J. Tek. Mesin*, vol. 07, n° 1, p. 37-43, 2018.
- [40] B. Valdez *et al.*, « H<sub>2</sub>S Pollution and Its Effect on Corrosion of Electronic Components », in *Air Quality - New Perspective*, G. Lopez, Éd. InTech, 2012. doi: 10.5772/39247.
- [41] T. T. M. Tran, C. Fiaud, et E. M. M. Sutter, « Oxide and sulphide layers on copper exposed to H<sub>2</sub>S containing moist air », *Corros. Sci.*, vol. 47, n° 7, p. 1724-1737, juill. 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.08.019.
- [42] S. P. Sharma, « Reaction of Copper and Copper Oxide with H<sub>2</sub>S », *J Electrochem Soc*, vol. 127, n° 1, p. 21-26, 1980.
- [43] T. T. M. Tran, C. Fiaud, E. M. M. Sutter, et A. Villanova, « The atmospheric corrosion of copper by hydrogen sulphide in underground conditions », *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 12, p. 2787-2802, déc. 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00112-4.
- [44] J. Becker, J. Pellé, S. Rioual, B. Lescop, N. Le Bozec, et D. Thierry, « Atmospheric corrosion of silver, copper and nickel exposed to hydrogen sulphide: a multi-analytical investigation approach », *Corros. Sci.*, vol. 209, p. 110726, déc. 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110726.
- [45] R. Feng, J. R. Beck, D. M. Hall, A. Buyuksagis, M. Ziomek-Moroz, et S. N. Lvov, « Effects of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on Corrosion of Martensitic Steels in Brines at Low Temperature », *Corrosion*, vol. 74, n° 3, p. 276-287, mars 2018, doi: 10.5006/2406.
- [46] R. M. Cornell et al, *the iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses (second edition)*, Weinheim. Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [47] R. A. Eggleton et al, « Introduction to crystal structures of iron containing minerals, in Iron in soils and clay minerals, in Iron in soils and clay minerals », *Springer*, p. 141-164, 1988.

- [48] G. Waychunas, « Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides », in *Oxide Minerals Petrologic and Magnetic Significance*, Min. Soc. Amer., 1991, p. 11-68.
- [49] K. Shinoda et al, « Local structure of ferric hydroxide  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in aqueous solution by the anomalous X-ray scattering and EXAFS methods », *Mater. Trans.*, vol. 35, n° 6, p. 394-398, 1994.
- [50] T. Misawa et al, « The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature », *Corros. Sci.*, vol. 14, n° 2, p. 131-149, 1974.
- [51] P. Refait et al, « The anodic species competition in iron aqueous corrosion: role of various green rust compounds », *Corros. Sci.*, vol. 39, n° 9, p. 1699-1710, 1997.
- [52] V. Lair, « Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron », *Corros. Sci.*, vol. 48, p. 2050-2063, 2006.
- [53] V. Drits et al, « Structural model for ferrihydrite », *Clay Miner.*, vol. 28, p. 185, 1993.
- [54] F. Maillot et al, « New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron (III) », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, n° 10, p. 2708-2720, 2011.
- [55] J. Chivot, « Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-H<sub>2</sub>O », in *CEA/FAR SCECF*, Rapport Technique SCECF n°481., 1998.
- [56] J. Majzlan et al, « Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), schwertmannite ( $\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$ ), and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 68, n° 5, p. 1049-1059, 2004.
- [57] H. Leidheiser et al, « The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer spectroscopy », *Corros. Sci.*, vol. 22, n° 12, p. 1089-1096, 1982.
- [58] M. Yamashita et al, « In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays », *Corros. Sci.*, vol. 47, p. 2492-2498, 2005.
- [59] L. Maréchal et al, « Experimental atmospheric ageing archaeological artefacts and contemporary low-alloy steel in climatic chamber. CD-Rom », *Proc. Conf. Eurocorr'05*, Lisbonne 2005.
- [60] H. Okada et al, « Structure of the protective and decorative rust formed on low-alloy steels in the atmosphere », *ASM Trans. Q.*, vol. 62, p. 278-281, 1969.
- [61] J. Keiser et al, « Characterization of the passive film formed on weathering steels », *Corros. Sci.*, vol. 23, n° 3, p. 251-259, 1983.
- [62] D. Neff et al, « Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 37, p. 1228-1237, 2006.

- [63] P. Dillmann et al, « Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I - Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion », *Corros. Sci.*, vol. 46, n° 6, p. 1401-1429, 2004.
- [64] L. L. Foster et al, « The fate of copper during corrosion of Cu5Zn-5Al-1Sn (89% Cu, 5% Zn, 5% Al, 1% Sn) compared to copper in synthetic perspiration solution », *Corrosion*, vol. 71, p. 51-65, 2015.
- [65] L. L. Foster, « Corrosion of Cu-5Zn-5Al-1Sn (89% Cu, 5% Zn, 5% Al, 1% Sn) Compared to copper in synthetic perspiration during cyclic wetting and drying: the fate of copper », *Corrosion*, vol. 72, p. 1095-1106, 2016.
- [66] D. Horton et al, « Tarnishing and Cu ion release in selected copper-base alloys: implications towards antimicrobial functionality », *Electrochim Acta*, vol. 169, p. 351-366, 2015.
- [67] K. P. Fitzgerald et al, « Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper », *Corros. Sci.*, vol. 48, p. 2480-2509, 2006.
- [68] A. Kratschmer et al, « The evolution of out copper patina », *Corros. Sci.*, vol. 44, p. 425-450, 2002.
- [69] T. E. Graedel, « Copper patinas formed in the atmosphere-II. A qualitative assessment of mechanisms », *Corros. Sci.*, vol. 27, p. 721-740, 1987.
- [70] K. P. Fitzgerald et al, « The chemistry of copper patination », *Corros. Sci.*, vol. 40, p. 2029-2050, 1998.
- [71] P. A. Korzhavyi et al, *Literature review on the properties of cuprous oxide Cu<sub>2</sub>O and the process of copper oxidation*, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company. 2021.
- [72] R. F. North et al, « The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys », *Corros. Sci.*, vol. 10, p. 297-311, 1970.
- [73] M. Pourbaix et N. Zoubov, « Atlas d'équilibres électrochimiques ». Gauthier-Villars Paris, 1963.
- [74] D. de la Fuente, J. Simancas, et M. Morcillo, « Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures », *Corros. Sci.*, vol. 50, p. 268-285, 2008.
- [75] H. Strandberg, « Reactions of copper patina compounds—I. Influence of some air pollutants », *Atmos. Environ.*, vol. 32, p. 3511-3520, 1998.
- [76] M. T. Sougrati, *Corrosion atmosphérique des bronzes et Spectroscopie Mössbauer*. 2008.
- [77] E. Mattsson et R. Holm, « Atmospheric corrosion of copper and its alloys », *Atmos. Environ.*, p. 365-381, 1980.
- [78] S. Oesch et P. Heimgartner, « Environmental effects on metallic materials—results of an outdoor exposure programme running in Switzerland », *Mater. Corros.*, vol. 47, p. 425-438, 1996.

- [79] X. Gregory Zhang, « Corrosion and Electrochemistry of Zinc », Plenum., New York, 1996.
- [80] Yu. M. Panchenko et P. V. Strekalov, « Protect », *Metals*, vol. 41, p. 557-567, 2005.
- [81] U. Evans, « Electrochemical Mechanism of Atmospheric Rusting », *Nature*, vol. 206, p. 906-912, 1985.
- [82] I. Odnevall et C. Leygraf, « Formation of  $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in a marine atmosphere », *Corros. Sci.*, vol. 34, p. 1213-1229, 1993.
- [83] E. Johansson et J. Gullman, « Corrosion study of carbon steel a zinc, in Atmospheric Corrosion », *Am. Soc. Test. Mater.*, p. 240-256, 1995.
- [84] F. Zhu, X. Zhang, D. Persson, et D. Thierry, « In Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Studies of Confined Zinc Surfaces Exposed under Periodic Wet-Dry Conditions », *Electrochem Solid-State Lett*, vol. 4, p. B19-B22, 2001.
- [85] A. M. Beccaria, « Zinc Layer Characterization on Galvanized Steel by Chemical Methods », *Corros. Sci.*, vol. 46, p. 906-912, 1990.
- [86] T. Biestek, *Atmospheric corrosion testing of electrodeposited zinc and cadmium coating, in Atmospheric corrosion*, W. H. Ailor. New York: John Wiley&Sons, 1982.
- [87] Odnevall, *Atmospheric corrosion of field exposed zinc*, Ph.D. Thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1994.
- [88] I. Odnevall et C. Leygraf, « A Comparison Between Analytical Methods for Zinc Specimens Exposed in a Rural Atmosphere », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, p. 1923-1928, 1991.
- [89] I. Odnevall et C. Leygraf, « Reaction sequence in atmosphere corrosion of zinc ASTM STP 1239 », *Am. Soc. Test. Mater.*, 1994.
- [90] C. Leygraf, « THE ATMOSPHERIC CORROSION CHEMISTRY OF ZINC », Appendix J.,
- [91] D. De la Fuente, J. G. Castano, et al, « Long-term atmospheric corrosion of zinc », *Corros. Sci.*, vol. 49, p. 1420-1436, 2007.
- [92] M. Morcillo, B. Chico, D. de la Fuente, et J. Simancas, « Looking back on contributions in the field of atmospheric corrosion offered by the MICAT Ibero-American Testing Network », *Int. J. Corros.*, 2012.
- [93] C. Leygraf et al, « Atmospheric Corrosion », vol. Chapitre 9, New York: John Wiley & Sons, 2016, p. 123.

# Chapitre II : Matériels et Méthodes

---

## I. Introduction

Ce chapitre est un descriptif concis de l'ensemble des dispositifs expérimentaux et des techniques mis en œuvre dans le cadre de cette étude :

- Les dispositifs expérimentaux ont été mis en place in-situ pour l'exposition des matériaux et la mesure de la corrosion
- Les analyses de surface ont été utilisées pour identifier les produits de corrosion et caractériser la morphologie des surfaces métalliques
- Les techniques électrochimiques ont été mise en œuvre pour étudier les phénomènes à l'interface entre le métal/ milieu corrosif.

## II. Plan d'échantillonnage

### 1. Sélection des sites d'exposition

Le choix des sites d'exposition fut la première étape de ce travail. Ce choix a été réalisé, en collaboration avec Madinin'air (association agréée par le Ministère chargé de l'Environnement pour la surveillance de la qualité de l'air en Martinique), en s'appuyant sur plusieurs critères :

- ✓ Les concentrations mesurées en H<sub>2</sub>S ;
- ✓ Les zones où les riverains ont témoigné d'une corrosion importante ;
- ✓ Les fréquences d'échouement des sargasses ;
- ✓ La distance par rapport au littoral/zones d'échouement ;

- ✓ La sécurité du site.

Sur la base de ces informations, quatre sites ont été sélectionnés. Ces quatre sites sont situés sur quatre communes plus ou moins impactées par les gaz émanant de la biodécomposition des sargasses.

Le choix des sites impactés à différentes échelles permettra d'évaluer la corrosion des matériaux en présence et en absence de sargasses et ainsi d'établir des modèles de corrosion atmosphérique en Martinique. La Figure II.1 montre les positions des différents sites sur la carte de la Martinique. Sur les quatre sites sélectionnés, trois sont situés sur le littoral, côté atlantique (Frégate-est, Vauclin et Diamant) et le quatrième (Vert-Pré) est situé dans les terres.



Figure II.1 : Position des différents sites d'exposition sur la carte de la Martinique

Les caractéristiques des sites sélectionnées selon les critères établis ci-dessus sont les suivantes :



Frégate-Est est le site le plus impacté par le  $H_2S$ . En effet, entre 2021 et 2022, les concentrations moyennes journalières en  $H_2S$  mesurées sur ce site ont été de 9 ppm et ont dépassées plus de 32 fois le seuil d'évacuation (5 ppm) établi par l'agence régionale de santé. La Figure ci-contre présente une image du site prise en juin 2021.



La ville du Vauclin est le deuxième site le plus impacté avec des concentrations moyennes journalières comprises entre 0-1 ppm sur l'année 2021-2022. Cependant, ce site a montré des concentrations moyennes journalières en  $\text{NH}_3$  de l'ordre de 3 ppm. La Figure ci-contre montre une image du site prise en juin 2021.



La ville du Diamant (Figure ci-contre), est considéré comme site témoin de la corrosion atmosphérique ; les concentrations en gaz corrosifs sont quasi nulles. Les quantités de sargasses échouées sont très faible par rapport aux autres sites présentés. Ce site est plutôt caractéristique d'une corrosion marine sans impact lié à la biodégradation des sargasses.



Le site de Vert-pré est le site le plus éloigné des zones d'échouage (Figure ci-contre). Sur ce site industriel qui, depuis l'intensification des échouements de sargasses, il a été rapporté des détériorations d'équipements métalliques. Le choix de ce site nous permettra de mesurer les concentrations du  $\text{H}_2\text{S}$  transportés par les vents dans les aérosols et ainsi de comprendre leur rôle dans la corrosion des matériaux se trouvant éloignés des zones d'échouages.

Le tableau II.1 présente la distance des sites (lieu du positionnement des pupitres) par rapport au rivage de la mer.

**Tableau II.1 : Distance par rapport au rivage des différents sites d'exposition**

Sites	Distance au rivage
Frégate est	15 m
Vauclin	8 m
Diamant	25 m
Vert. Pré	5km

## 2. Préparation des échantillons

Dans ce travail, trois matériaux ont été étudiés : le cuivre, le zinc pur à 99% et l'acier carboné DCO1 dont la composition chimique donnée par EN 10130/10139, est présenté dans le Tableau II.2.



Ces matériaux ont été choisis car ils présentent un intérêt majeur dans la composition, entre autres, des équipements métalliques domestiques, électroniques, électroménagers.

**Tableau II. 2 : Composition chimique de l'acier carboné DC01**

DC01	Composition chimique (%)			
	C	Mn	P	S
	≤ 0,12	≤ 0,60	≤ 0,045	≤ 0,045

La taille des échantillons exposés pour réaliser les tests de gravimétries sont de 100 x70 mm. Des échantillons de 25 x 20 mm ont été également exposés pour réaliser les tests électrochimiques et les analyses de surface. L'épaisseur des échantillons est de 1mm. Avant exposition, tous les échantillons ont été polis mécaniquement avec du SiC jusqu'au grade 1200 afin d'uniformiser la surface et éliminer les irrégularités. Ils ont ensuite été rincés à l'eau distillée puis l'éthanol, séchés à l'air puis pesés à  $10^{-4}$  g près dans une microbalance Adam Nimbus 210-001 avant d'être stockés dans un dessiccateur. Un triplicat d'échantillons a été préparé pour chaque matériaux et pour chaque période d'exposition.

### 3. Dispositif expérimental mis en place in situ

Le dispositif placé sur les différents sites d'exposition comprend un pupitre d'exposition (support des matériaux), des outils de suivi des concentrations des espèces corrosifs ( $H_2S$ ,  $Cl^-$ ) présentes dans l'atmosphère.

➤ **Pupitre d'exposition** : Les échantillons de cuivre, de zinc et d'acier carboné DC01 ont été exposés aux conditions atmosphériques extérieures sur des pupitres inclinés à  $45^\circ C$  selon la norme EN13523-19, installés sur les quatre sites sélectionnés (Figure II.2). Les pupitres exposés font 1700 mm de largeur sur 500 mm de longueur, et ont été élaborés en acier inoxydable et en bois. Ils sont orientés Sud-Est dans la direction des vents majoritaires en Martinique. Au total, plus de 400 échantillons ont été exposés in-situ sur l'ensemble des sites. La durée d'exposition maximale est de 12 mois avec des durées de collecte de 3 mois, 6 mois, 9 mois. L'exposition des matériaux a débuté le 20 mai 2021.

➤ **Dispositifs de suivi des concentrations en  $H_2S$**  : Les mesures de concentration en sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) sont effectuées à l'aide du système de microcapteurs Cairpol (société Envea) (Figure II.3-a). Celui-ci se compose d'un module GPRS, Cairnet, couplé à une paire de capteurs, Cairsens (situés à l'intérieur du Cairnet), Figure II.3-b. Il permet de mesurer en continu et en temps réel les concentrations de polluants tels que le  $H_2S$ . Chaque dispositif étant autonome, les données infimes sont transmises à distance toutes les dix minutes à une base de données qui centralise toutes les mesures effectuées par le réseau. La limite de détection du  $H_2S$  est de 0,03 ppm. Ces

appareils constituent le réseau fixe des algues sargasses et permettent de suivre en permanence et en temps réel les concentrations des gaz émis par la putréfaction des algues sargasses.



Figure II.2 : Dispositif expérimental placé sur les différents sites étudiés

➤ **Dispositifs de mesure des ions chlorures** : L'échantillonnage est réalisé conformément à la norme NF X 43-014. Le prélèvement est effectué à l'aide d'un collecteur cylindrique en plastique de type Owen, de hauteur suffisante pour éviter toute perte d'échantillon (Figure II.4).

Il est équipé d'un entonnoir dont le diamètre est connu précisément afin d'évaluer le dépôt atmosphérique en  $\text{mg}/\text{m}^2/\text{jour}$ . Les échantillons sont prélevés tous les 30 jours pour être analysés. L'échantillon est tamisé sur une maille de 1 mm pendant toute la durée de l'échantillonnage. L'analyse des retombées atmosphériques est réalisée par le Laboratoire Territorial d'Analyses de la Martinique, conformément aux normes NF EN ISO 14911 et NF EN ISO 10304-1 par le dosage des anions dissous par chromatographie ionique liquide.



Figure II.3 : Capteur cairpol



Figure II.4 : Jauge Owen pour la collecte des eaux de pluie

### III. Gravimétrie

L'analyse par gravimétrie permet de déterminer la vitesse de corrosion sur une plage de temps relativement longue. C'est une méthode simple à mettre en œuvre, qui ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'exposition. La vitesse de corrosion est obtenue par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{Std} \quad (1)$$

$V_{corr}$  peut s'être exprimée en  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  ;  $\Delta m$  est la différence entre la masse initiale et la masse après exposition et élimination des produits de corrosion ;  $d$  est la densité volumique du métal considéré (en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ; et  $t$  est la durée d'exposition (en an).

Les échantillons sont traités chimiquement conformément à la norme NF EN 8407 pour éliminer les produits de corrosion. Avant tout traitement chimique, les surfaces des échantillons sont brossés mécaniquement pour éliminer les produits de corrosion détachés. Chaque type de matériau subie le traitement qui lui est approprié. Le tableau II.3 regroupe les conditions de décapage chimique des différents matériaux étudiés.

Le traitement est effectué dans un bain à ultrasons pour optimiser le processus. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée et à l'éthanol, puis séchés à l'air libre avant d'être pesés pour déterminer la masse perdue. Ce processus de nettoyage chimique est répété plusieurs fois pour chaque échantillon jusqu'à ce qu'un plateau de masses soit atteint. La vitesse de corrosion moyenne est calculée pour chaque période et chaque site d'exposition à partir d'un triplicat d'échantillon.

**Tableau II.3 : Procédure de nettoyage chimique pour éliminer les produits chimiques selon la norme ISO 8407**

Matériaux	Traitement chimique	Temps d'immersion	Temperature
<b>Acier</b>	500 ml d'acide chlorhydrique (HCl, $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$ ) et 3,5g d'hexaméthylène Tétramine dans l'eau distillée pour obtenir 1000 ml	10 à 40 min	20-25°C
<b>Cuivre</b>	100 ml d'acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ ) dans 900 ml d'eau distillée	1-10 min	20-25°C
<b>Zinc</b>	100g de chlorure d'ammonium (NH <sub>4</sub> Cl) dans de l'eau distillée pour obtenir 1000 ml	2 à 20 min	70°C

## IV. Techniques de caractérisation des surfaces de corrosion

### 1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse basée sur la diffraction de des rayons X sur les plans cristallographiques d'un échantillon. Il en résulte alors un phénomène

d'interférences constructives en fonction de la structure cristallographique, de la longueur d'onde et de l'angle du faisceau incident. Cette technique est utilisée dans ce travail pour déterminer les structures cristallographiques des différentes phases présentes dans la couche de produits de corrosion.

➤ **Principe :** Un réseau cristallin est constitué des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. La distance entre deux plans réticulaires est notée  $d_{hkl}$ , ou  $h, k, l$  sont les indices de Miller. Lorsqu'un faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur la surface d'un échantillon selon un angle incident  $\theta$ , la diffraction de ce celui-ci ne se produit que si la relation de Bragg, exprimée ci-dessous, est vérifiée.

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

Avec  $n$  l'ordre de réflexion. Le faisceau incident n'est alors diffracté que dans certaines directions données par les différentes familles réticulaires ( $h, k, l$ ). Cette loi de diffraction est illustrée sur la Figure II.5.

➤ **Dispositif utilisé :** Le diffractomètre utilisé est un PANalytical Empyrean. Le dispositif est constitué d'une source X, d'un porte échantillon, d'un détecteur de rayon X et d'un système d'acquisition. L'échantillon est fixé, tandis que la source et le détecteur se déplacent sur un cercle autour de l'échantillon chacun avec un angle  $2\theta$ . La radiation utilisée est celle du cuivre ( $\lambda K\alpha_1=1,5408\text{\AA}$ ) et le détecteur utilisé est un scintillateur à gaz (Figure II.6).

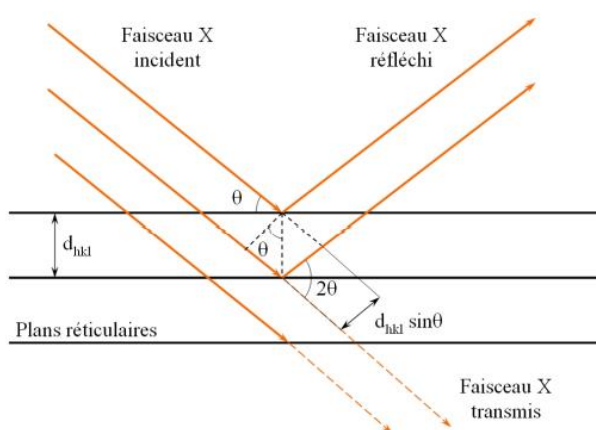


Figure II.5 : Condition de Bragg

A la fin de l'acquisition, un diffractogramme (Intensité=  $f(2\theta)$ ) est obtenu et permet de déterminer, à partir des positions des pics de diffraction, la structure cristalline, les paramètres de mailles ainsi que la texture des différentes phases présentes dans la couche de corrosion.

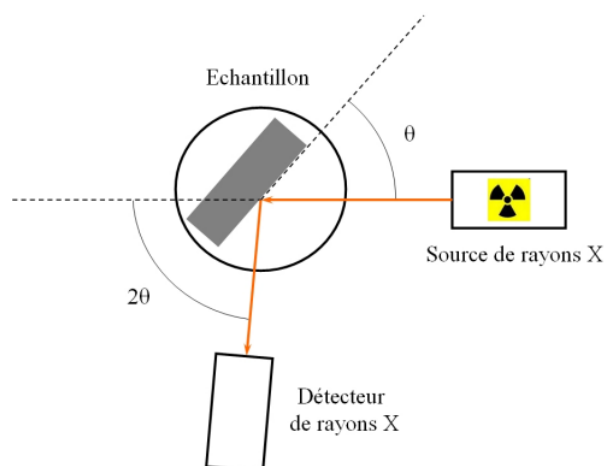


Figure II.6 : Dispositif expérimental de la diffraction des rayons X

## 2. Microscopie Electronique à Balayage / la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie - MEB/EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière et permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un matériau avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique.

➤ **Principe :** La microscopie électronique à balayage repose sur le bombardement de la surface d'un échantillon par des électrons. L'utilisation de ce type de particules est justifiée par plusieurs critères :

- La masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique ;
- La source d'électrons est aisée à mettre en œuvre ;
- Les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes ;
- L'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon génèrent différents types d'émissions mais seuls trois types sont principalement exploités :

- Emission d'électrons secondaires : Ces électrons sont arrachés par ionisation. Ils possèdent une faible énergie (<50 eV) et sont donc éjectés de l'échantillon sous l'effet des bombardements.
- Emission d'électrons rétrodiffusés : Ils correspondent aux électrons primaires réémis, après avoir subi des chocs élastiques avec les noyaux des atomes ainsi que des chocs inélastiques avec les électrons orbitaux, dans une direction proche de leur direction d'origine avec une perte d'une fraction de leur énergie.

- Emission des rayons X : Ils résultent de l'arrachement d'électrons des différentes couches électroniques de l'atomes qui sont immédiatement remplacés par des électrons des couches adjacentes avec émission de photons.

Ces particules sont recueillies sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. L'intensité du signal électrique obtenu dépend de la nature de l'échantillon au point de contact et de la topographie de la surface. Le principe de fonctionnement du MEB est schématisé dans la Figure II.7.

La microscopie électronique à balayage est généralement associée à un spectromètre de rayon X (EDX) pour obtenir une analyse quantitative de la composition de l'échantillon grâce à l'établissement d'analyses ponctuelles, de cartographies élémentaires ou de profils de concentrations. Cette analyse est possible sur les échantillons petits ou larges, massifs ou minces supportant le vide et le faisceau d'électrons, c'est-à-dire conducteur.

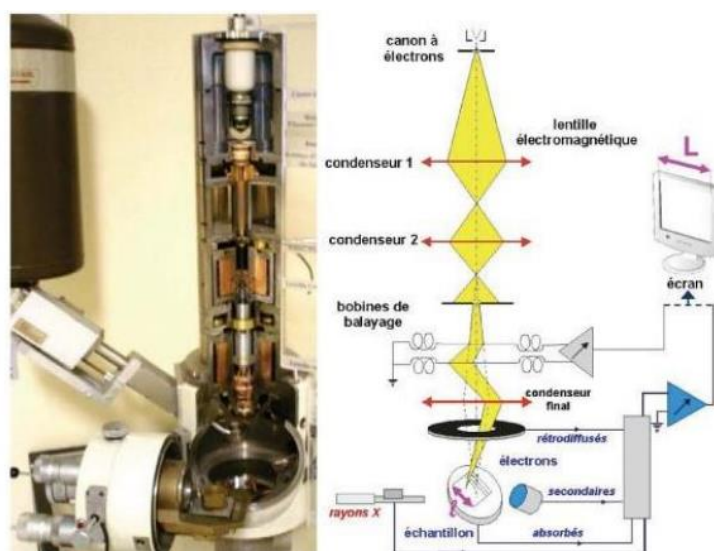


Figure II.7 : Photo de la coupe d'un MEB et schéma de fonctionnement associé

Dans ce travail, les analyses morphologiques et chimiques des produits de corrosion ont été effectuées par le biais d'un microscope électronique à balayage Hitachi S800 connecté à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie EDX.

## V. Techniques d'études électrochimiques

Dans le cadre de ce travail, les surfaces des échantillons ont été caractérisées par différentes techniques électrochimiques permettant des mesures de potentiels et/ou de courant. Ces méthodes sont classées en deux catégories :

- Les méthodes stationnaires, comme l'étude du potentiel, des courbes de polarisation, la chronopotentiométrie, la voltampérométrie qui permettent de recueillir des informations sur la thermodynamique et quelques fois sur la cinétique du système étudié. Cependant, ces techniques sont limitées dans l'étude des mécanismes réactionnels, notamment dans le cas des systèmes très résistants.
- Pour contourner ces limitations et aborder le système d'un point de vue phénoménologique des techniques transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique sont utilisées.

## 1. Principes

### 1.1. Méthodes stationnaires

#### 1.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) est la première mesure accessible dans l'étude électrochimique d'un système. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans notre cas celui de l'électrode au calomel saturée Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl (2 électrodes sont nécessaires seulement). Cette méthode est fondamentale pour définir la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation et impédance électrochimique). Ce régime est considéré atteint lorsque le potentiel reste constant en fonction du temps.

#### 1.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface électrode-solution électrolytique permettent de définir le comportement cinétique d'un système électrochimique. Elles ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus global se produisant à l'interface. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise plusieurs paramètres électrochimiques d'une électrode au contact d'une électrolytique dont le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ). C'est une mesure rapide et relativement simple à mettre en œuvre. Le balayage sur des gammes de potentiels importants (plusieurs centaines de mV de part et d'autre du

potentiel d'abandon) impacte fortement la surface de l'échantillon et fait, de cette technique, une analyse destructrice.

Trois types de courbes de polarisation peuvent être observées en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charges ;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

➤ *Utilisation des droites de Tafel*

La relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode  $\eta$  ( $\eta = (E - E_{corr})$ ), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer (Equation 2), lorsque le système est un régime d'activation pure.

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left( \exp\left(\frac{2,303}{b_a} n\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{b_c} n\right) \right) \quad (2)$$

Où  $I_a$  et  $I_c$  sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,  $I_{corr}$  le courant de corrosion,  $b_a$  et  $b_c$  les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1-\alpha)n F} \quad (3)$$

Avec  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons transférés, et  $\alpha$  le coefficient de transfert.

Dans le cas de fortes surtensions anodiques ( $\eta_a$ ) ou cathodiques ( $\eta_c$ ) (supérieures à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique ou cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable par rapport à l'autre et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la figure II.9 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

La simplification de la relation de Butler-Volmer donne une relation entre la surtension de l'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\log I = \alpha + \frac{\eta_a}{b_a} \quad (\text{Branche anodique}) \quad (4)$$

$$\log I = \alpha + \frac{\eta_c}{b_c} \quad (\text{Branche cathodique}) \quad (5)$$



Où  $\alpha$  est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion  $I_{corr}$ . Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la linéarité entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure II.8).

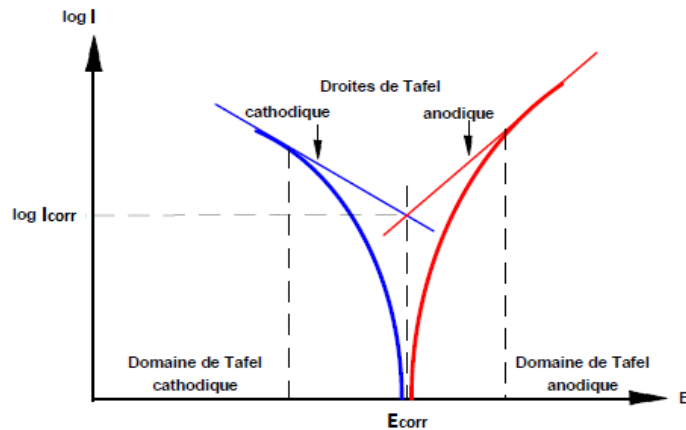


Figure II.8 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

### ➤ Résistance à la polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe  $E=f(I)$  au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à  $+ ou - 25 \text{ mV}$ . La résistance de polarisation est la pente  $\Delta E/\Delta I$  de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Elle est définie par la formule de Stern-Geary (Equation 6), qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer (équation) précédemment citée, selon la relation (pour  $E = E_{corr}$ ) :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right) = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2,303 (b_a + b_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (6)$$

$$\text{En posant } B = \frac{b_c \times b_a}{2,303 (b_c \times b_a)}, \text{ on arrive à l'expression : } I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (7)$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe  $E=f(I)$  au voisinage de  $E_{corr}$  (Figure II.9).

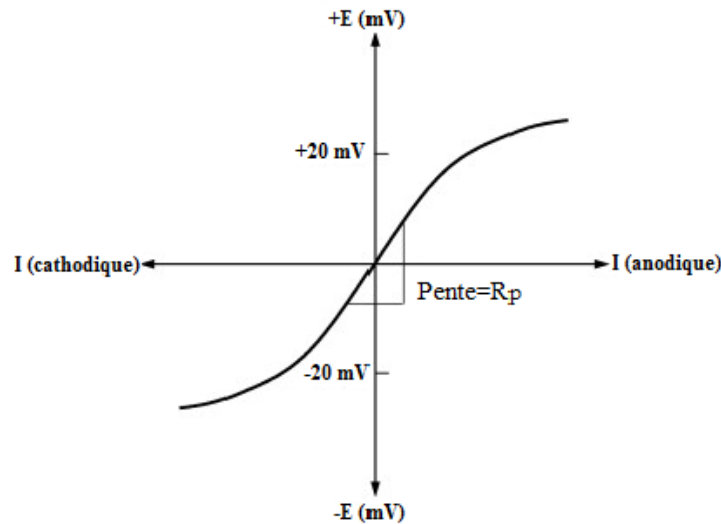


Figure II.9: Courbe du potentiel  $E$  fonction du courant  $I$  permettant la détermination de la résistance de polarisation  $R_p$

Ces techniques stationnaires, bien que couramment utilisées restent insuffisantes pour l'étude complète des surfaces de corrosion. L'utilisation de techniques transitoires est alors indispensable. La spectroscopie d'impédance électrochimique est la technique la plus utilisée et la plus adaptée pour l'étude des inhibiteurs de corrosion, et est décrite dans le paragraphe suivant.

## 1.2. Méthode transitoire : spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de mesure de la réponse électrique d'un système. L'analyse de cette réponse permet d'identifier et séparer les différents phénomènes se produisant à la proximité de la surface de l'échantillon [1,2].

Son principe consiste à appliquer une série de tensions sinusoïdales de faibles amplitudes pour une gamme de fréquences décroissantes au système (électrode + solution) et à suivre la réponse en courant pour les différentes fréquences de signal perturbateur (Figure II.10). La faible amplitude du signal d'entrée en fait une technique qui ne déstabilise pas (et donc qui ne modifie pas ou peu) l'interface ; cette technique n'est donc pas considérée comme destructrice.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (Figure II.11).

Le rapport des amplitudes tension / courant définit le module de l'impédance  $|Z|$  et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z$ .

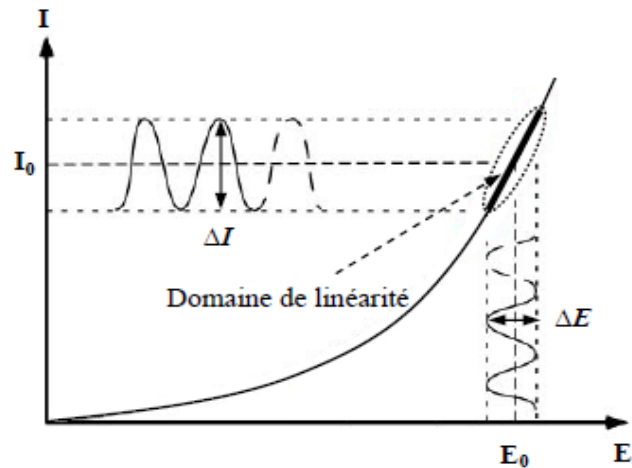


Figure II.10 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

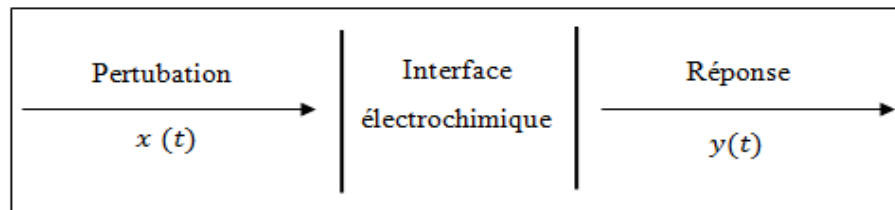


Figure II.11 : Schéma d'une fonction de transfert

L'analyse en fréquence de l'impédance permet de différencier les phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). L'exploitation des spectres d'impédance permet aussi l'obtention de nombreuses grandeurs telles que les paramètres cinétiques, les coefficients de diffusion, les conductivités, les capacités, les constantes diélectriques, etc. Elle permet également l'interprétation physique des résistances présentes dans le matériau : résistances dues au transfert de charge, à la présence de produits de la corrosion, ...etc.

#### ➤ Utilisation des circuits électriques équivalents (CEE)

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Les diagrammes de Nyquist sont obtenus en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation  $\omega$  ou en fréquence. Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_I(\omega)$  en fonction de sa partie réelle  $Z_R(\omega)$ . Les diagrammes de Bode (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement  $\log |Z(\omega)|$  et la phase en fonction de  $\log(\omega)$  ou  $\log(f)$ . Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou (CEE) composé d'éléments simples tels que :

- La résistance  $R$  ;
- La capacité  $Z_c$  ( $Z_c = \frac{-j}{C\omega}$ ) ;
- L'inductance  $Z_i$  ( $Z_i = jL\omega$ ).

Toutefois, chaque élément utilisé dans le CEE doit avoir une signification physique bien précise associée aux propriétés du système, et le spectre simulé doit représenter le plus fidèlement possible les données expérimentales.

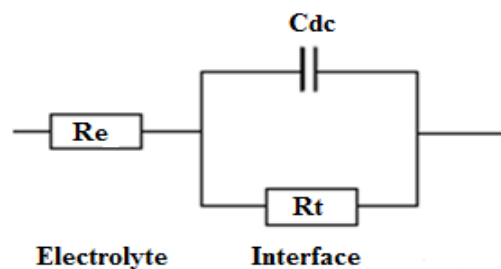


Figure II.12 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion)

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté  $C_{dc}$  ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [3,4]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la Figure II.12 appelé circuit de Randles généralisé. Ce circuit comprend une résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution ( $R_t$ ), ainsi que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence. Notons que  $C_{dc}$  et  $R_t$  sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

Cependant, ce modèle ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Par exemple, dans le cas d'adsorption sur le substrat, les spectres d'impédance obtenus dans le plan de Nyquist, présentent une boucle capacitive plus ou moins aplatie. La dégradation de la surface liée à un phénomène de corrosion peut conduire à un déphasage par rapport à l'axe des réels. Ce déphasage est généralement attribué à une dispersion de fréquences résultant de l'inhomogénéité de la surface de l'électrode due à la présence de produits de corrosion (Figure II.13) [5,6].

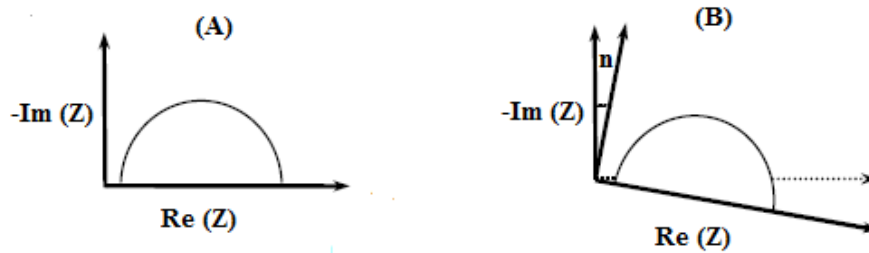


Figure II.13 : Déphasage observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre en condition réelle

Pour pallier ce phénomène d'aplatissement de la boucle capacitive, il convient d'utiliser un élément à phase constante (CPE) qui rend compte de ces inhomogénéités par l'intermédiaire du coefficient  $n$  (compris entre 0 et 1) à la place de la capacité de double couche  $C_{dl}$  dans le circuit électrique présenté dans la Figure II.13. Cet élément est décrit par la formule :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (8)$$

Où  $Q$  est la constante CPE,  $\omega$  est la fréquence angulaire (en  $\text{rad. s}^{-1}$ ),  $j^2 = -1$  est le nombre imaginaire et  $n$  est un exposant CPE.

En présence d'un film (produits de corrosion) à la surface du métal, le diagramme d'impédance sera formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (Figure II.14). La boucle à hautes et moyennes fréquences peut être attribuée à la présence d'un film, la boucle à faibles fréquences peut, elle, être attribuée à un phénomène de transfert de charge à l'interface. Une augmentation des deux boucles capacitives peut traduire une amélioration de l'efficacité inhibitrice du système. Le CEE utilisé pour traduire ce système est également présenté dans la Figure II.14 [7–9].

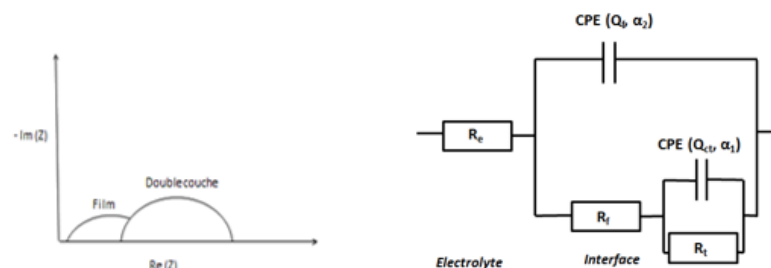


Figure II.14 : Diagramme de Nyquist présentant deux boucles capacitives, attribuées à la formation d'un film à hautes fréquences et au transfert de charges à moyennes fréquences et CEE le représentant

## 2. Conditions expérimentales

Les essais électrochimiques ont été réalisés dans une cellule classique en verre à trois électrodes d'une contenance de 100 ml (Figure II.15b). L'électrode de travail utilisée propose une surface de type

rectangulaire (25 x 20 mm) en zinc, cuivre et en acier. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (SCE). Celle-ci présente un potentiel de +241 mV par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. La contre électrode est constituée de platine. Les tests sont réalisés dans une solution corrosive de chlorure de sodium à 3%.

Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques sont effectuées à température ambiante et réalisées en triplicats afin de s'assurer de la reproductibilité des essais. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat de marque «Biologic VSP VMP3» piloté par le logiciel d'analyse «Ec-lab version 11.43 » (Figure ci-contre).

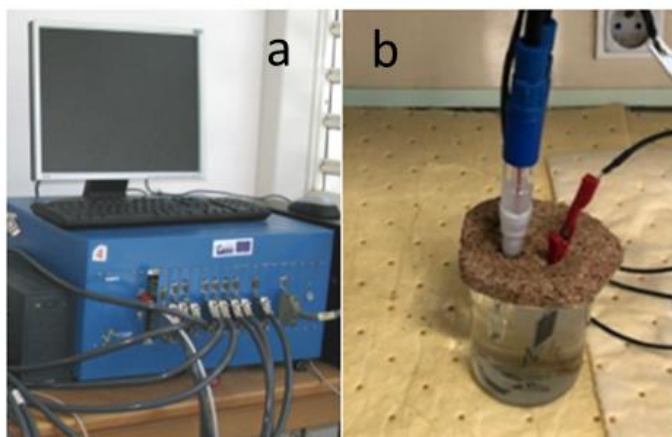


Figure II.15 : a) Potentiostat VMP3 de Biologic ; b) Cellule électrochimique

Les tests ont été réalisés dans l'ordre chronologique suivant :

- Suivi du potentiel en fonction du temps (EVT) : 3 heures sont nécessaires à la stabilisation du système.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) : Les mesures ont été effectués dans la gamme de fréquences entre 200 kHz et 1 mHz est étudiée avec une vitesse de balayage comprenant 5 points par décade et une amplitude de 5 mV.
- Polarisation linéaire (LP) : Les branches anodiques et cathodique ont été consécutivement de de -400 mV à +400 mV par rapport au potentiel de corrosion avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

## VI. Références

- [1] L. Larabi, *Thèse de Doctorat d'état*, Université de Tlemcen. 2004.
- [2] E. Schashl, *Methods for evaluation and testing of Corrosion Inhibitors*, By C. Nace Houston, 1973.
- [3] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », *PPUR Press. Polytech.*, vol. 12, 1993.
- [4] J.-P. Diard et B. Le Gorrec, *Cinétique électrochimique*, Hermann. 1996.
- [5] D. A. López et S. N. Simison, « The influence of steel microstructure on CO<sub>2</sub> corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole », *Electrochim Acta*, vol. 48, n° 7, p. 845, 2003.
- [6] C. A. Schiller et W. Strunz, « The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models », *Electrochim Acta*, vol. 46, n° 24-25, p. 3619, 2001.
- [7] A. Lecante, F. Robert, et al, « Anti-corrosive properties of S.tinctoria and G. ouregou alkaloid extracts on low carbon steel », *CurrApplied Phys.*, vol. 11, n° 3, p. 714, 2011.
- [8] N. El Hamdani, R. Fedil, et al, « Alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, p. 1294-1305, 2015.
- [9] X. Ma, X. Jiang, et al, « New corrosion inhibitor acrylamide methyl ether for mild steel in 1M HCl », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 371, p. 248-257, 2016.

# **Chapitre III : Influence du H<sub>2</sub>S issu de la biodécomposition des sargasses sur la corrosion atmosphérique du cuivre**

---

## **I. Introduction**

Ce chapitre a pour but d'étudier l'influence du H<sub>2</sub>S issu de la décomposition des algues sargasses sur le processus de corrosion du cuivre pur dans une atmosphère marine. L'intérêt de ce travail est de définir plus finement le rôle du couple H<sub>2</sub>S/ions Cl<sup>-</sup>. Pour cela, les échantillons de cuivre ont été exposés dans différentes conditions environnementales caractérisant chacun des quatre sites plus ou moins impactés par les échouages d'algues sargasses. Les quatre sites retenus ont été choisis sur divers critères succinctement décrits dans le chapitre II. Les échantillons ont été exposés pendant une période de 3 à 12 mois. Les résultats obtenus par gravimétrie, méthodes électrochimiques, MEB/EDX et DRX seront détaillés dans ce chapitre.

## **II. Mesures des concentrations en H<sub>2</sub>S et ions chlorures**

### **II.1 Mesures de H<sub>2</sub>S sur les différents sites**

L'évaluation de la concentration moyenne journalière en H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère, durant la période d'exposition allant de mai 2021 à mai 2022, sur les sites étudiés est représentée sur la Figure III.1. Les moyennes de concentration sur les périodes d'exposition sont représentées sur le Tableau III.1.



On note une variation de la concentration au cours des périodes d'exposition en raison des échouages irréguliers d'algues sargasses. Les concentrations mesurées en H<sub>2</sub>S sont plus fortes entre mai et septembre correspondant, à la période de croissance et de prolifération des algues sargasses, et à notre première période d'exposition.

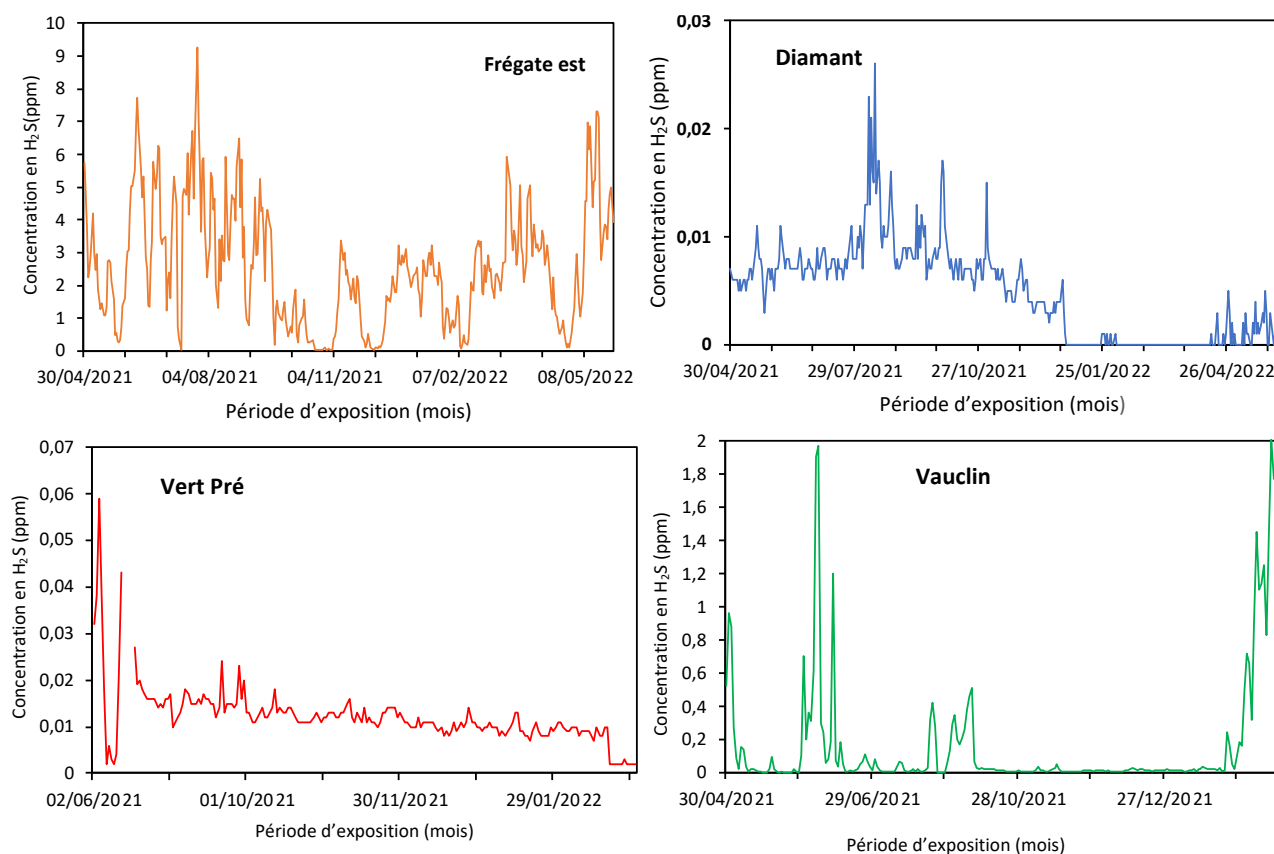


Figure III. 1 : Évolution de la concentration moyenne journalière en H<sub>2</sub>S sur les sites étudiés

A Frégate Est, site le plus impacté par les échouages de sargasses, les concentrations en H<sub>2</sub>S varient en moyenne entre 0 et 9 ppm journaliers (Figure III.1). Le taux de H<sub>2</sub>S dans l'air est deux fois plus important sur la première période d'exposition et est quasi constant sur les trois autres périodes.

Tableau III.1. Concentrations moyennes en H<sub>2</sub>S calculées pour les différentes périodes d'exposition

Sites	Concentrations moyennes en H <sub>2</sub> S (ppm)			
	3 mois	6 mois	9 mois	12 mois
Diamant	0,01	0,01	0,01	0,00
Frégate Est	4,15	2,82	2,42	2,59
Vert.pré	0,02	0,02	0,01	0,01
Vauclin	0,18	0,12	0,10	0,17

Au Diamant, comme au Vert-pré, les concentrations en H<sub>2</sub>S sont très faibles, comprises entre 0 et 0,06 ppm. Ceci s'explique par l'absence d'échouements conséquents de sargasses en raison de la

position géographique de ces deux sites. Le premier est situé au confluent de la mer des caraïbes et de l'océan atlantique et le second sur les hauteurs de la Martinique à plus de 5 km des bords de mer. Les mesures de H<sub>2</sub>S au Vauclin sont comprises entre 0 et 2,5 ppm journaliers avec une moyenne autour de 0,15 ppm sur les différentes durées d'exposition. Ainsi, l'atmosphère de ce site se présente comme la médiane des deux cas de figures précédemment décrits.

## II.2 Mesures des ions chlorures

Les mesures de H<sub>2</sub>S sont complétées par des dosages des ions chlorures (Cl<sup>-</sup>) présents dans l'atmosphère notamment en proche littoral. La Figure III.2 présente les concentrations moyennes en Cl<sup>-</sup> obtenues dans trois des sites étudiés.

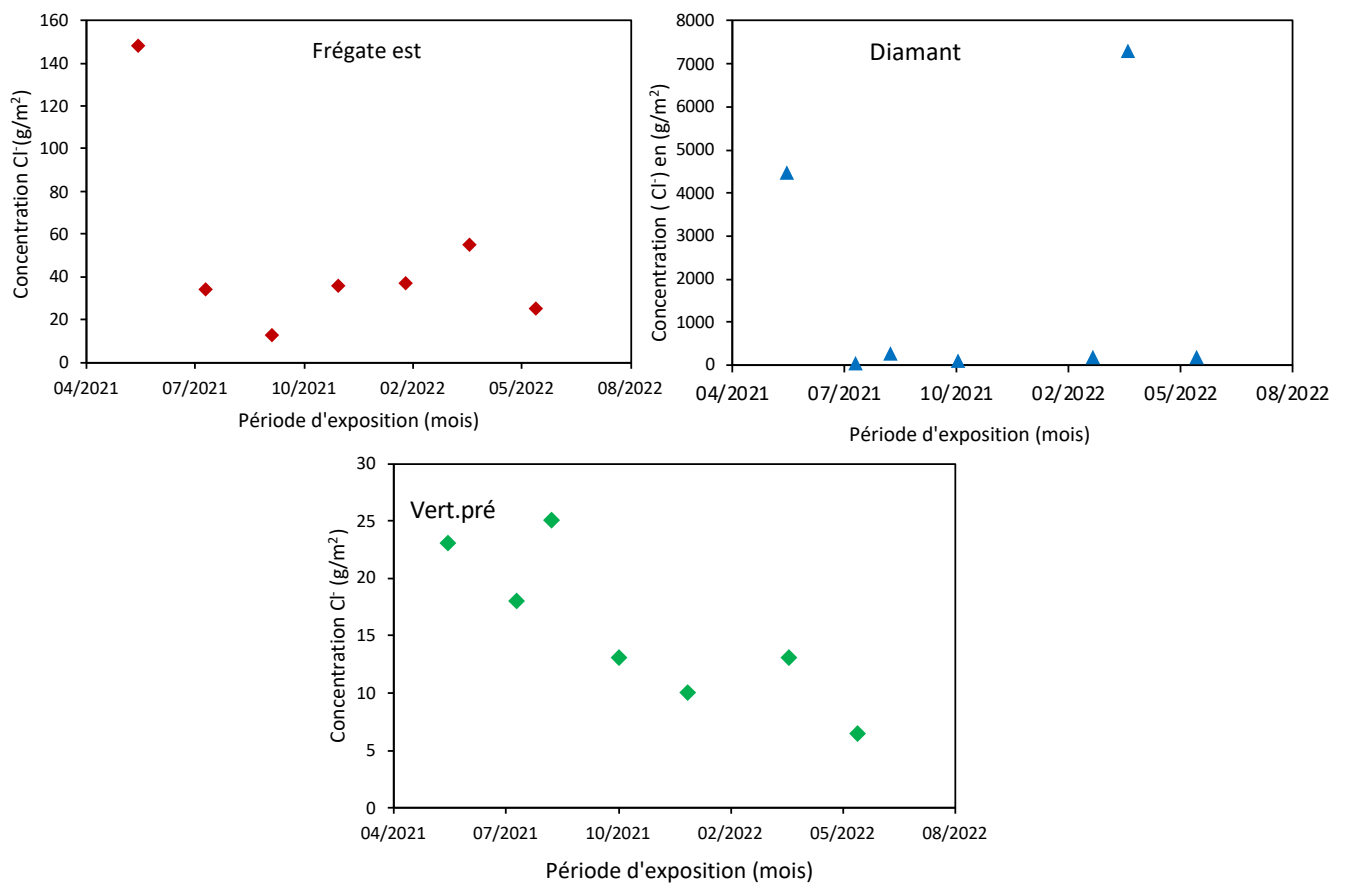


Figure III.2. Concentrations moyennes en ions Cl<sup>-</sup> mesurées sur les différents sites étudiés

Il en ressort que l'atmosphère du site du Diamant est 30 fois plus chargée en Cl<sup>-</sup> que celle de Frégate Est, avec une concentration moyenne de 1800 g/m<sup>2</sup> par jour (Tableau III.2). Ceci est lié à la présence d'une mer particulièrement houleuse et des courants marins très violents favorisant la dispersion des polluants dans l'air.

Par ailleurs, en s'éloignant des bords de mer, la concentration en Cl<sup>-</sup> baisse (Vert. Pré). La disposition du site du Vauclin étant similaire à celle du Diamant (mer houleuse, vents violents), les taux de Cl<sup>-</sup> peuvent être ainsi comparables.

On constate également que les concentrations en Cl<sup>-</sup> sont élevées entre avril et juillet, en raison des températures légèrement plus élevées et les précipitations plus faibles (Figure III.2). Pour résumer, si l'on se réfère à ces données, quatre types d'atmosphères sont clairement distinguables :

- Type 1 : une atmosphère riche en ions Cl<sup>-</sup> mais très faible en H<sub>2</sub>S (cas du Diamant) ; celle-ci peut être considérée comme une atmosphère marine « classique » (sans H<sub>2</sub>S).
- Type 2 : une atmosphère riche en H<sub>2</sub>S mais à faible en ions Cl<sup>-</sup> (cas de Frégate Est) ;
- Type 3 : une atmosphère pauvre en Cl<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>S représentative d'un site éloigné des rivages et des zones d'échouage des sargasses (cas du Vert Pré)
- Type 4 : une atmosphère intermédiaire riche en H<sub>2</sub>S (mais moins que celle du type 2) et riche en Cl<sup>-</sup> probablement en concentration comparable avec le type 1 (cas du Vauclin)

**Tableau III.2. Concentrations moyennes en ions Cl<sup>-</sup>**

[Cl <sup>-</sup> ] (g/m <sup>2</sup> /jour)	Sites			
	Diamant	Frégate Est	Vert. Pré	Vauclin
	1800	50	15	~1800

### III. Étude gravimétrique

La mesure de la perte de masse a permis d'évaluer la cinétique de corrosion des échantillons de cuivre exposés sur les sites impactés ou non par les échouages des algues sargasses.

Afin d'avoir une vision claire des dommages, la perte de masse est convertie en perte d'épaisseur ( $\epsilon$ ) à partir de l'équation suivante (1).

$$\epsilon(\mu m) = \frac{10 \cdot \Delta m}{S \cdot d} \quad (1)$$

Avec  $\Delta m$  : la masse perdue (g) ;  $d$  : la densité volumique du cuivre (8,96 g.cm<sup>-3</sup>) ;  $S$  : la surface du cuivre (cm<sup>2</sup>)

La Figure III.3 montre la variation de la perte d'épaisseur moyenne ( $\epsilon$ ) en fonction de la durée d'exposition. Pour mieux comprendre la cinétique de corrosion, les pertes d'épaisseur sont comparées en présence et absence de H<sub>2</sub>S (respectivement à Frégate Est et au Diamant), dans une atmosphère marine. Après 12 mois d'exposition, la perte d'épaisseur moyenne des échantillons de cuivre à Frégate est 15 fois plus importante que celle observée au Diamant. Ceci montre clairement la grande influence des gaz issus de la décomposition des sargasses dans la cinétique de corrosion.

Toutefois, lorsque les échantillons sont exposés loin des rivages et des zones fortement impactées par les échouages de sargasses comme c'est le cas du Vert. Pré, les pertes d'épaisseurs sont moins importantes et la corrosion est alors moins sévère.

La présence à la fois de H<sub>2</sub>S et des ions Cl<sup>-</sup> dans l'atmosphère du Vauclin conduit à des pertes d'épaisseur relativement importantes. La part d'influence de chacun des corrosifs ne pouvant être clairement établie, l'hypothèse d'un effet de synergie peut alors se poser.

Dans plusieurs études [1] la cinétique de corrosion du cuivre en atmosphérique marine est représentée par une fonction de puissance de type :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 t^\alpha \quad (2)$$

Avec  $\varepsilon_1$  et  $\alpha$  sont des constantes.  $\varepsilon_1$  représente classiquement l'épaisseur perdue après 1 an d'exposition et  $\alpha$  est l'exposant qui caractérise l'effet protecteur des produits de corrosion.

L'ajustement de nos données expérimentales avec ce modèle est représenté dans la Figure III.3. Un ajustement correct avec un coefficient  $\alpha$  supérieur ou égal à 0,66 a été trouvé, pour tous les sites en accord avec des études antérieures sur le cuivre [1,2]. Ceci révèle que la dynamique de corrosion du cuivre dans les différents types d'atmosphère de la Martinique obéit à un même modèle de croissance logarithmique en fonction du temps. Ce résultat indique que la dynamique de corrosion ne dépend que du matériau quel que soit l'environnement.

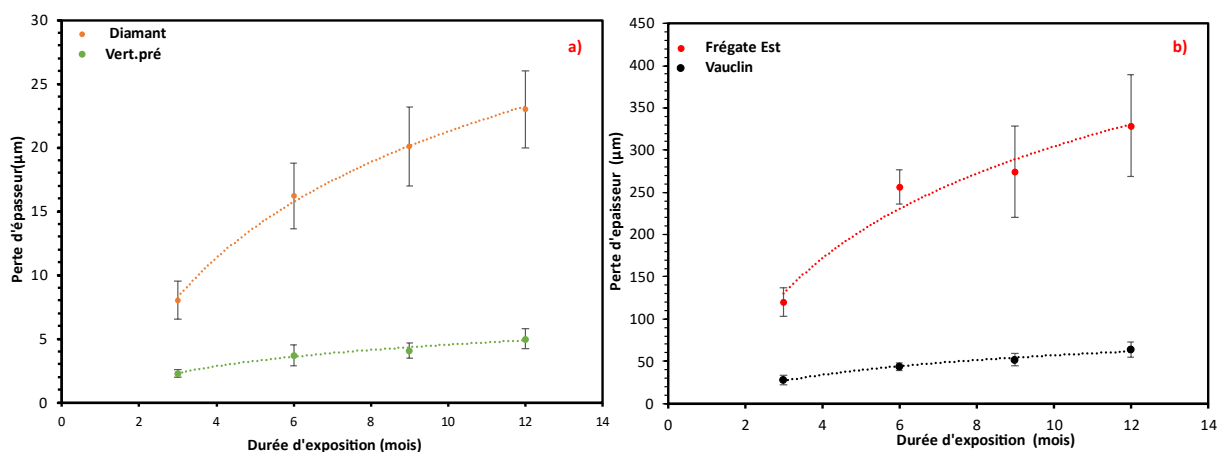


Figure III. 3. Épaisseur perdue par les échantillons de Cu exposés au (a) Diamant et Vert.Pré ; (b) Frégate Est et Vauclin

Sur la base de l'équation (1), la vitesse de corrosion moyenne ( $V_{corr}$ ) est calculée par l'équation :

$$V_{Corr} (\mu m. an^{-1}) = \frac{\varepsilon}{t} \quad (3)$$

Les vitesses de corrosion en fonction des sites d'exposition et de la durée d'exposition sont représentées sur la Figure III.4. Pour l'ensemble des sites, une diminution de la vitesse de corrosion en fonction du temps est observée, du probablement à la protection apportée par la couche de corrosion formée. En effet, la cinétique de corrosion peut être limitée par la vitesse de diffusion des ions Cu<sup>+</sup> à travers la couche de corrosion dont l'épaisseur augmente avec le temps [3,4]. Ceci est confirmé par les valeurs de  $\alpha$  obtenues [1-2].

A titre d'exemple et de comparaison, le Tableau III.3 rapporte les vitesses de corrosion obtenues dans différentes régions. Ces données comparées à nos résultats montrent que la vitesse de corrosion au Diamant est plus importante que celles qui sont observées dans des atmosphères marines conventionnelles [7]. En effet, la faible distance par rapport au rivage ainsi que la présence d'embruns marins chargés en chlorures provenant des vents et d'une mer agitée peuvent conduire à des vitesses de corrosion particulièrement élevées sur ce site.

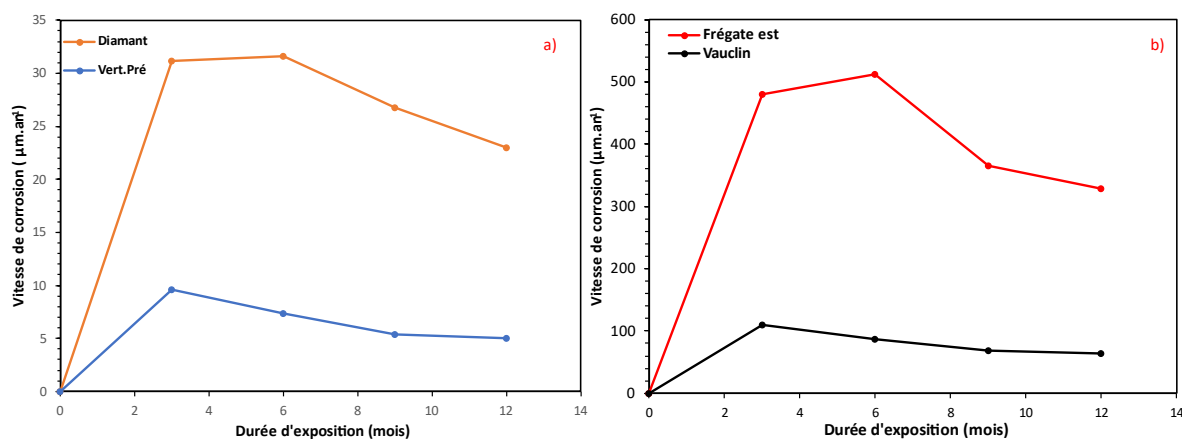


Figure III. 4. Vitesse de corrosion du cuivre exposé sur les différents sites

Tableau III.3. Vitesse de corrosion du cuivre dans une atmosphère marine pure [14]

Sites d'exposition	Pays	Vitesse de corrosion (µm. an <sup>-1</sup> )
Limon	Costa Rica	3,7
Punto Fijo	Venezuela	3,2
Acapulco	Mexico	1,2
Brest	France	2.7

Pour les échantillons exposés à Frégate Est, la cinétique de corrosion obtenue est directement corrélée à la présence de niveaux élevés de H<sub>2</sub>S [8]. L'ensemble de ces résultats montrent à la fois l'impact du H<sub>2</sub>S et de l'environnement marin sur le processus de corrosion du cuivre. La corrosivité des environnements atmosphériques est classée par la norme NFEN ISO9223. Il existe six classes de corrosivité, allant de C1 à CX encadrés par les vitesses de corrosion (Tableau III.4). Les vitesses de

corrosion obtenues au Frégate Est, au Diamant et au Vauclin sont largement supérieures à 10 µm/an, dépassant les limites supérieures de la classe CX. Ces environnements atmosphériques sont considérés comme extrêmement corrosifs. L'atmosphère du Vert Pré est également classée dans la même catégorie (Tableau III.4).

**Tableau III.4. Les classes de corrosivité selon la norme iso NFEN ISO9223**

Classe de corrosivité	Vitesse de corrosion du cuivre (µm.an <sup>-1</sup> )
C1	$V_{corr} \leq 0,1$
C2	$0,1 < V_{corr} \leq 0,6$
C3	$0,6 < V_{corr} \leq 1,3$
C4	$1,3 < V_{corr} \leq 2,8$
C5	$2,8 < V_{corr} \leq 5,6$
CX	$5,6 < V_{corr} \leq 10$

#### IV. Analyses de surface

Pour compléter les résultats obtenus par gravimétrie, et afin de visualiser les produits de corrosion, nous avons utilisé la microscopie à balayage (MEB). Pour une meilleure compréhension du mécanisme de corrosion, nous avons également effectué des analyses de surface par DRX. Les observations au MEB des échantillons de cuivre exposés au Diamant et Frégate Est à différentes périodes sont représentées dans les Figures III.5 et III.7. Les pourcentages massiques des différents éléments issus de l'analyse EDX sont regroupés dans le Tableau III.5. Les Figures III.6 et III.8 montrent les diffractogrammes obtenus pour l'élément cuivre.

Deux cas peuvent être distingués en fonction de l'atmosphère, contenant (Frégate Est) ou non (Diamant) du soufre. Au Diamant, les morphologies de la surface des échantillons de cuivre exposés pendant 3, 6, 9 et 12 mois restent assez similaires (Figure III.5). Nous remarquons sur les images des échantillons de cuivre exposés au Diamant que l'intégralité de la surface est fortement endommagée (apparition d'amas gris) indiquant clairement que le cuivre subit une corrosion généralisée. Cette observation est appuyée par les valeurs EDX (Tableau III.5) et les diffractogrammes DRX (Figure III.6) révélant aucune évolution significative des %at des éléments et des produits de corrosion au cours du temps (repris dans le Tableau III.6).

En effet, seuls Cu<sub>2</sub>O et Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> sont observés tout au long de la période d'exposition. Ces produits de corrosion sont ceux obtenus habituellement observés lors d'une corrosion marine atmosphérique [10]. Ces résultats s'expliquent par la localisation du site d'exposition. Rappelons en effet que, les échantillons ont été exposés à proximité du rivage au Diamant, où les concentrations moyennes de chlorure mesurées étaient les plus élevées dans cette étude (Tableau III.2). Ceci confirme

que l'atmosphère du Diamant est caractéristique d'une atmosphère marine « classique » (sans autre polluant que les ions Cl<sup>-</sup>).

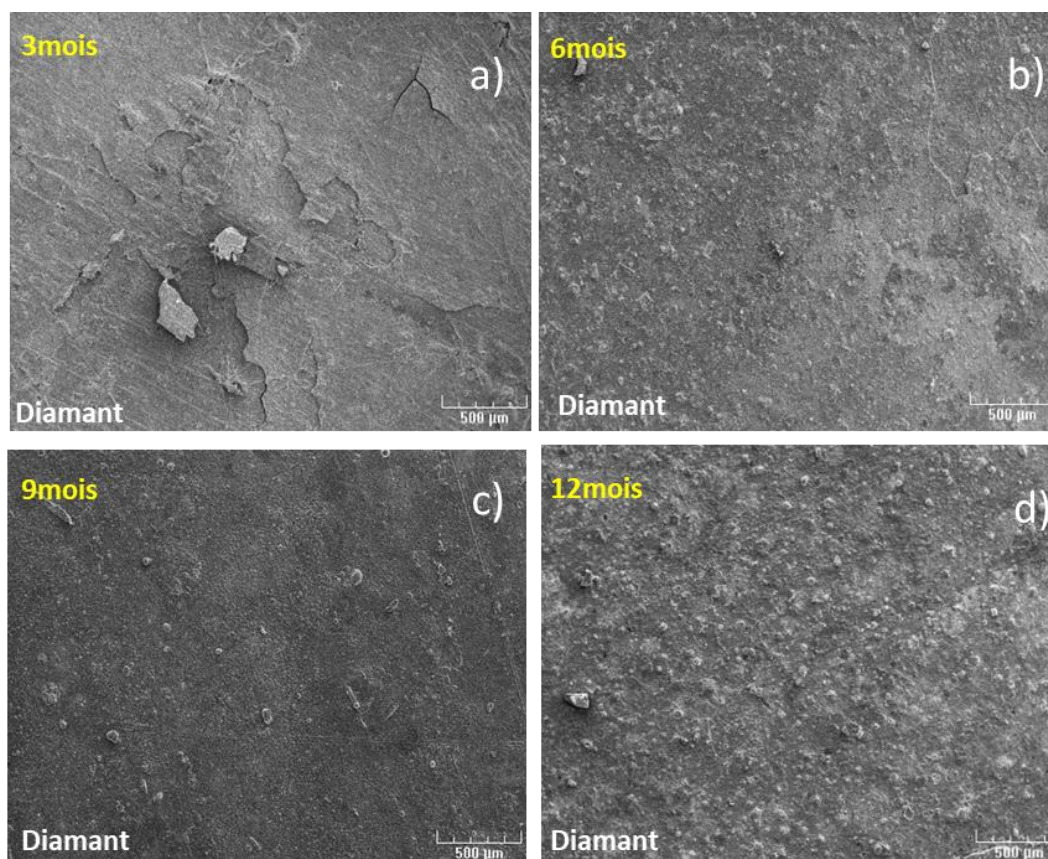


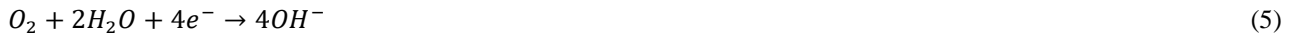
Figure III. 5 : Image MEB de la surface du Cu exposée au Diamant à (a) 3 mois, (b) 6 mois, (c) 9 mois et (d) 12 mois

Tableau III.5. Composition élémentaire de la surface corrodée du Cu au Diamant et Frégate Est après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique (%at))

Durée d'exposition	Diamant				Frégate Est			
	Cu	O	Cl	S	Cu	O	Cl	S
3 mois	38,4	56,4	5,2	/	40,6	10,3	/	49,1
6 mois	38,5	55,1	6,4	/	41,7	10,6	/	47,7
9 mois	13,2	80,0	6,8	/	22,9	27,2	/	49,9
12 mois	14,4	73,9	11,7	/	20,5	37,4	/	42,1

Le processus de corrosion du cuivre dans une atmosphère marine riche en chlorures est décrit par Lopesiono *et al* [7]. Les produits de corrosion formés sont les résultats d'une corrosion électrochimique initiée par la formation d'une couche aqueuse à la surface du métal en raison de l'humidité élevée. Il se produit alors la dissolution anodique du cuivre et la réduction du dioxygène

dissous suivant l'équation (4) et (5). En effet, l'oxyde Cu<sub>2</sub>O se forme spontanément par réaction de Cu<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> suivant l'équation (6).



Par la suite, Cu<sup>+</sup> est transformé en CuCl (nantokite) et un complexe chloré CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> soluble suivant l'équation (7) et (8).

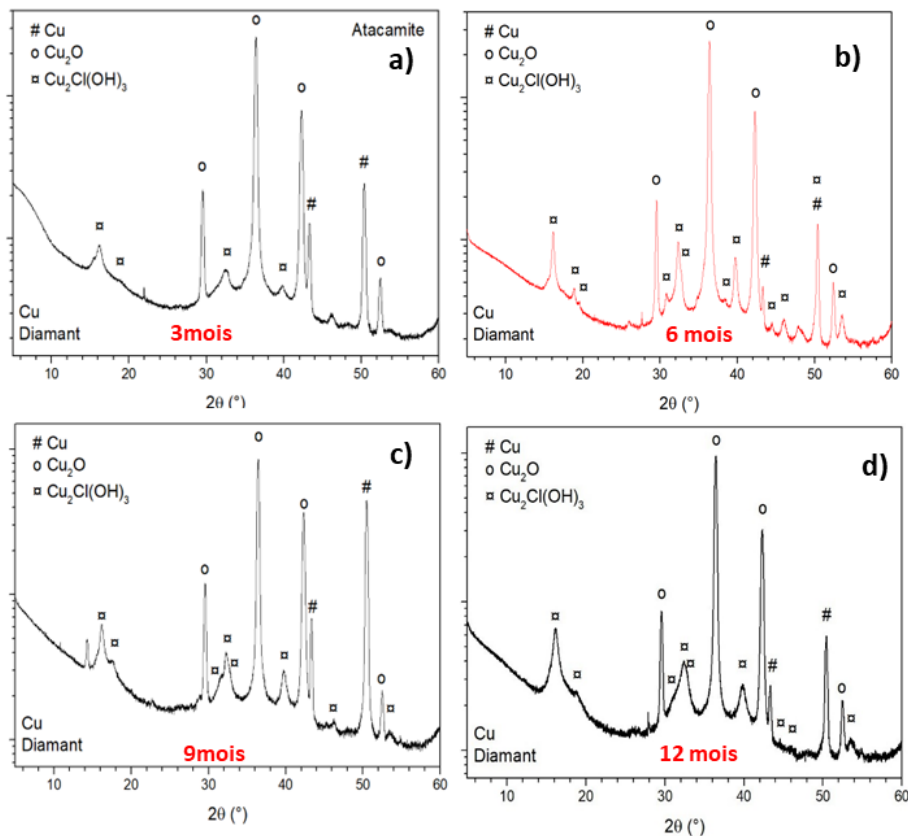
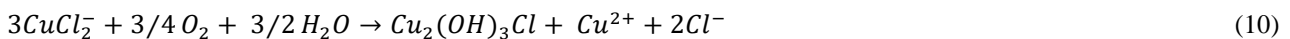
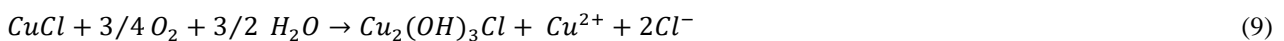


Figure III.6 : Diffractogrammes de la surface du Cu exposée au Diamant pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d) 12 mois

L'oxydation de ces deux composés en présence de dioxygène dissous conduit à la formation de chlorures de cuivre basiques Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> suivant l'équation (9) et (10).





Par ailleurs, la teneur relativement élevée en élément oxygène obtenue par EDX au Diamant peut s'expliquer par la présence d'hydroxydes et de carbonates à la surface de l'échantillon, qui ne seraient pas cristallisés et donc non détectables par DRX. De plus, le cuivre métallique est observé dans tous les cas, ce qui indique qu'en certains points, la couche de corrosion est plus fine que la profondeur d'analyse, qui est d'environ 1 µm. Ceci pourrait s'expliquer par un lessivage partiel du produit de corrosion avec la pluie.

Dans une atmosphère contenant du soufre, les échantillons exposés à Frégate Est montrent peu de variations de morphologie avec le temps d'exposition (Figure III.7). La surface du cuivre semble assez lisse mais présente des fissures dès 3 mois d'exposition. Ceci indique que des contraintes mécaniques élevées dans la couche formée rapidement provoquent la fissuration de la couche et conduisent à sa perte de compacité et à sa non adhérence à la surface métallique. Cette morphologie est classiquement observée dans la littérature, dans les conditions similaires [11].

Cette observation est confirmée par les résultats obtenus par EDX rassemblés dans le tableau III.5. Une légère diminution de la teneur en Cu accompagnée d'une augmentation de la teneur en oxygène est observée après 9 mois d'exposition. Ceci peut s'expliquer par la présence d'oxydes et hydroxydes non cristallisés à la surface du cuivre. Cependant, la teneur en soufre reste élevée et constante au cours du temps.

Après 3 mois d'exposition, le diagramme DRX (Figure III.8a) montre que le CuS est le produit principalement présent en plus des produits corrosion marine habituels alors que Cu<sub>2</sub>O et Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> ne représentent qu'une petite partie des produits de corrosion. Cette observation est cohérente avec les concentrations élevées de H<sub>2</sub>S mesurées sur ce site. Ensuite, après 6 mois d'exposition, le CuS est le produit de corrosion grandement majoritaire, comme le montre la Figure III.8 b, c et d.

Dans un travail précédent, Becker *et al* [11] ont démontré que la corrosion du cuivre dans un atmosphère contenant H<sub>2</sub>S se produisait en plusieurs étapes, en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>S. En effet, dans un tel environnement, il semble que la cuprite Cu<sub>2</sub>O natif se forme spontanément, suivant l'équation (11) proposée par Fitzgerald *et al* [6]. On observe la formation de Cu<sub>2</sub>O après 3 mois d'exposition. Cependant, il n'est pas majoritaire (Figure 8-a). Les produits de corrosion sulfureux sont, par la suite, formés.



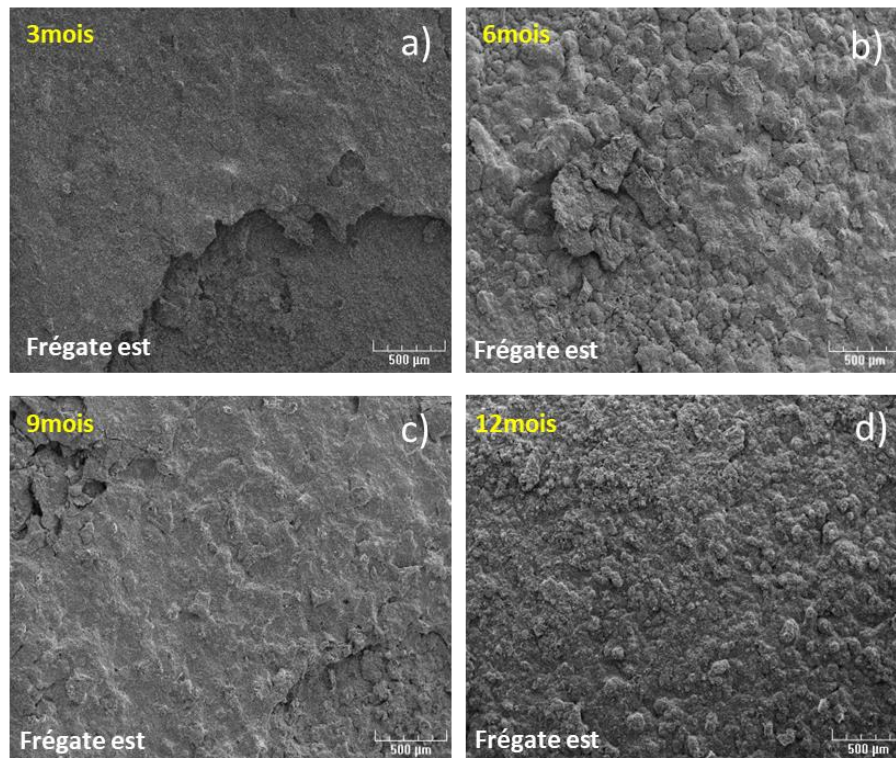
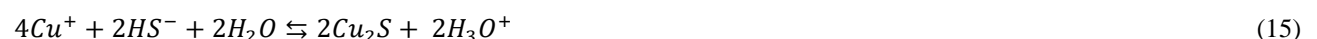


Figure III.7 : Image MEB de la surface du Cu exposée au Frégate Est à (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d) 12 mois

Selon Leygraf *et al* [12], le principal produit de corrosion du cuivre observé dans un environnement H<sub>2</sub>S est le sulfure de cuivre I (Cu<sub>2</sub>S). Il est admis que la formation de Cu<sub>2</sub>S peut être induite par différents processus de sulfuration. Cependant, dans notre cas, il s'agit d'un processus électrochimique pur décrit par les équations (12) à (15), dans lequel les ions HS<sup>-</sup>, formés par la dissolution du H<sub>2</sub>S, réagissent avec le Cu<sup>+</sup> [8,13].



Cependant, le Cu<sub>2</sub>S n'est plus présent après 6 mois d'exposition. Ce résultat est inattendu car ce composé est supposé être le principal produit de corrosion dans un environnement H<sub>2</sub>S [12].

Le comportement de Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, qui est également présent après 3 mois d'exposition mais qui disparaît après 6 mois, est similaire à celui de Cu<sub>2</sub>S. D'après Zittlau *et al* [6], la diminution du pH à la surface du cuivre en raison de la formation d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) résultant de l'oxydation de H<sub>2</sub>S par O<sub>2</sub> dissous [15], conduit à la dissolution du cuivre sous forme d'ions Cu<sup>2+</sup> (équation 16). Ces

derniers réagissent avec les ions sulfates et les hydroxydes présents dans la couche aqueuse pour former de l'antlérite (Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>) comme décrit dans l'équation (17).

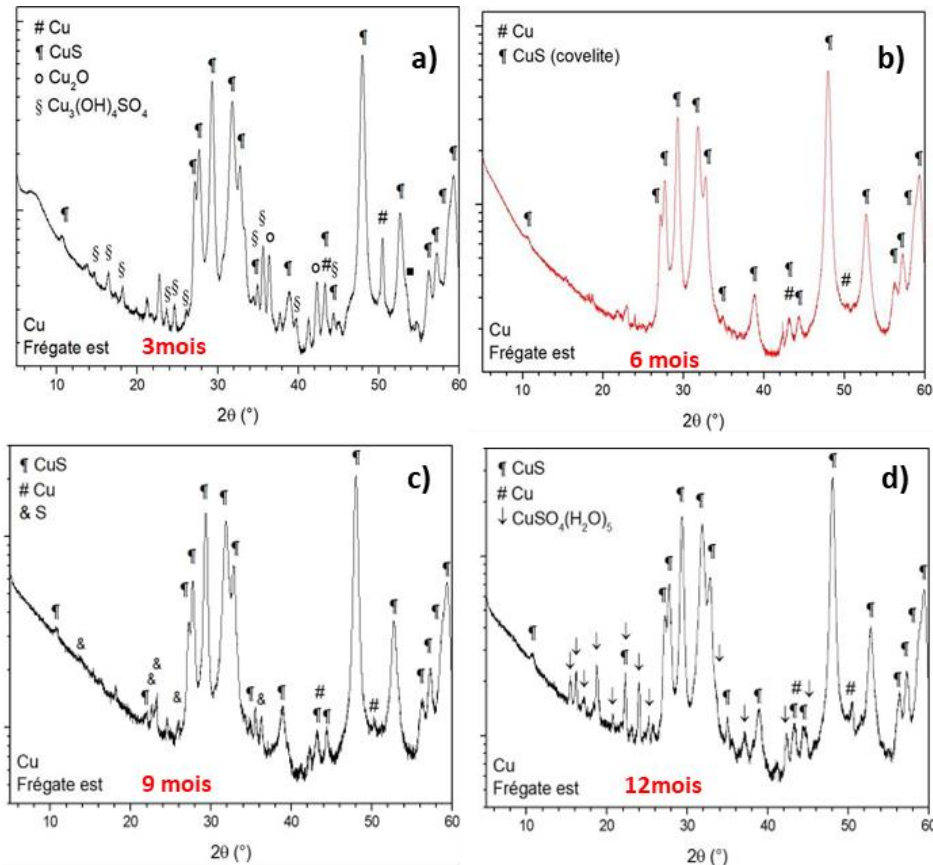


Figure III. 8 : Diffractogrammes de la surface du Cu exposée à Frégate Est pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d) 12 mois

Le dernier produit de corrosion observé par DRX sur ce site est le sulfure de cuivre II (CuS), qui est le composé principal sur la surface après 6 mois d'exposition. D'après la littérature [16], ce composé résulterait de la réaction des ions Cu<sup>2+</sup> avec les ions S<sup>2-</sup> provenant de la dissociation en deux étapes de H<sub>2</sub>S. Le processus proposé est décrit dans les équations (18) à (21).



Dans les travaux menés par Becker *et al* [11] pour une période d'exposition plus courte et dans une atmosphère contrôlée, il a été montré que, pour une concentration élevée de H<sub>2</sub>S, seul le Cu<sub>2</sub>S est présent comme produit de corrosion et qu'un mélange de Cu<sub>2</sub>S et de CuS est observé pour une faible concentration de H<sub>2</sub>S. Cependant, ces résultats ne sont pas cohérents avec les expériences en plein air réalisées dans ce travail, si l'on considère la forte concentration de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère sur ce site. En effet, le Cu<sub>2</sub>S disparaît de la surface corrodée après 6 mois d'exposition et le CuS est le principal produit de corrosion. Néanmoins, ceci pourrait être lié aux conditions climatiques extrêmes (humidité importante) et à la présence d'autres composés mineurs dans l'atmosphère pouvant jouer un rôle important dans la nature de la couche électrolytique.

D'après la littérature, il est compliqué de prédire les conditions de formation de Cu<sub>2</sub>S ou de CuS par la corrosion atmosphérique puisqu'ils sont tous les deux considérés comme des sulfures de cuivre. Toutefois, Zaafarany *et al* [17] ont suggéré la formation du CuS par la transformation du Cu<sub>2</sub>S en réagissant avec S<sup>2-</sup> suivant l'équation (22).



Cette réaction pourrait en effet être possible compte tenu de la très forte concentration de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère trouvée à Frégate Est, induisant une forte probabilité de présence de l'ion S<sup>2-</sup> en solution. Il semble donc que la nature du produit de corrosion formé soit directement influencée par la concentration de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère. Après 12 mois d'exposition, les diffractogrammes montrent l'apparition de Cu(SO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>, qui serait le produit majoritaire après le CuS. Celui-ci résulterait de la réaction des ions Cu<sup>+</sup> avec les ions sulfates issus de l'oxydation du H<sub>2</sub>S.

**Tableau III.6. Résultats DRX obtenus pour le cuivre**

	<b>Diamant</b>	<b>Frégate est</b>
<b>3mois</b>	Cu <sub>2</sub> O; Cu; Cu <sub>2</sub> Cl (OH) <sub>3</sub>	CuS, Cu <sub>2</sub> S, Cu <sub>2</sub> O; Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> , Cu
<b>6mois</b>	Cu <sub>2</sub> O, Cu, Cu <sub>2</sub> Cl (OH) <sub>3</sub>	CuS
<b>9mois</b>	Cu <sub>2</sub> O; Cu; Cu <sub>2</sub> Cl (OH) <sub>3</sub>	CuS, Cu, S
<b>12mois</b>	Cu <sub>2</sub> O; Cu; Cu <sub>2</sub> Cl (OH) <sub>3</sub>	CuS, Cu, CuSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>

Rappelons que les deux sites précédemment étudiés (Frégate Est/Diamant) ont été choisis car ils représentent deux environnements de corrosion (avec/sans H<sub>2</sub>S). Concernant les deux autres sites étudiés : le Vert Pré est situé dans un environnement rural/industriel éloigné des bords de mer et le Vauclin est baigné par un environnement marin moyennement impacté par les échouages massifs

d'algues sargasses. Il est notable de rappeler que dans ces deux sites, une corrosion anormalement rapide a été constatée par la population ou les industries qui y sont installées, ce qui explique ces choix.

La Figure III.9 représente les images MEB obtenues après 3, 6, 9 et 12 mois d'exposition au Vert pré. Aucune différence majeure n'est observée, ceci est confirmé par les résultats obtenus par EDX (Tableau III.7). Les valeurs obtenues suivent la même tendance que celle observées au Diamant. Une augmentation de la teneur en chlore est observée indiquant la présence de plus en plus importante de produits de corrosion chlorés. Néanmoins, la teneur en oxygène est plus élevée à Vert Pré, ce qui pourrait s'expliquer par la présence plus importante d'hydroxydes et de carbonates à la surface de l'échantillon, comme nous l'avons vu pour le Diamant.

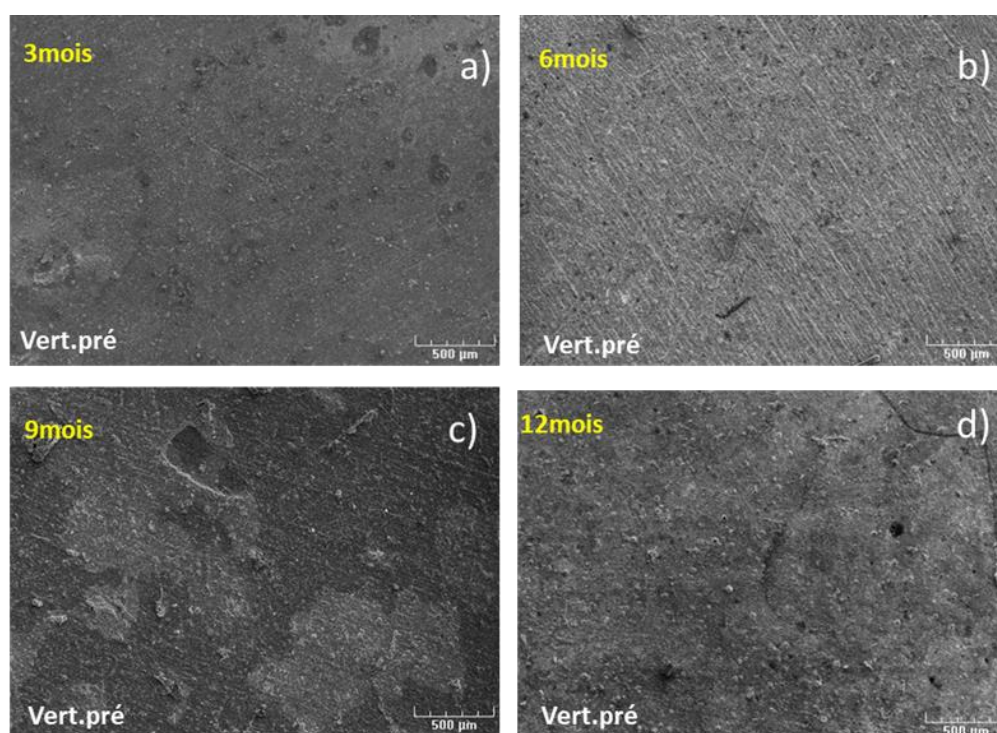


Figure III.9 : Image MEB de la surface du Cu exposée au Vert. Pré pendant 3(a), 6(b), 9(c) et 12 mois (d)

Tableau III.7. Composition élémentaire de la surface corrodée du Cu au Vert pré et au Vauclin après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique (%at))

Durée d'exposition	Vert. Pré				Vauclin			
	Cu	O	Cl	S	Cu	O	Cl	S
3 mois	15,8	81,0	3,2	/	23,7	48,0	3,2	25,2
6 mois	13,8	80,6	5,6	/	17,0	70,3	8,0	4,7
9 mois	11,7	79,9	8,4	/	4,9	72,4	20,2	2,5
12 mois	17,1	61,9	21,0	/	23,6	33,6	4,0	38,8

De plus, il convient de noter également que l'épaisseur de la couche de corrosion semble faible puisque le cuivre métallique figure parmi les espèces présentant les pics les plus élevés sur les

diffractogrammes DRX (Figure III.10) à toutes les périodes d'exposition. Cela est cohérent avec les résultats obtenus par gravimétriques qui montrent une vitesse de corrosion plus lente. En ce qui concerne les produits de corrosion, Cu<sub>2</sub>O est le produit majoritaire à 3 mois. Cependant, celui-ci semble diminuer avec le prolongement du temps d'exposition au profit du Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>. Ces constatations sont similaires à celles qui ont été réalisées au Diamant. Ainsi, pour résumer sur ce site, on peut conclure que la corrosion observée est de même nature que celle observée sur le site du Diamant, il s'agit d'une corrosion marine, mais à plus petite échelle. Ceci est certainement dû à la grande distance de ce site par rapport de la mer.

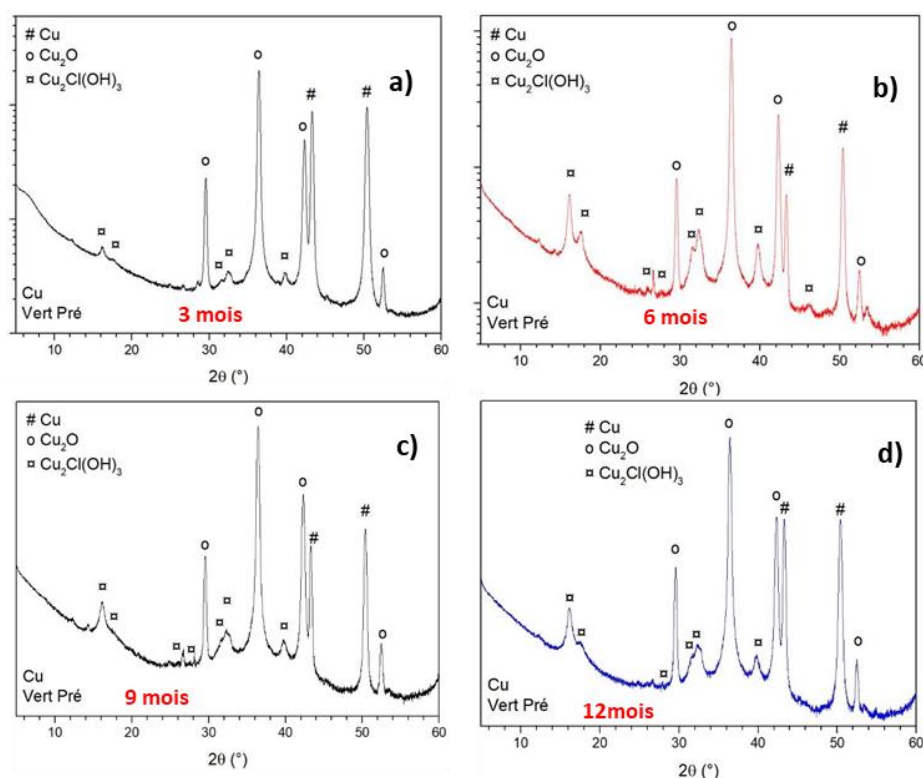


Figure III.10 : Diffractogrammes de la surface du Cu exposée à Vert pré pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d) 12 mois

Les images MEB de la surface du cuivre exposé au Vauclin montrent une variation de surface significative entre 3, 6, 9 et 12 mois d'exposition (Figure III.11). En effet, pendant les 3 premiers mois, la surface semble plutôt rugueuse avec la présence de petites fissures. Cet aspect rugueux disparaît après 6 mois d'exposition. En effet, les produits de corrosion semblent se dissocier de la surface de l'échantillon. Après 9 mois d'exposition, la surface observée semble compacte mais très irrégulière.

Ces observations se traduisent par une diminution de la teneur en soufre et une augmentation en oxygène au cours du temps (jusqu'à la période de 9 mois), comme le montre le tableau III.7. Ceci est probablement lié à la présence de Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>, qui devient un produit de corrosion majoritaire avec le

temps d'exposition, au détriment de CuS comme indiqué sur les diffractogrammes (Figure III.12). Ces résultats sont opposés de ce qui a été observé à Frégate Est.

De plus, on retrouve à la surface, tout au long de la période d'exposition, les produits de corrosion comme Cu<sub>2</sub>O et CuClN(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, couramment observée dans une corrosion atmosphérique [6] et marine [18]. Toutefois, au bout de 12 mois d'exposition, la teneur en soufre augmente, ceci se traduit par l'apparition de Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> qui prend le dessus sur les autres produits de corrosion (Figure III.12). Ceci peut s'expliquer par les échouages importants de sargasses sur cette dernière période d'exposition ayant engendré des dégagements importants de H<sub>2</sub>S.

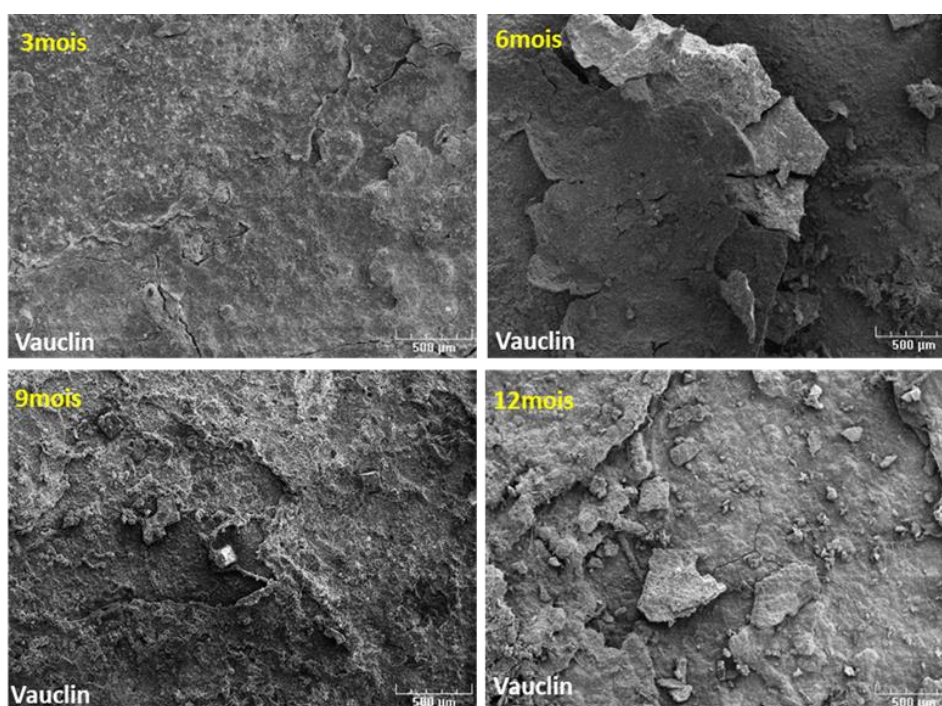


Figure III.11. Image MEB de la surface du Cu exposée au Vauclin pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d) 12 mois

Ainsi, il convient de noter que, malgré une atmosphère relativement similaire entre le Vauclin et Frégate Est (environnement marin avec présence de H<sub>2</sub>S), les produits de corrosion observés ne sont pas tout à fait similaires.

En effet, sur le premier site, les produits de corrosion chlorés sont très présents, alors que les produits sulfurés sont prédominants sur le second site. Ceci pourrait s'apparenter comme un effet combiné des deux types de corrosion 1 et 2 sur le site du Vauclin : corrosion marine « classique » de type 1 et corrosion sous H<sub>2</sub>S de type 2. Ceci expliquerait la variété des produits de corrosion et la forte vitesse de corrosion constatée. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par gravimétrie.

Cette observation est fondée par la DRX ou nous avons constaté le cuivre métallique légèrement marqué à 3 mois puis une disparition après 6 mois, alors que dans les conditions de corrosion marine, le cuivre métallique se trouve parmi les espèces principales. Le Tableau III.8 regroupe l'ensemble des produits de corrosion identifiés sur le site du Vert.Pré et du Vauclin.

Tableau III.8. Résultats DRX obtenus pour le cuivre exposé au Vert pré et le Vauclin

	Vert.Pré	Vauclin
3mois	Cu <sub>2</sub> O, Cu; Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	Cu, CuS, Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> ; CuCl <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
6mois	Cu <sub>2</sub> O, Cu; Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	CuS, Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> ; CuCl <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
9mois	Cu <sub>2</sub> O, Cu, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O, NaCl, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> ; CuCl <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N
12mois	Cu <sub>2</sub> O, Cu, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O, NaCl, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> ; Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub>

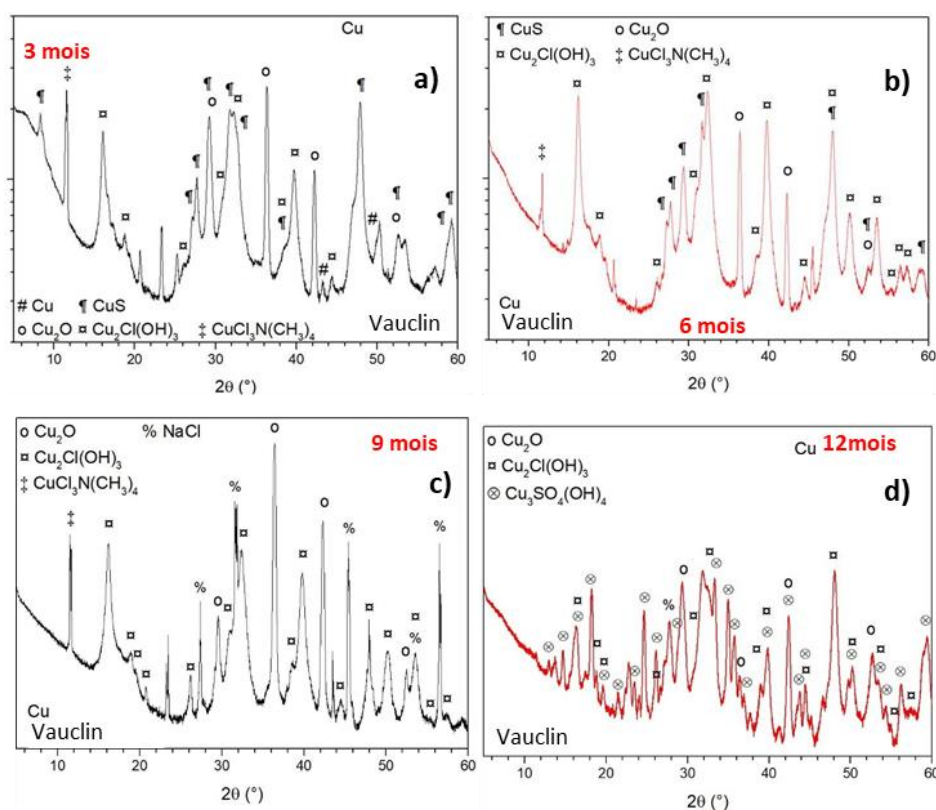


Figure III.12. Diffractogrammes de la surface du Cu exposée au Vauclin pendant (a) 3, (b) 6, (c) 9 et (d) 12 mois

## V. Études électrochimiques

### 1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'étude menée par gravimétrie, ne permet pas d'avoir une approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes



les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de la corrosion du cuivre. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion. Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

Pour faciliter la comparaison des résultats électrochimiques, les deux modèles d'atmosphère, contenant (Frégate est) ou pas (Diamant) de H<sub>2</sub>S, établis précédemment par l'analyse gravimétrie et la caractérisation, seront repris dans cette partie.

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion du cuivre exposé à différents types d'environnement pour plusieurs durées d'exposition a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et ainsi d'évaluer les performances éventuellement protectrices des produits de corrosion.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour les échantillons de cuivre exposés dans l'atmosphère du Diamant pendant 3, 6 et 12 mois sont présentés dans les Figures III.13 et III.14.

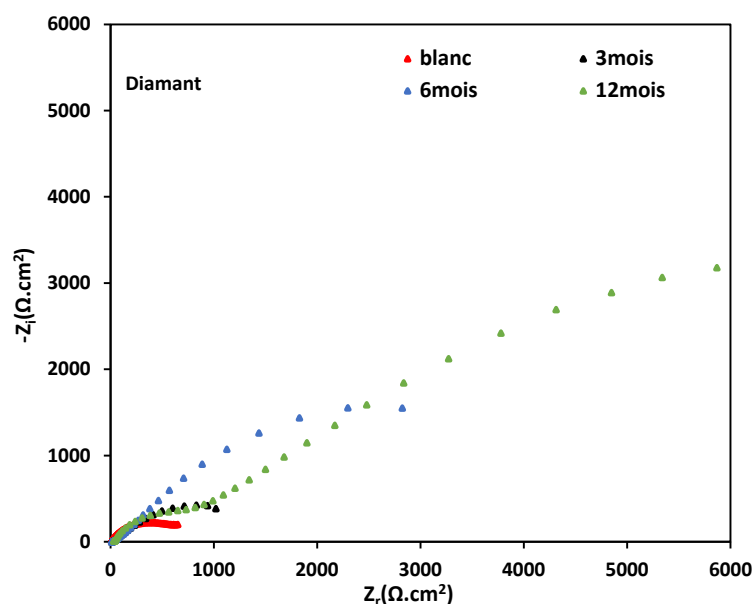


Figure III.13: Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour cuivre, exposé au Diamant à différentes périodes

Ces diagrammes sont obtenus après 3 heures d'immersion en circuit ouvert. L'électrolyte est une solution de NaCl à 3% maintenue à 25°C. Les diagrammes d'impédance électrochimique, du

cuiivre non exposé, se caractérisent par deux constantes de temps (Bode). La boucle à hautes fréquences (HF) est associée à un phénomène diffusionnel en solution. La boucle à basses fréquence (HF) est attribuée au transfert de charge accompagnant la dissolution du cuivre.

L'inspection des diagrammes de Nyquist de cuivre exposé présentés dans la Figure III.13 montre également la présence de deux boucles capacitives dont une peu marquée à hautes fréquences pour les échantillons exposés pendant 3 mois et 6 mois. Le tracé de l'impédance en coordonnées de Bode (Figure III.14) met en évidence deux constantes de temps bien distinctes.

Les diagrammes montrent également une augmentation des diamètres des demi-boucles capacitives avec l'augmentation de la durée d'exposition. Cette augmentation est confirmée par une diminution de l'angle de phase dans la Figure III.14. Ces constats indiquent que le caractère protecteur de la couche constituée des produits corrosion croît en fonction de la durée d'exposition.

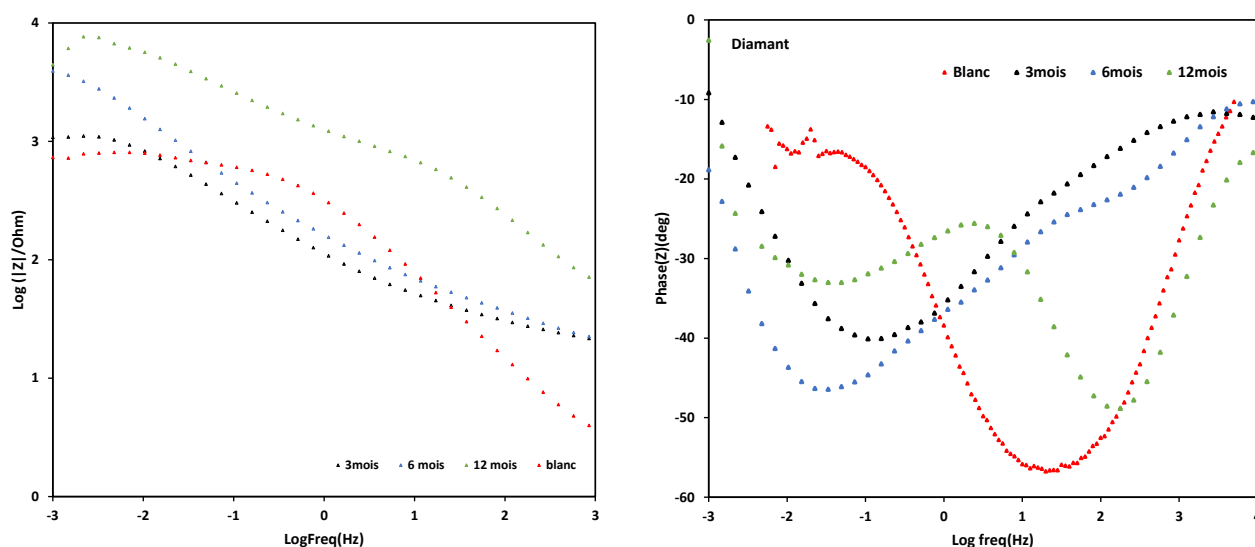


Figure III.14 : Diagrammes de Bode dans NaCl 3% pour le cuivre exposé au Diamant pour différentes durées d'exposition.

En se basant sur les résultats obtenus par gravimétrie et les analyses de surface réalisées sur les échantillons exposés au Diamant (Figure III.5 et Figure III.6), le comportement de la boucle capacitive, à basses fréquences, peut être expliqué par un processus de transfert de charge à la surface du cuivre, d'après des études menées par Deslouis & *al.* et Gourbeyre & *al.* [19,20]. Le comportement de la boucle capacitive à hautes fréquences serait lié à la couche de corrosion formée de Cu<sub>2</sub>O/CuCl(OH)<sub>3</sub> [5].

Les diagrammes de Nyquist et Bode des échantillons de cuivre exposés dans l'atmosphère de Frégate Est sont présentés dans la Figure III.15 et la Figure III.16. Les diagrammes de Nyquist à Frégate Est montrent également la présence de deux demi-boucles capacitives. Celles-ci sont confirmées par l'observation de deux constantes de temps dans les diagrammes de Bode.

On note une légère augmentation des diamètres des demi-boucles capacitatives en fonction de la durée d'exposition. Toutefois, ces diamètres sont beaucoup plus faibles que celui de la demi-boucle capacitative obtenue pour le cuivre non exposé. Ces résultats indiquent une détérioration significative des propriétés anticorrosion de la surface du cuivre dès la première période d'exposition, qui s'atténue légèrement en fonction de la durée d'exposition. Ces observations sont en accord avec les mesures gravimétriques qui montrent une importante perte d'épaisseur du cuivre au bout de 3 mois d'exposition. En se basant, sur les analyses DRX (Figure III.8), la perte des performances anticorrosion des produits de corrosion peut être expliquée par la présence majoritaire de CuS.

En effet, de la même manière que pour les échantillons exposés au Diamant, la première et la seconde demi-boucles capacitatives sont associées, respectivement au comportement de la couche de corrosion et à un processus de transfert de charge.

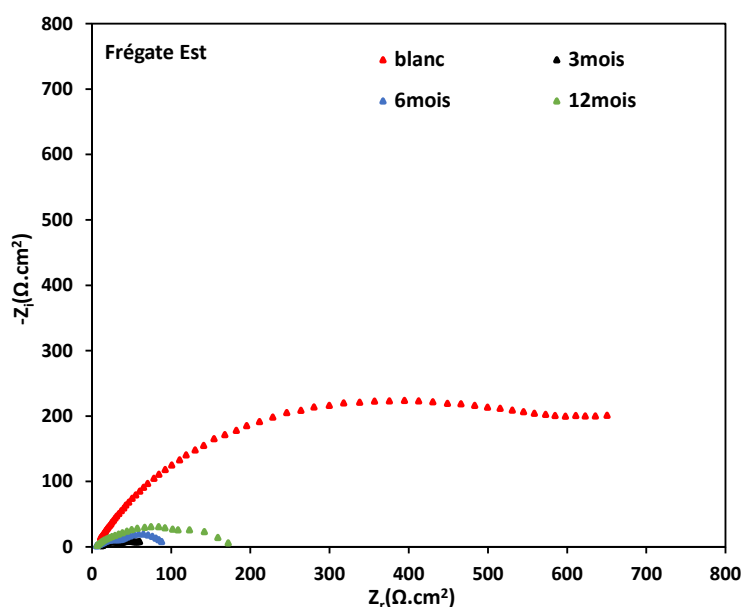


Figure III.15: Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour cuivre exposé à Frégate Est pour différentes durées d'exposition.

On note également qu'une coloration bleue a été observée pendant le test électrochimique. Celle-ci peut être attribuée à la dissolution du CuS dans le milieu NaCl et/ou indiquer la formation de chlorure de cuivre en combinaison avec l'oxyde et l'hydroxyde de cuivre. En effet, Gourbeyre & al. [20] ont montré que dans des solutions neutres de chlorure, le produit de corrosion dominant sur la surface du cuivre est le CuCl, qui se transforme finalement en Cu<sub>2</sub>O, qui s'oxyde en Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl et Cu(OH)<sub>2</sub>. Ces derniers composés pourraient néanmoins contribuer à l'amélioration des propriétés protectrices de la couche de corrosion.

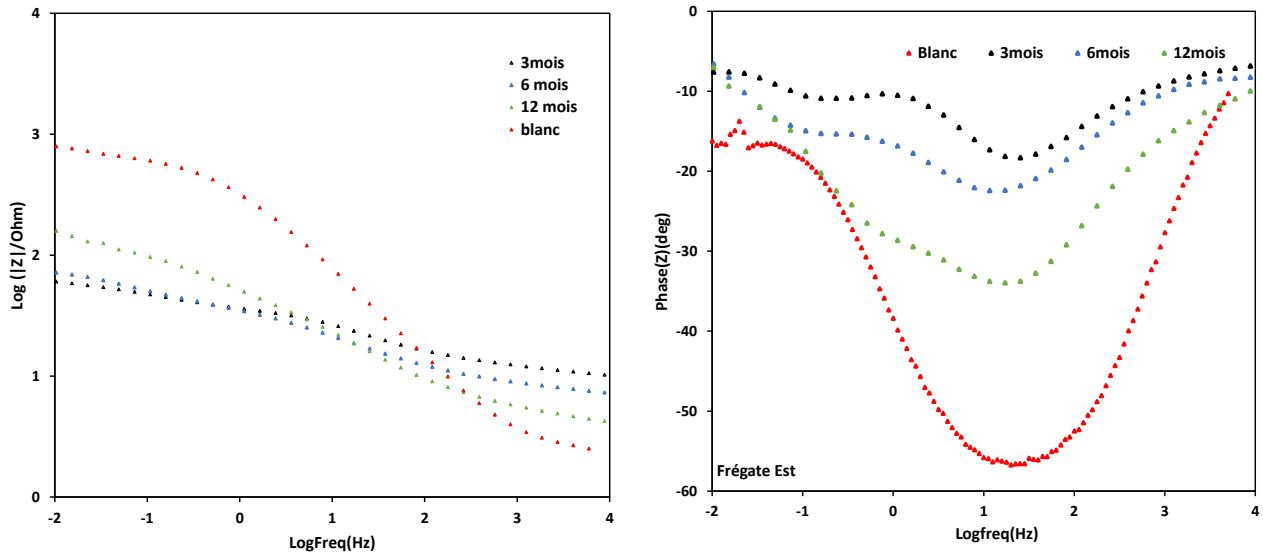


Figure III.16 : Diagrammes de Bode dans NaCl 3% pour le cuivre exposé à Frégate Est pour différentes durées d'exposition.

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les échantillons exposés au Diamant et à Frégate Est ont tous été ajustés à l'aide d'un circuit électrique équivalent, composé de deux éléments R/CPE positionnés en parallèle (Figure III.17). Dans ce modèle,  $R_e$  représente la résistance de la solution.  $R_1$  et  $R_2$  sont respectivement la résistance due à la couche constituée des produits de corrosion et au transfert de charge à l'interface interne.  $Q_1$  et  $Q_2$  sont les capacités interfaciales associées aux deux phénomènes électrochimiques cités ci-dessus.

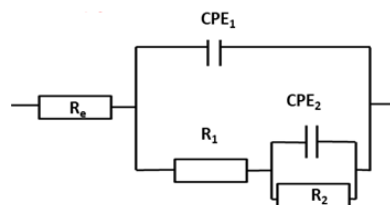


Figure III.17 : Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé pour ajuster les diagrammes d'impédance

La Figure III.18 a et b montre un excellent ajustement de nos données expérimentales à l'aide de ce modèle de circuit électrique équivalent. Les spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés avec un coefficient  $\chi^2$  de l'ordre de  $10^{-3}$  validant ainsi ce modèle. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus en utilisant ce circuit électrique, pour les échantillons exposés sur deux sites, sont réunis dans le Tableau III.9.

On note ici que  $R_{totale}$  est, la résistance totale, définie comme la somme de  $R_1$  et  $R_2$ . Il est évident que les valeurs de  $R_{totale}$  pour les deux sites modèles (Diamant/Frégate est) sont très différentes. En effet, en absence de H<sub>2</sub>S (Diamant), la  $R_{totale}$  augmente progressivement avec le temps d'exposition. Cette augmentation se traduit par une croissance des propriétés protectrices de la couche de corrosion.

Effet, les produits de corrosion, et notamment le composé Cu<sub>2</sub>O semi-conducteur de type p, contribuent à former une couche aux propriétés plus protectrices, limitant ainsi l'accès au métal d'où l'augmentation à la fois de la résistance de la couche de corrosion et de transfert de charge.

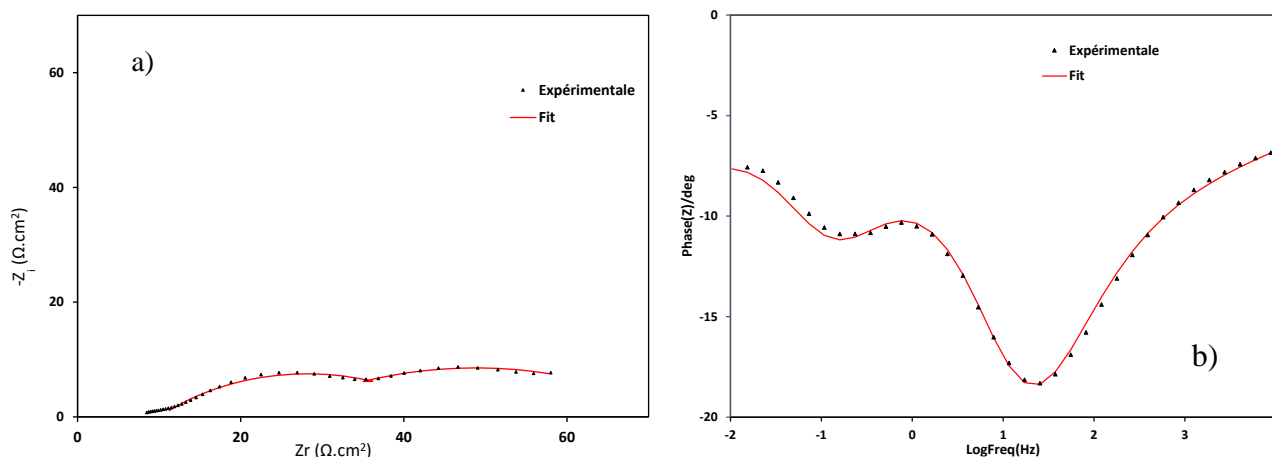


Figure III.18: Représentation des données expérimentales (ici échantillons exposés pendant 3 mois au Frégate Est ainsi que la courbe du Fit traduisant le circuit électrique à deux phénomènes : a) tracé de Nyquist ; b) tracé de Bode

Tableau III.9 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons exposés au Diamant et à Frégate Est à différentes durées d'exposition

Paramètres électrochimiques	Blanc (non exposé)	Diamant			Frégate Est		
		3 mois	6 mois	12 mois	3 mois	6 mois	12 mois
Durée d'exposition		3 mois	6 mois	12 mois	3 mois	6 mois	12 mois
$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	3	3	11	27	9	3	3
$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		19	82	778	40	32	105
$n_1$		0,7825	0,7555	0,6637	0,7623	0,7401	0,7102
$Q_1 10^{-4}$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{n_1}$ )		5,3	3,7	5,7	5,6	3,1	6,4
$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	619	995	3529	5830	19	52	80
$n_2$	0,6978	0,7002	0,6841	0,6672	0,7872	0,7724	0,7316
$Q_2 10^{-4}$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{n_2}$ )	12	0,38	0,26	0,4	0,26	0,74	0,38
$R_{\text{totale}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	619	1014	3611	6608	58	84	185

Dans une atmosphère riche en H<sub>2</sub>S (Frégate Est), les valeurs de  $R_{\text{totale}}$  sont significativement plus faibles. Celles-ci sont dues aux faibles résistances des produits de corrosion, indiquant qu'ils n'offrent aucune protection à la surface du métal. Effet, ces résultats s'expliquent par la présence majoritaire de CuS (Figure III.8), couche non adhérente et hygroscopique, qui augmente le temps de mouillage de la surface et accélère processus de corrosion.

Par ailleurs, le Tableau III.9 montre que les valeurs  $Q$  varient de manière régulière avec le temps d'exposition où une diminution est observée. Ces valeurs restent très faibles pour la deuxième boucle capacitive associée au transfert de charge. Le tableau montre également des valeurs de  $n$  inférieures à 1 qui correspondent à un comportement de type CPE dans le domaine de fréquences

étudié. Une diminution des valeurs de  $n$  a été observée en fonction du temps d'exposition, notamment pour les échantillons exposés au Diamant.  $n$  reflète généralement la propriété de dispersion du courant de corrosion sur la surface de l'électrode : une valeur de  $n$  faible signifie souvent une distribution du courant hétérogène [21]. Ceci est particulièrement vrai lorsque les valeurs de  $n$  sont inférieures à 0,95, comme on l'observe dans le cadre de ce travail, traduisant l'existence de surfaces de corrosion endommagées pour les deux cas étudiés.

Les comportements électrochimiques des échantillons exposés dans deux autres atmosphères (Vert. Pré et Vauclin) ont été étudiés dans les mêmes conditions.

Les diagrammes de Nyquist obtenus, pour les échantillons exposés au Vert.Pré, sont représentés dans la Figure III.19. Après 3 mois exposition, une demi-boucle capacitive est observée caractérisée par une constante de temps dans le diagramme de Bode (Figure III.20). Celle-ci s'apparente au comportement d'une surface recouverte d'une couche d'oxyde de Cu<sub>2</sub>O.

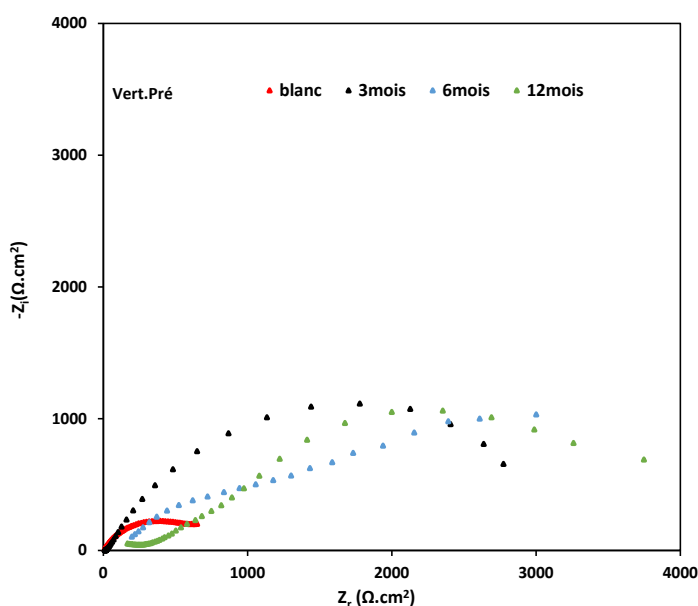


Figure III.19: Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour cuivre, exposé au Vert Pré pour différentes durées d'exposition.

La diminution du diamètre de cette demi-boucle capacitive, après 6 mois, peut s'expliquer par l'augmentation significative de la présence du composé Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl dans la couche (Figure III.10). On observe également le développement d'une seconde demi-boucle capacitive, confirmée par l'apparition d'une seconde constante de temps (Figure III.20) à moyennes fréquences associées au transfert de charge. Une augmentation du diamètre des demi-boucles capacitives en fonction du temps est observée. On note que ce comportement électrochimique est similaire à celui des échantillons exposés au Diamant.

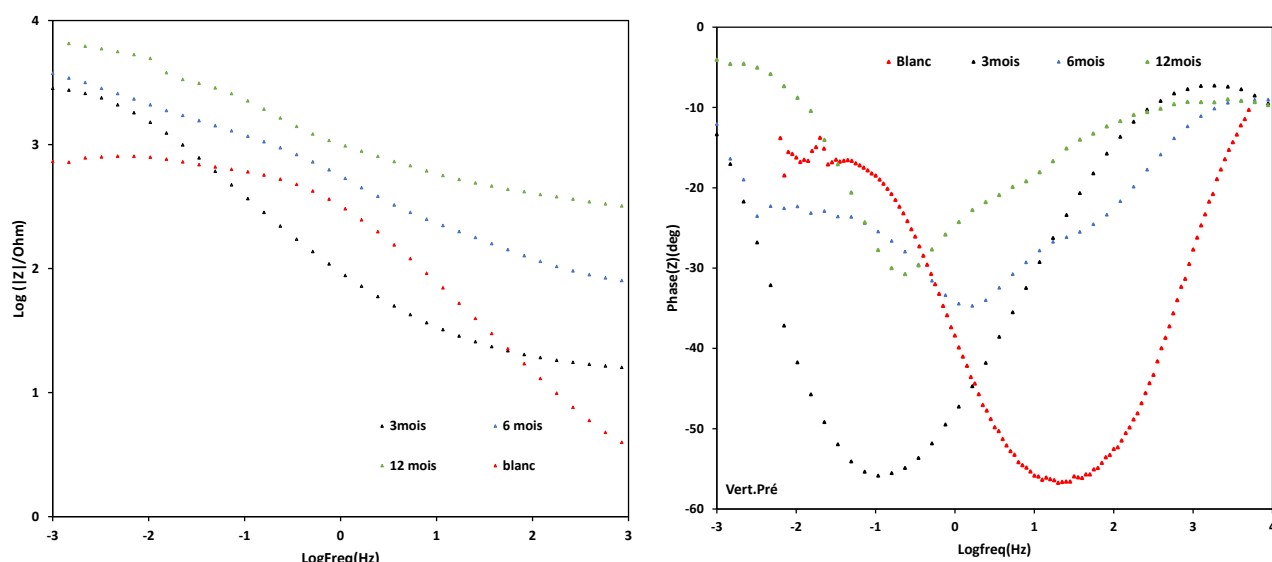


Figure III. 20 : Diagrammes de Bode dans NaCl 3% pour le cuivre exposé au Vert.Pré pour différentes durées d'exposition.

Au Vauclin, les diagrammes de Nyquist obtenus révèlent également la présence d'une seule large demi-boucle capacitive (Figure III.21), définie par une constante de temps dans le diagramme de Bode (Figure III.22). Ceci est probablement lié à la nature complexe, compacte et épaisse de la couche de corrosion qui domine l'apparition d'une demi-boucle associée au transfert de charge.

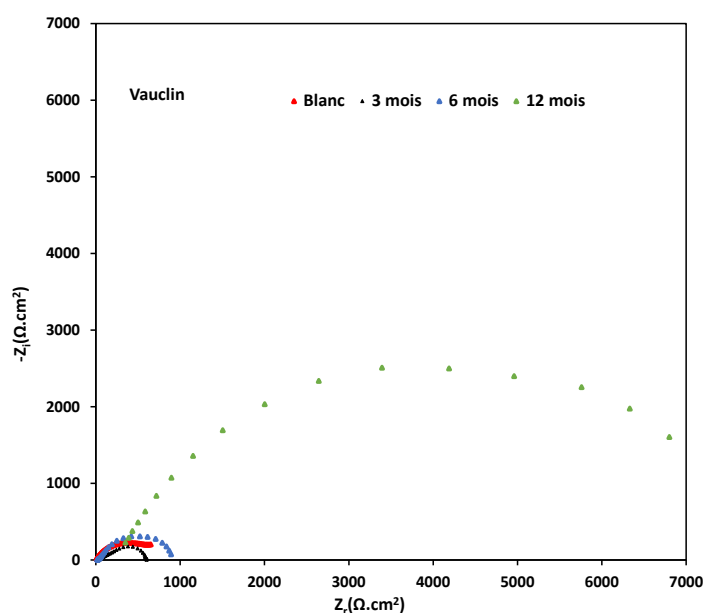


Figure III.21 : Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour cuivre, exposé au Vauclin pour différentes durées d'exposition.

Nous avons constaté une augmentation significative du diamètre des demi-boucles capacitives en fonction de la durée d'exposition. Cette augmentation indique un accroissement des propriétés protectrices de la couche, comme cela a été observé dans le cas d'une atmosphère marine sans H<sub>2</sub>S (Diamant).

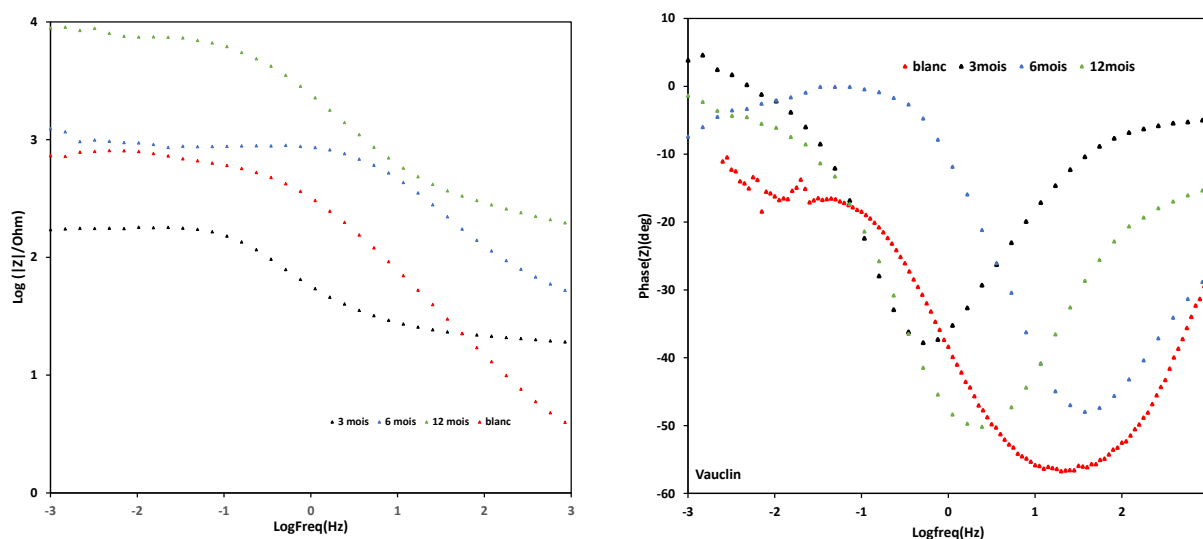


Figure III.22 : Diagrammes de Bode dans NaCl 3% pour le cuivre exposé au Vauclin pour différentes durées d'exposition.

Ces observations sont cohérentes avec les observations morphologiques et les produits de corrosion obtenus (Figure III.11 et Figure III.12).

Ces résultats appuient le constat précédemment réalisé indiquant que malgré la présence de H<sub>2</sub>S, les surfaces des échantillons exposés sur ce site n'ont pas le même comportement électrochimique que ceux exposés à Fregate Est, ce qui peut être expliqué par la présence d'une corrosion mixte H<sub>2</sub>S/Cl<sup>-</sup>.

Dans ce cas de figure, les diagrammes de Nyquist obtenus ont été ajustés à l'aide d'un circuit électrique équivalent, composé d'un élément R/CPE, présenté dans la Figure III.23.

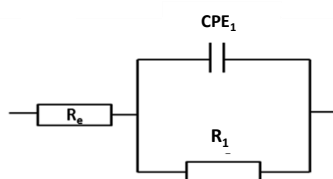


Figure III.23 : Circuit électrique équivalent EEC utilisé pour ajuster les diagrammes d'impédance

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des spectres d'impédance pour les échantillons exposés au Vert Pré et au Vauclin sont réunis dans le Tableau III.10.

On remarque que les valeurs de  $R_{totale}$  augmentent de manière significative avec la durée d'exposition, ce qui est en accord avec la diminution de la vitesse de corrosion observée par gravimétrie. Ces surfaces de corrosion ont alors le même comportement que celles exposées dans une atmosphère marine. On en déduit que les faibles concentrations H<sub>2</sub>S en milieu marin riche en chlorure ne modifie pas significativement le comportement de la surface de corrosion.



Tableau III.10 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons exposés au Vert.Pré et au Vauclin pour différentes durées d'exposition

Paramètres électrochimiques	Blanc (non exposé)	Vert. Pré			Vauclin		
		3mois	6mois	12mois	3mois	6mois	12mois
Durée d'exposition		3mois	6mois	12mois	3mois	6mois	12mois
R <sub>e</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	3	31	60	231	33	35	268
R <sub>1</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )		2542	1243	746	544	970	6525
n <sub>1</sub>		0,6831	0,6704	0,6384	0,7501	0,7237	0,7034
Q <sub>1</sub> 10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>n1</sup> )		3,6	7	6	7,3	6,4	0,93
R <sub>2</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	619		1757	3157			
n <sub>2</sub>	0,6978		0,7231	0,7354			
Q <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>n2</sup> )	12		2,3	0,5			
R <sub>totale</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	619	2542	3000	3903	544	970	6527

## 2. Courbes de polarisation

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Les courbes de polarisation ont été réalisées sur les échantillons de cuivre exposés sur les différents sites. Les courbes de polarisation cathodique et anodique ont été obtenues après 3 heures de stabilisation en milieu NaCl 3%.

La Figure III.24 montre la courbe de polarisation anodique du cuivre non exposé en milieu NaCl 3%. Le mécanisme de dissolution anodique en présence de chlorure est bien connu et est caractérisé par deux étapes successives décrites par les équations 7 et 8 ; La première étape correspond à la formation de CuCl (espèce adsorbée) entre le potentiel de corrosion et 0,1 V/ECS, s'accompagnant de la dissolution du cuivre sous forme d'ions CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, puis dissolution d'espèces de Cu (II) pour des potentiels plus anodiques. Cette réaction est sous contrôle mixte activation-diffusion.

La cinétique de la corrosion dépend des deux demi-réactions d'oxydoréduction anodique et cathodique. En solution aérée, la réaction de réduction du dioxygène est favorisée. Les densités de courant de corrosion augmentent, rendant le matériau plus sensible à la corrosion. La réduction du dioxygène joue donc un rôle primordial dans le mécanisme et la cinétique de corrosion. Cette réaction cathodique est considérée comme la force motrice de la corrosion. Dans la branche cathodique, on observe une variation sensiblement linéaire de -0,23 V/ECS à -0,4 V/ECS, traduisant l'existence d'un domaine contrôlé par la cinétique puis, dans la littérature, entre -0,65 et -1,2 V/ECS un palier de diffusion attribué au transport du dioxygène dissous vers l'électrode.

Les courbes de polarisation des échantillons de cuivre exposés pendant plusieurs mois dans une atmosphère marine sans et avec H<sub>2</sub>S au Diamant et à Frégate Est sont présentées dans la même figure. Dans les deux cas, une diminution des densités de courant cathodique et anodique avec le temps est

observée. Toutefois, celle-ci est plus marquée pour les échantillons exposés dans une atmosphère sans H<sub>2</sub>S.

En effet, la formation de la couche de corrosion diminue aussi bien le courant partiel anodique qui correspond à la dissolution du métal et le courant partiel cathodique qui correspond à la réduction de O<sub>2</sub> et/ou du HS<sup>-</sup> dissous dans la couche électrolytique.

Par ailleurs, en absence de H<sub>2</sub>S, un déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) vers des valeurs négatives est observé. Tandis que dans une atmosphère riche en H<sub>2</sub>S, ce dernier évolue vers des valeurs positives. Ceci peut s'expliquer par les épaisseurs des produits de corrosion importantes obtenues à cet endroit.

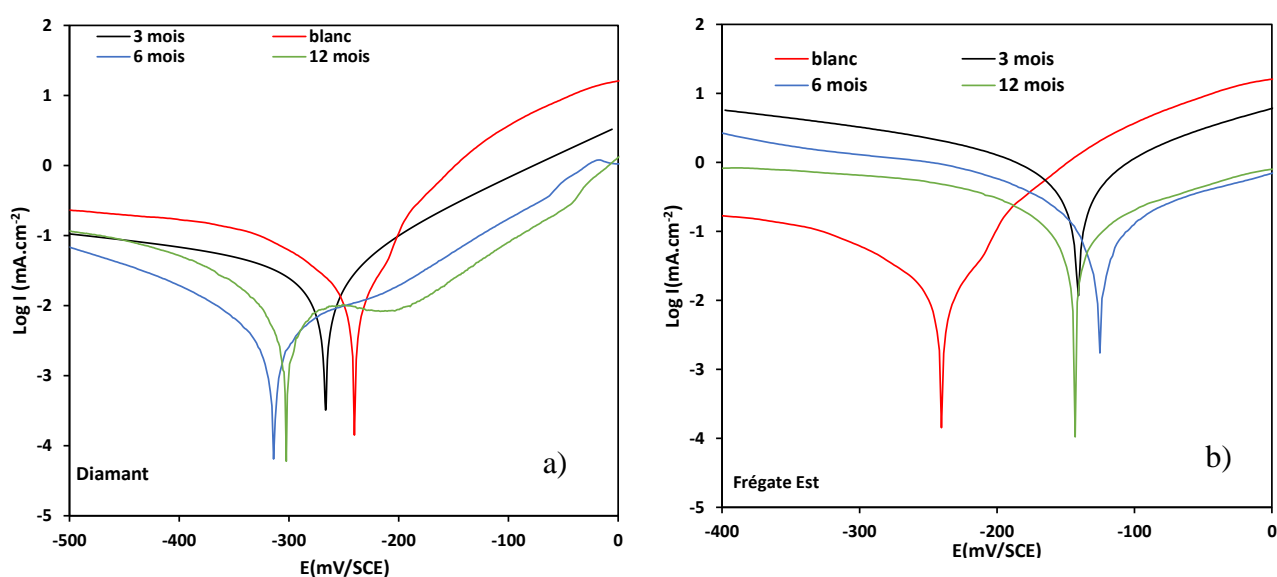


Figure III. 24 : Courbes de polarisation du cuivre après exposition au a) Diamant et b) Frégate Est dans du NaCl 3%.

Le Tableau III.11 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de polarisation et des droites de Tafel tels que  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  et  $R_p$ . Les valeurs présentées sont obtenues à partir des représentations linéaires  $I - E$  des courbes de polarisation à +/- 250mV du potentiel de corrosion. Les calculs ne peuvent être réalisés en utilisant les courbes de Tafel car les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation ne présentent pas les parties linéaires nécessaires au tracé des droites de Tafel.

On remarque que les résistances de polarisation des surfaces de cuivre obtenues pour une atmosphère sans H<sub>2</sub>S (Diamant) sont significativement plus importantes, et augmentent avec le temps. Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus par l'impédance et les vitesses de corrosion observées sur ce site.

Tableau III.11 Paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés au Diamant et à Frégate est à différentes durées d'exposition

Paramètres électrochimiques	Durée d'exposition	$E_{corr}$ (mV/SCE)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )
Blanc (non exposé)		-241	855	29
Diamant	3 mois	-269	1140	22
	6 mois	-313	5438	4,7
	12 mois	-286	9513	2,7
Frégate Est	3 mois	-139	62	417
	6 mois	-124	177	147
	12 mois	-143	194	134

Les courbes de polarisation des échantillons exposés au Vauclin et au Vert Pré à différentes durées d'exposition sont présentées dans la Figure III.25. Ces courbes ont des comportements similaires à celles obtenues pour le Diamant. Toutefois, les densités de courant sont plus impactées pour le site du Vauclin ce qui est en accord avec les résultats gravimétriques, indiquant une vitesse de corrosion plus importante.

On remarque également que le domaine anodique pour tous les sites, à l'exception de Frégate Est, sont similaires au cuivre non exposé et peuvent être divisées en deux régions : la première correspond aux produits de corrosion (espèces adsorbées telles que  $Cu_2Cl(OH)_3$ , ... etc), accompagnée de leur dissolution. Cette dissolution est moins prononcée à 3 mois, certainement due à la compacité du film à ce temps d'exposition. Et est plus prononcée à 6 mois rendant le matériau plus sensible à la corrosion. Ce comportement anodique est caractéristique du cuivre et de certains alliages de cuivre [22].

Le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) ne peut pas être calculé avec les courbes de Tafel pour les mêmes raisons indiquées précédemment. Les paramètres électrochimiques obtenus pour deux sites sont regroupés dans le Tableau III.12. On remarque que les résistances à la polarisation augmentent avec le temps d'exposition pour tous les sites étudiés, à l'exception du site de Frégate Est (Tableau III.11 et III.12). Les résultats de la polarisation potentiodynamique sont pleinement cohérents avec les résultats de l'analyse EIS, ce qui prouve la fiabilité des mesures électrochimiques. Ainsi, la présence de H<sub>2</sub>S diminue la performance anti-corrosive du cuivre et conduit à une corrosion plus importante.

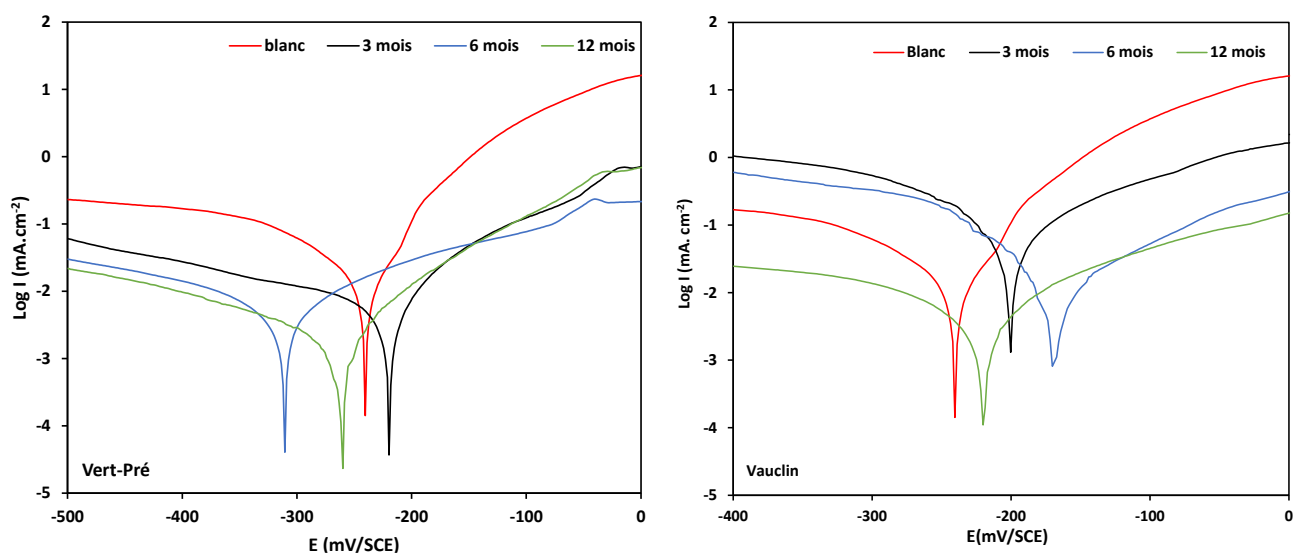


Figure III.25 : Courbes de polarisation du cuivre après exposition au Vert.Pré et au Vauclin dans NaCl 3%.

Tableau III.12 Paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés au Vert. Pré et au Vauclin à différentes durées d'exposition

Paramètres électrochimiques	Durée d'exposition	E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )
Blanc (non exposé)		-241	855	29
Vert.Pré	3 mois	-222	3145	8,2
	6 mois	-311	4463	5,8
	12 mois	-263	9645	2,7
Vauclin	3 mois	-199	260	100
	6 mois	-166	1252	20
	12 mois	-221	4928	5,2

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la corrosion atmosphérique du cuivre dans quatre sites de plus ou moins impactés par les échouages des algues sargasses. Les plus fortes concentrations en H<sub>2</sub>S ont été mesurées sur le site du Frégate Est dans la période d'exposition. Et les plus fortes concentrations en chlorures dans les retombés atmosphériques ont été obtenues pour le site du Diamant. L'atmosphère de ce dernier a été considérée de marine « classique ». Ces deux modèles d'atmosphères identifiées (avec/sans H<sub>2</sub>S) ont été étudiés. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus dans deux autres sites.

A Frégate Est, où les échouages de sargasses sont importants et continus, la vitesse de corrosion du cuivre a été estimée à 328 μm.an<sup>-1</sup>. Celle-ci est 15 fois plus importante que celle obtenue au Diamant. La corrosion à Frégate Est est induite par la présence de H<sub>2</sub>S, le produit de corrosion majoritaire de la couche de corrosion est le CuS pour toutes les périodes d'exposition. Au Diamant (sans H<sub>2</sub>S), les produits de corrosion majoritaires sont ceux habituellement trouvés dans une atmosphère marine : Cu<sub>2</sub>O et Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>. Ces mêmes produits de corrosion ont été retrouvés sur le site du Vert Pré situé

à 5 km du rivage. Une vitesse de corrosion de 4,8  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  a été mesurée. Ces résultats indiquent un très faible transport du H<sub>2</sub>S vers l'intérieur des terres. Au Vauclin, on retrouve à la fois les produits de corrosion caractéristiques d'une atmosphère marine et ceux caractéristiques de la présence de H<sub>2</sub>S. La corrosion sur ce site est alors considérée comme une combinaison de ces deux types de corrosion. Ces résultats ont été appuyés par la mesure de vitesse de corrosion intermédiaires (59,9  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ) à celles obtenues dans les deux modèles des types 1 et 2.

Les analyses de surface ont été corroborées par les études électrochimiques réalisées dans NaCl à 3%. En effet, deux comportements électrochimiques ont été établis, avec ou sans H<sub>2</sub>S. Dans le premier cas (Frégate Est, avec H<sub>2</sub>S), les valeurs des résistances totales ( $R_{totale}$ ) et de polarisation ( $R_p$ ) de la surface de corrosion ont été très faibles. Ceci indique que les produits de corrosion formés offrent une très faible protection à la surface du métal. Ce comportement a été expliqué par la non-adhérence du CuS à la surface de corrosion. Dans le second cas, la présence de Cu<sub>2</sub>O diminue la conductance de la surface de corrosion. Ces résultats sont confirmés par les résistances très élevées obtenues. Ce comportement se renforce avec le temps d'exposition. Un comportement électrochimique similaire à ce dernier a été obtenu pour les sites de Vert Pré et du Vauclin.

## VII. Références

- [1] Y. Cai, Y. Xu, Y. Zhao and X. Ma, 'Atmospheric corrosion prediction: a review', *Corros. Rev.* 38 (2020) 299-321.
- [2] R. Vera, R. Araya, M. Bagnara, A. Diaz-Gomez and S. Ossandon, 'Atmospheric corrosion of copper exposed to different environments in the region of Valparaiso, Chile' *Materials and Corrosion* 68 (2017) 68.
- [3] T. Aastrup, M. Wadsak, M. Schreiner, and C. Leygraf, Experimental in situ studies of copper exposed to humidified air, *Corrosion Science*, p. 11, 2000.
- [4] G. A. EL-Mahdy, Atmospheric corrosion of copper under wet/dry cyclic conditions, *Corrosion Science*, vol. 47, no. 6, 1370–1383, Jun. 2005.
- [5] X. Lu, Y. Liu, H. Zhao, C. Pan, and Z. Wang, Corrosion behavior of copper in extremely harsh marine atmosphere in Nansha Islands, China, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 703–714, 2021.
- [6] K. P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, and A. Atrens, Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, *Corrosion Science*, vol. 48, 2480–2509, 2006
- [7] P. Lopesino, J. Alcántara, D. de la Fuente, B. Chico, J. Jiménez, and M. Morcillo, Corrosion of Copper in Unpolluted Chloride-Rich Atmospheres, *Metals*, vol. 8. 866, 2018.
- [8] T. T. M. Tran, C. Fiaud, and E. M. M. Sutter, Oxide and sulphide layers on copper exposed to H<sub>2</sub>S containing moist air, *Corrosion Science*, vol. 47, pp. 1724–1737, 2005.
- [9] EN ISO-8407, Removal of corrosion products from corrosion test specimens, 2009.
- [10] X. Zhang, I.O. Wallinder, and C. Leygra, Mechanistic studies of corrosion product flaking on copper and copper-based alloys in marine environments, *Corrosion Science.*, vol. 85, 15-25, 2014.
- [11] J. Becker, J. Pellé, S. Rioual, B. Lescop, N. Le Bozec, and D. Thierry, Atmospheric corrosion of silver, copper and nickel exposed to hydrogen sulphide: a multi-analytical investigation approach, *Corrosion Science.*, vol. 209, 2022.
- [12] Leygraf & al, *Atmospheric Corrosion*, 3rd ed., vol. 941. 2011.
- [13] M. Watanabe, M. Takaya, T. Handa, and J. Sakai, 'Characterisation of corrosion products formed on copper exposed at indoor and outdoor sites with high H<sub>2</sub>S concentrations', *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 48, 418–425, 2013.
- [14] A.H. Zittlau, Q. Shi, J. Boerio-Goates, B F. Woodfield and J. Majzlan, Thermodynamics of the basic copper sulfate antlerite, posnjakite and brochantite, *Geochemistry.*, vol. 73, 39-50, 2013.

- [15] R. Zhang, R. Schmidt, J. Gilbert, and J. Zhang, Effects of Gaseous Pollution and Thermal Conditions on the Corrosion Rates of Copper and Silver in Data Centre Environment: A Literature Review, in *Healthy, Intelligent and Resilient Buildings and Urban Environments*, 1365–1370, 2018.
- [16] B. Valdez Salas, M.Schorr Wiener, R.Zlatev, G. Badilla copper corrosion by atmospheric pollutants in electronic Industry, *Hindawi.*,5,2013.
- [17] I. Zaaferany and H. Boller, Corrosion of copper electrode in sodium sulfide solution, *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 14, 183–189, 2010.
- [18] X. Zhang, I. Odnevall Wallinder, and C. Leygraf, Mechanistic studies of corrosion product flaking on copper and copper-based alloys in marine environments, *Corrosion Science*, vol. 85, 15–25, 2014.
- [19] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, and M. M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation, *J Appl Electrochem*, vol. 18, 384–393, 1988.
- [20] Y. Goubeyre, B. Tribollet, C. Dagbert and L. Hyspecka, A physical model for anticorrosion behavior of duplex coatings, *Journal of The Electrochemical Society.*, vol.153.2006.
- [21] P. Pawara, B. Gaikwad and P.P. Patil, corrosion protection aspect of electrochemically synthesized poly(o-anisidine-co-o-toluidine) coatings on copper, *Electrochimica acta.*, vol.52,5958-5967,2007.
- [22]A.V.Benedeti, P.T.A. Sumodjo, K.Nobe, P.L.Cabot, and W.G.Proud, Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5M NaCl, *Electrochimica Acta.*, vol.40, 2657-2668, 1995.

# Chapitre IV : Influence du H<sub>2</sub>S résultant de la biodégradation des sargasses sur la corrosion atmosphérique du zinc

---

## I. Introduction

Après avoir étudié l'impact des gaz émanant de la dégradation des sargasses sur la corrosion du cuivre dans le chapitre précédemment, nous nous intéressons à présent à l'étude de la corrosion du zinc dans les mêmes conditions. Comme nous l'avons signalé dans la bibliographie, la corrosion du zinc en atmosphère marine a largement été documentée. La simonkolléite ( $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$ ) et la gordaite ( $NaZn_4(SO_4)(OH)_6Cl \cdot 6H_2O$ ) sont les deux produits de corrosion majoritaires que l'on retrouve à la surface des échantillons corrodés. Ces deux composés, une fois formés, sont connus pour avoir un effet plutôt protecteur sur la corrosion du zinc. Toutefois, dans ce chapitre, nous allons montrer que la présence de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère marine peut modifier significativement le comportement à la corrosion du zinc. Dans ce chapitre, les valeurs de H<sub>2</sub>S et d'ions chlorures relevées sur les sites d'exposition (présentées dans le chapitre III) seront utilisées pour interpréter les résultats obtenus. Les quatre types d'atmosphères rencontrés et caractérisés dans le chapitre précédent seront repris dans ce chapitre IV.

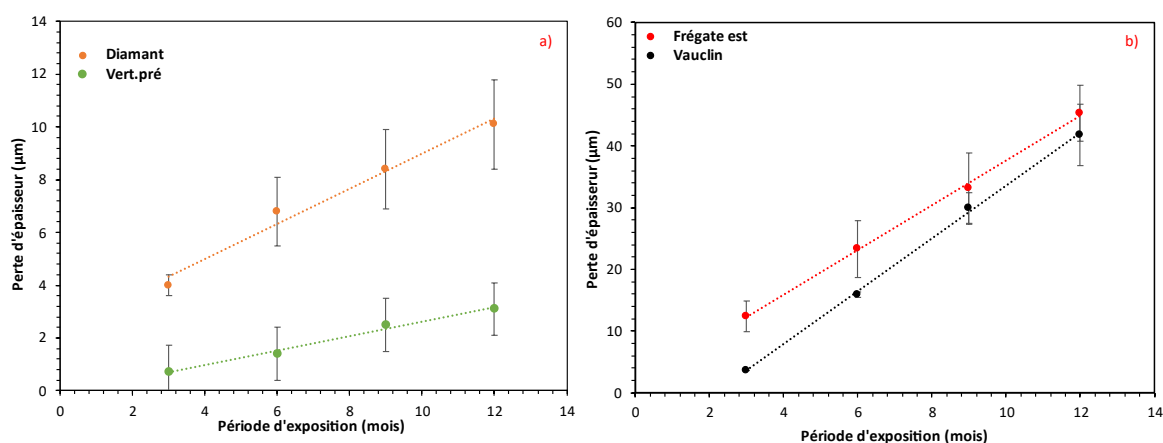
## II. Étude gravimétrique

La Figure IV.1 montre les pertes d'épaisseur moyennes du zinc en fonction de la durée d'exposition sur les quatre sites étudiés. Ces pertes d'épaisseur ont été calculées à partir des équations



décrites dans le chapitre III. La Figure IV.1 montre que les pertes d'épaisseur augmentent progressivement avec le temps d'exposition pour l'ensemble des sites. Cependant, ces dernières sont beaucoup plus importantes à Frégate Est. On estime à environ un facteur 4 les pertes d'épaisseur du zinc dans une atmosphère marine tropicale sans et avec H<sub>2</sub>S (Diamant /Frégate Est). Ces résultats confirment l'agressivité de l'atmosphère des sites impactés par les échouages de sargasses.

La distance des pupitres d'exposition par rapport au rivage joue également un rôle important dans la cinétique de corrosion du zinc. En effet, les pertes d'épaisseur calculées sont environ 40 à 50 fois plus importantes à Frégate Est qu'au Vert pré (site le plus éloigné du rivage). Ce qui n'est guère étonnant puisque l'éloignement au rivage est synonyme, d'une part, d'absence de H<sub>2</sub>S et, d'autre part, de faibles concentrations en sel marin (chapitre III, partie II).



**Figure IV. 1 : Perte d'épaisseur moyenne des échantillons de zinc exposés au (a)Diamant et Vert.Pré ; (b) Frégate Est et Vauclin**

Les résultats obtenus pour le site du Vauclin traduisent que la présence conjointe de ces deux composés conduit à une corrosion sévère du métal. Les données de pertes épaisseurs obtenues ont été ajustées avec un modèle linéaire. Ce type de modèle a été utilisé dans plusieurs études [1,2] pour décrire la dynamique de corrosion du zinc en atmosphère marine. Dans notre cas, un ajustement correct de nos données expérimentales avec ce modèle a été obtenu, avec un coefficient de corrélation  $R^2$  supérieur à 0.9, pour l'ensemble des sites étudiés.

La Figure IV.2 présentent les vitesses de corrosion moyennes du zinc sur les quatre sites dans les différentes périodes d'exposition. On ne retrouve pas d'évolution significative de la vitesse de corrosion du zinc au cours du temps à l'exception du site du Vauclin pour lequel la vitesse semble se stabiliser après 6 mois d'exposition. Ce comportement peut s'expliquer par la formation d'un film protecteur à la surface des échantillons qui limite les attaques du zinc par les espèces corrosives présentes dans l'atmosphère. L'identification des produits de corrosion composant ce film sera

discutée dans la seconde partie de ce chapitre. Leygraf et *al* [3] ont montré que la vitesse de corrosion du zinc dans une atmosphère marine « classique » est estimée entre 0,5 et 8  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ . Cependant, cet intervalle peut être plus grand dans une atmosphère marine tropicale, et en particulier quand celle-ci est sujette à une pollution importante. A titre d'exemples, les vitesses de corrosion mesurées pour la première année dans plusieurs atmosphères marines tropicales d'Amérique latine et en Chine présentant ou/non des activités industrielles, ont été rassemblées dans le Tableau IV.I. Dans notre cas, les valeurs élevées obtenues peuvent s'expliquer par le climat tropical caribéen de la Martinique, la faible distance à la mer, les zones de décomposition des sargasses ainsi par les fortes concentrations en polluants.

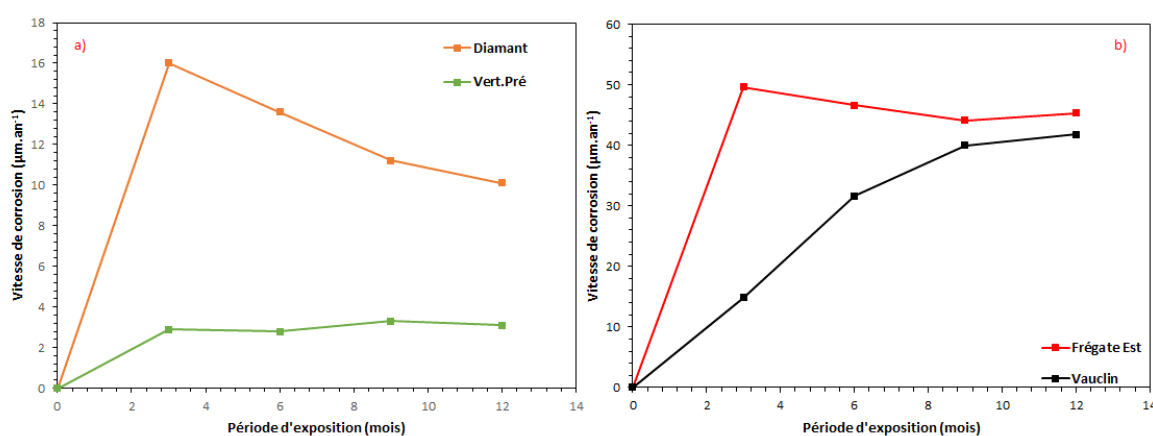


Figure IV. 2 : Vitesse de corrosion moyenne des échantillons de zinc exposés sur les quatre sites à différentes périodes

Tableau IV.1 : Vitesse de corrosion du zinc dans différentes atmosphères marines tropicales.

Sites	Vitesse de corrosion ( $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ )	Références
Mahaul, Mexico	15.5-17	[4]
Progreso, Mexico	4	[5]
Puerto Morelos, Mexico	2.87	[5]
Nanshan, China	5.14	[6]

Les classes de corrosivité des atmosphères en fonction de la vitesse corrosion du zinc sont mentionnées dans le Tableau IV.2. Si l'on se réfère à cette norme, trois des sites étudiés ; Frégate Est, Vauclin et Diamant sont classés CX. Ces environnements atmosphériques sont donc considérés comme étant extrêmement corrosifs. Les vitesses de corrosion obtenues au Vert Pré appartiennent à la classe de corrosivité C3 (atmosphère peu corrosive). Pour conclure, l'ensemble de ces résultats démontrent que la présence de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère influence considérablement la cinétique de corrosion du zinc. Les valeurs obtenues indiquent la formation de produits de corrosion peu protecteurs. Dans notre travail, aucun impact des saisons sur la cinétique de corrosion n'a été montré ; cela est probablement

lié aux faibles variations annuelles de plusieurs paramètres propres au climat de la Martinique (température, ensoleillement, taux de Cl<sup>-</sup>, ...).

Tableau IV.2 : Les classes de corrosivité des atmosphères pour le zinc selon la norme ISO 97233

Classes de corrosivité	Vitesse de corrosion (µm. an <sup>-1</sup> )
C1	$V_{corr} \leq 0,1$
C2	$0,7 < V_{corr} \leq 2,1$
C3	$2,1 < V_{corr} \leq 4,2$
C4	$4,2 < V_{corr} \leq 8,4$
CX	$8,4 < V_{corr} \leq 25$

### III. Analyses de surface

Pour mieux comprendre la dynamique de la corrosion du zinc en présence/absence de H<sub>2</sub>S résultant de la dégradation des sargasses, les surfaces corrodées ont été analysées par des mesures MEB/EDX. Les photographies de la surface par MEB pour différentes durées d'exposition au Diamant et à Frégate Est sont présentées respectivement sur les Figures IV.3 et IV.5.

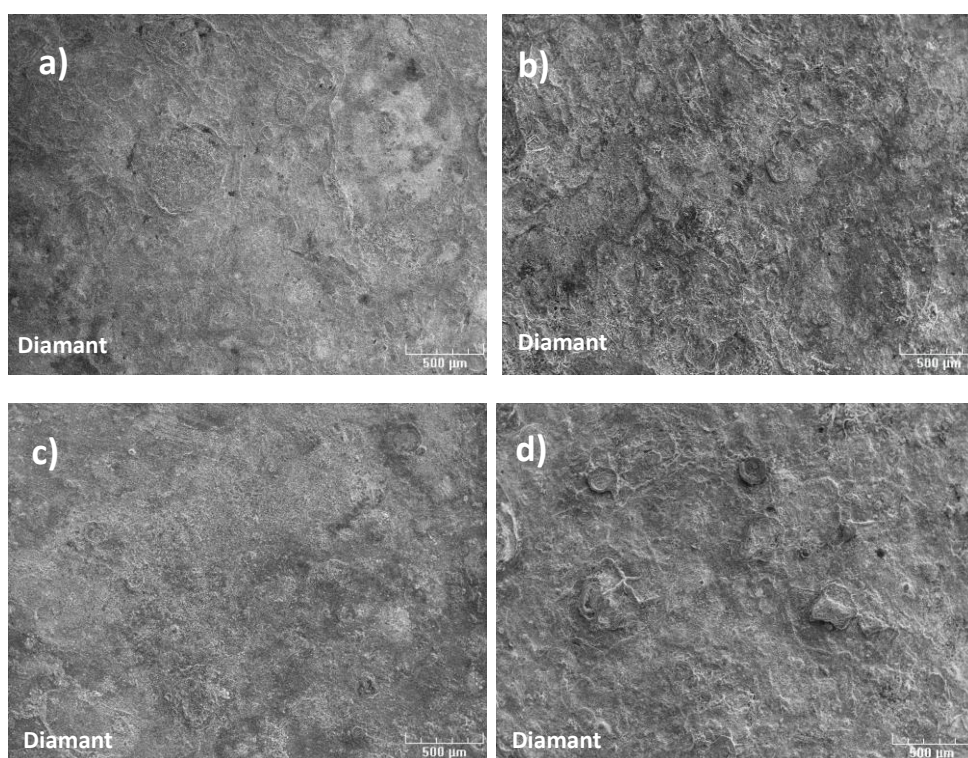


Figure IV.3 : Morphologie de la surface de corrosion du zinc au Diamant après 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c), 12 mois (d) d'exposition

Dans une atmosphère marine sans H<sub>2</sub>S, la morphologie de la surface du zinc évolue très peu avec le temps d'exposition (Figure IV.3). En effet, les produits de corrosion semblent recouvrir l'ensemble de la surface de manière homogène. Les produits de corrosion formés semblent également de plus en

plus compacts et adhérents au substrat au fur et à mesure que la durée d'exposition augmente. Ces observations sont cohérentes avec la faible vitesse de corrosion estimée à 10  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ .

Ces résultats sont corrélés avec les analyses élémentaires de la surface corrodée (Tableau IV.3). Le zinc, l'oxygène et le chlore sont les éléments majoritaires à la surface de corrosion. Aucune évolution significative de la composition chimique de la surface du zinc au cours du temps n'est observée. Les taux élevés d'oxygène sur l'ensemble des périodes d'exposition est due à la présence d'oxydes, hydroxydes et carbonates de zinc et celle du chlore est liée à l'atmosphère marine. Cette morphologie de la surface corrodée du zinc a également été observée dans d'autres atmosphères marines dans différentes régions [4,6,7].

**Tableau IV.3 : Composition élémentaire de la surface corrodée du zinc à Frégate et au Diamant après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique)**

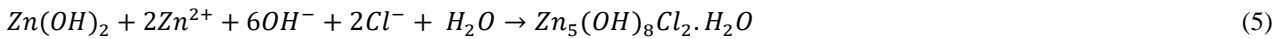
Durée d'exposition	Frégate Est				Diamant			
	Zn	O	Cl	S	Zn	O	Cl	S
<b>3 mois</b>	19,2	23,2	/	57,6	20,7	78,1	1,2	/
<b>6 mois</b>	38,0	26,0	3,3	36,0	20,4	78,4	1,2	/
<b>9 mois</b>	9,3	32,6	0,7	58,1	13,3	85,3	1,4	/
<b>12 mois</b>	16,4	69,0	/	22,7	12,5	86,3	1,2	/

Les analyses par DRX nous ont permis d'identifier les produits de corrosion formés à la surface des échantillons de zinc. La Figure IV.4 rassemble les différents diffractogrammes obtenus sur le site du Diamant. On observe que la simonkolleite ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) est le produit majoritaire pour les 9 premiers mois d'exposition. On retrouve également à plus faible intensité les pics représentatifs de la gordaite, d'hydroxysulfates et d'hydrozincites. Par ailleurs, les pics associés au zinc métallique sont intenses indiquant que la couche de corrosion est fine.

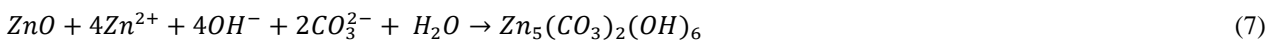
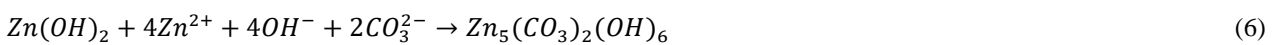
La corrosion du zinc en atmosphère marine suit un processus électrochimique. Ce processus est gouverné par la réaction d'oxydation électrochimique du zinc (équation (1)) et la réduction de l'oxygène dissous dans la couche électrolytique (équation (2)). Ce processus électrochimique conduit à la formation de l'hydroxyde de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) (équation (3)). En conditions sèches, ce produit se déshydrate facilement et se convertit en zincite ( $\text{ZnO}$ ), équation (4).



En effet, d'après T.E. Graedel [8], ces deux composés sont les précurseurs de la corrosion du zinc. La simonkelleite, produit majoritaire en atmosphère marine, est générée par la réaction des ions chlorures avec l'hydroxyde de zinc (équation (5)) :



La dissolution du CO<sub>2</sub> présent dans l'atmosphère et par conséquent dans la couche électrolytique entraîne la formation des ions carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Ceux-ci réagissent spontanément avec Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO pour former l'hydroxycarbonate appelé également hydrozincite conformément aux équations (6) et (7).



H. Tolosa [9] a également montré qu'il est possible de former l'hydrozincite directement à partir des ions Zn<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> :

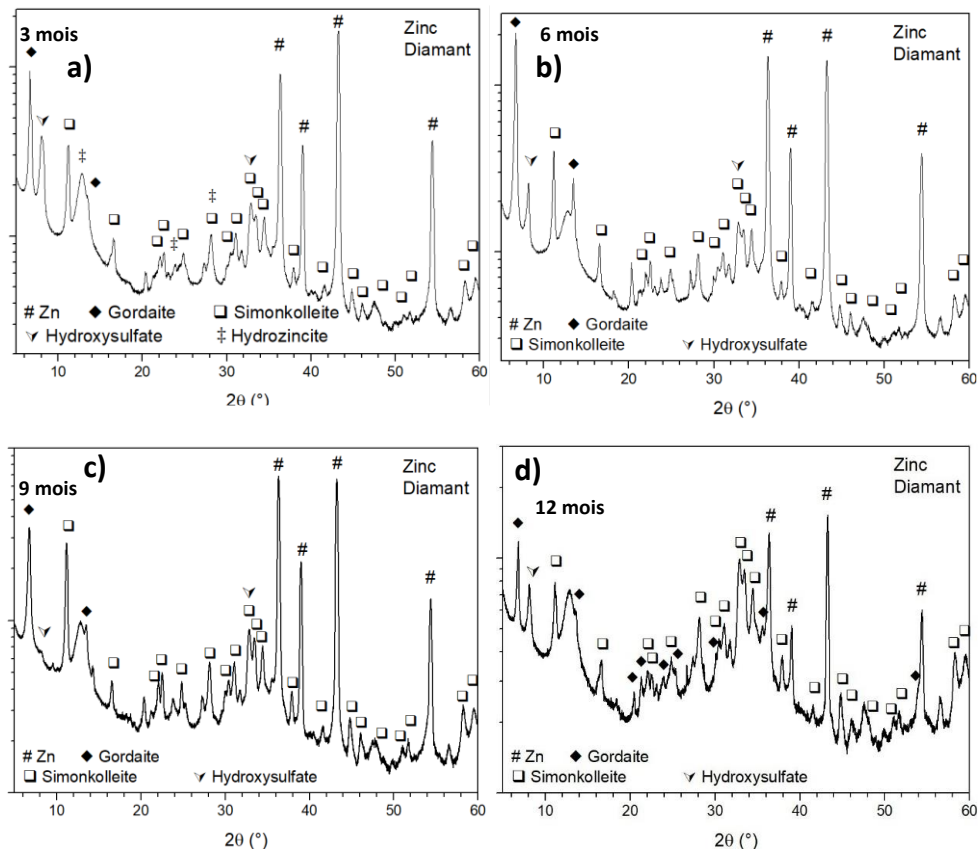
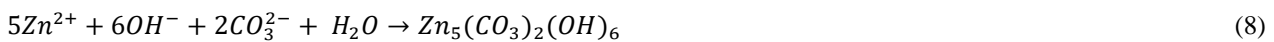
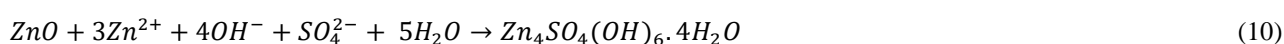
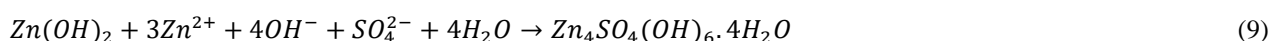


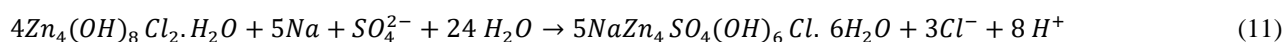
Figure IV.4 : Diffractogrammes de la surface des échantillons de zinc exposés au Diamant pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

D'après Odnevall et Leygraf [10], l'hydrozincite est le produit de corrosion initialement formé sur le zinc en atmosphère marine à pH élevé, il se dissout facilement sous l'action des ions chlorures, du SO<sub>2</sub> et/ou de l'H<sub>2</sub>S. Au Diamant, ce produit a totalement disparu dès 6 mois d'exposition (Figure IV.4).

Les traces d'hydroxysulfate observés sur les diffractogrammes sont liées à la présence de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> provenant de l'oxydation du H<sub>2</sub>S (présent sous forme de traces dans l'atmosphère du Diamant) par le dioxygène dissous dans la couche électrolytique. L'hydroxysulfate est formé à partir de Zn (OH)<sub>2</sub> ou du ZnO suivant les équations (9) et (10).



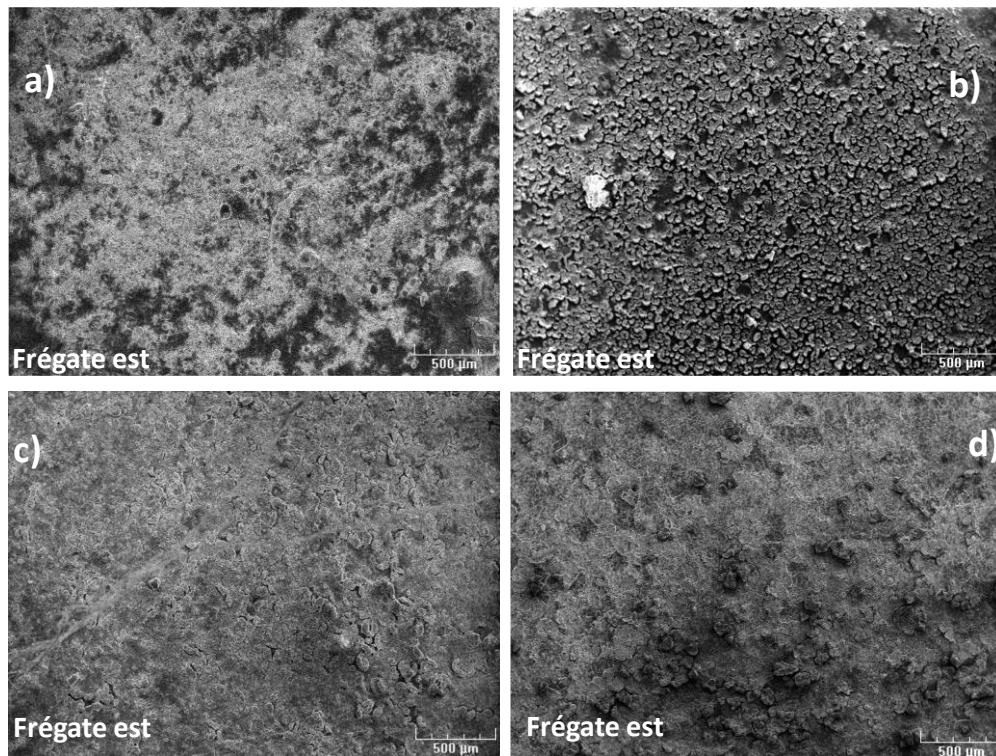
Après 12 mois d'exposition, on observe que la gordaite prend une place importante dans les produits de corrosion. En effet, à long terme, les augmentations de la concentration de sel déposé sur l'échantillon, d'une part, et de l'acidité de la surface liée à la dissolution des gaz sulfurés, d'autre part, conduisent la conversion progressive de la simonkolleite en gordaite thermodynamiquement plus stable. Cette transformation s'effectue comme indiqué dans l'équation (11).



Les micrographies MEB de la surface de corrosion du zinc exposée à Frégate Est (atmosphère riche en H<sub>2</sub>S) montrent des détériorations sévères de la surface (Figure IV.5). Les produits de corrosion sont non homogènes sur l'ensemble de la surface.

Après 6 mois d'exposition, on observe la présence de quelques fissures de la couche d'oxydes. La surface de corrosion apparaît de plus en plus rugueuse et moins compacte au fur et à mesure que le temps d'exposition augmente. Les produits de corrosion semblent ne pas adhérer à la surface métallique. Cette morphologie est très différente de ce celle observée dans l'atmosphère marine du Diamant. Ces observations témoignent d'une différence significative de la nature des produits de corrosion formés et expliquent, dans une certaine mesure, l'extrême vitesse de corrosion rapportée dans l'étude gravimétrique.

L'analyse par EDX confirment ces observations (Tableau IV.3). En effet, contrairement à ce qui a été observé au Diamant, les teneurs en soufre sur le site de Frégate sont très élevés, c'est l'élément majoritaire dans les produits de corrosion. Les teneurs en oxygène et en chlore sont eux nettement inférieures. La fluctuation de la teneur en zinc peut s'expliquer par l'épaisseur inégale de la couche de corrosion sur l'intégralité de la surface.



**Figure IV. 5 : Morphologie de la surface de corrosion du zinc à Frégate est après 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c), 12 mois (d) d'exposition**

Les diffractogrammes du zinc exposé à Frégate Est pour différentes durées d'exposition sont présentés dans la Figure IV.6. Les produits de corrosion sont majoritairement composés de soufre élémentaire. On observe également la formation de la gordaite, l'hydroxysulfate et la sphalérite (ZnS) mais ils ne représentent d'une infime partie des produits formés. Ce qui indique que le processus de corrosion du zinc sur ce site est gouverné par le soufre. L'observation de zinc métallique indique la faible épaisseur de la couche de corrosion due certainement aux lessivages réguliers de la surface des échantillons. L'ensemble de ces observations sont cohérentes avec les résultats EDX et le niveau élevé de concentration en H<sub>2</sub>S sur ce site.

Selon J.-E. Svensson *et al* [11], l'interaction du zinc métallique avec le H<sub>2</sub>S dans un milieu humide produit principalement du sulfure de zinc (ZnS). ZnS se forme par un processus électrochimique dans lequel les ions Zn<sup>2+</sup> interagissent avec les ions S<sup>2-</sup> formés par la dissolution du H<sub>2</sub>S. Les équations décrivant ce mécanisme sont données ci-dessous (12 à 16) :



La formation de ZnS à partir de l'oxyde de zinc primitif est également thermodynamiquement favorable ; néanmoins, ce processus de corrosion est cinétiquement lent et nécessite la présence constante d'humidité à la surface du métal qui faciliterait l'adsorption de H<sub>2</sub>S et sa conversion en S<sup>2-</sup>. Ceci peut expliquer, dans notre cas, la présence majoritaire de soufre élémentaire à la surface de l'échantillon plutôt que celle de sulfure de zinc. En effet, Crolet et *al* [12] ont montré qu'en présence d'une couche d'eau acidifiée un apport continu de H<sub>2</sub>S et de dioxygène conduit à la formation de soufre élémentaire par les équations (17) et (18) et l'équation globale (19).

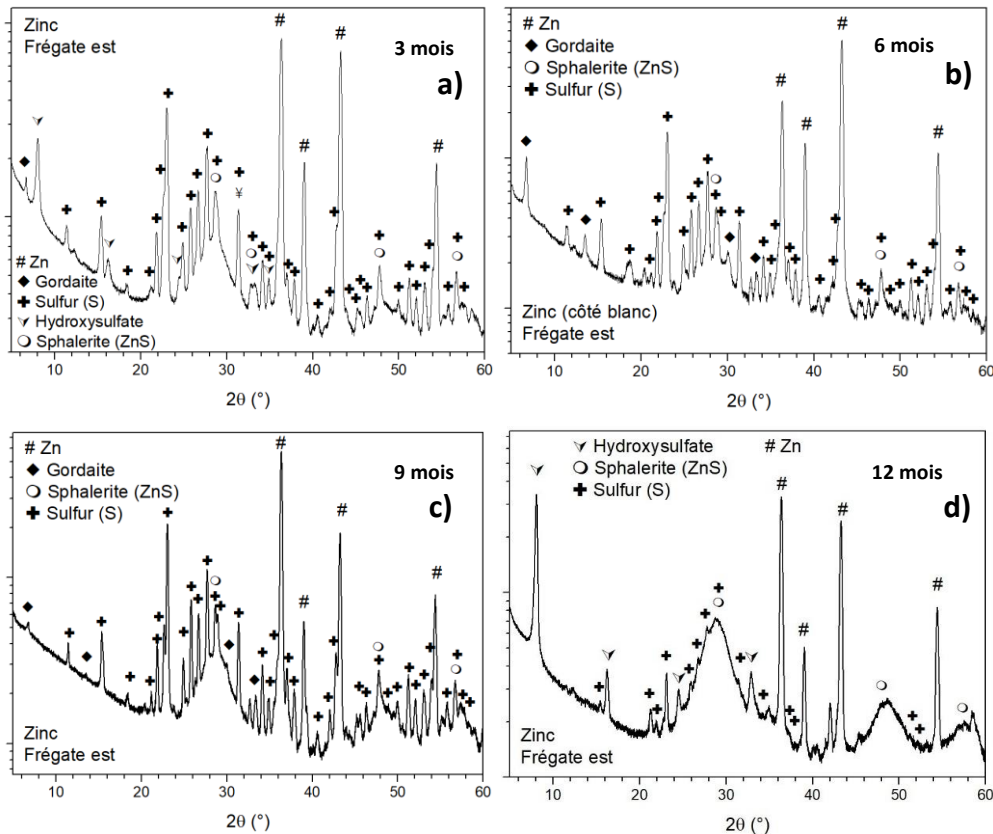


Figure IV.6 : Diffractogrammes des échantillons de zinc exposés à Frégate Est pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

Pour conclure, l'étude de la corrosion du zinc dans deux atmosphères marines de la Martinique, en présence/absence de H<sub>2</sub>S résultant de la dégradation des algues sargasses, a mis en évidence deux comportements différents. La dynamique corrosion du zinc a été particulièrement impactée par la présence de H<sub>2</sub>S. Dans les paragraphes qui vont suivre, les



résultats obtenus précédemment seront comparés à ceux obtenus dans deux autres sites se trouvant en Martinique : Vert Pré et Vauclin. Les caractéristiques environnementales de ces deux sites ont été décrites dans le Chapitre II.

La Figure IV.7 montre la morphologie de la surface du zinc après 3, 6, 9 et 12 mois d'exposition au Vert Pré. La surface du zinc métallique est observée après 3 mois d'exposition (Figure IV.7a). Cette morphologie évolue, ensuite, vers la formation d'amas de produits de corrosion localisés. Ces derniers semblent s'uniformiser sur l'ensemble de la surface à partir de 12 mois d'exposition. Cette morphologie rappelle celle qui a été observée sur le site du Diamant. Cependant, la corrosion semble ici plus lente. Ce résultat est en accord avec la faible vitesse de corrosion estimée ( $2,5\mu\text{m. an}^{-1}$ ) sur ce site.

Les données extraites des analyses EDX effectués sur les échantillons exposés sur le site de Vert Pré sont présentés dans le Tableau IV.4. La composition élémentaire des produits de corrosion est quasi similaire à celle du Diamant (Tableau IV.3) : elle présente une teneur majoritaire élevée en oxygène. On retrouve également du chlore à plus faible quantité liée à la grande distance du site d'exposition par rapport au rivage.

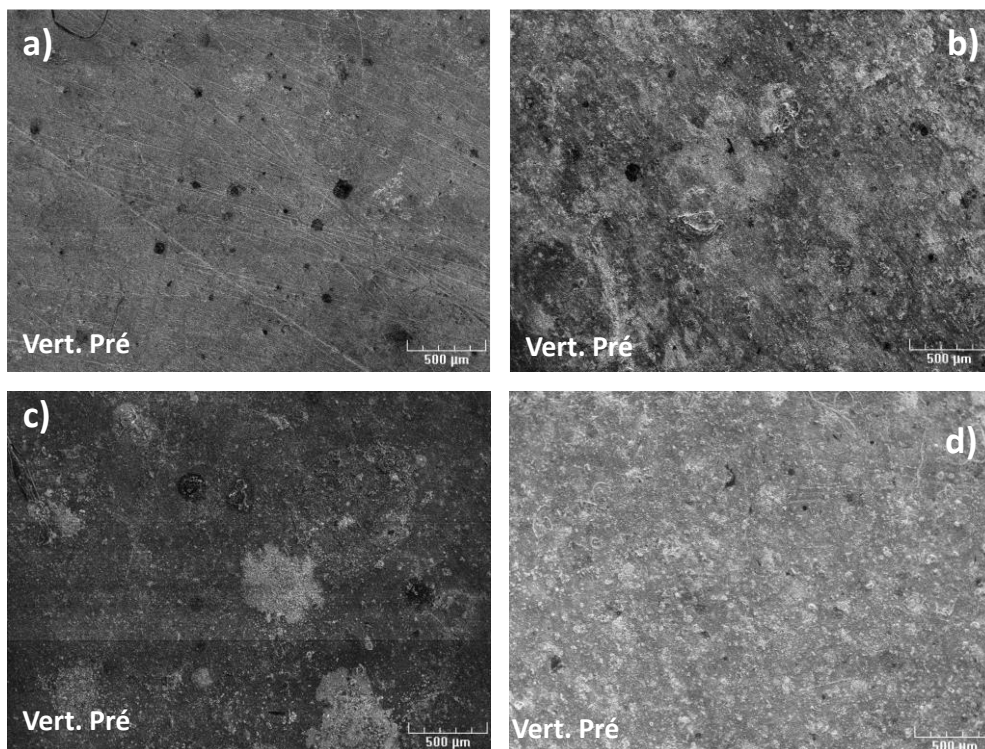


Figure IV.7 : Morphologie de la surface du zinc à Vert pré après 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c), 12 mois (d) d'exposition

Tableau IV.4 : Composition élémentaire de la surface de corrosion du zinc à Frégate et au Diamant après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique)

Durée d'exposition	Vert.pré				Vauclin			
	Zn	O	Cl	S	Zn	O	Cl	S
3 mois	31,3	68,7	/	1,0	23,6	57,5	2,4	16,5
6 mois	21,9	77,2	0,9	/	22,2	70,2	5,1	2,5
9 mois	12,2	83,8	4,0	3,0	15,6	70,8	9,3	4,3
12 mois	16,2	81,5	2,3	3,3	11,8	67,9	1,8	18,5

Les diffractogrammes des échantillons sur ce site confirment ces observations (Figure IV.8). En effet, tous les produits de corrosion obtenus sont identiques à ceux rencontrés sur le site du Diamant. Cependant, les pics correspondant aux produits de corrosion sont beaucoup moins intenses et celui du zinc métallique, à contrario, l'est beaucoup plus. On observe qu'à 3 mois d'exposition les pics associés aux produits de corrosion ne sont pas encore bien définis ce qui est cohérent avec la morphologie et la vitesse de corrosion. La présence systématique de l'hydrozincite sur l'ensemble des périodes d'exposition montre bien que la corrosion sur ce site n'est pas sévère. L'ensemble des résultats obtenus sur ce site (MEB, EDX, DRX et gravimétrie) indique une atmosphère marine peu sévère en raison d'une faible contamination en polluants corrosifs.

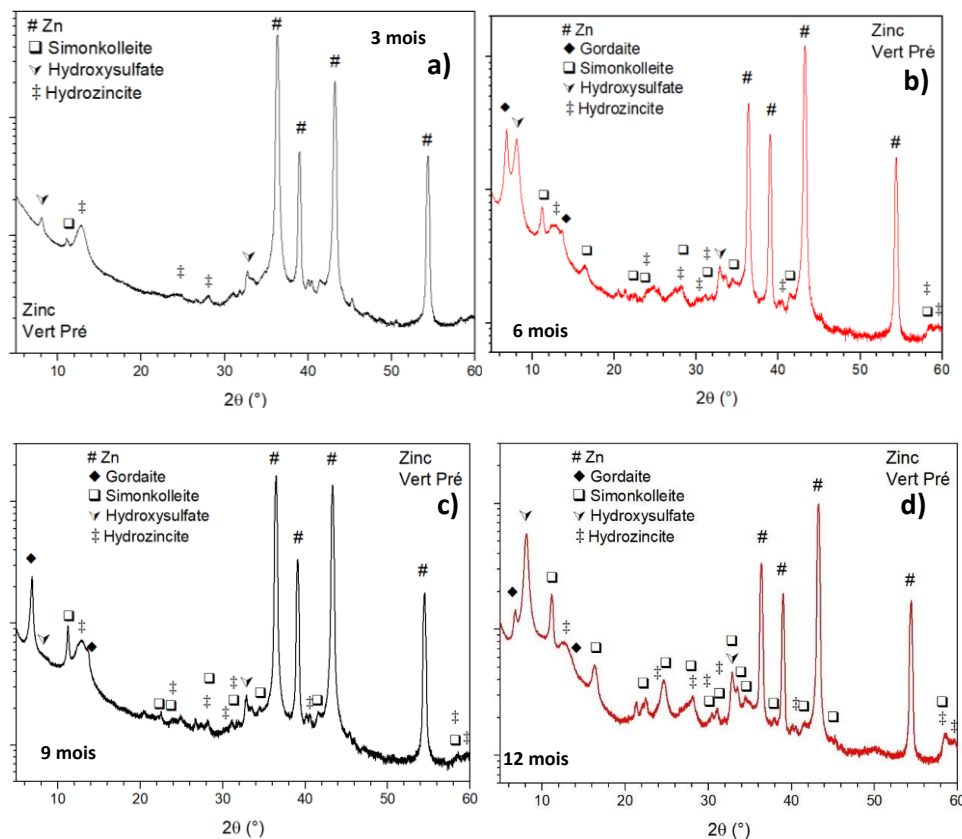


Figure IV. 8 : Diffractogrammes des échantillons de zinc exposés à Vert pré pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

Les images MEB de la surface du zinc au Vauclin sont présentées dans la Figure IV.9. La surface est très rugueuse, très irrégulière avec un aspect squameux. Les produits de corrosion recouvrent l'ensemble de la surface et semblent de plus en plus denses et très compacts avec l'augmentation de la durée d'exposition. Cette structure est intermédiaire entre celle observée au Diamant et celle observée à Frégate Est. Ces observations se traduisent par des teneurs en oxygène, en chlore et en soufre importantes, présentées dans Tableau IV.4. Cette composition élémentaire semble induite par une action combinée des chlorures dans le cadre d'une corrosion marine « classique » et du H<sub>2</sub>S. Ceci expliquerait l'importante vitesse de corrosion estimée. Toutefois, l'ensemble des produits de corrosion obtenus sur ce site et présentés dans la Figure IV.10 sont ceux que l'on trouve habituellement dans une atmosphère marine. La disparition du zinc métallique après 3 mois d'exposition montre la forte épaisseur des produits de corrosion. La forte présence de la gordaite dès la première période d'exposition indique une atmosphère chargée en chlorure et en soufre. Cependant, l'absence de produits de corrosion associés directement à la présence de H<sub>2</sub>S confirme sa faible réactivité vis-à-vis du zinc. En effet, dans notre cas le sulfure d'hydrogène réagit en combinaison avec les ions chlorures pour former des produits de corrosion chlorosulfatés (gordaite, hydrosulfates de zinc...etc.). Ainsi, au regard des produits de corrosion observés, la corrosion s'apparente plutôt à une corrosion marine sévérée par la présence de soufre.

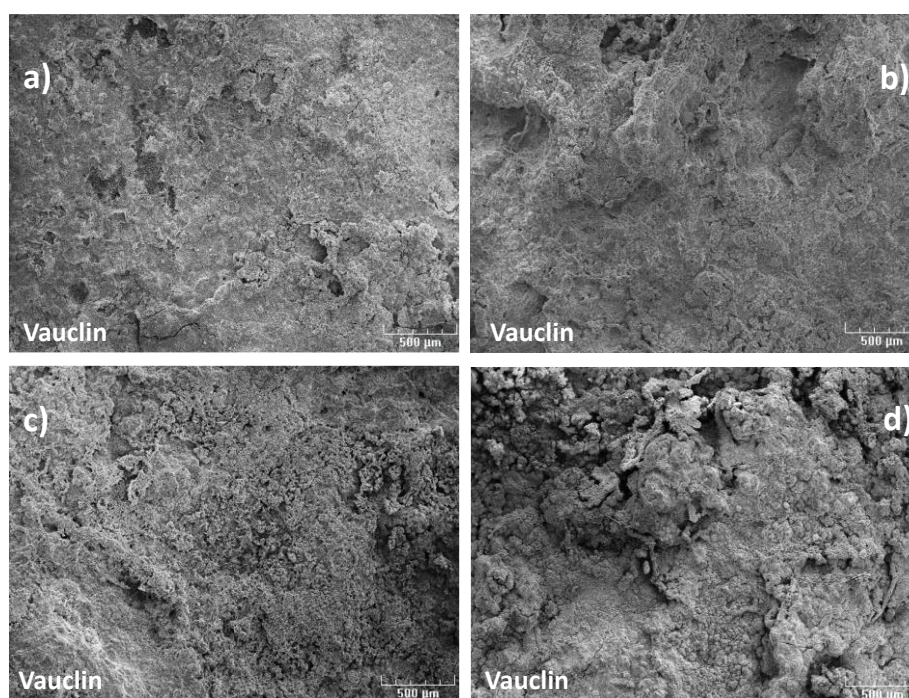


Figure IV.9: Morphologie de la surface du zinc au Vauclin après 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c), 12 mois (d) d'exposition

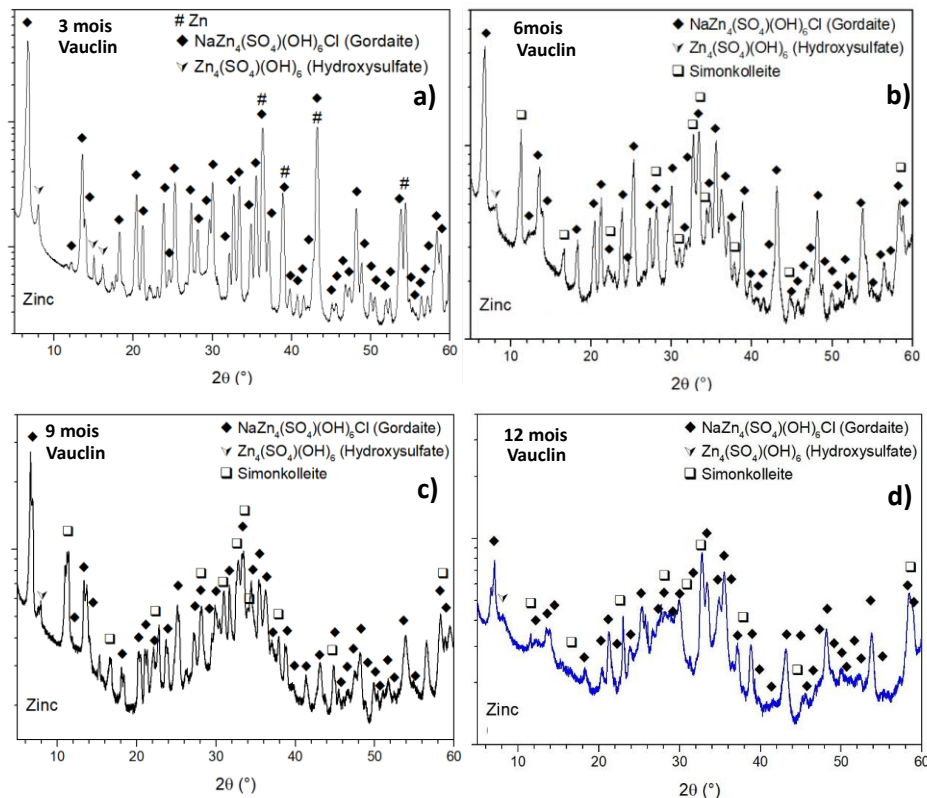


Figure IV. 10 : Diffractogrammes des échantillons de zinc exposés au Vauclin pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

## IV. Études électrochimiques

### 1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'étude électrochimique sera réalisée comme lors du précédent chapitre par utilisation des techniques de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de la polarisation linéaire. L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion du zinc exposé à différents types d'environnements a été réalisée dans les mêmes conditions que celles ayant permis l'étude du cuivre.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour les échantillons du zinc exposés dans l'atmosphère du Diamant pendant 3, 6 et 12 mois sont présentées dans la Figure IV.11. Ces diagrammes sont obtenus après 3 heures d'immersion en circuit ouvert. L'électrolyte est une solution de NaCl à 3% maintenue à 25°C.

Le diagramme de Nyquist du zinc non exposé met en évidence deux boucles capacitives. La première boucle est caractéristique du comportement de la couche de corrosion formée sur le zinc (caractérisée par une résistance  $R_1$  et une  $CPE_1$ ) alors que la deuxième, et moins prononcée, correspond au transfert de charge (caractérisée par une résistance  $R_2$  et une  $CPE_2$ ). Deux constantes de temps sont observables sur le tracé de Bode. Après 3 mois d'exposition la deuxième demi-boucle disparaît en

raison de l'épaississement de la couche de corrosion, Cependant, l'ensemble des courbes de Bode sont caractérisées par une seule et large constante de temps associée aux produits de corrosion. L'analyse des diagrammes montre que la période d'exposition induit une augmentation de la taille de la boucle capacitive.

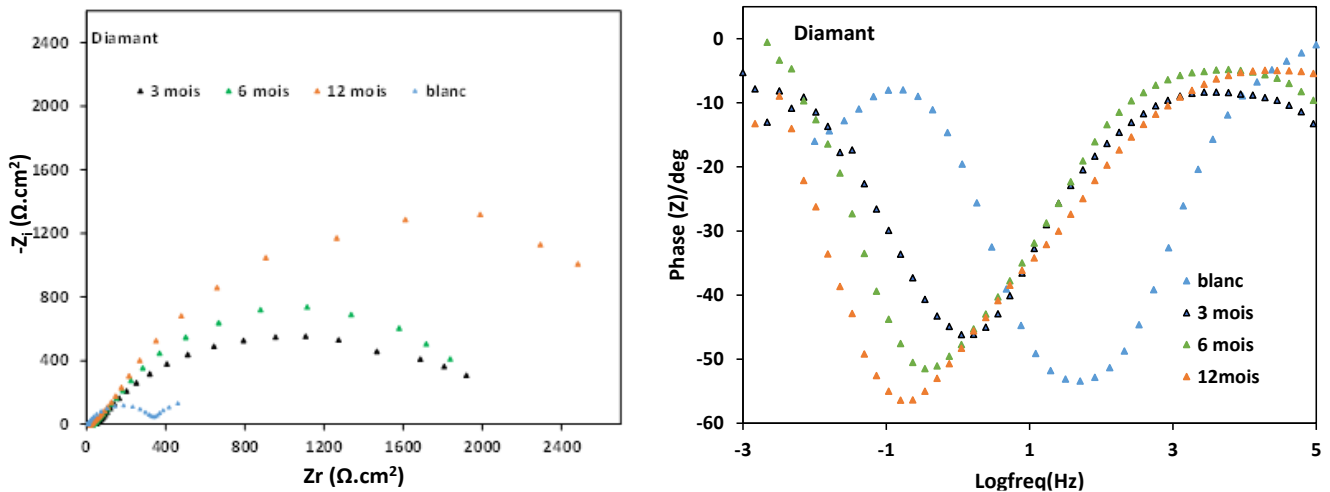


Figure IV. 11 : Diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% obtenus pour le zinc, exposé au Diamant pour différentes périodes d'exposition

Les diagrammes, obtenus pour les échantillons du zinc exposés dans l'atmosphère Vert Pré sont représentés dans la Figure IV.12.

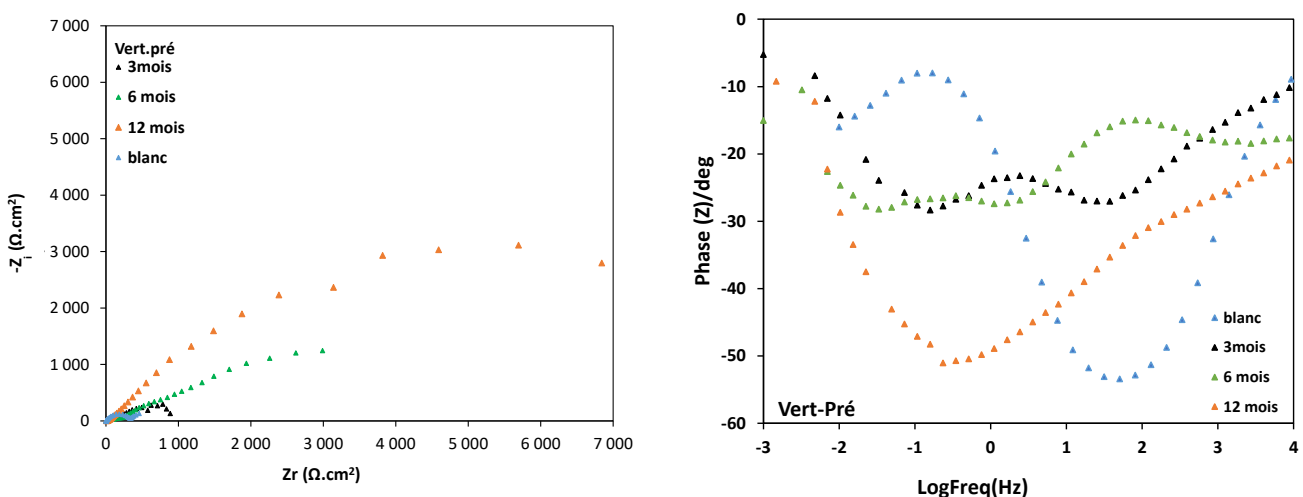


Figure IV. 12 : Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour le zinc, exposé au Vert. Pré pour différentes périodes d'exposition.

Ces diagrammes sont caractérisés par deux boucles capacitatives en représentation de Nyquist. Le tracé de l'impédance en coordonnées de Bode montre des comportements similaires avec deux phénomènes représentés par deux boucles capacitatives. La première demi-boucle est observable à 3

mois avec un déplacement vers les basses fréquences après 6 mois d'exposition. Celle-ci est moins prononcée, pour la période de 12 mois, par l'augmentation de l'épaisseur de la couche de corrosion. On observe que la taille et l'amplitude de la seconde boucle capacitive relié aux produits de corrosion augmentent avec le temps d'exposition. Cette évolution de phénomènes est confirmée par le tracé de Bode

Tous les paramètres d'impédance obtenus lors du « fit » pour les échantillons exposés au Diamant et à Vert.Pré à différentes durées d'exposition sont présentés dans le Tableau IV.5.

Après analyse de ces résultats, nous remarquons que les valeurs de  $R_{totale}$  augmentent avec la période d'exposition pour les deux sites. Ceci indique que la présence des produits de corrosion confère à la surface un pouvoir anticorrosion. On observe également qu'à long terme, la  $R_{totale}$  est beaucoup plus élevée au Vert Pré qu'au Diamant. Ceci est certainement due à la forte présence du composé hydrozincite connu pour son caractère protecteur (Figure IV.8). Il y a également une légère augmentation des valeurs de  $n$ , mais ces valeurs restent très faibles indiquant que la surface est hétérogène.

**Tableau IV.5: Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons du zinc exposés au Diamant et à Vert Pré pour différentes durées d'exposition**

Paramètres électrochimiques	Blanc (non exposé)	Diamant			Vert.Pré		
		3 mois	6 mois	12 mois	3 mois	6 mois	12 mois
$R_e (\Omega.cm^2)$	6	75	79	52	22	171	95
$R_1 (\Omega.cm^2)$	488	2256	2109	3289	445	1898	7202
$n_1$	0,5826	0,6247	0,7629	0,7912	0,4479	0,4634	0,6649
$Q_1 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{n_1})$	5,2	6,3	2,5	1,55	11	6	5
$R_2 (\Omega.cm^2)$	49				1217	3233	9543
$n_2$	0,6469				0,5570	0,6741	0,8230
$Q_2 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{n_2})$	5,15				2,53	1,35	1,3
$R_{totale} (R_1 + R_2) (\Omega.cm^2)$	537	2256	2109	3289	1662	5131	16745

Les Figures VI.13 et VI.14 présentent les diagrammes d'impédance dans NaCl 3% obtenus pour le zinc, exposé à Frégate Est et au Vauclin à différentes périodes d'exposition.

Les diagrammes d'impédance, obtenus à Frégate Est, montrent un comportement capacitif similaire à celui du Diamant à l'exception de l'échantillon exposé pendant 6 mois. Aux moyennes fréquences, le diagramme à 6 mois présente deux boucles capacitives bien séparées. Celles-ci sont confirmées par le tracé de l'impédance en coordonnées de Bode qui met en évidence deux constantes de temps bien distinctes. La première et la seconde demi-boucles capacitives, à hautes et basses

fréquences, sont associées, respectivement au comportement de la couche de corrosion et à un processus de transfert de charge.

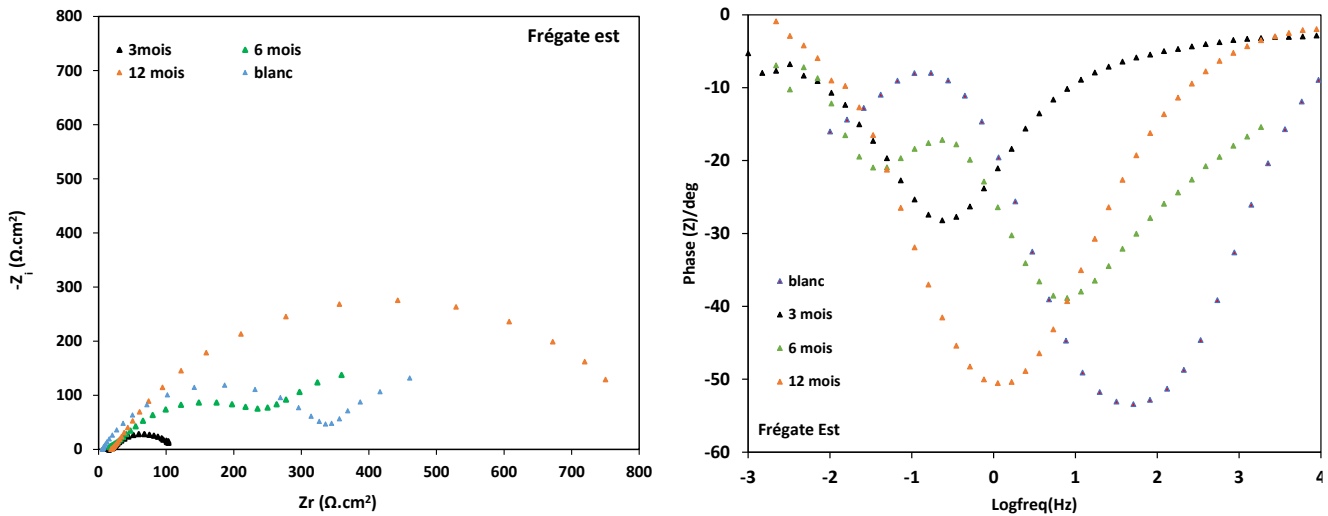


Figure IV. 13 : Diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% obtenus pour le zinc exposé à Frégate Est pour différentes périodes d'exposition

Les spectres d'impédance obtenus avec seulement une boucle capacitive sont ajustés avec le circuit électrique équivalent donné dans la Figure III.23. Le circuit électrique équivalent donné dans la Figure III.17 est utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux présentant deux boucles capacitives. Précisant que l'ensemble des spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés avec un coefficient  $\chi^2$  de l'ordre de  $10^{-3}$  validant ainsi l'utilisation ces deux modèles.

Les diagrammes d'impédance, représentés dans le plan de Nyquist et de Bode obtenus au Vauclin, montrent un comportement capacitif avec deux constantes de temps plus ou moins distinctes en fonction de la période d'exposition à cause du lessivage de la surface. Une augmentation des demi-boucles capacitives en fonction de la période d'exposition a été observée. Cette augmentation est liée à un développement des propriétés anticorrosives de la surface, comme dans le cas d'une atmosphère marine sans H<sub>2</sub>S (Vert Pré/Diamant). Ces constats sont cohérents avec les observations morphologiques et les produits de corrosion obtenus.

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimiques utilisant les précédents circuits équivalents pour le site de Frégate Est et du Vauclin sont réunies dans le Tableau IV.6. L'analyse de ce tableau révèle une évolution des caractéristiques électrochimiques similaire à celle des autres sites.

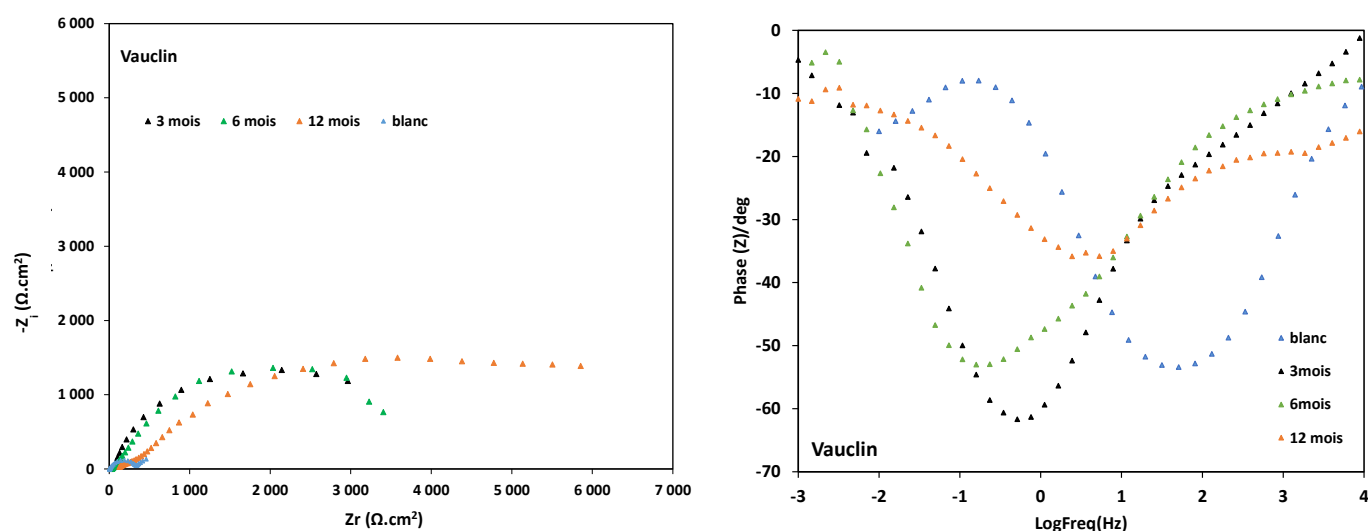


Figure IV. 14 : Diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% pour le zinc exposé au Vauclin pour différentes périodes d'exposition

En effet, on remarque que la  $R_{totale}$  est plus importante sur le site du Vauclin qu'au Diamant. La résistance caractérisant la couche des produits de corrosion ( $R_2$ ) semble être la plus impactée. Cela traduit le pouvoir protecteur de cette couche, lié à l'épaisseur et nature des produits de corrosion (voir gravimétrie). L'observation d'une seule boucle capacitive dans la plupart des tests peut également s'expliquer par le caractère rapidement limitant que constitue cette couche de corrosion. De plus, on constate que le site de Frégate Est présente les résistances les plus faibles. Ceci n'est pas surprenant au regard de la part importante de soufre et sulfure de zinc, peu protecteur, présents dans la composition des produits de corrosion. Par ailleurs, les variations de valeur de l'angle de phase au cours du temps confirment la dégradation importante de la surface.

Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons du zinc exposés à Frégate Est et au Vauclin pour différentes durées d'exposition

Paramètres électrochimiques	Blanc (non exposé)	Frégate Est			Vauclin		
		3mois	6mois	12mois	3mois	6mois	12mois
$R_e (\Omega.cm^2)$	6	20	20	25	54	160	208
$R_1 (\Omega.cm^2)$	488	92	302	812	3515	3721	375
$n_1$	0,5826	0,6948	0,6723	0,7781	0,7298	0,7523	0,5831
$Q_1 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{n_1})$	5,2	3,8	12,5	2,15	1,8	1,6	8,3
$R_2 (\Omega.cm^2)$	49		178				6433
$n_2$	0,6469		0,7305				0,7802
$Q_2 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{n_2})$	5,15		2,9				1,1
$R_{totale} (\Omega.cm^2)$	537	92	480	812	3515	3721	6808



## 2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation du zinc exposé au Diamant et au Vert.Pré pour différentes périodes d'exposition, sont présentées sur la Figure IV.15. Celles-ci ont été obtenues après trois heures d'immersion dans NaCl 3% à une température de 25°C. Pour le zinc non exposé, la branche anodique présente une très rapide montée du courant avec la polarisation expliquée par la valeur du potentiel de désorption vers -1,1 V située au voisinage du potentiel de corrosion.

Dans le domaine cathodique, l'évolution de l'allure de la courbe semble se diviser en deux parties (deux plateaux). La réaction cathodique est la réduction de l'oxygène dissous au cours de laquelle se produit un échange de quatre électrons soit en une seule étape selon l'équation 24, chapitre I, soit par une réduction en deux étapes successives :



La première étape est probablement réversible et plus rapide. La deuxième étape est lente et déterminante du processus de réduction de l'oxygène. En présence des produits de corrosion, la première étape est retardée par la présence d'une couche sur la surface et devient l'étape déterminante du processus de réduction de l'oxygène.

Les courbes de polarisation du zinc exposé ont des formes similaires ce qui implique des similitudes dans le mécanisme de corrosion. En effet, on observe un abaissement général des courants cathodiques et anodiques au cours du temps qui traduit un ralentissement du processus de corrosion.

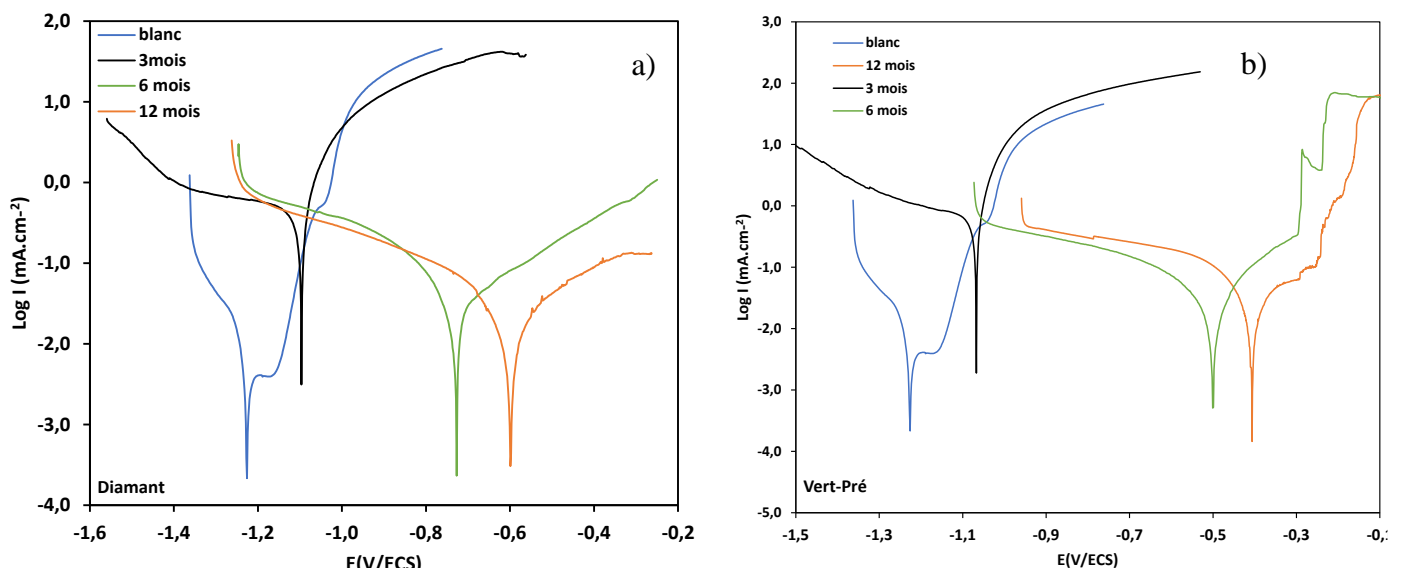


Figure IV.15 : Courbes de polarisation du zinc après exposition au a) Diamant et à b) Vert.Pré dans du NaCl 3%.

Dans le domaine anodique, une diminution notable du courant anodique, avec le temps d'exposition, est constatée. Cet effet est attribué au changement du processus réactionnel due à la formation d'une couche de produits de corrosion protectrice à la surface, qui aurait pour conséquence une diminution des courants, mais sans modification des pentes anodiques.

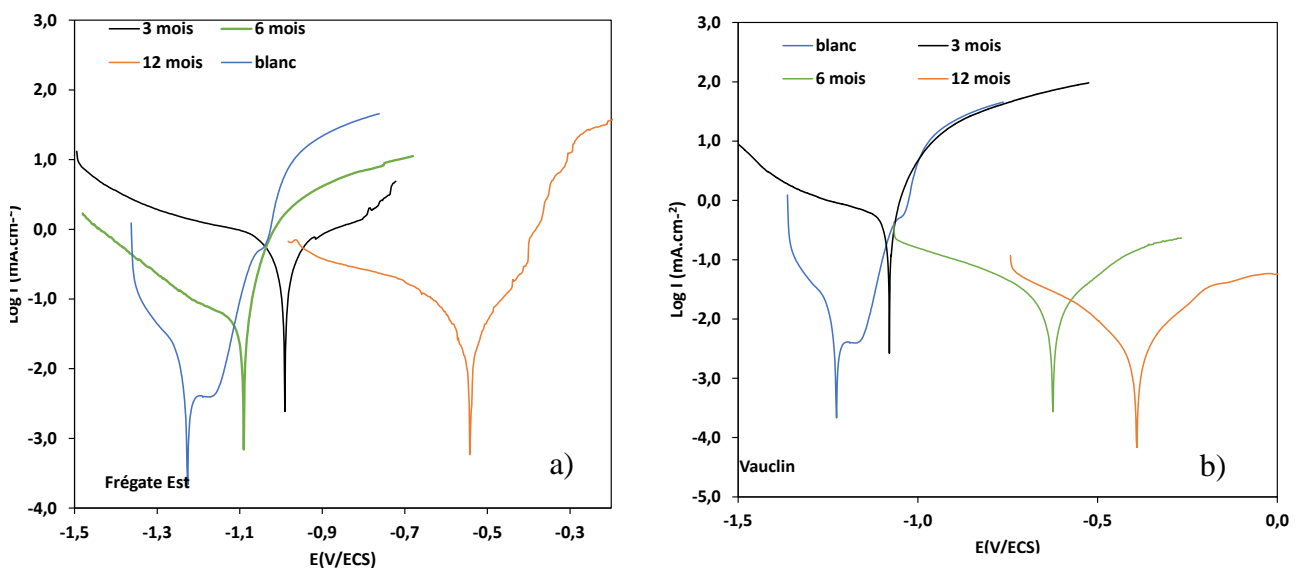
Nous avons également constaté que sur les branches anodiques, une faible polarisation conduit à une très grande augmentation du courant anodique.

Ce même comportement a été observé par Lorenz et Mansfeld [13] qui parlent d'un système électrochimique impolarisable anodiquement.

Les courbes de polarisation des deux autres cas (Frégate Est /Vauclin) sont présentées dans la Figure IV.16. Ces courbes ont des comportements similaires à celles obtenues pour les deux autres sites. Une diminution de la densité du courant cathodique et anodique avec le temps est observée. Toutefois, celle-ci est plus marquée pour les échantillons exposés au Vauclin. Ce qui est en accord avec les résultats gravimétriques.

On remarque qu'à partir 6 mois d'exposition dans une atmosphère riche en H<sub>2</sub>S (Frégate Est), la densité de courant est plus importante à Frégate Est que dans les autres sites. Cet effet est probablement lié à la modification en composition de la couche de corrosion avec l'apparition grandissante de nouveaux composés de type sulfures au détriment de ceux formés initialement. Les ions S<sup>2-</sup> sont connus pour leur effet catalyseur de la réaction anodique [14].

Ce résultat est en adéquation avec les morphologies observées montrant des produits de corrosion non adhérents à la surface du métal. La dissociation de ces produits de la surface et leur renouvellement sont responsables de l'augmentation de la densité de courant.



Figures IV.16: Courbes de polarisation du zinc après exposition au a) Frégate Est et au b) Vauclin dans NaCl 3%.

Le Tableau IV.7 présente les paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés aux différents sites. Les valeurs de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) présentées sont obtenues à partir des représentations linéaires  $I - E$  des courbes de polarisation (la résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion).

Tableau IV.7 Paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés sur les différents sites

Paramètres électrochimiques	Durée d'exposition	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )
<b>Blanc (non exposé)</b>		-1127	1041	25
<b>Diamant</b>	3 mois	-1100	125	409
	6 mois	-728	923	28
	12 mois	-599	1084	13
<b>Frégate Est</b>	3 mois	-990	96	302
	6 mois	-1099	213	122
	12 mois	-542	916	28
<b>Vert.Pré</b>	3 mois	-1072	23	815
	6 mois	-500	1356	20
	12 mois	-404	1069	24
<b>Vauclin</b>	3 mois	-1081	420	595
	6 mois	-624	1444	10
	12 mois	-391	1835	6

Dans notre cas, les valeurs de  $R_p$  augmentent avec le prolongement du temps d'exposition. Toutefois, cette augmentation n'est pas remarquable pour le site du Frégate Est. Les valeurs de densité de courant ( $I_{corr}$ ) de corrosion diminuent donc logiquement. Un déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) vers des valeurs positives est observé pour l'ensemble des sites. Ceci est peut-être lié à l'augmentation de l'épaisseur de la couche de produits de corrosion et leur stabilité à la surface du substrat. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé précédemment lors des analyses d'impédance.

### 3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la corrosion atmosphérique sur les quatre sites d'exposition en Martinique. Ces atmosphères sont impactées à différentes échelles par la présence de H<sub>2</sub>S issus de la décomposition des algues sargasses.

La première analyse par gravimétrie a montré la forte retombée de la présence de H<sub>2</sub>S dans la cinétique de corrosion du zinc. Pour l'ensemble des sites, nous avons montré que la dynamique de corrosion suit un modèle linéaire conformément à ce qui a été observée dans plusieurs atmosphères

marines. La vitesse de corrosion pour la première année d'exposition sur le site plus impacté (Frégate Est) est estimée à 45,3µm. Cette valeur est relativement proche de celle obtenue sur le site du Vauclin et montre l'ampleur de l'effet synergie H<sub>2</sub>S/Cl<sup>-</sup>. Cependant les vitesses mesurées sur ces derniers sont 4 fois plus importantes que celle retrouvée dans une atmosphère marine sans H<sub>2</sub>S (cas du Diamant). Nous avons également montré que la distance par rapport rivage joue un rôle important.

Les surfaces de corrosion des échantillons exposés à Frégate Est sont essentiellement composées de soufre élémentaire. Mais on observe aussi de la sphalérite (ZnS) et quelques produits de corrosion retrouvés habituellement dans une atmosphère marine (gordaite, hydroxysulfate). Cette composition est responsable de l'aspect morphologique très détérioré de la surface du zinc. Ces résultats ont montré l'établissement d'un nouveau mécanisme de corrosion dans une atmosphère riche en H<sub>2</sub>S. Au Diamant, où l'atmosphère est riche en Cl<sup>-</sup> mais faiblement impactée par le H<sub>2</sub>S, la simonkolleite (Zn<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>.H<sub>2</sub>O) est le produit majoritaire. L'hydroxysulfate, la gordaite et de l'hydrozincite sont également présents mais ne représentent qu'une infime partie des produits de corrosion. La part importante en hydrozincite pour le site du Vert.Pré montre une corrosion limitée en raison de l'éloignement des bords de mer. A contratrio, les produits de corrosion (principalement composé de gordaite) dans le site du Vauclin indique une corrosion marine très avancée. En effet, la présence d'une faible concentration en H<sub>2</sub>S induit une acidité à la surface et favorise l'accélération du processus de corrosion.

Ces analyses de surface ont été appuyées par des tests électrochimiques réalisées dans NaCl à 3% à différents périodes d'exposition. Deux comportements électrochimiques ont été établis, avec ou sans H<sub>2</sub>S. Dans les atmosphères pauvres en H<sub>2</sub>S (Diamant, Vert.Pré et Vauclin), les valeurs des résistances totales ( $R_{totale}$ ) et de polarisation ( $R_p$ ) de la surface de corrosion augmentent avec le temps d'exposition. Ceci indique que les produits formés apportent une protection à la surface du métal. Cependant, dans une atmosphère riche en H<sub>2</sub>S, la présence de soufre élémentaire et de sphalérite (ZnS) augmente la conductivité de la surface et conduit à des faibles résistances. Ces produits de corrosion n'offrent donc aucune protection à la surface et engendre une corrosion sévère.

#### 4. Références

- [1] Yu. M. Panchenko et A. Marshakov, « Long-term prediction of metal corrosion losses in atmosphere using a power-linear function », *Corros. Sci.*, vol. 109, p. 217-229, 2016.
- [2] Z. Wang, G. Yu, et W. Han, « Atmospheric corrosion performance of zinc at several selected test sites in China », *Corros. Sci. Prot Technol*, vol. 04, p. 191-195, 2003.
- [3] C. Leygraf, « The atmospheric corrosion chemistry of zinc », John Wiley&Sons, Inc.2016.
- [4] P. Quaintan et al, « Study of the composition and morphology of initial stages of corrosion formed on Zn plates exposed to the the atmosphère of southeast Mexico », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 99, p. 325-334, 1996.
- [5] R. Ramanauskas et al, « Characterization of corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits : atmospheric and accelerated tests », *Corros. Sci.*, vol. 40, p. 401-410, 1998.
- [6] Y. W. Liu et al, « Corrosion behaviour of zinc exposed to an extreme tropical marine atmospheric environment for 3 years », *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 57, n° 5, p. 397-407, 2022.
- [7] Y. W. Liu, Z. Wang, et al, « Study on corrosion behavior of zinc exposed in coastal-industrial atmospheric environment », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 198, p. 243-249, 2017.
- [8] T. E. Graedel, « Corrosion Mechanisms of zinc exposed to the atmosphere », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, n° 4, p. 196C, 1989.
- [9] H. Tolosa, *Etude thermodynamique et électrochimique des métaux à usage électrique*. 1992: Université de Montpellier.
- [10] I. Odenevall et C. Leygraf, « Formation of NaZn<sub>4</sub>Cl(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O in a marine atmosphere », *Corros. Sci.*, vol. 34, n° 8, p. 1213-1229, 1993.
- [11] J. E. Svensson et L. E. Johansson, « The synergistic effect of Hydrogen Sulfide and nitrogen dioxide on the atmospheric corrosion of zinc », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 1, p. 51-58, 1996.
- [12] J. L. Crolet, M. Pourbaix, et A. Pourbaix, *The Role of trace amounts of oxygen on the corrosivity of H<sub>2</sub>S media*. in Corrosion/91 paper 22. Cincinnati, OH (USA): NACE International, 1991.
- [13] W. J. Lorenz et F. Mansfeld, « Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods », vol. 21, n° 9-10, p. 647-672, 1981.
- [14] J. N. Wanklyn et C. J. P. Spruit, « Influence of Sulphate Reducing Bacteria on the Corrosion Potential of Iron », *Nature*, vol. 169, p. 928, 1952.

# Chapitre V : Etude de la corrosion de l'acier DC01 dans une atmosphère marine riche en H<sub>2</sub>S résultant de la dégradation des sargasses

---

## I. Introduction

La corrosion atmosphérique de l'acier est un large sujet qui a été étudiée depuis longtemps par des nombreux chercheurs[1–5]. Divers mécanismes de corrosion ont été proposés, variant en fonction de l'environnement et des polluants présents. Plus récemment, plusieurs projets d'étude ont permis d'évaluer le comportement de l'acier au carbone (entre autres) dans diverses atmosphères tropicales [6]. Bien qu'il existe un grand nombre d'études sur la corrosion de l'acier à ce jour, aucune d'elle n'a porté sur la corrosion atmosphérique de l'acier à court et moyen termes en milieu tropical dans une atmosphère enrichie en H<sub>2</sub>S. Dans ce présent chapitre, comme dans les deux précédents, nous réaliserons une quantification de la cinétique et tenterons de remonter jusqu'aux mécanismes de corrosion de l'acier DC01 dans les quatre atmosphères tropicales sélectionnées en Martinique, caractérisées par la présence ou non de H<sub>2</sub>S.

## II. Etude gravimétrique

La Figure V.1 montre les variations des pertes d'épaisseur de l'acier DC01 sur les différents sites pour 3 à 12 mois d'exposition. Les résultats obtenus au Diamant et Vert Pré sont présentés dans la Figure V.1a et ceux de Frégate est et du Vauclin dans la Figure V.1b. Les pertes d'épaisseur de l'acier

après 1 année d'exposition sont comprises entre 107,2 et 983  $\mu\text{m}$ . Celles-ci sont très élevées par rapport aux données fournies dans les projets ISOCORROG [7], ICP/UNECE [8] et MICAT [9] qui ont pour objectif d'évaluer la vitesse de corrosion pour une année d'exposition de plusieurs métaux sur de nombreux sites en Amérique du Sud, en Espagne et au Portugal, incluant différentes atmosphères : rurale, marine, urbaine/industrielle et mixte. Les valeurs de vitesse de corrosion mesurées pour l'acier au carbone sont comprises entre 2,8 et 138  $\mu\text{m}$  [6]. Les valeurs élevées obtenues dans notre cas, sont justifiées par la présence d'une atmosphère marine riche en H<sub>2</sub>S combinée avec le climat tropical de la Martinique et la proximité à la mer (quelques mètres à quelques km). Les vitesses de corrosion dépassent les limites supérieures de la classe CX sauf pour le site du Vert Pré où la classe de corrosivité considérée correspond à C5 (Tableau V.1).

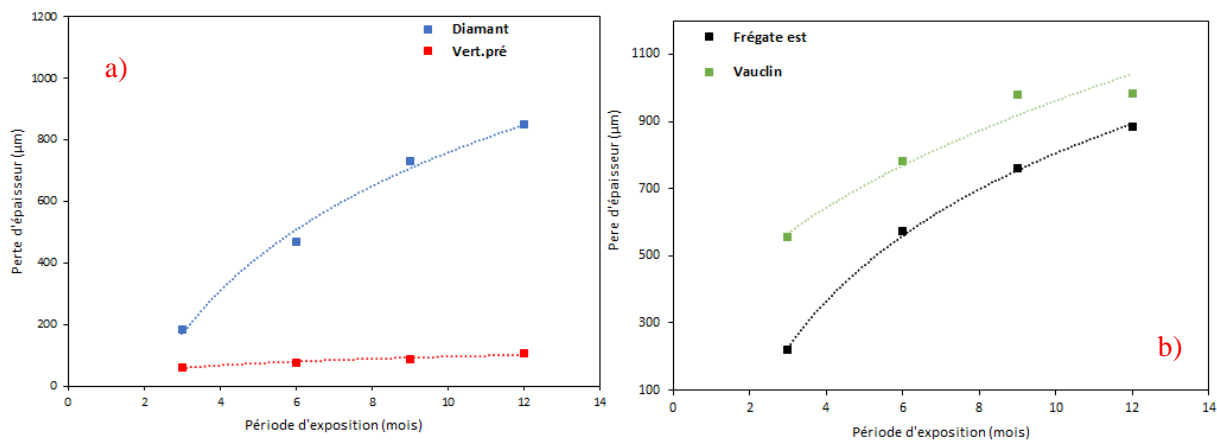


Figure V.1 : Perte d'épaisseur de l'acier DC01 exposé sur les 4 sites : Diamant / Vert pré (a) et Frégate Est /Vauclin pendant 12 mois

Les vitesses de corrosion rapportées pour le site du Vert Pré correspondent classiquement à celles obtenues en atmosphère marine tropicale. Les vitesses élevées relevées au Diamant (les échantillons sont positionnés en bord de mer) sont reliées aux embruns marins riches en chlorure. Les vitesses de corrosion mesurées après 12 mois d'exposition au Vauclin et à Frégate Est sont respectivement de 983 et 883  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont très élevées très au-delà de celles habituellement rencontrées en milieu marin tropical [6]. En effet, nous n'avons relevé, à ce stade, aucune donnée similaire en atmosphère marine dans la littérature. Ces valeurs sont conformes aux fortes dégradations constatées par les riverains de ces sites et peuvent ainsi être corrélées à la présence d'une concentration importante de H<sub>2</sub>S. La Figure V.2 représente la vitesse de corrosion de l'acier obtenue à partir des données des pertes d'épaisseur.

Pour l'ensemble des sites, la vitesse de corrosion diminue avec le temps. On observe l'apparition d'un régime permanent avec le prolongement de la durée d'exposition. En effet, Cai et al [10] ont montré qu'à long terme, la cinétique de corrosion de l'acier peut être divisée trois périodes : incubation,

transitoire et permanente. L'apparition du régime permanent traduit la couverture totale de la surface du métal par une couche de corrosion d'une grande épaisseur. Le processus de corrosion de l'acier serait donc contrôlé par la diffusion des espèces corrosives à travers la couche de produit de corrosion. On remarque que la vitesse de corrosion sur le site du Vauclin atteint son maximum après seulement 6 mois d'exposition. Ce résultat révèle que les composés Cl<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>S ont séparément un impact important sur la cinétique de corrosion, mais également que la combinaison des deux (cas du Vauclin) conduit à des dommages beaucoup plus importants.

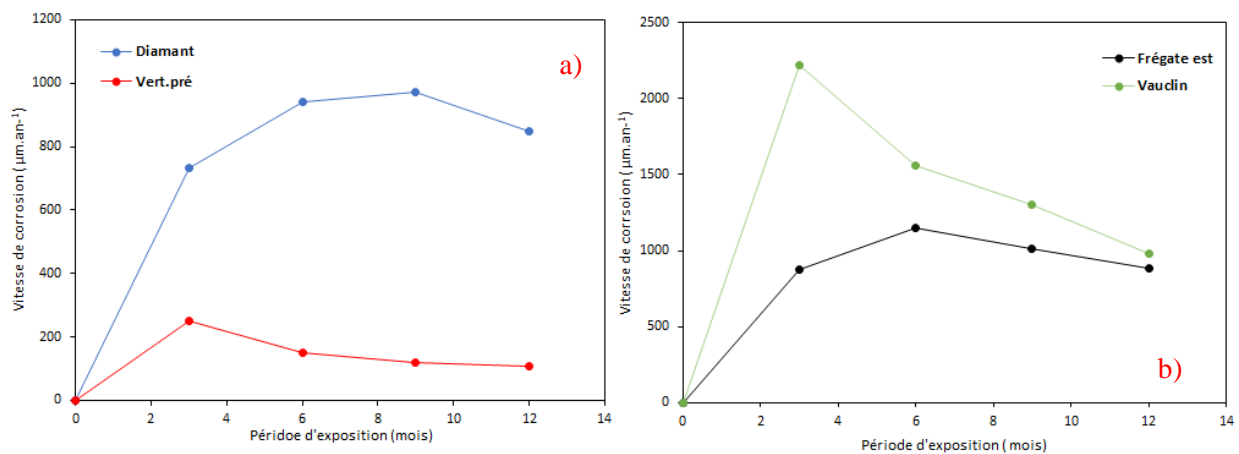


Figure V. 2 : Vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans les 4 sites : Diamant / Vert.Pré (a) et Frégate Est /Vauclin pendant 12 mois

Tableau V.1 : Les classes de corrosivité des atmosphères selon la norme ISO 97233 pour l'acier au carbone

Classes de corrosivité	Vitesse de corrosion (µm. an <sup>-1</sup> )
C1	$V_{corr} \leq 1,3$
C2	$1,3 < V_{corr} \leq 25$
C3	$25 < V_{corr} \leq 50$
C4	$50 < V_{corr} \leq 80$
C5	$80 < V_{corr} \leq 200$
CX	$200 < V_{corr} \leq 700$

Nos données expérimentales obtenues ont été ajustées par un modèle de prédiction impliquant une fonction bi-logarithmique [11–13]. Cette fonction a été utilisée et décrite précédemment dans le chapitre III (partie II, équation 2).

Les valeurs moyennes de  $n$  obtenues à partir de cet ajustement sont présentées dans le Tableau V.2. D'après Morcillo et al [14], les valeurs  $\alpha$  supérieures à 0,5 s'expliquent par l'accélération du processus de diffusion, tandis que les valeurs de  $\alpha$  inférieures à cette valeur résultent d'une diminution du coefficient de diffusion avec le temps en raison de phénomènes tels que la recristallisation, l'agglomération ou le compactage de la couche de corrosion. Dans notre cas, les valeurs de  $n$  obtenues sur tous les sites sont supérieures à 0,5 excepté pour le site du Vauclin. Sur ce site, la faible valeur de



$\alpha$  est liée à la diminution de la vitesse de corrosion due à la dissolution quasi-totale de l'acier dès 6 mois d'exposition. Ces résultats sont en accord avec les observations relevées en présence des espèces corrosives présentes dans ces atmosphères.

Tableau V.2: Valeurs de  $n$  obtenues après ajustement des données expérimentales avec l'équation 1.

Sites	Valeur de " $\alpha$ "
Frégate est	0,7181
Diamant	0,8300
Vert.Pré	0,5162
Vauclin	0,3724

### III. Analyses de surface

Comme pour les deux précédentes études, les surfaces de corrosion de l'acier analysées par MEB/EDX et DRX seront discutées dans cette partie. Comme précisé auparavant, deux cas d'étude peuvent être distingués selon l'atmosphère avec ou sans soufre. La Figure V.3 et la Figure V.4 présentent respectivement les images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé au Diamant et Vert Pré jusqu'à 12 mois. Les morphologies observées sont typiquement celles que l'on trouve dans une atmosphère marine [15–17].

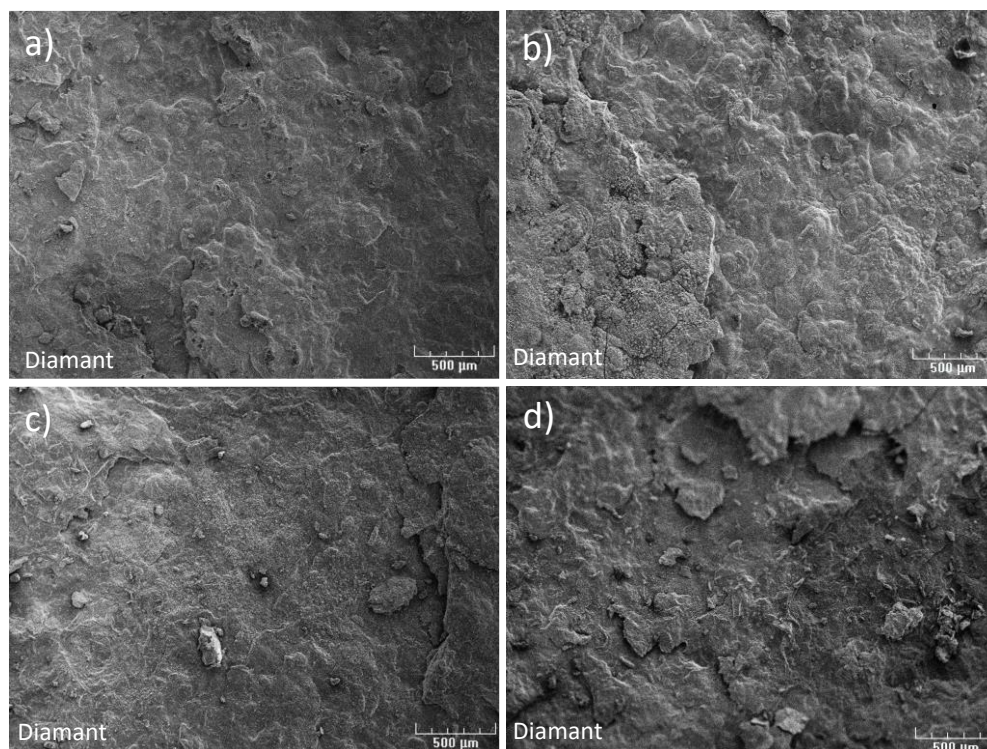
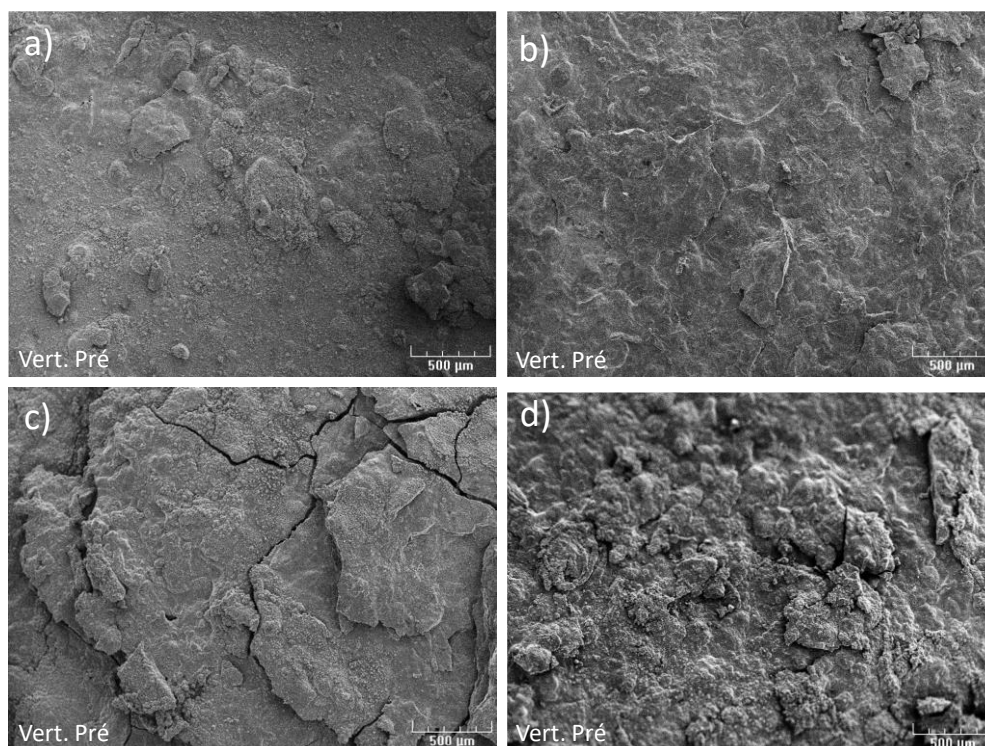


Figure V. 3 : Images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé au Diamant pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

L'évolution de la surface de corrosion au cours du temps sur ces deux sites est relativement similaire. En effet, dans les premières périodes d'exposition (3 à 6 mois), la surface de corrosion observée est irrégulière, granuleuse avec la formation d'amas de produits de corrosion. Progressivement, ces amas s'interconnectent pour former une couche compacte. A plus long terme, cette seconde couche de corrosion se fissure et s'écaille. Ces différentes étapes semblent se répéter au cours du temps. Ces aspects morphologiques peuvent être expliqués par la formation consécutive de produits de corrosion de différentes natures et/ou par les contraintes mécaniques s'intensifiant au sein de la couche qui s'épaissit.



**Figure V. 4 : Images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé au Vert pré pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)**

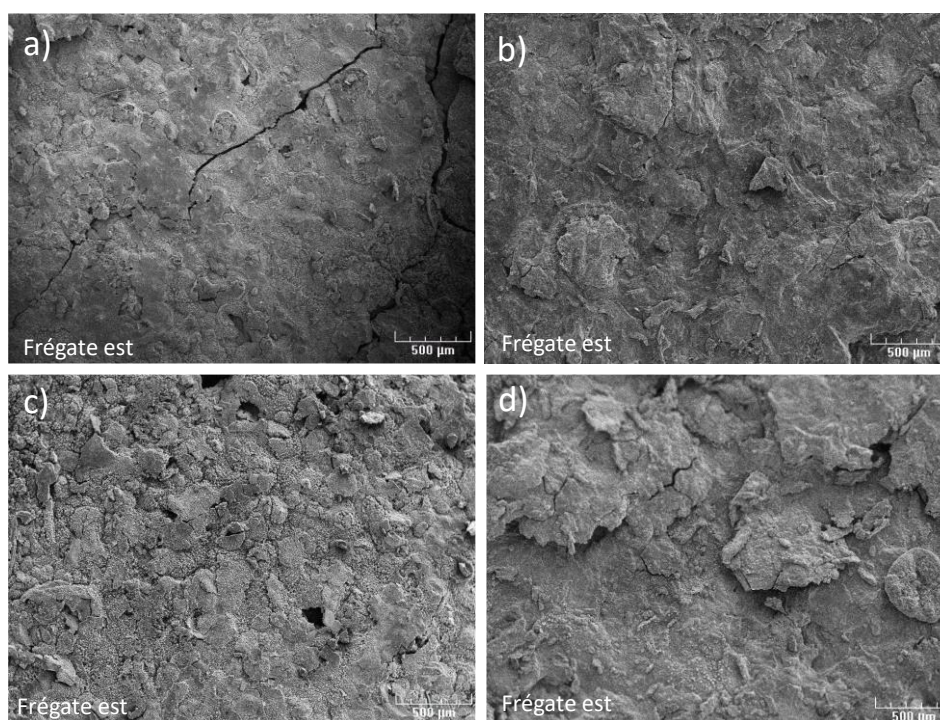
Les images des surfaces de l'acier à Frégate Est et au Vauclin (Figure V.5 et Figure V.6) montrent des structures initialement compactes et très rugueuses (dès les premiers mois d'exposition). Puis, au fur et à mesure que le temps d'exposition augmente, la surface de corrosion devient de plus en plus contrainte provoquant l'apparition de fissures et de décollements superficiels de la couche de corrosion. Néanmoins, le métal n'est jamais mis à nu ; ce qui semble indiquer que les couches internes sont adhérentes à la surface métallique.

Contrairement à ce qui a été observé sur les deux autres sites, les produits de corrosion formés semblent être de même nature et n'avoir aucun effet protecteur sur la surface. Cette croissance rapide

de l'épaisseur des produits de corrosion est conforme aux résultats gravimétriques. Toutes ces observations sont cohérentes avec l'agressivité de nos atmosphères marines riches en polluants.

**Tableau V.3 : Composition élémentaire de la surface de corrosion de l'acier DC01 à Vert.Pré et au Diamant après 3,6,9,12 mois d'exposition (pourcentage atomique)**

Durée d'exposition	Diamant				Vert.Pré			
	Fe	O	Cl	S	Fe	O	Cl	S
3 mois	41,6	57,7	0,7	/	33,2	66,0	/	/
6 mois	36,6	62,7	0,7	/	37,1	61,9	0,4	0,6
9 mois	20,7	78,4	0,6	0,3	25,3	74,7	/	/
12 mois	30,5	69,0	0,4	0,2	20,3	79,2	0,3	0,2



**Figure V.5 : Images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé à Frégate Est pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)**

Les résultats des analyses EDX au Diamant/Vert Pré et à Vauclin/Frégate Est sont présentées respectivement dans le Tableau V.3 et V.4. Sur tous les sites, le fer et l'oxygène sont les deux éléments principaux présents en surface. Ceci indique que les produits de corrosion sont essentiellement composés d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Les teneurs en chlore ne sont pas significatives, même à faible distance de la mer, probablement en raison des lessivages importants de la surface.

Dans les sites du Vauclin et Frégate Est, la présence de soufre pourrait traduire la formation de sulfure de fer amorphe. Les teneurs en soufre sont cependant relativement modérées et oscillent au

cours du temps. Ceci peut indiquer un processus adsorption du H<sub>2</sub>S à la surface du substrat limité. Toutefois, au regard des vitesses de corrosion mesurées sur ces sites, il est clair que la présence de cet élément, même à faible quantité, contribue fortement à la cinétique de corrosion de l'acier.

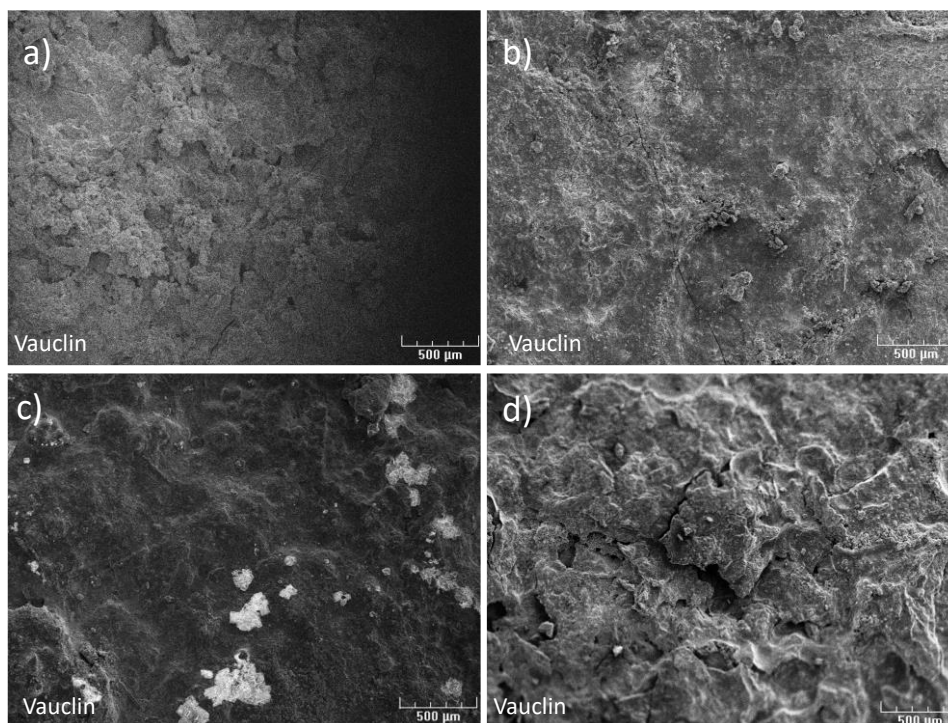


Figure V. 6 : Images MEB de la surface de l'acier DC01 exposé à Frégate est pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

Tableau V.4 : Composition élémentaire de la surface de corrosion de l'acier DC01 à Frégate Est et au Vauclin après 3, 6, 9 et 12 mois d'exposition (pourcentage atomique)

Durée d'exposition	Frégate Est				Vauclin			
	Fe	O	Cl	S	Fe	O	Cl	S
3 mois	32,8	62,0	/	5,2	34,0	64,3	0,6	1,1
6 mois	35,9	63,4	0,3	0,4	20,0	76,8	2,2	1,0
9 mois	25,0	74,1	/	1,1	22,4	70,0	6,1	1,5
12 mois	28,2	64,5	/	7,3	20,8	77,3	1,1	0,8

Les diffractogrammes des échantillons de l'acier DC01 exposés sur les sites du Vert Pré et du Diamant pour les périodes allant de 3 à 12 mois sont présentés dans les Figures V.7 et V.8. La lepidocrite ( $\gamma\text{FeOOH}$ ) est la phase majoritairement observée sur toutes périodes d'exposition. La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est également présente sur l'ensemble des périodes mais en plus petite quantité. Pour le site du Vert Pré, on retrouve aussi de la goethite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ) dès 9 mois d'exposition.

Ces produits ont également été retrouvés dans des atmosphères marines similaires [15–17]. La nature différente des produits de corrosion identifiés confirme l'aspect morphologique de la surface de l'acier sur ces deux sites, observé précédemment. Habituellement, en atmosphère marine riche en Cl<sup>-</sup>,

comme celle Diamant, l'akaganeite ( $\beta$ -FeOOH) est la phase attendue majoritairement. L'absence de ce produit dans notre cas prouve le lessivage important de la surface.

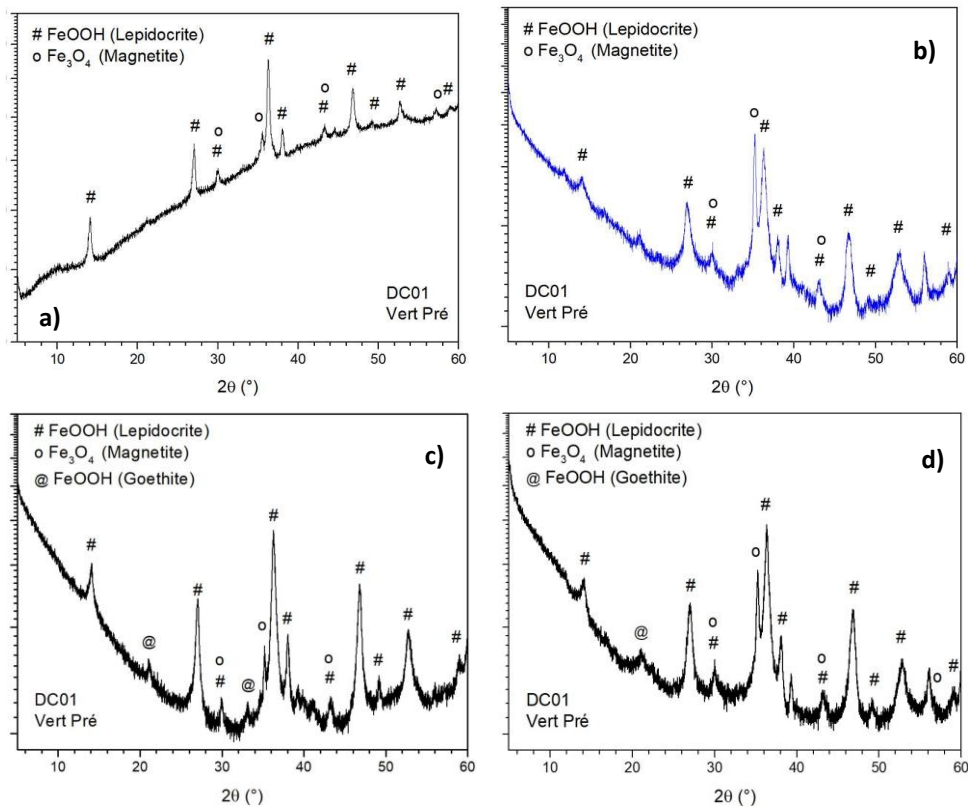


Figure V.7 : Diffractogrammes des échantillons d'acier DC01 exposés à Vert pré pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

En outre, l'absence de produits de corrosion chlorés est due probablement à la solubilité de ces derniers contrairement aux sels basiques stables pour les autres métaux. En effet, les ions chlorures provoquent l'accélération des processus cathodiques et anodiques en augmentant i) la conductivité ionique de la solution électrolytique et ii) le mouillage de la surface du fait du caractère hygroscopique des produits de corrosion contenant du chlore.

Pour expliquer le processus de formation et de croissance de la couche de corrosion du fer en atmosphère marine, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature [18–22]. Ces mécanismes conduisent à la formation des produits de corrosion thermodynamiquement stables par le biais de réactions telles que l'hydrolyse, la nucléation, la cristallisation, la précipitation, la déshydratation et la déshydroxylation, etc [23]. Ces réactions dépendent notamment de la température, de la durée d'exposition et du pH rencontré à la surface.

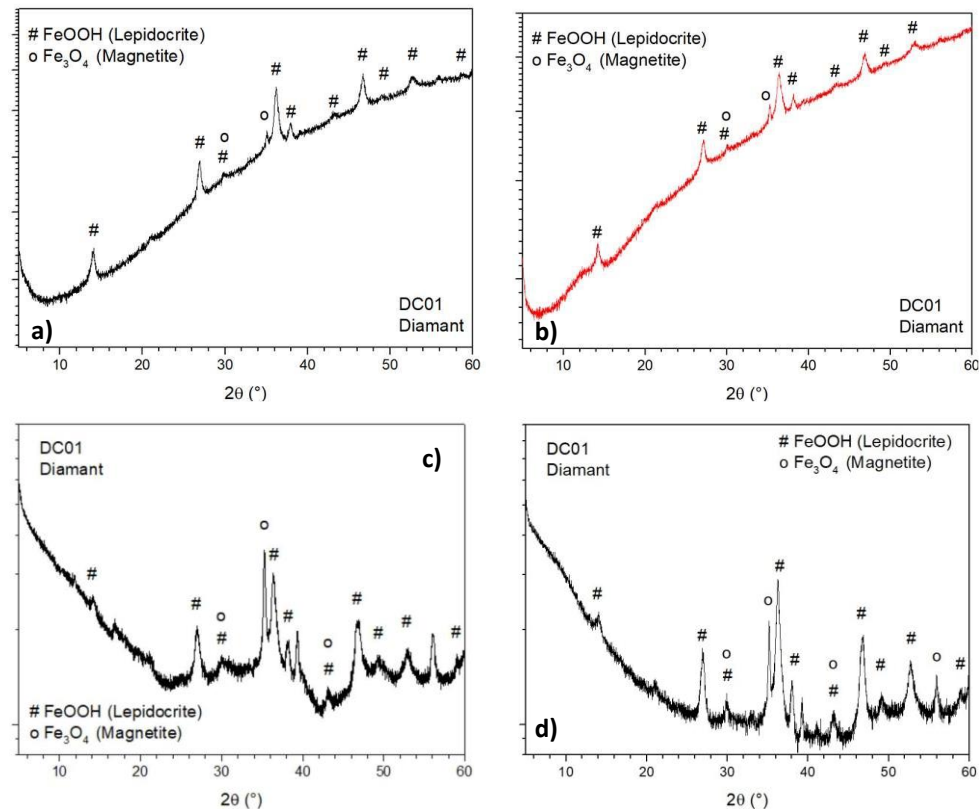


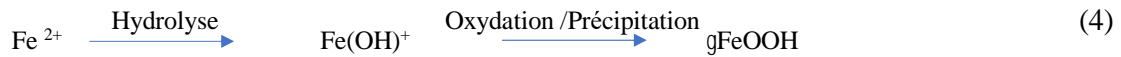
Figure V.8 : Diffractogrammes des échantillons d'acier DC01 exposés au Diamant pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

Dans notre cas, le processus initialement favorable est l'oxydation électrochimique du fer par le O<sub>2</sub> dissous, équations 1 et 2.

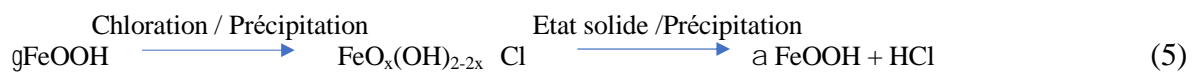


En principe, la combinaison de ces deux demi équations forme l'hydroxyde de fer (II) (équation 3). Cependant, en réalité, la présence de polluant atmosphérique acidifie la couche électrolytique et empêche la formation de ce produit. Misawa *et al* [21] indiquent que dans les conditions de corrosion atmosphérique divers hydroxo-complexes de fer (II) peuvent être formés, en fonction des anions présents dans le milieu.

La lépidocrite majoritairement présente ces deux derniers sites est le produit thermodynamiquement favorisé par les concentrations relativement faibles en ions Cl<sup>-</sup> à la surface du substrat [15]. Le mécanisme de formation de ce produit est décrit dans l'équation 4. Il comporte deux étapes successives, hydrolyse des ions Fe<sup>2+</sup> suivi d'une oxydation et d'une précipitation, et passe par la formation d'un hydroxocomplexe Fe(OH)<sup>+</sup>. L'alternance des périodes d'humidité et de séchage accélère ce processus de dissolution et de précipitation.



La goethite est essentiellement détectée dans les atmosphères les plus éloignées de la mer, donc très pauvres en ions Cl<sup>-</sup>, typiquement celle du Vert Pré. Ma et al [17,24] ont proposé la formation de ce composé en deux étapes à partir de la lepidocrite et à travers la formation d'un oxyhydroxide ferrique amorphe, suivant équations 5. Ce processus est favorisé lors du cycle de séchage et libère du HCl dans le milieu.



L'accroissement de l'épaisseur des produits de corrosion au cours du temps conduit à l'appauvrissement en oxygène des couches internes et à la réduction de la lepidocrite en magnétite, conformément à l'équation 6 [25,26].



Par ailleurs, d'autres études [27,28] ont montré que, d'une manière générale, la magnétite peut être produite par la réaction d'espèces ferriques à partir d'oxyhydroxydes dissous combinés avec des espèces ferreuses présentes dans la solution électrolytique suivant la réaction cathodique (équation 7).



Les diffractogrammes des échantillons exposés dans les deux atmosphères impactées par H<sub>2</sub>S (Frégate Est et Vauclin) sont présentés dans la Figure V.9 et V.10. La nature des produits de corrosion identifiée est identique à ceux trouvés dans les deux autres atmosphères marines précédemment discutées. Toutefois, les pics associés à ces produits sont plus intenses et traduisent une quantité de produits de corrosion plus importante. Ce qui est conforme aux vitesses de corrosion élevées obtenues sur ces sites.

A Frégate Est, la goethite, la lepidocrite et la magnétite co-existent dès 3 mois d'exposition. Cependant, la lepidocrite semble être le produit majoritaire. A partir de 6 mois, la magnétite disparaît. Le rapport lepidocrite/goethite augmente de plus en plus avec le prolongement de la durée d'exposition.

Au Vauclin, l'évolution de la composition de la surface de corrosion semble légèrement différente. En effet, dès la première période d'exposition, la lepidocrite et la goethite sont présentes de manière équivalente puis la magnétite apparaît après 6 mois d'exposition. La magnétite et la goethite semblent être les produits dominants à partir de 9 mois d'exposition. La diminution de l'intensité des pics dès 12 mois d'exposition peut s'expliquer par la perte des produits de corrosion suite à leur dissociation de la surface de corrosion.

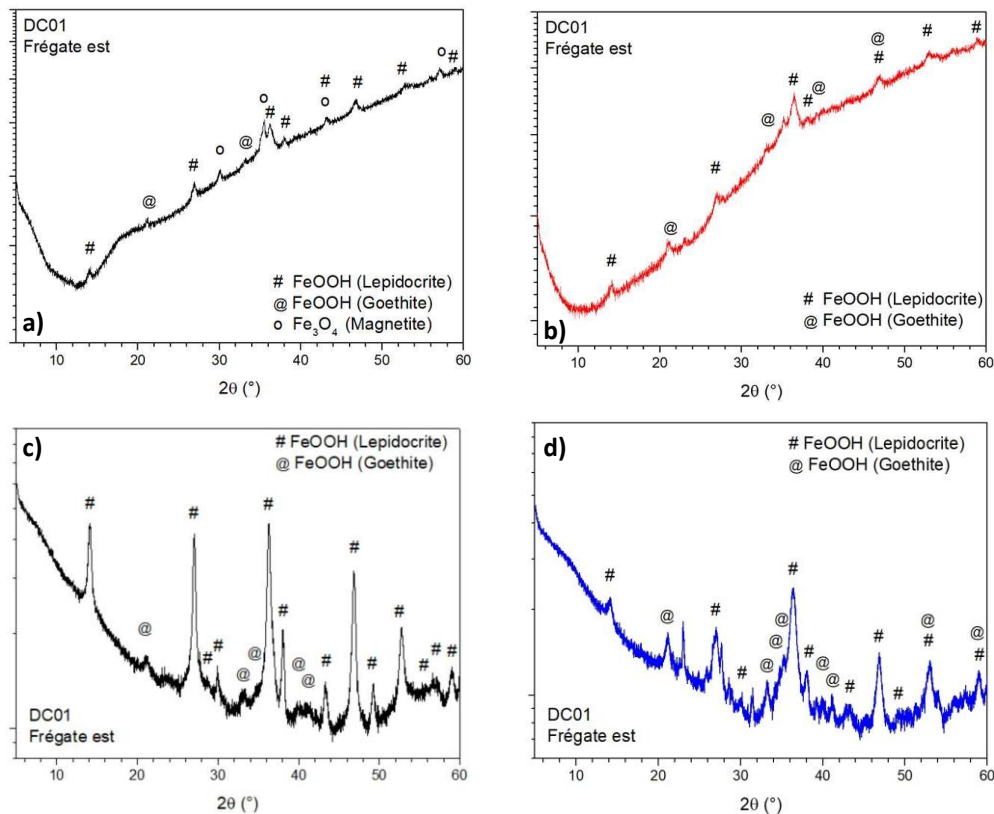


Figure V.9 : Diffractogrammes des échantillons d'acier DC01 exposés à Frégate Est pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

Malgré, les fortes concentrations de H<sub>2</sub>S dans les atmosphères de ces deux sites, le sulfure de fer (FeS) n'a pas été détecté par DRX contrairement à ce qui a pu être observé en corrosion immergée [29,30]. En effet, plusieurs études ont montré que les sulfures de fer sont très instables pour des pH très acides (2 et 3) [31]. L'acidité de la surface de corrosion est induite par l'acide sulfurique formé par l'oxydation du H<sub>2</sub>S. Par ailleurs, celle-ci favorise la transformation de la lepidocrite en goethite [15].

Ainsi, au Vauclin, l'acidité et la conductivité élevées de la solution électrolytique accélèrent le processus de corrosion (vitesse de corrosion maximale atteinte au bout de 6 mois d'exposition). Toutefois, la présence de magnétite indique que l'acidité de la solution électrolytique est moins élevée



que celle de Frégate Est. Ceci est compatible avec les fortes concentrations en H<sub>2</sub>S mesurées sur ce dernier.

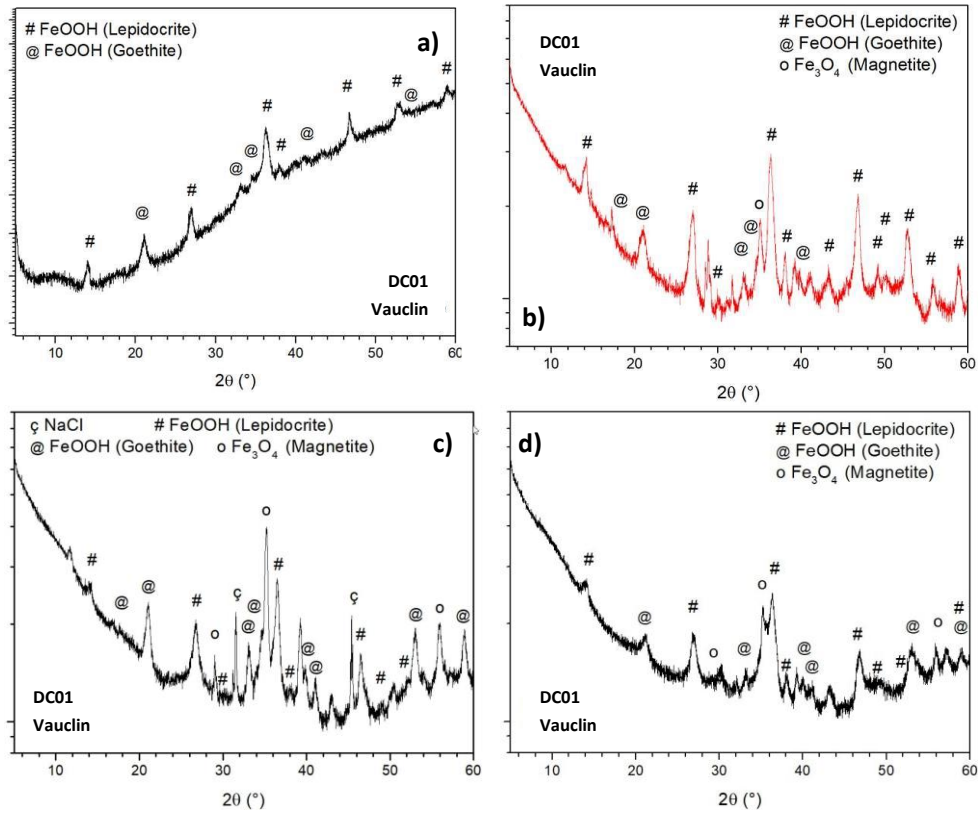


Figure V. 10 : Diffractogrammes des échantillons d'acier DC01 exposés au Vauclin pendant 3 mois (a), 6 mois (b), 9 mois (c) et 12 mois (d)

## IV. Études électrochimiques

### 1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'étude électrochimique a été réalisée dans les conditions précédemment décrites. Les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier non exposé sont présentés dans la Figure V.11 et ceux obtenus pour les échantillons d'acier exposés dans l'atmosphère du Vert. Pré pendant 3, 6 et 12 mois sont présentés dans la Figure V.12. Les données EIS pour l'acier non exposé montrent une seule demi-boucle capacitive à haute fréquence. Le diagramme obtenu n'est pas une demi-boucle capacitive parfaite, indique un transfert de charge à l'interface métal/électrolyte. Cette capacité non idéale est généralement représentée par un élément de phase constante (CPE) dans un circuit équivalent comme décrit précédemment.

Dans le cas du Vert.Pré, les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist peuvent être décrits à l'aide de deux principales constantes de temps :

- A haute fréquence : La première boucle capacitive peut être attribuée à une capacité de film de produits de corrosion dont la phase de lepidocrite ( $\gamma$ FeOOH) est majoritaire.

- A moyenne- basse fréquence : La deuxième constante de temps est caractérisée par une boucle également aplatie sur le diagramme de Nyquist. Elle est attribuée à l'impédance d'une couche poreuse pour la période d'exposition de 3 mois. Comme elle peut être attribuée à un phénomène de diffusion à travers les pores de la couche de produits de corrosion pour 6 et 12 mois, puisque l'impédance montre un angle d'environ 35° avec l'axe des réels sur le diagramme de Nyquist [32]. Cette impédance de diffusion peut être liée à i) la diffusion de O<sup>2-</sup> à travers la couche épaisse de produits de corrosion, comme cela est considéré par plusieurs auteurs [33], ou ii) la diffusion d'ions fer à travers cette même couche ou iii) les deux diffusions simultanément.

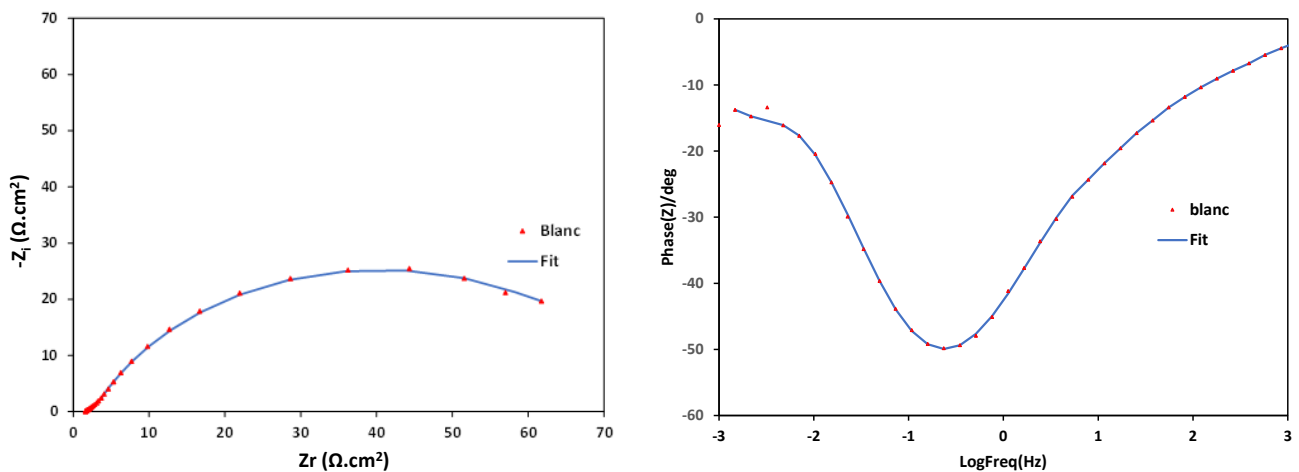


Figure V.11 : Tracé de Nyquist et Bode de l'acier DC01 non exposé dans NaCl 3% avec la courbe Fit traduisant un CEE avec un élément R<sub>1</sub>/CPE<sub>1</sub>

La Figure V.13 présente les diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% obtenus pour l'acier, exposé au Diamant à différentes durées d'exposition. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant caractéristique des produits de corrosion composés de lépidocrite et de magnétite. L'amplitude des diagrammes est affectée par la période d'exposition, en effet, la taille de la boucle capacitive diminue avec l'augmentation de la durée d'exposition.

Pour 3 mois d'exposition, les diagrammes d'impédance présentent un crochet à très hautes fréquences. Ceci est relié à la transformation du FeOH en FeOH<sup>+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, selon le mécanisme décrit auparavant dans l'équation 4 [34].

Les valeurs de différents paramètres issues de l'ajustement paramétrique, en utilisant les circuits électriques équivalents donné dans les Figures III.23 et III.17, sont répertoriées dans le Tableau V.5. Il convient de préciser que l'ensemble des spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés avec un coefficient  $\chi^2$  de l'ordre de 10<sup>-3</sup> validant ainsi l'utilisation de ces deux modèles.

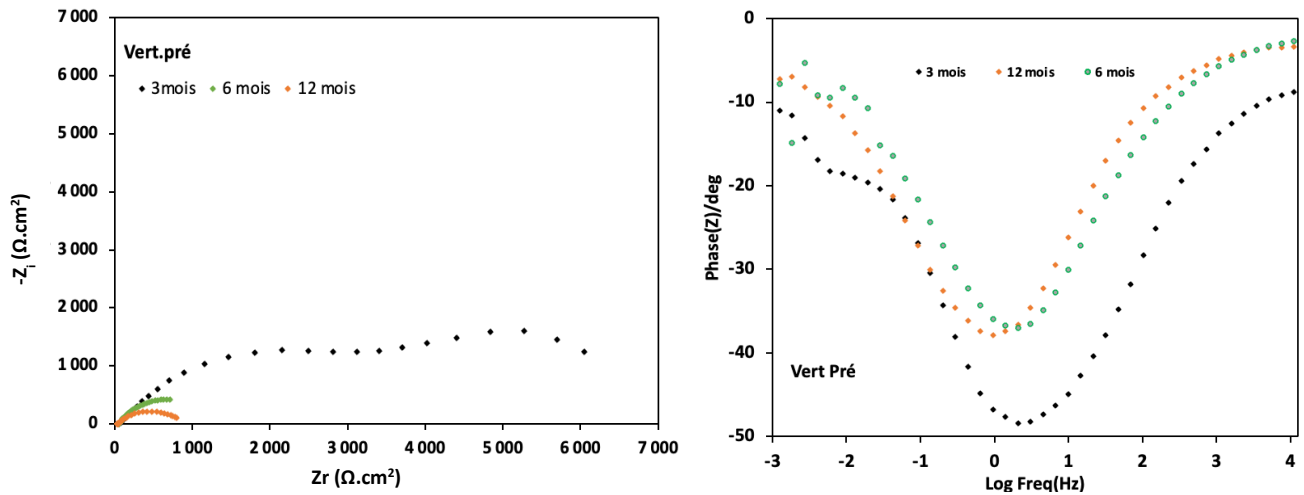


Figure V.12: Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour l'acier DC01, exposé au Vert. Pré à différentes périodes

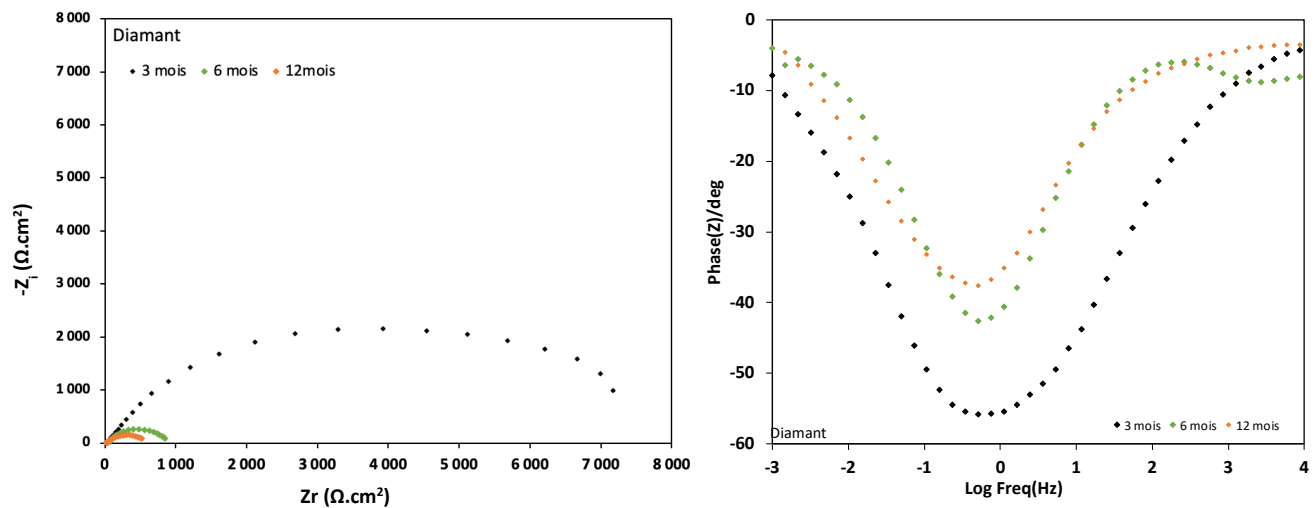


Figure V.13: Diagrammes de Nyquist et de Bode dans NaCl 3% obtenus pour l'acier, exposé au Diamant pour différentes durées d'exposition

Tableau V.5 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons d'acier DC01 exposés au Diamant et à Vert Pré pour différentes durées d'exposition

Paramètres électrochimiques	Blanc (non exposé)	Diamant			Vert.Pré		
		3 mois	6 mois	12 mois	3 mois	6 mois	12 mois
$R_e (\Omega.cm^2)$	2,6	370	52	27	60	54	36
$R_1 (\Omega.cm^2)$	76	7682	832	569	4649	786	509
$n_1$	0,7472	0,7934	0,704 2	0,6125	0,7238	0,7021	0,6755
$Q_1 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{n_1})$	9,6	2,61	4,01	4,62	2,32	3,70	5,02
$R_2 (\Omega.cm^2)$	-	-	-	-	2387	534	328
$n_2$	-	-	-	-	0,714 3	0,6304	0,6143
$Q_2 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{n_2})$	-	-	-	-	1,91	3,65	4,81
$R_{totale} (R_1 + R_2) (\Omega.cm^2)$	76	7682	832	569	7036	1320	837

Après analyse de ces résultats, nous remarquons que les valeurs de  $R_{totale}$  diminuent en fonction du temps d'exposition et que parallèlement les valeurs de  $Q$  augmentent. L'augmentation des valeurs de  $Q$  sont en accord avec la diminution des valeurs de  $n$ . Cette évolution de  $R_{totale}$ , de  $Q$  et de  $n$  est vraisemblablement liée à la diminution de la vitesse de corrosion liée à la dissolution quasi-totale de l'acier.

Les Figures VI.14 présentent les diagrammes d'impédance dans NaCl 3% obtenus pour l'acier, exposé à Frégate Est et au Vauclin à différentes périodes d'exposition. Les diagrammes, obtenus sont caractérisés par une seule boucle capacitive en représentation de Nyquist avec des comportements similaires pour les deux sites. Ce phénomène est attribué aux caractéristiques de la couche de produits de corrosion formée sur cette même surface métallique.

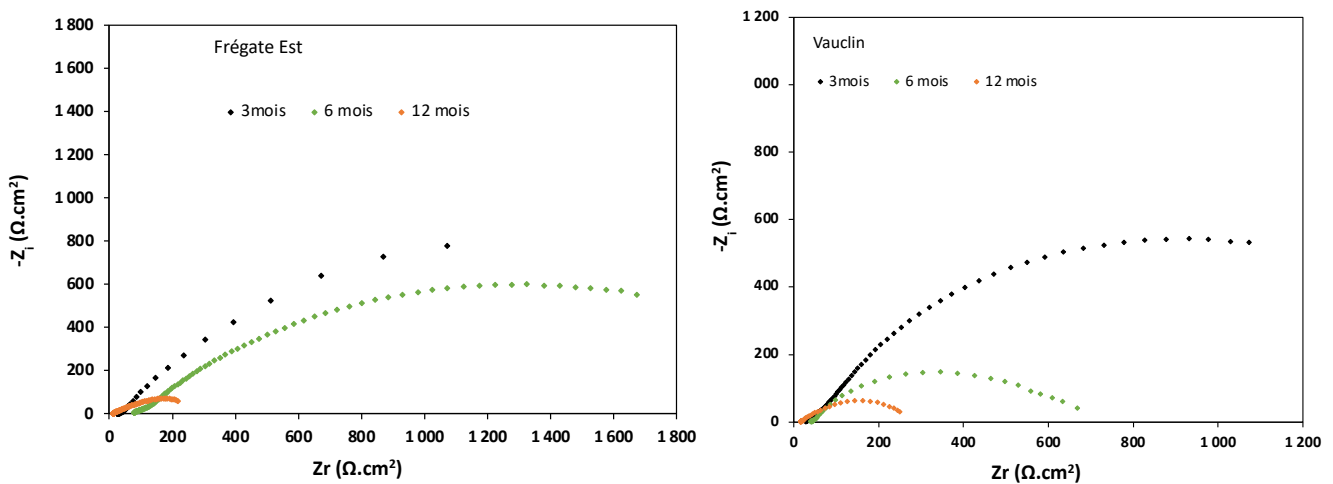


Figure V.14 : Diagrammes de Nyquist dans NaCl 3% obtenus pour l'acier DC01, exposé à Frégate Est au Vauclin pour différentes durées d'exposition.

Tableau V. 6 : Paramètres électrochimiques obtenus pour les échantillons d'acier DC01 exposés à Frégate Est et au Vauclin pour différentes durées d'exposition

Paramètres électrochimiques	Blanc (non exposé)	Frégate Est			Vauclin		
		3 mois	6 mois	12 mois	3 mois	6 mois	12 mois
$R_e (\Omega.cm^2)$	2,6	44	98	16	50	39	16
$R_1 (\Omega.cm^2)$	76	2489	2424	356	1812	596	285
$n_1$	0,7472	0,7411	0,6842	0,4548	0,7018	0,6007	0,5184
$Q_1 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{n_1})$	9,6	4,83	5,04	7,34	3,94	6,36	6,98
$R_2 (\Omega.cm^2)$	-	-	-	-	-	-	-
$n_2$	-	-	-	-	-	-	-
$Q_2 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{n_2})$	-	-	-	-	-	-	-
$R_{totale} (R_1 + R_2) (\Omega.cm^2)$	76	2489	2424	356	1812	596	285

Les données électrochimiques obtenues en utilisant les précédents circuits équivalents pour Frégate est et Vauclin sont rassemblées dans le Tableau V.6. L'analyse de ce tableau montre une évolution des caractéristiques électrochimiques similaire à celle des autres sites cités auparavant. Toutefois, les résistances restent plus faibles pour ces deux sites. Ces résultats confirment l'agressivité de l'atmosphère des sites impactés par les échouages de sargasses. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé précédemment lors de la gravimétrie.

## 2. Courbes de polarisation

Les Figures V.15 et V.16 présentent respectivement les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier non exposé et exposé au Diamant et au Vert. Pré, pour différentes durées d'exposition. Celles-ci ont été réalisées après trois heures d'immersion dans NaCl 3% à une température de 25°C. Il est connu que la résistance à la corrosion atmosphérique d'une couche de produits de corrosion peut être évaluée par sa réponse à une polarisation linéaire [35]. Les courbes indiquent une augmentation globale des courants cathodiques et anodiques. Cette tendance est plus prononcée, comme prévu, lors d'une exposition prolongée dans un environnement riche en H<sub>2</sub>S.

Les réactions anodiques et cathodiques prédominantes sont la dissolution du fer (équation 1) et la réduction de l'oxygène (équation 2). La réaction anodique impliquant la dissolution des ions métalliques est non seulement accompagnée d'une réduction cathodique de l'oxygène, mais il existe plusieurs autres processus qui pourraient potentiellement se produire, tels que la réduction des produits de corrosion formés., le mouvement des espèces électroactives à travers la couche de rouille, etc. Par rapport à l'acier non exposé, la cinétique cathodique, comme le montre les courbes de polarisations de la Figure V.16, est beaucoup plus élevée pour les échantillons corrodés. La cinétique cathodique, comme l'affiche les courbes de polarisations, est beaucoup plus importante pour les échantillons exposés plus longtemps. Selon Pan *et al*, les courbes cathodiques pour ces derniers sont associées à la réduction des produits de corrosion en plus de la réduction de l'oxygène [36]. Les couches de produits de corrosion agissent généralement comme une barrière physique, ce qui réduit l'exposition de l'électrolyte à la surface métallique et réduit donc le taux de dissolution du métal. Cela explique également le déplacement positif du potentiel de corrosion, causé par une couche d'oxyde plus épaisse [37], par rapport au potentiel redox de l'acier non exposé dans une atmosphère naturelle qui se situe autour de -0,739 V, Figure V.15, ceci est en accord avec la littérature [38].

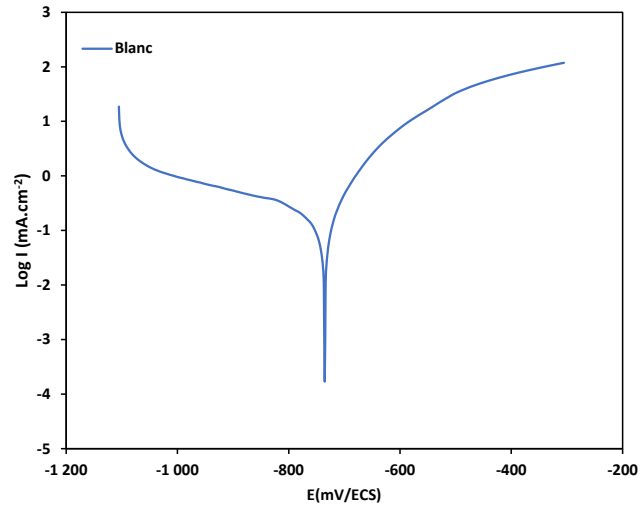


Figure V.15 : Courbes de polarisation de l'acier DC01 non exposé dans du NaCl 3%

Les branches cathodiques sont moins impactées que celles du domaine anodique. Une augmentation du courant cathodique, avec le temps d'exposition, est constatée.

Le Tableau V.7 indique clairement une diminution des résistances de polarisation et une augmentation des valeurs de densité de courant de corrosion pour toute la période d'exposition. Les valeurs de  $R_p$  présentées sont obtenues à partir des représentations linéaires I – E des courbes de polarisation pour les mêmes raisons évoquées précédemment.

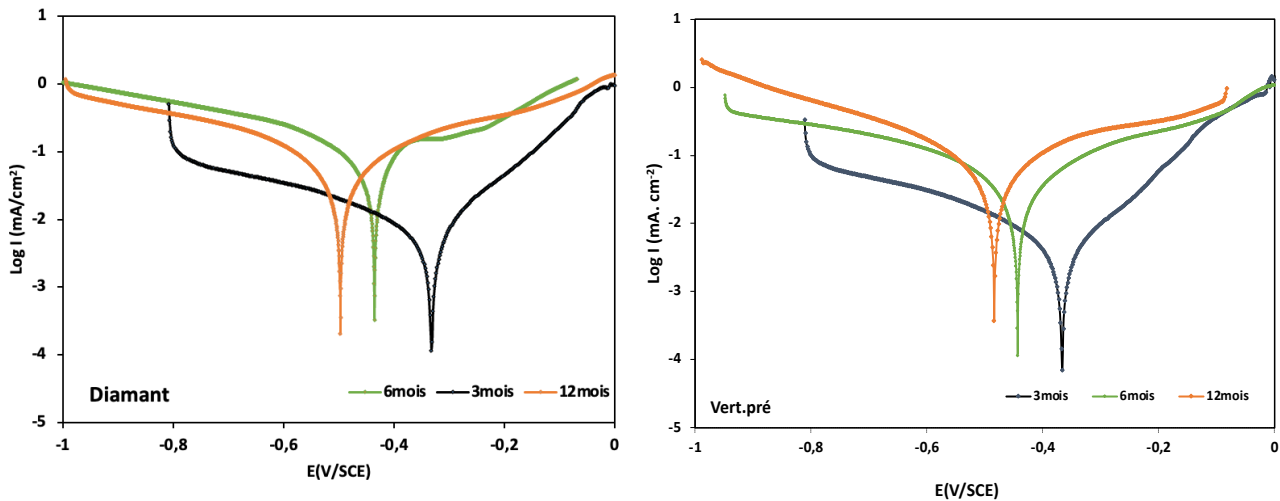


Figure V.16 : Courbes de polarisation de l'acier après exposition au Diamant et au Vert. Pré dans du NaCl 3%.

Les courbes de polarisation des échantillons exposés à Frégate Est et au Vauclin à différentes durées d'exposition sont illustrées dans la Figure VI.17. Ces courbes ont relativement des comportements similaires à celles obtenues pour les deux autres sites.

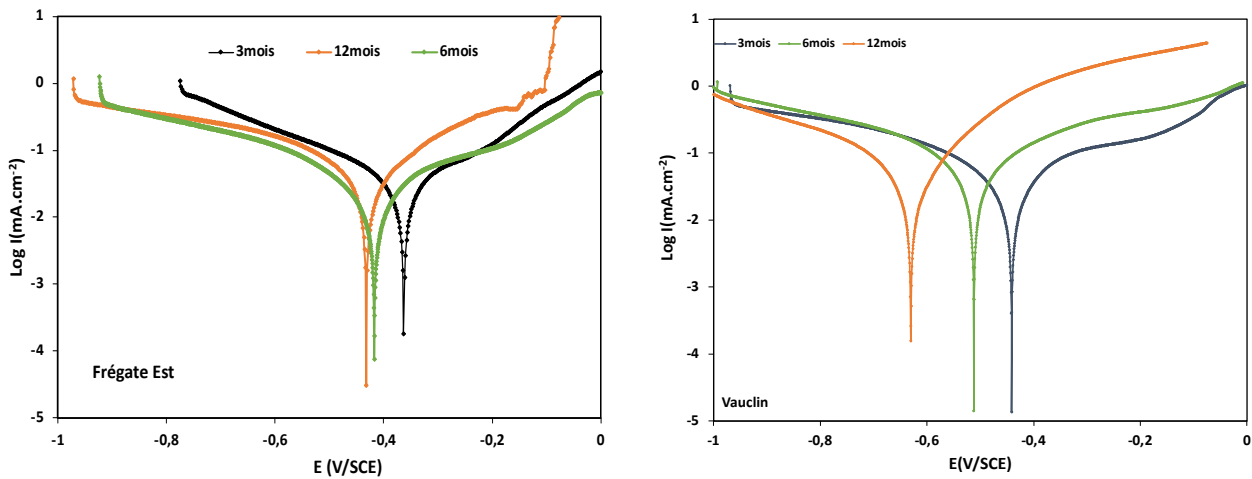


Figure V.17: Courbes de polarisation de l'acier après exposition à Frégate Est et au Vauclin dans NaCl 3%.

Dans les deux cas, une augmentation de la densité du courant anodique avec le temps est observée. Toutefois, celle-ci est plus marquée pour les échantillons exposés au Vauclin. Ce qui est en accord avec les résultats gravimétriques, indiquant une vitesse de corrosion plus importante. Dans le cas de ces deux sites, nous avons également constaté une diminution des résistances de polarisation et une augmentation des valeurs de densité de courant de corrosion avec l'augmentation de la durée d'exposition, Tableau V.4.

Quel que soit le site et l'atmosphère d'exposition, les courbes ne montrent aucun changement significatif du comportement cathodique, ce qui signifie que la quantité de phase de lépidocrocite (FeOOH) en cours de réduction est restée constante [39]. Comme le montrent les analyses DRX, qui indiquent clairement la présence de cette phase sous diverses morphologies, la lépidocrocite devrait également être prédominante après trois mois d'exposition.

La phase de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), présente dans une couche conductrice interne formée à partir de la réduction de FeOOH [40], fournit généralement une surface cathodique permettant de réduire plus d'oxygène [41]. Par conséquent, les sites cathodiques ne sont présents que sur les couches extérieures, limitant ainsi la diffusion de l'oxygène atteignant la surface métallique à mesure que les couches de corrosion s'épaississent.

Les changements observés dans la densité du courant de corrosion sont généralement associés à un développement de la structure de la couche de rouille [42]. Pour tous les sites, le principal changement observé au niveau de la réaction anodique se produit de trois mois à six mois, il conduit à une diminution générale du taux de corrosion qui est relatif à la formation de la phase de rouille de goethite moins soluble [43]. Les deux formes distinctes de la courbe anodique, représentant une étape de corrosion rapide (début) et une étape de corrosion lente (fin), indiquent une période de transition dans le processus de corrosion.

Tableau V.7 Paramètres électrochimiques obtenus par LP pour les échantillons exposés sur les différents sites

Sites d'exposition	Durée d'exposition	$E_{corr}$ (mV/SCE)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )
<b>Blanc (non exposé)</b>		-739	122	213
<b>Diamant</b>	3 mois	-336	5469	5
	6 mois	-441	526	49
	12 mois	-496	879	29
<b>Vert.Pré</b>	3 mois	-372	7760	4
	6 mois	-443	1225	21
	12 mois	-482	744	35
<b>Frégate Est</b>	3 mois	-363	1217	21
	6 mois	-417	1823	14
	12 mois	-717	459	57
<b>Vauclin</b>	3 mois	-441	1215	22
	6 mois	-511	777	34
	12 mois	-633	728	36

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la corrosion atmosphérique de l'acier au carbone DC01 dans quatre types d'atmosphère tropicales en Martinique, caractérisées par des taux d'ions Cl<sup>-</sup> et du composé H<sub>2</sub>S différents suivant la disposition géographique du site associé.

Cette étude a révélé que la cinétique de corrosion de l'acier exposé dans les différentes atmosphères suit un modèle logarithmique. La vitesse de corrosion la plus élevée a été estimée sur le site du Vauclin, défini par une atmosphère riche à la fois en Cl<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>S. Les atmosphères du Frégate Est (riche en H<sub>2</sub>S) et du Diamant (riche en Cl<sup>-</sup>) ont montré des vitesses de corrosion comparables. L'ensemble des vitesses estimées dans les différents sites sont beaucoup plus importantes que celles relevées dans la littérature. Cela confirme bien l'agressivité corrosive des atmosphères de la Martinique vis-à-vis des matériaux. Ces résultats ont été confortés par les analyses de surface. Effet, la lepidocrite ( $\gamma$ FeOOH) a été le produit majoritairement identifié quelle que soit l'atmosphère d'exposition. Sa formation est favorisée par le taux modéré en Cl<sup>-</sup>. Par ailleurs, la goethite ( $\alpha$ FeOOH) est conséquemment présente dans les atmosphères les plus impactées par H<sub>2</sub>S (Frégate Est et Vauclin), entraînée par l'acidité de la surface, et, sur le site les plus éloignés des bords de mer (cas du Vert Pré). A moyen et longs termes, la lepidocrite est convertie en magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) notamment au Diamant et au Vert Pré ce qui est conforme à l'évolution de la couche de corrosion en atmosphère marine comme décrite dans la littérature. Les analyses morphologiques montrent des surfaces initialement compactes mais qui, au fil du temps, se désagrègent progressivement.

L'ensembles des analyses électrochimiques (SIE et LP) réalisées confirment, à travers les calculs de la  $R_p$  et  $R_{totale}$ , le caractère non protecteur des produits de corrosion formés sur tous les sites. Au



contraire, ces derniers augmentent la conductivité de la surface et favorise davantage la corrosion. Ce constat est d'autant plus marqué au Vauclin ce qui expliquerait les vitesses de corrosion élevées sur ce site.

## VI. Références

- [1] U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications*, Edward Arnold Ltd. London, UK, 1960.
- [2] N. D. Tomashov, *Theory of Corrosion and Protection of Metals. The Science of Corrosion*, The MacMillan Co. New York, NY, USA, 1966.
- [3] I. L. Rozenfeld, *Atmospheric Corrosion of Metals*, NACE. Houston, TX, USA, 1972.
- [4] S. Feliu et M. Morcillo, *Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera*, Bellaterra. Barcelona, Spain, 1982.
- [5] C. Leygraf, W. Odnevall, et I. Tidblad, *Atmospheric Corrosion*, 2nd ed.; The Electrochemical Society Series. NJ, USA: John Wiley and Sons: Hoboken, 2016.
- [6] C. Belén, D. De la Fuente, D. Iván, et et al, « Annual Atmospheric Corrosion of Carbon Steel Worldwide. An Integration of ISOCORRAG, ICP/UNECE and MICAT Databases », *Materials*, vol. 10, n° 601, 2017.
- [7] D. Knotkova, D. Kreislova, et et al, *ISOCORRAG International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results*, ASTM. West Conshohocken, PA, USA, 2010.
- [8] *UNECE International Cooperative Programme on Effects on Materials Including Historic and Cultural Monuments*, Swedish Corrosion Institute. in Technical Manual, no. 1. Stockholm, Sweden, 1988.
- [9] M. Morcillo, E. Almeida, B. Rosales, J. Uruchurtu, et M. Marrocos, *Corrosion y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica. Parte I—Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED); CYTED*. Madrid, Spain, 1998.
- [10] Y. K. Cai, Y. Zhao, et K. Z. Ma, *Long-Term Prediction of Atmospheric Corrosion Loss in Various Field Environments*.
- [11] Yu. M. Panchenko, A. Marshakov, T. N. Igonin, V. V. Kovtanyuk, et L. A. Nikolaeva, « Long-term forecast of corrosion mass losses of technically important metals in various world regions using a power function », *Corros. Sci.*, vol. 88, p. 306-316, 2014.
- [12] J. J. S. Rodríguez, F. J. S. Hernández, et J. E. González, « The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environmen », *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 4, p. 799-815, 2003.
- [13] M. Morcillo, B. Chico, I. Diaz, H. Cano, et D. De la Fuente, « Atmospheric corrosion data of weathering steels », *Corros. Sci.*, vol. 77, p. 6-24, 2013.

- [14] M. Morcillo, S. Feliu, et J. Simancas, « Deviation from bilogarithmic law for atmospheric corrosion of steel », *Br. Corros. J.*, vol. 28, p. 50-52, 1993.
- [15] J. Alcántara, D. De la Fuente, B. Chico, et et al, « Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel:A Review », *materials*, vol. 10, n° 406, 2017.
- [16] Y. Seechurn, J. A. Wharton, et B. Y. R. Surnam, « Mechanistic modelling of atmospheric corrosion of carbon steel in Port-Louis by electrochemical characterisation of rust layers », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 291, 2022.
- [17] Y. Ma, Y. Li, et F. Wang, « Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content », *Corros. Sci.*, vol. 51, p. 997-1006, 2009.
- [18] D. Rezel et J. M. R. Genin, « The substitution of chloride ions to OH<sup>-</sup>-ions in the akaganeite beta ferric oxyhydroxide studied by Mössbauer effect », *Hyperfine Interact*, vol. 57, p. 2067-2075, 1990.
- [19] W. Feitknecht, « The breakdown of oxide films on metal surfaces in acidic vapors and the mechanism of atmospheric corrosion », *Chimia*, vol. 6, p. 3-13, 1952.
- [20] J. F. Henriksen, « Distribution of NaCl on Fe during atmospheric corrosion », *Corros. Sci.*, vol. 9, p. 573-577, 1969.
- [21] T. Misawa, T. Kyuno, et S. Shimodaira, « The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low-alloy steels », *Corros. Sci.*, vol. 11, p. 35-48, 1971.
- [22] T. Misawa, K. Hashimoto, et S. Shimodaira, « The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature », *Corros. Sci.*, vol. 14, p. 131-149, 1974.
- [23] R. M. Cornell et U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003.
- [24] Y. Ma, Y. Li, et F. Wang, « The effect of  $\beta$ -FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment. », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 884-852, 2008.
- [25] H. Schwarz, « Über die Wirkung des magnetits beim atmosphärischen Rosten und beim Unterrosten von Anstrichen », *Werkst Korros*, vol. 23, p. 648-663, 1972.
- [26] A. K. Singh, « Mössbauer and X-ray diffraction phase analysis of rusts from atmospheric test sites with different environments in Sweden », *Corros. Sci.*, vol. 25, p. 931-945, 1985.
- [27] T. Ishikawa, Y. Kondo, A. Yasukawa, et K. Kandori, « Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides », *Corros. Sci.*, vol. 40, p. 1239-1251, 1998.
- [28] H. Tanaka, R. Mishima, N. Hatanaka, T. Ishikawa, et T. Nakayama, « Formation of magnetite rust particles by reacting iron powder with artificial  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -FeOOH in aqueous media », *Corros. Sci.*, vol. 78, p. 384-387, 2014.

- [29] W. Sun, « Kinetics of iron carbonate and iron sulfide scale formation in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion », The Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, 2006.
- [30] M. S. Cayard et J. G. Maldonado, « Use and misuse of laboratory tests », Orlando, FL (USA): NACE International, mars 2000.
- [31] J. Ning, Y. Zheng, D. Young, B. Brown, et S. Netic, « Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel », *Corrosion*, vol. 70, p. 335-389, 2014.
- [32] M.E. Orazem, B.BB, *Electrochemical Impedances Spectroscopy*, Wiley, 2008
- [33] Frateur, C. Deslouis, M.E. Orazem, B. Tribollet, « Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy », *Electrochim. Acta*, 44, 4345–4356, 1999.
- [34] D. Klotz, « Negative capacitance or inductive loop- a general assessment of a common low frequency impedance feature », *Electrochem. Commun.*, 98, pp. 58-62, 2019.
- [35] S.A. Abreu, P.F. Corvo, D. Ases, Use of anodic polarization curve to estimate rates of atmospheric corrosion and protective properties of corrosion products, *Prot. Met.* 18 (1982) 465–469.
- [36] C. Pan, W. Han, Z. Wang, C. Wang, G. Yu, Évolution de la corrosion atmosphérique initiale de l'acier au carbone dans une atmosphère industrielle, *J. Mater. Eng. Perform.*, 25 (2016), pp. 5382-5390, 2016.
- [37] [C.M.A. Brett, I.A.R. Gomes, J.P.S. Martins Inhibition de la corrosion de l'aluminium dans les milieux chlorés : une étude d'impédance *J. Appl. Electrochem.*, 24, pp. 1158-1163, 1994.
- [38] C. Leygraf, Wallin, J. Tidblad, T.E. Graedel *Corrosion atmosphérique* (2e édition éd.), 2016.
- [39] C. Pan, W. Han, Z. Wang, C. Wang, G. Yu, Évolution de la corrosion atmosphérique initiale de l'acier au carbone dans une atmosphère industrielle, *J. Mater. Eng. Perform.*, 25, pp. 5382-5390, 2016
- [40] C. Leygraf, Wallin, J. Tidblad, T.E. Graedel *Corrosion atmosphérique*, 2e édition éd., Hoboken, New Jersey, 2016.
- [41] D. Landolt *Métaux de corrosion et de chimie de surface*. Pdf EPFL Press, 2007.
- [42] C. Pan, W. Han, Z. Wang, C. Wang, G. Yu, Évolution de la corrosion atmosphérique initiale de l'acier au carbone dans une atmosphère industrielle, *J. Mater. Eng. Perform.*, 25, pp. 5382-5390, 2016.
- [43] Y. Seechurn, B.Y.R. Surnam, J.A. Wharton *La corrosion atmosphérique marine de l'acier au carbone dans le microclimat tropical de Port Louis* *Mater. Corros*, 2022..

## Conclusion générale

---

Ce travail nous a permis d'étudier et de comprendre les phénomènes de corrosion de plusieurs métaux (acier, cuivre, zinc) exposés à une atmosphère tropicale riche en H<sub>2</sub>S. L'intérêt de cette étude consiste à définir le rôle du sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S, résultant de la décomposition des algues sargasses, en présence des ions chlorures dans les mécanismes de corrosion de ces matériaux.

Pour réaliser cette étude quatre sites ont été sélectionnés, positionnés sur les côtes martiniquaises et dans les terres. Les matériaux ont été exposés jusqu'à une durée d'un an. Ces sites sont caractérisés par des concentrations en H<sub>2</sub>S, et en ions Cl<sup>-</sup> et par des distances par rapport au rivage différentes. Les concentrations moyennes en H<sub>2</sub>S les plus élevées ont été relevées à Frégate Est (type 2) conséquemment aux échouages de sargasses importants et continus. L'atmosphère du Diamant (type 1) est présentée comme purement marine en raison des faibles concentrations en H<sub>2</sub>S et les fortes concentrations en ions Cl<sup>-</sup>. L'atmosphère du Vauclin (type 4) est considérée comme intermédiaire. Celle du Vert Pré (type 3) est la plus éloignée des bords de mer (environ 5km) et est caractérisée par des faibles taux de Cl<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>S.

Chaque chapitre de cette thèse a été consacré à exposer l'ensemble des études réalisées sur un métal. Nous avons tout d'abord effectué une évaluation de la cinétique de corrosion des différents métaux par gravimétrie (perte de masse). Afin de mieux comprendre les dynamiques de corrosion, les analyses de MEB/EDX, DRX ont permis de caractériser les produits de corrosion obtenus. Ceux-ci

ont été complétés par l'approche électrochimique (spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation linéaire) réalisées dans un électrolyte composé de NaCl à 3% afin de caractériser les propriétés anticorrosives des produits de corrosion formés et identifiés.

Le premier travail a consisté en l'étude de la corrosion atmosphérique du cuivre. Une dégradation très importante du cuivre sur le site le plus impacté par le H<sub>2</sub>S (Frégate Est, type 2) a été constatée. Celle-ci se traduit par une vitesse de corrosion estimée à 328µm par an. Cette valeur est 15 fois plus élevée que celle habituellement obtenue dans une atmosphère purement marine et plus de 65 fois que celle relevée à l'intérieur des terres. Les analyses de surface ont montré des structures et composés très différents en absence ou en présence de H<sub>2</sub>S liées notamment aux compositions chimiques très variables des produits de corrosion. En effet, le CuS a été majoritairement identifié en présence de H<sub>2</sub>S, tandis que Cu<sub>2</sub>O et Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> ont été les produits majoritaires en son absence. Ces résultats ont montré l'agressivité du H<sub>2</sub>S vis-à-vis du cuivre. Les courbes de polarisation ont montré une diminution des densités de courant cathodique et anodique avec le temps dans les deux cas. Toutefois, celle-ci est plus marquée pour les échantillons exposés dans une atmosphère sans H<sub>2</sub>S indiquant un renforcement de la protection de la surface. Les diagrammes d'impédance ont montré que la boucle capacitive représentative de la couche de corrosion était la plus impactée. En effet, l'amplitude et la taille de la boucle capacitive ont été fortement affectées avec l'augmentation de la durée d'exposition sauf pour le type 2.

La seconde étude consistait à étudier la corrosion du zinc dans les mêmes conditions. Les vitesses de corrosion du zinc estimées au bout d'un an dans l'atmosphère de types 2 et 4 sont relativement similaires indiquant l'influence importante du H<sub>2</sub>S combiné à la présence des ions Cl<sup>-</sup>. Ces vitesses sont 4 fois plus élevées que celle d'une atmosphère marine non impactée par la présence des sargasses et 40 fois plus que celle la plus éloignée du littoral. La dynamique de corrosion du zinc suit un modèle linéaire sur tous les sites. Les analyses de surface ont montré que des produits de corrosion similaires pour toutes les atmosphères sauf celle du type 2. Les produits de corrosion identifiés sur ces sites sont l'hydroxysulfate, la gordaite, l'hydrozincite, la simonkolleite. Toutefois, ces produits sont présents dans différentes proportions en fonction du site et de la durée d'exposition. L'ensemble de ces produits sont retrouvés dans une atmosphère marine et sont donc induits par la présence des ions Cl<sup>-</sup>. Seul, le site du Frégate Est a révélé la présence de ZnS et de soufre élémentaire dans la couche de corrosion ; cela est probablement lié aux fortes concentrations de H<sub>2</sub>S présentes. Cette composition de la surface explique les comportements électrochimiques. Les diagrammes de Nyquist obtenus ont montré une augmentation de la taille et de l'amplitude de la boucle associée au produit de corrosion indiquant une passivation croissante de la surface pour l'ensemble des sites au cours du temps. Ceci est appuyé par les diminutions des densités des courbes cathodiques et anodiques.

Cependant, ce comportement est moins évident pour les échantillons exposés dans une atmosphère riche en H<sub>2</sub>S où les résistances ( $R_{totale}$  et  $R_p$ ) n'évoluent pas significativement.

La troisième étude avait pour objet de caractériser la corrosion de l'acier au carbone DC01. Cette étude a révélé que la cinétique de corrosion est plus importante dans une atmosphère riche en H<sub>2</sub>S et en ions Cl<sup>-</sup> (type 4). La vitesse maximale de corrosion est atteinte après seulement 6 mois d'exposition, elle atteint, sur ce site, une valeur de 983 μm par an. La cinétique de corrosion suit un modèle de prédiction logarithmique. Les vitesses de corrosion sont significativement plus importantes que celles relevées dans la littérature. Toutes les atmosphères étudiées ont été classées CX (extrêmement corrosives) sauf celle éloignée du rivage. La lépidocrite et la goethite ont été identifiées dans les atmosphères de types 2, 3 et 4. La présence de ces composés s'explique à la fois par l'acidité croissante du milieu suite à la dissolution et l'oxydation de H<sub>2</sub>S et /ou par les faibles taux de Cl<sup>-</sup> rencontrés. La magnétite a été retrouvée dans les atmosphères de types 1, 3 et 4, sa présence traduit des surfaces faiblement acides. L'ensemble des analyses électrochimiques réalisées dans les mêmes conditions que les autres études indiquent une détérioration de la surface de corrosion. En effet, les diagrammes de Nyquist mettent en évidence une boucle capacitive associée au produit de corrosion. La diminution de la taille de cette demi-boucle traduit la diminution de l'efficacité protectrice de cette couche au cours du temps. Cette diminution est d'autant plus prononcée que la vitesse de corrosion est importante (type 4). Ceci est également confirmé par l'augmentation des densités de courant cathodiques et anodiques. Dans tous les cas, le potentiel de corrosion évolue vers des valeurs positives en raison du caractère très dense de la couche de corrosion.

## Perspectives

---

Finalemment, ce travail nous a permis la compréhension des phénomènes de corrosion atmosphérique des métaux étudiés et le rôle des différents polluants liés à la dégradation des algues sargasses.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

- De proposer de nouvelles voies pour la protection des métaux contre la corrosion atmosphérique en utilisant des extraits naturels issus de la biodiversité locale comme additifs anticorrosifs pour peintures base aqueuse. En effet, l'utilisation de ces extraits naturels permettrait de rompre avec les moyens de protection classique utilisés dans les peintures industrielles bases aqueuses (résine acrylate ou alkyde). Ils permettraient de supprimer les métaux lourds tels que le zinc présent dans les additifs actuels et leur dissémination progressive dans l'environnement.

- D'élaborer de monocouches auto-assemblées à base d'extrait naturel sur la surface des métaux étudiés. Le choix du procédé SAM (Self-Assembled Monolayers) est motivé par ses nombreux avantages, à savoir la rentabilité, la facilité de formation, la stabilité et la reproductibilité.

Ces perspectives s'inscrivent dans le cadre de la continuité des travaux de recherches, menés au sein de notre laboratoire "L3MA" (Laboratoire des Matériaux et Molécules en Milieu Agressif), sur le développement de nouveaux additifs en tant qu'inhibiteurs naturels de corrosion par immersion directe ou par élaboration de revêtement auto-assemblé.



# Production scientifique

## • Publications

1- Corrosion of copper in a tropical marine atmosphere rich in H<sub>2</sub>S resulting from the decomposition of sargassum algae

Mahado Said Ahmed, Mounim Lebrini, Benoit Lescop, Julien Pellé, Stéphane Rioual, Olivia Amintas, Carole Boullanger and Christophe Roos

*Metals, 2023, accepté*

2- Influence of gases from the degradation of sargassum in atmospheric corrosion of copper under indoor conditions and short exposure times. Electrochemical studies and XPS characterizations.

Mahado Said Ahmed, Mounim Lebrini, Benoit Lescop, Julien Pellé, Stéphane Rioual, and Christophe Roos

*Applied Surface Science, 2023 Soumis*

3- Atmospheric Corrosion studies of zinc in tropical marine environment rich in H<sub>2</sub>S resulting from the decomposition of sargassum algae: Mahado Said Ahmed, Mounim Lebrini, Benoit Lescop, Julien Pellé, Stéphane Rioual, and Christophe Roos

*Journal of Materials Science, soumis 2023*

## Communication orale

- 1- International congress of JCSE- 21-22 October 2022- Barcelona, Impact of H<sub>2</sub>S derived from Sargassum algae biodegradation on copper atmospheric corrosion

## Communication par affiche

- 1- Fête de la science, 15-19 novembre 2021, Campus de Schoelcher , Martinique : Étude de l'impact des gaz issus de la biodégradation des sargasses sur la corrosion atmosphérique des métaux utilisés comme matériaux de connectiques