



HAL
open science

Influence de la protection cathodique sur le comportement électrochimique des couches de corrosion d'acier au carbone

Mai Tran Tron Long, Eliane Sutter, Bernard Tribollet

► To cite this version:

Mai Tran Tron Long, Eliane Sutter, Bernard Tribollet. Influence de la protection cathodique sur le comportement électrochimique des couches de corrosion d'acier au carbone. *Matériaux & Techniques*, 2013, 101 (5-6), pp.504. 10.1051/mattech/2013082 . hal-01023782

HAL Id: hal-01023782

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01023782>

Submitted on 15 Jul 2014

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.

Influence de la protection cathodique sur le comportement électrochimique des couches de corrosion d'acier au carbone

T.T.M. Tran¹, E. Sutter¹ et B. Tribollet¹

Reçu le 4 juillet 2013, accepté le 22 octobre 2013

Résumé – Les propriétés électrochimiques de la couche de dépôts de corrosion formée à la surface des coupons d'acier E24 immergés pendant plusieurs années dans l'eau de mer sous différentes conditions de protection cathodique ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de mesures globale et locale de courant. Les résultats obtenus montrent que la couche de dépôts dont le comportement est déterminé par sa sous-couche interne est hétérogène, poreuse, conductrice et protectrice. La protection cathodique favorise la formation de dépôts plus protecteurs. Une fois la couche formée, son pouvoir protecteur est peu influencé par des changements du mode de protection survenus ultérieurement, lorsque ceux-ci sont de courte durée.

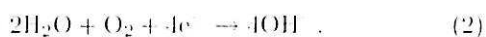
Mots clés : Acier au carbone / corrosion marine / protection cathodique / spectroscopie d'impédance électrochimique / mesure de courant local

Abstract – Influence of cathodic protection on the electrochemical behaviour of the carbon steel corrosion layers. The electrochemical properties of the corrosion deposit layer formed on the surface of the E24 steel coupons immersed for several years in seawater under different cathodic protection conditions have been studied using electrochemical impedance spectroscopy and global and local current measurements. The results show that the deposit layer, whose behaviour is determined by its inner sub-layer, is heterogeneous, porous, conductive and protective. Cathodic protection promotes the formation of more protective deposits. Once the layer is formed, its protective capacity is poorly influenced by the changes in the protection conditions which occur later, when they are of short duration.

Key words: Carbon steel / marine corrosion / cathodic protection / electrochemical impedance spectroscopy / local current measurement

1 Introduction

Les infrastructures métalliques d'ouvrages portuaires, constituées principalement d'acier au carbone, sont soumises à des conditions environnementales sévères au cours de leur exploitation. Dans l'eau de mer, un milieu électrolytique neutre aéré, l'acier se corrode sous l'action de l'oxygène dissous : la réaction d'oxydation du fer (Éq. (1)) est complétée avec celle de réduction de l'oxygène O₂ dissous (Éq. (2)) dont le transport exerce une influence importante sur la cinétique globale du processus.



Le processus de corrosion est rendu plus complexe par la croissance à la surface métallique d'épais dépôts de produits de corrosion constitués d'oxydes (magnétite Fe₃O₄) et oxyhydroxydes de fer (lépidocrocite γ-FeOOH, goëthite α-FeOOH) [1, 2]. Dans les conditions naturelles, les mécanismes de corrosion de l'acier en eau de mer ne sont pas différents d'un site à l'autre mais la chimie complexe du milieu, l'action mécanique des vagues et courants ainsi que l'activité biologique rendent la cinétique du processus difficilement prévisible. Elle reste encore méconnue même si de nombreuses études ont été réalisées et des modèles prédictifs plus ou moins détaillés ont été développés [2–8].

Pour lutter contre la corrosion de l'acier, la protection cathodique (PC), en association avec une protection passive par système de peintures ou revêtements spéciaux,

¹ CNRS-UPR15, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, 4 place Jussieu, Case courrier 133, 75252 Paris Cedex 05, France
 mai.tran.trong.long@upmc.fr

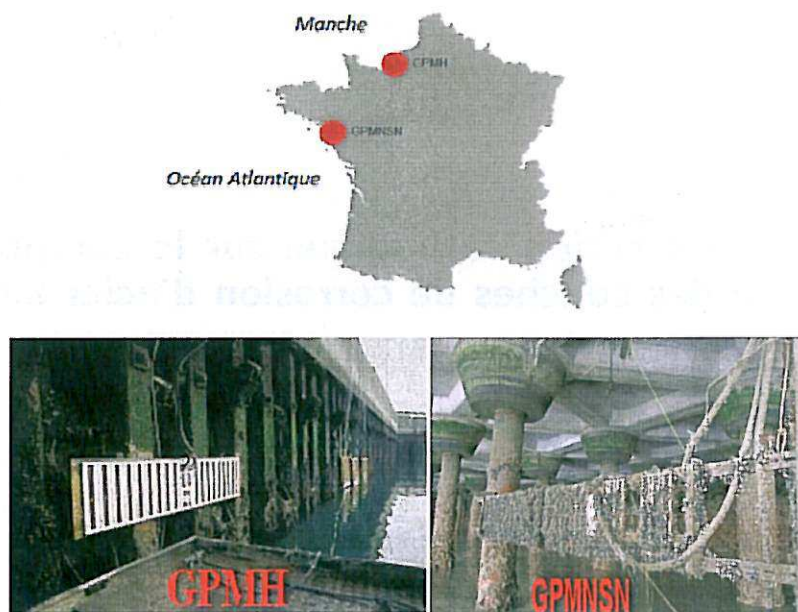


Fig. 1. Portiques d'échantillons exposés dans des sites de GPMH (avant exposition) et GPMNSN (au cours de l'exposition).
Fig. 1. Sample porticos exposed in sites GPMH (before exposure) and GPMNSN (during exposure).

est très largement utilisée en milieu portuaire. La technique consiste à éviter ou réduire la corrosion du métal en milieu électrolytique en provoquant l'abaissement de son potentiel électrochimique jusqu'à un niveau suffisant. Cet abaissement de potentiel est assuré par le couplage électrique de l'ouvrage à protéger avec des anodes sacrificielles en matériau moins noble (système galvanique) ou par l'injection d'un courant électrique continu (système à courant imposé). Le succès de cette méthode dépend fortement de la qualité de sa conception, de sa mise en œuvre et de sa surveillance.

Afin d'améliorer les connaissances sur les processus de corrosion et de protection cathodique des ouvrages portuaires, ainsi que d'affiner les capacités de diagnostic, des expérimentations ont été réalisées sur des sites portuaires français : Grands Ports Maritimes du Havre (GPMH) et de Nantes - Saint-Nazaire (GPMNSN), dans le cadre du programme CEMAR-PC (Corrosion Electrochimique Maritime - Protection Cathodique).

Le but de cette étude est de caractériser, d'un point de vue électrochimique, les couches de corrosion formées sur des coupons d'acier au carbone exposés durant 6 ans environ dans les sites de GPMH et GPMNSN, et dans différentes conditions de protection. Les couches ainsi obtenues seront caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique et par mesure de courants global et local au potentiel de protection cathodique E_{pc} .

2 Procédures expérimentales

Les échantillons à étudier, de dimension $6 \times 5 \times 0,5$ cm sont en acier au carbone E24 dont la composition est

Tableau 1. Composition chimique en % massique de l'acier E24 (données fournies par CEMAR-PC).

Table 1. Chemical composition in wt% of the E24 steel (data provided by CEMAR-PC).

Élément	Teneur (% en masse)
Carbone	0,120
Manganèse	0,380
Phosphore	0,010
Soufre	0,004
Silicium	0,007
Cuivre	0,007
Chrome	0,017
Nickel	0,023
Aluminium	0,037
Molybdène	0,001
Fer	balance

donnée dans le tableau 1. Ils sont issus de trois campagnes de prélèvement du programme CEMAR-PC. Fixés sur des portiques (Fig. 1), les coupons sont restés immergés dans l'eau de mer, dans les ports du Havre (GPMH) et de Nantes - Saint-Nazaire (GPMNSN), qui sont représentatifs des sites portuaires strictement maritimes (GPMH) ou estuariens (GPMNSN).

La caractérisation électrochimique des dépôts de corrosion a été menée à température ambiante, dans une solution aérée de chlorure de sodium de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ simulant l'eau de mer, d'une part avec des surfaces exemptes de produits de corrosion, utilisées comme état de référence et d'autre part, avec des coupons ayant été exposés dans différentes conditions :

- de profondeur : en immersion totale en zone des basses eaux (BE) ou en zone de marnage (MA) comprise

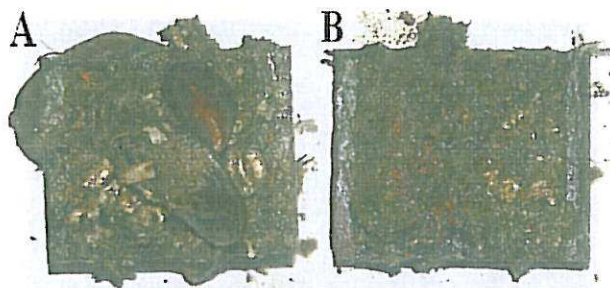


Fig. 2. Aspect de surface d'un coupon d'acier exposé dans un site de GPMH (BE, PC) avant (A) et après (B) enlèvement des coquillages peu adhérents.

Fig. 2. Surface appearance of a steel coupon exposed in site GPMH (BE, PC) before (A) and after (B) removal of poorly adherent steel shells.

entre les niveaux de l'eau à marée basse et à marée haute aux plus forts coefficients;

- d'orientation : face d'exposition côté mer ou côté structure;
- de mode de protection : sans protection, sous PC permanente, avec mise sous PC d'échantillons non protégés initialement, avec rupture temporaire ou après arrêt de PC.

Les échantillons d'acier poli ont été obtenus à partir de coupons corrodés après polissage à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium SiC de granulométrie 1200. Les dépôts formés à la surface des coupons contiennent souvent, en plus des produits de corrosion, des micro et macro-organismes (moules voire huîtres). Ces derniers ont été retirés avant l'essai et la caractérisation du dépôt est réalisée sur la couche restante (Fig. 2).

Les essais de caractérisation de la couche de dépôts de corrosion ont été effectués sur une face de l'échantillon, après immersion préalable durant 24 h en milieu électrolytique, de préférence avec la couche externe. Cependant, dans certains cas où cette dernière, peu adhérente, s'était détachée avant l'essai, les mesures ont été réalisées avec la sous-couche interne restante. Dans le cas de la surface polie, le temps d'immersion préalable a été réduit à 30 min.

Les mesures globales (spectroscopie d'impédance électrochimique et mesure de courant global au potentiel de protection cathodique) ont été réalisées à l'aide d'une interface électrochimique (PGSTAT30, AUTOLAB) dans une cellule à trois électrodes dont la contre électrode est une grille de platine de grande surface. Les potentiels E sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel à solution saturée en KCl (ECS). L'impédance Z est mesurée dans une gamme de fréquence de 100 kHz à 1 mHz (5 points/décade logarithmique de fréquence) au potentiel libre de corrosion E_{cor} de l'électrode de travail en mode de régulation potentiostatique avec une perturbation sinusoïdale de 5 mV d'amplitude.

La mesure du courant local au voisinage de la surface de l'échantillon maintenant au potentiel de protection cathodique $E_{pc} = -0.950$ V/ECS est réalisée à l'aide d'une

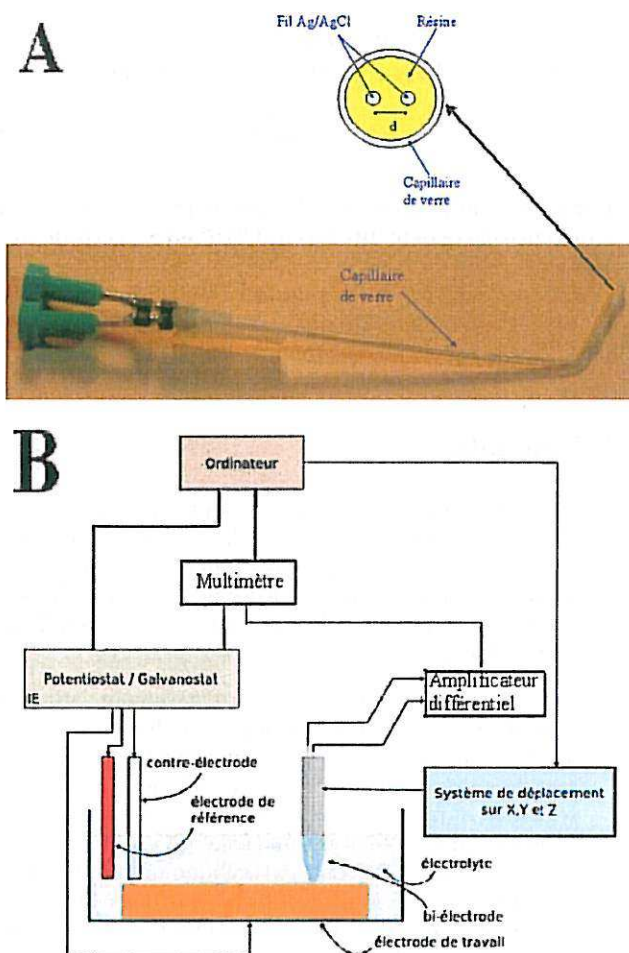


Fig. 3. Bi-électrode (A) et schéma du montage des mesures locales (B).

Fig. 3. Bi-electrode (A) and local measurement schema (B).

bi-électrode placée au-dessus de l'échantillon (Fig. 3). La différence de potentiel local (ΔE_{local}) est mesurée entre deux microélectrodes de référence (deux fils Ag/AgCl de 160 μ m de diamètre scellés dans un capillaire de verre) de la bi-électrode et amplifiée à l'aide d'un amplificateur différentiel (AM502 Differential Ampl, TEKTRONIX).

Lors des essais de cartographie de la surface de l'échantillon, le balayage de la bi-électrode dont le déplacement est assuré par un système de positionnement (Motion Controller Model MM-4005, NEWPORT), a été effectué sur toute la zone de surface de travail (6×5 cm²). À chaque point de la surface, ΔE_{local} a été enregistré en fonction de la distance h entre l'échantillon et la bi-électrode ($0 \leq h \leq 2$ mm), avec une vitesse de déplacement de la bi-électrode égale à 10 μ m.s⁻¹. La mesure de ΔE_{local} à différents points de la surface distants de 1 cm permet d'établir la cartographie du potentiel local ΔE_{local} au voisinage de la surface balayée (en utilisant ΔE_{local} enregistré à une valeur donnée de h). La distribution de la densité de courant local i_{local} au voisinage de

la surface de l'échantillon est obtenue à partir de celle du potentiel local ΔE_{local} en appliquant la loi d'Ohm :

$$i_{\text{local}} = \frac{\sigma \Delta E_{\text{local}}}{d} \quad (3)$$

où σ est la conductivité de l'électrolyte (S.cm^{-1}) et d (cm) la distance entre deux fils Ag/AgCl de la bi-électrode ($d = 0,05$ cm).

La conductivité de la solution NaCl 0,5 M, mesurée à l'aide d'un conductimètre (Mettler Toledo, modèle SevenEasy), est de $40,65 \text{ mS.cm}^{-1}$

3 Résultats

L'examen visuel des coupons montre que les couches de dépôts de corrosion formées à la surface des coupons exposés côté mer ne sont pas très différentes de celles des coupons placés côté structure. Elles peuvent être classées, selon leur aspect et leur adhérence à la surface métallique, en deux catégories :

- Le 1er type de couche est relativement adhérent (Fig. 4, A). Les couches de dépôts renferment, en plus des produits de corrosion, une quantité importante de matières organiques (coquillages, algues...). Elles se rencontrent plus souvent sur des échantillons ayant été exposés dans la zone de marnage qu'en basses eaux, et plutôt sous protection cathodique qu'à l'abandon.
- Le 2ème type de couche se forme sur des échantillons laissés à l'abandon ou en basses eaux. Elle contient peu de matières organiques et n'est pas très adhérente, sa couche externe ayant tendance à se détacher même avant toute manipulation (Fig. 4, B).

Les dépôts de corrosion seront caractérisés par mesure de courants (global et local) à $E_{\text{pc}} = -0,950 \text{ V/ECs}$ et par spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel libre de corrosion.

3.1 Mesure de courant global au potentiel de protection cathodique

La figure 5 représente l'évolution de la densité de courant i de la surface d'acier polie au potentiel de protection cathodique $E_{\text{pc}} = -0,950 \text{ V/ECs}$ pendant les 15 premières minutes ainsi que celles de quelques coupons d'acier ayant été exposés dans des sites de GPMH et GPMNSN, dans différentes conditions : zones des BE ou de MA, sans ou avec PC. Les évolutions du courant des échantillons étudiés présentent la même allure avec une stabilisation après 3-4 min. Les valeurs stabilisées de la densité de courant des coupons corrodés sont comprises entre 100 et $350 \mu\text{A.cm}^{-2}$, des valeurs comparables voire plus importantes que celle de la surface polie ($160 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Cela suggère que la réaction cathodique se déroule sur une surface active comparable, voire plus importante, que celle de l'acier nu.

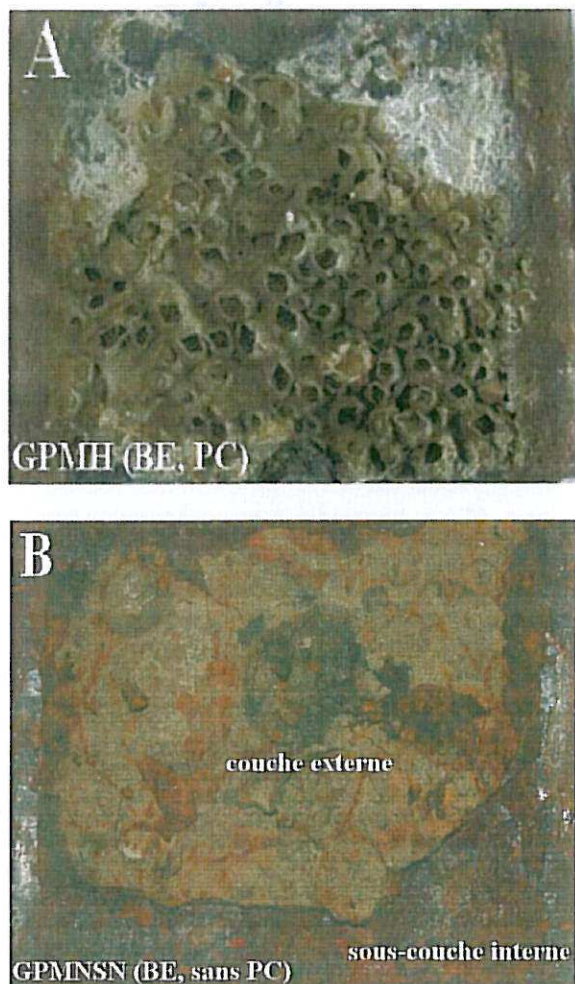


Fig. 4. Aspect de la couche de dépôts de corrosion formés à la surface de deux coupons d'acier issus du GPMH (A) et du GPMNSN (B).

Fig. 4. Appearance of the corrosion deposit layer formed on the surface of two steel coupons exposed in sites GPMH (A) and GPMNSN (B).

Les valeurs stabilisées de courant des coupons dépendent de leurs conditions d'exposition : elles sont plus importantes sur des surfaces exposées en MA que celles en BE, sans PC que sous PC permanente.

3.2 Mesure de courant local au potentiel de protection cathodique

La comparaison entre l'aspect de surface des coupons corrodés et leur distribution du courant local i_{local} à $E_{\text{pc}} = -0,950 \text{ V/ECs}$ permet de les classer en deux catégories : la 1ère comprend des surfaces recouvertes de produits de corrosion et la 2ème regroupe celles qui contiennent des matières organiques en plus des produits de corrosion.

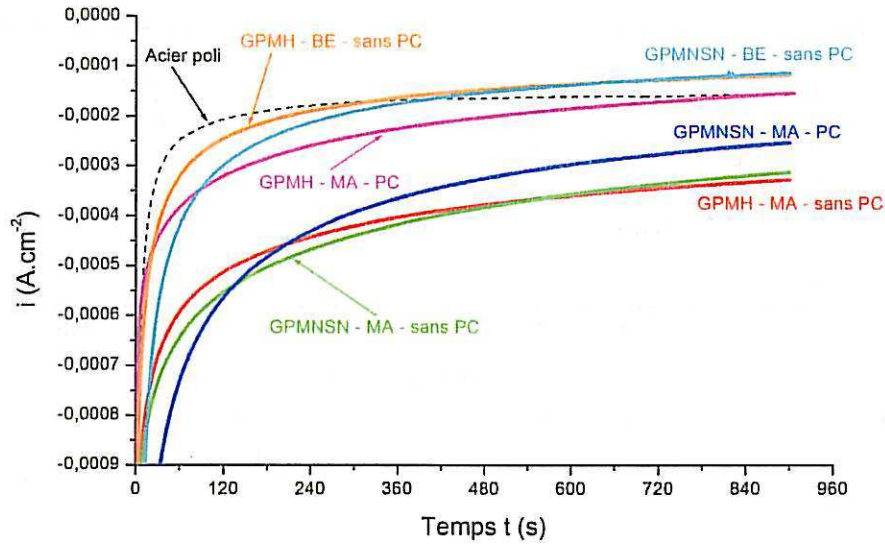


Fig. 5. Évolution de courant i enregistrée au cours des essais potentiostatiques en solution NaCl 0.5 M aérée à $E_{pc} = -0.950$ V/ECS sur les surfaces polie et corrodée de quelques coupons d'acier issus de GPMH et GPMNSN.
Fig. 5. Current evolution recorded during potentiostatic tests in 0.5 M NaCl aerated solution at $E_{pc} = -0.950$ V/SCE, of the polished surface and of a few steel coupons exposed in sites GPMH and GPMNSN.

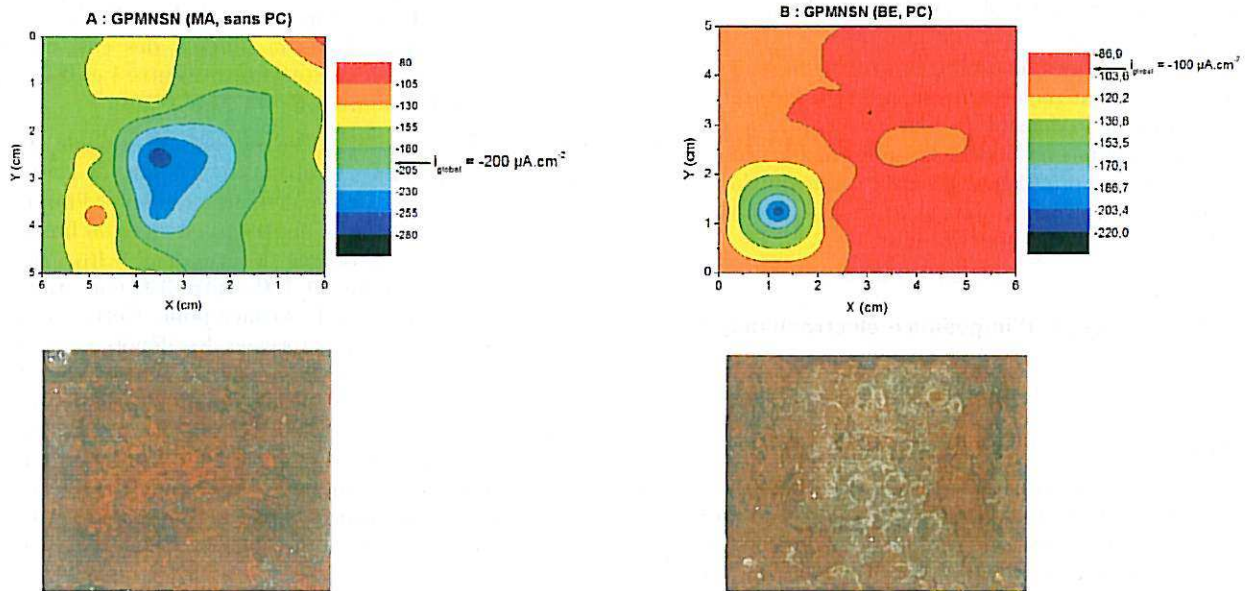


Fig. 6. Aspect de surface (sous-couche interne) et distribution (établie à $h = 1$ mm) du courant local i_{local} à $E_{pc} = -0.950$ V/ECS de deux coupons issus du GPMNSN.
Fig. 6. Surface appearance (inner sub-layer) and local current distribution (determined with $h = 1$ mm) at $E_{pc} = -0.950$ V/SCE of two coupons exposed in site GPMNSN.

3.2.1 Surfaces recouvertes de produits de corrosion (catégorie 1)

La figure 6. A représente l'aspect de surface ainsi que la distribution de la densité de courant local i_{local} à $E_{pc} = -0.950$ V/ECS d'un coupon issu de GPMNSN (MA, sans PC) dont la couche externe, fragile, a été détachée avant l'essai, laissant ainsi une surface recouverte d'une sous-couche interne constituée principalement de produits de

corrosion de l'acier. L'aspect de cette sous-couche interne est en parfaite corrélation avec la distribution de i_{local} :

- dans les zones peu recouvertes de dépôt de corrosion : le courant local i_{local} est plus cathodique que le courant global ($i_{global} = -200 \mu A.cm^{-2}$) ;
- dans les zones recouvertes de dépôt de corrosion : i_{local} est moins cathodique que i_{global} .

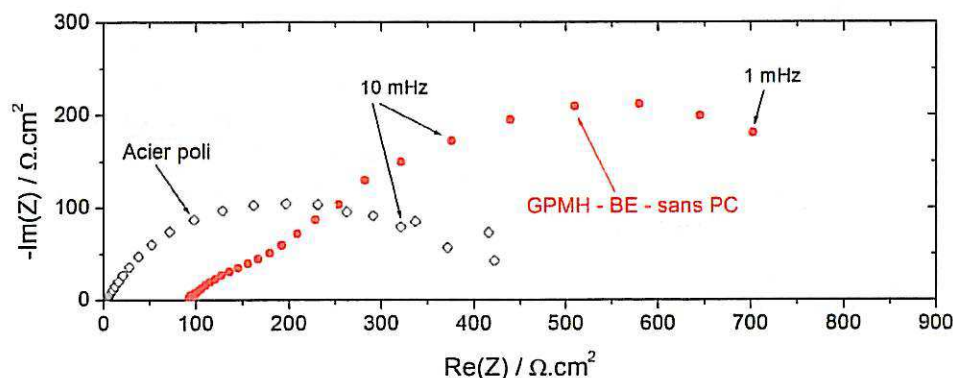


Fig. 7. Diagrammes d'impédance tracés en solution NaCl 0,5 M aérée sur la surface d'acier poli et d'un coupon issu du GPMH (BE, sans PC).

Fig. 7. Impedance diagrams plotted in 0.5 M NaCl aerated solution, of the polished surface and of a coupon exposed in site GPMH (BE without PC).

3.2.2 Surfaces recouvertes de produits de corrosion et de matières organiques (catégorie 2)

La figure 6, B représente la distribution de i_{local} d'un coupon (GPMNSN, BE, PC) et l'aspect de sa sous-couche interne contenant, en plus de produits de corrosion, des matières organiques (coquillages). À la différence des surfaces uniquement recouvertes de produits de corrosion, la distribution de la densité de courant local de l'échantillon ne correspond pas à l'aspect de sa surface en fonction de la présence des coquillages. Il semble donc que la présence de coquillage n'influence pas la réactivité de la couche de produits de corrosion sous-jacente.

3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

3.3.1 Diagrammes d'impédance type

3.3.1.1 Surface exempte de produits de corrosion

Dans le plan complexe de Nyquist, le diagramme d'impédance d'un échantillon d'acier poli, tracé à son potentiel libre de corrosion ($E_{cor} = -0,630$ V/ECS) après 30 min d'immersion en solution NaCl 0,5 M aérée, est constitué de deux boucles capacitives dont la seconde, de petite taille, est mal séparée de la première (Fig. 7). La résistance de l'électrolyte R_e , déterminée par la limite haute fréquence R_{HF} du diagramme d'impédance, est de $3 \Omega.cm^2$. La valeur de la résistance de polarisation R_p , inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion de l'acier et définie par la limite basse fréquence du diagramme d'impédance, est de $450 \Omega.cm^2$ environ.

3.3.1.2 Surface corrodée

Les diagrammes d'impédance de quelques coupons d'acier ayant séjourné dans des sites de GPMH et GPMNSN, dans différentes conditions d'exposition (sans ou avec PC, zone de MA ou de BE) sont représentés aux figures 7 et 8. Dans tous les cas les diagrammes

d'impédance sont constitués de deux boucles capacitives comme c'est le cas de la surface polie, et présentent les caractéristiques communes suivantes :

- une faible dimension de la boucle haute fréquence ;
- une augmentation importante de la taille de la boucle basse fréquence. Dans la plupart des cas, elle tend vers une droite de pente comprise entre 1 et 0,4 (angles correspondants entre 45° et $22,5^\circ$).

En plus de la modification de l'allure globale du diagramme d'impédance, la présence de dépôts de corrosion à la surface de l'acier fait également augmenter l'impédance du système. Du côté des hautes fréquences, la limite R_{HF} augmente de 1 à 2 ordres de grandeur : R_{HF} des surfaces corrodées atteint 50-100 contre $3 \Omega.cm^2$, valeur enregistrée dans le cas de la surface polie. Cette augmentation de R_{HF} traduit la présence des dépôts de corrosion dont la résistance s'ajoute à celle de l'électrolyte R_e [9]. Du côté des basses fréquences, la résistance de polarisation R_p , dans le cas où sa détermination par extrapolation du diagramme d'impédance à fréquence nulle est possible (Fig. 7), augmente de 2 fois environ : 800 contre $450 \Omega.cm^2$ de la surface polie ce qui indique que la vitesse de corrosion de l'acier sous les dépôts, dans ce cas, est 2 fois plus faible que celle de l'acier nu. La valeur de R_p peut donc être utilisée pour évaluer le pouvoir protecteur de la couche de dépôts de corrosion. Dans le cas où la détermination de R_p n'est pas possible, le diagramme d'impédance se terminant par une droite, le module de l'impédance à une fréquence donnée peut être utilisé pour comparer les pouvoirs protecteurs de différentes couches entre elles. Dans la suite de ce travail la fréquence de 1 mHz a été choisie.

3.3.2 Rôle de la sous-couche interne

Les essais de caractérisation ont été effectués de préférence avec la couche de dépôts de corrosion dans son intégralité. Cependant, dans certains cas, la couche externe étant détachée même avant l'essai, les mesures n'ont

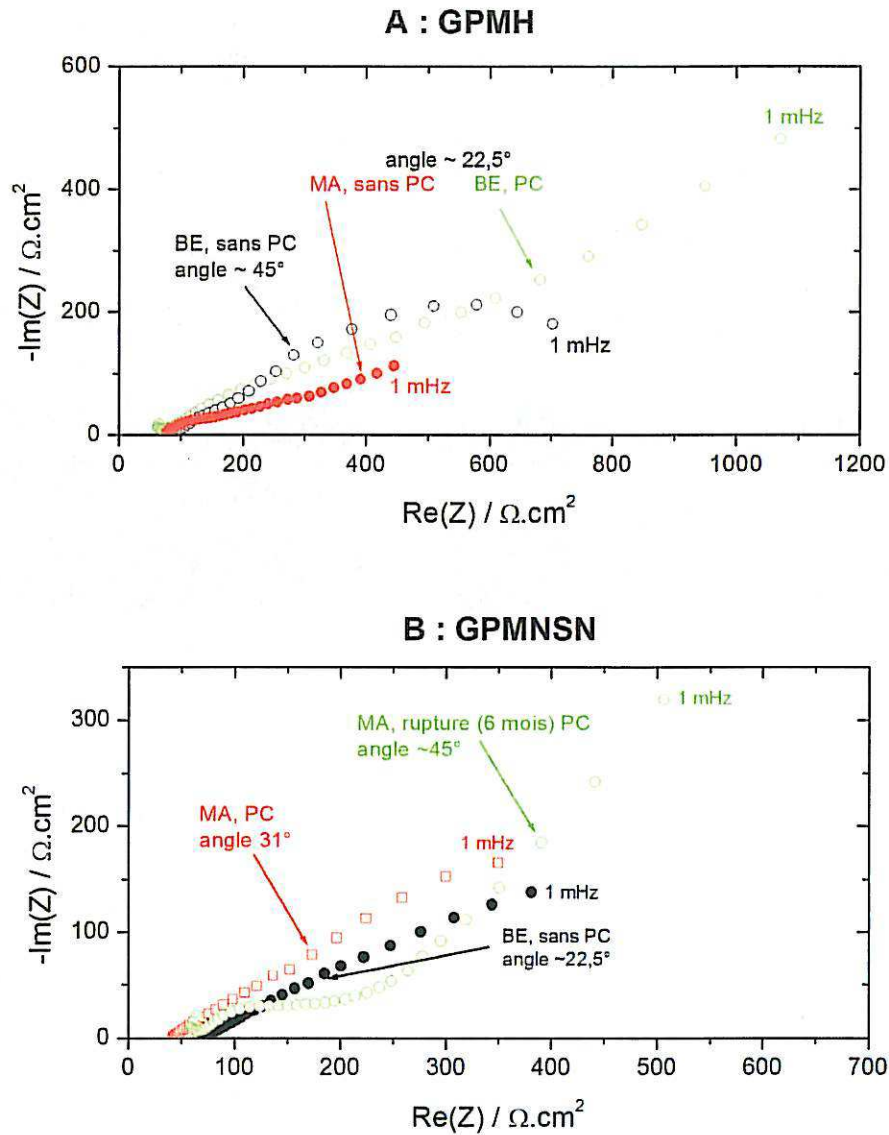


Fig. 8. Diagrammes d'impédance, tracés en solution NaCl 0.5 M aérée, de quelques coupons d'acier issus du GPMH (A) et du GPMNSN (B).

Fig. 8. Impedance diagrams, plotted in 0.5 M NaCl aerated solution, of a few steel coupons exposed in sites GPMH (A) and GPMNSN (B).

été réalisées que sur la sous-couche interne restante ce qui rend difficile la comparaison des couches formées dans différentes conditions d'exposition. Il est donc nécessaire d'étudier l'impact de la couche externe sur le comportement de la couche de dépôts de corrosion. Dans ce but, des diagrammes d'impédance ont été tracés successivement sur la couche externe puis sur la couche interne après grattage du dépôt externe. À titre d'exemple, l'aspect des couches externe et interne ainsi que leur diagramme d'impédance respectif sont représentés à la figure 9, pour deux échantillons issus des sites de GPMH et GPMNSN. Indépendamment des conditions d'exposition antérieures (site d'exposition, sans ou avec PC) dans lesquelles les dépôts ont été formés, les diagrammes d'impédance tracés

sur les deux couches externe et interne d'un même coupon sont pratiquement superposés, ce qui indique que l'impédance de la couche de dépôts est déterminée principalement par sa sous-couche interne.

3.3.3 Influence des conditions d'exposition

3.3.3.1 Face d'exposition de coupon

Afin de détecter l'influence éventuelle de la face d'exposition (côté mer ou côté structure) de l'échantillon sur le comportement de la couche de dépôts de corrosion, des essais ont été réalisés avec deux coupons dont la face d'exposition était différente, les autres conditions restant

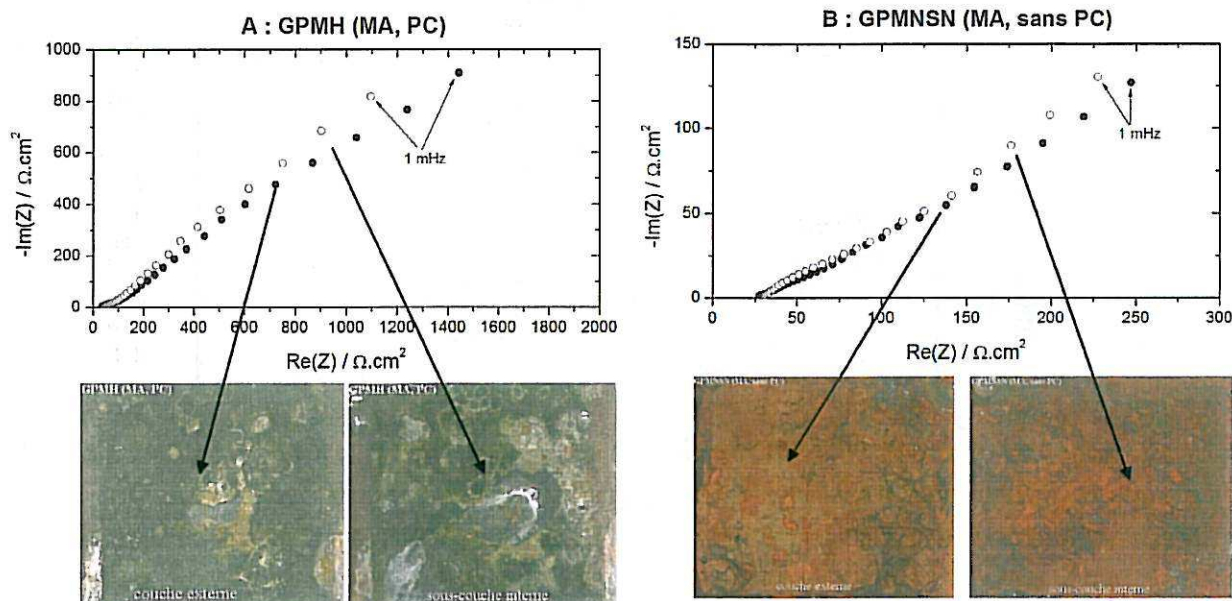


Fig. 9. Diagrammes d'impédance, tracés en solution NaCl 0,5 M aérée, des couches externe et interne des coupons issus du GPMH (A) et du GPMNSN (B).

Fig. 9. Impedance diagrams, plotted in 0.5 M NaCl aerated solution, of the outer and inner layers of the coupons exposed in sites GPMH (A) and GPMNSN (B).

identiques. L'aspect des faces côté mer et côté structure de deux coupons issus du GPMH (BE, rupture de 6 mois de PC) ainsi que leur diagramme d'impédance sont représentés à la figure 10. Malgré la différence dans la quantité de matières organiques (coquillages, algues) présente dans ces deux couches de dépôts, les diagrammes d'impédance sont relativement similaires : ils se terminent par une droite et présentent des valeurs d'impédance voisines. Ainsi, la face d'exposition de l'échantillon n'a pas d'influence importante sur le comportement de la couche de dépôts de corrosion formée.

3.3.3.2 Protection cathodique

– Avec ou sans PC

La figure 11. A représente deux diagrammes d'impédance des coupons issus du GPMH (BE) sans et avec PC. L'augmentation importante du module de l'impédance à 1 mHz dans le cas du coupon sous PC indique que les dépôts formés au potentiel de protection cathodique sont plus protecteurs que ceux formés à l'abandon sans protection.

– Influence d'une interruption de PC

Pour les coupons soumis à la PC, un arrêt de 11 mois de protection ou une rupture de 6 mois (entre deux phases de PC) n'ont pratiquement pas d'influence sur leur diagramme d'impédance (Fig. 11. B), et par conséquent, sur le pouvoir protecteur de la couche de dépôts formée initialement sous PC.

– Influence d'une application différée de la PC

Il faut noter que la mise sous PC (pendant 6-14 mois) d'échantillons initialement non protégés n'affecte pas leur valeur d'impédance (Fig. 11. C). On peut conclure que dans ce cas, la mise sous PC différée n'améliore pas le pouvoir protecteur de la couche formée initialement à l'abandon.

4 Discussion

Malgré le nombre limité de coupons disponibles, un seul coupon pour une combinaison de conditions d'exposition (site, orientation, profondeur d'immersion, mode de protection), les essais de caractérisation de la couche de dépôts de corrosion conduisent à des résultats cohérents. L'ensemble des résultats obtenus montre que la couche formée à la surface des coupons d'acier issus de GPMH et GPMNSN est hétérogène, poreuse, conductrice et plus ou moins protectrice. Son comportement électrochimique, indépendant de la face d'exposition de l'échantillon, est déterminé par sa sous-couche interne.

Le caractère conducteur de la couche de dépôts a été mis en évidence par les mesures de courant global à $E_{pc} = -0,950$ V/ECS. À ce potentiel, si sur la surface polie, le courant correspond essentiellement à celui de la réduction de l'oxygène dissous (Éq. (2)), dans le cas des coupons corrodés, il résulte, en plus de la réduction de O_2 , de celle des composés ferriques Fe(III) en ferreux Fe(II) [10]. La contribution de cette dernière augmente avec le pouvoir oxydant du milieu d'exposition de l'échantillon : elle est plus importante pour des coupons

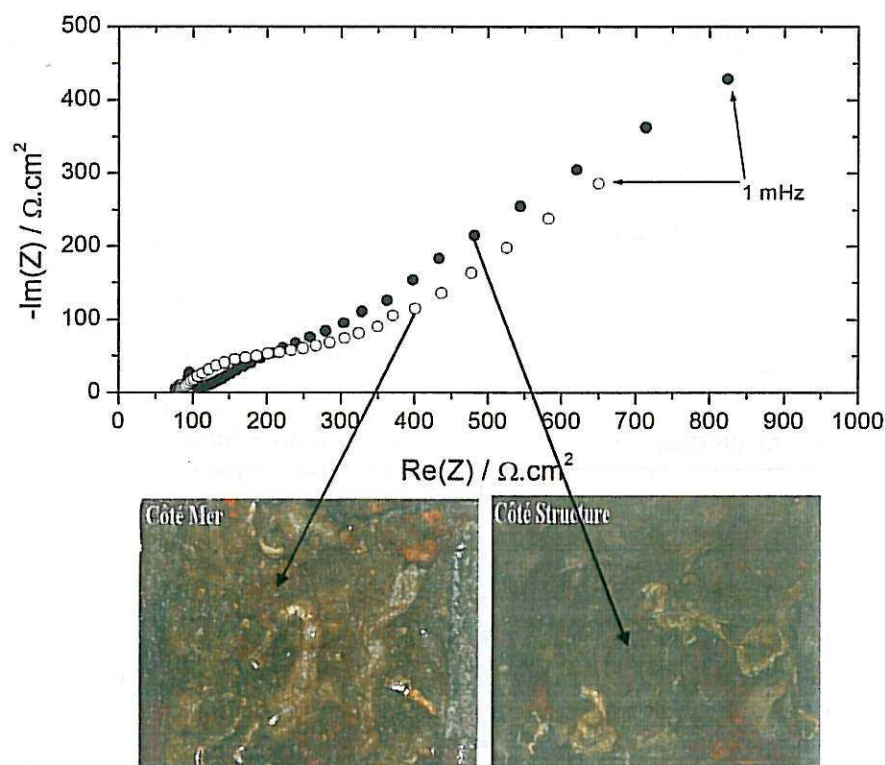


Fig. 10. Diagrammes d'impédance, tracés en solution NaCl 0,5 M aérée, des coupons issus du GPMH (BE, rupture de 6 mois de PC) exposés côté mer ou côté structure.

Fig. 10. Impedance diagrams, plotted in 0.5 M NaCl aerated solution, of the coupons exposed structure side or sea side in site GPMH (BE, 6 months of PC breaking).

exposés en MA qu'en BE, et plus importante à l'abandon sans protection que sous PC permanente. Le courant de réduction à $E_{pc} = -0,950$ V/ECS, enregistré sur les surfaces corrodées, atteint des valeurs comparables, voire plus élevées, que celle de la surface polie (Fig. 5), même dans le cas des échantillons ayant été sous PC permanente pour laquelle la contribution de la réduction de Fe(III) en Fe(II) dans le courant total est très faible. Cela montre que les réactions cathodiques ne se limitent pas aux faibles fractions de surface de l'acier exemptes de dépôts non conducteurs. Elles se déroulent également au sein de la couche de dépôts de corrosion qui doit être au moins partiellement conductrice. Ceci implique une continuité électrique dans la couche et donc une distribution suffisamment dense de magnétite Fe_3O_4 , le seul conducteur parmi les composés principaux fréquemment détectés (Fe_3O_4 , oxyhydroxydes $FeOOH$, rouilles vertes, dépôts calcomagnésiens, sulfure de fer [1, 4, 11-14]) dans les couches de dépôts formées sur acier en milieu marin. Ceci n'est pas en total accord avec la présentation généralement admise de la couche de dépôts constituée de deux strates principales avec une strate externe contenant de l'oxyhydroxyde de fer $FeOOH$ et une strate interne constituée de magnétite [11, 15]. Il est possible que les produits de corrosion, soient stratifiés localement, sans l'être dans l'ensemble de la couche avec formation d'amas de magnétite dans les oxyhydroxydes de fer.

La couche de dépôts de corrosion conductrice n'est pourtant pas homogène. Outre l'hétérogénéité visible due aux matières organiques, la distribution du courant local au voisinage de la surface corrodée à $E_{pc} = -0,950$ V/ECS (Fig. 6) montre que la réactivité n'est pas identique sur toute la surface. Il faut bien noter que la cartographie du courant local obtenue correspond à l'image de sa distribution dans l'électrolyte au-dessus de la surface, mais pas à celle de la surface elle-même qui ne peut être mesurée directement. Des modélisations comparatives [16] montrent que la mesure du courant local, technique mise au point par Jaffe et Nuccitelli [17] pour des études biocellulaires puis reprise et adaptée par Isaacs [18] pour l'étude de la corrosion localisée, permet de visualiser la différence de potentiel (donc de courant) de surface intrinsèque à une hétérogénéité de réactivité. Dans le cas présent, la cartographie obtenue révèle une surface corrodée comportant des zones de densités de courant différentes dont l'image correspond à la distribution des produits de corrosion : la valeur du courant cathodique local diminue avec la quantité de dépôts présents. Le fait que la distribution du courant local ne correspond pas à la présence des coquillages suggère que les matières organiques n'ont qu'un effet d'écran très faible.

Les mesures d'impédance révèlent le caractère poreux de la couche de dépôts. Les diagrammes d'impédance des coupons corrodés se terminant par une droite attribuée

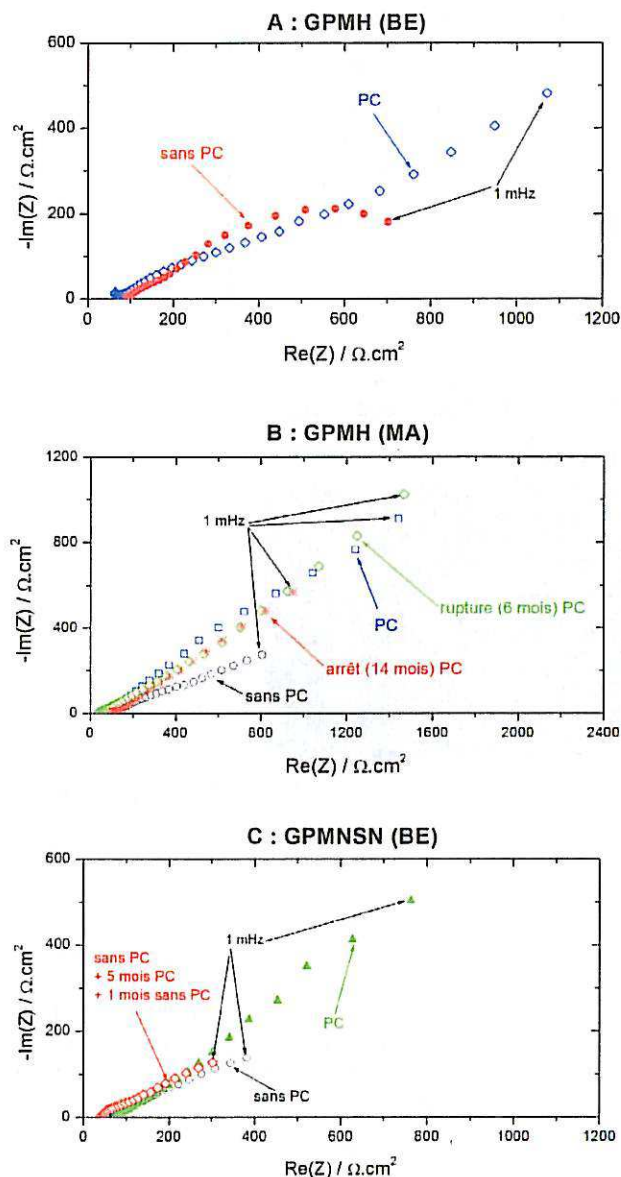


Fig. 11. Diagrammes d'impédance, tracés en solution NaCl 0.5 M aérée, de quelques coupons d'acier issus de GPMH (A, B) et GPMNSN (C) soumis à différents modes de protection. *Fig. 11. Impedance diagrams, plotted in 0.5 M NaCl aerated solution, of a few steel coupons exposed in sites GPMH (A, B) and GPMNSN (C) under different protection conditions.*

habituellement à la diffusion (Figs. 7, 8) traduisent bien le comportement d'un système pour lequel la vitesse du processus global est contrôlée par celle du transport de matière : ici la vitesse de corrosion de l'acier est déterminée par la vitesse de diffusion de l'oxygène dissous. Pour quelques coupons non protégés dont les diagrammes d'impédance sont caractérisés par une droite basse fréquence formant un angle de 45° avec l'axe des réels (Fig. 7), la diffusion de O_2 en solution est déterminante. Par contre, dans le cas de la plupart des

coupons pour lesquels la droite de diffusion forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des réels, il faut considérer la diffusion de O_2 dans les pores de la couche de dépôts conductrice. Ce résultat est conforme à la théorie de De Levie, concernant l'impédance de diffusion de O_2 dans les pores cylindriques de longueur semi-infinie d'une électrode poreuse [19, 20]. Ainsi, les diagrammes d'impédance des coupons montrent d'une part la texture poreuse de la couche de dépôts et d'autre part, ils confirment son caractère conducteur déjà mis en évidence par des mesures du courant à $E_{pc} = -0,950$ V/ECS. Les valeurs intermédiaires (entre 45° et $22,5^\circ$) de l'angle entre la droite basse fréquence et l'axe des réels $Re(Z)$ indiquent le caractère mixte de la diffusion de l'oxygène dissous à la surface corrodée : diffusion en solution sur une partie de surface et dans les pores de la couche de produits de corrosion sur d'autres.

Les couches de dépôts de corrosion possèdent un certain pouvoir protecteur. En présence d'une couche de dépôts, l'acier se corrodé plus lentement. Sa vitesse de corrosion est divisée par deux en présence des dépôts même les moins protecteurs (Fig. 7). Le pouvoir protecteur de la couche est déterminé principalement par celui de sa sous-couche interne. Il dépend donc des conditions de formation de cette dernière. Ainsi, la couche formée au potentiel de protection cathodique $E_{pc} = -0,950$ V/ECS est plus protectrice que celle formée à l'abandon sans protection (Fig. 11, A) grâce probablement aux dépôts calcomagésiens dont la formation est plus favorable à ce potentiel suite à l'augmentation du pH interfacial (jusqu'à 10-11 [21]) due à la réaction de réduction de O_2 (Éq. (2)). Le rôle prépondérant de la sous-couche interne permet également d'expliquer pourquoi les changements du mode de protection n'affectent pratiquement pas le pouvoir protecteur de la couche de dépôts des coupons étudiés (Figs. 11, B et C). En effet, la sous-couche interne, une fois formée, n'étant pas altérée suite à des changements ultérieurs (arrêt, rupture de PC, mise sous PC des échantillons non protégés avant) d'une durée (6-14 mois) relativement plus courte que celle d'exposition (~ 6 ans), le pouvoir protecteur de la couche reste conservé.

La comparaison des coupons étudiés montre que les couches de dépôts de corrosion formées à la surface des échantillons ayant été exposés au GPMNSN sont moins protectrices, notamment dans la zone de marnage, et plus sensibles aux changements de conditions de protection cathodique survenus au cours de leur exposition que celles issues du GPMH. Cette différence dans le comportement des couches de dépôts peut être due à la particularité (conditions hydrodynamiques, composition du milieu corrosif, activité biologique, ... résultant de l'influence importante de la Loire) du GPMNSN.

Les résultats obtenus permettent de formuler quelques remarques concernant la protection cathodique :

- La protection cathodique réduit fortement la corrosion de l'acier en état de protection d'une part et d'autre part, favorise la formation des couches de dépôts plus protectrices que celles formées à l'abandon sans protection. Dans l'hypothèse d'une rupture accidentelle

de PC, l'acier initialement protégé se corrode, dans les premiers instants après la rupture de PC, beaucoup plus lentement que celui non protégé. Un arrêt relativement court (de quelques mois) de PC n'a pas de conséquences dramatiques.

- Il est souhaitable que la PC soit appliquée dès le début de l'exploitation de l'ouvrage. L'application différée de PC après une période sans protection d'une part ne permet pas d'améliorer le pouvoir protecteur de la couche de dépôts formée initialement à l'abandon et d'autre part, entraîne une augmentation du besoin en courant à cause de la réduction électrochimique simultanée d'une quantité importante de composés ferriques présents dans cette couche.
- À E_{pc} , la couche de dépôts se comportant comme une cathode poreuse à grande surface développée, le courant peut atteindre des valeurs importantes et, contrairement à l'idée généralement admise, il peut ne pas diminuer avec le temps. Ainsi, une sous-estimation du besoin en courant, notamment en courant de maintien de la polarisation, conduirait à des potentiels insuffisants pour une protection efficace.

5 Conclusion

Les propriétés électrochimiques de la couche de dépôts de corrosion formée à la surface de coupons d'acier E24 immergés pendant plusieurs années sur des sites des Grands Ports Maritimes du Havre et de Nantes - Saint-Nazaire sous différentes conditions de protection cathodique ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de mesures globale et locale de courant au potentiel de protection cathodique $E_{pc} = -0.950$ V/ECS.

Les résultats obtenus montrent que la couche de dépôts dont le comportement est déterminé par sa sous-couche interne est hétérogène, poreuse, conductrice et plus ou moins protectrice. L'hétérogénéité de la réactivité de surface recouverte de dépôts, mise en évidence par les mesures du courant local, est en corrélation avec la distribution de produits de corrosion, les matières organiques ayant un effet d'écran faible. Les mesures d'impédance ont montré que la couche de dépôts se comporte comme une électrode poreuse. Son caractère conducteur est confirmé par les mesures du courant au potentiel de protection.

La protection cathodique favorise la formation de dépôts plus protecteurs qu'en l'absence de PC. Le pouvoir protecteur de la couche de dépôts, une fois formée, est peu influencé par des changements, de courte durée, du mode de protection survenus ultérieurement.

Remerciements. Les auteurs remercient Vincent Vivier du LISE pour son aide dans la réalisation des mesures du courant local.

Références

- [1] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *Corros. Sci.* **14** (1974) 131-149
- [2] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd edn., Wiley-VCH, 2003
- [3] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, vol. 1. Metal/Environment Reactions, 3rd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, 3:4-3.18
- [4] J.B. Memet, La corrosion marine des structures métalliques portuaires : études des mécanismes d'amorçage et de croissance des produits de corrosion, Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, La Rochelle, France, 2000
- [5] R.E. Melchers, *Corros. Sci.* **45** (2003) 923-940
- [6] R.E. Melchers, R. Jeffrey, *Corros. Sci.* **47** (2005) 1678-1693
- [7] Y.F. Wen, C.Z. Cai, X.H. Liu, J.F. Pei, X.J. Zhu, T.T. Xiao, *Corros. Sci.* **51** (2009) 349-355
- [8] R.E. Melchers, *Corros. Sci.* **68** (2013) 186-194
- [9] L. Bousseini, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 4357-4363
- [10] V. Lair, H. Antony, L. Legrand, A. Chaussé, *Corros. Sci.* **48** (2006) 2050-2063
- [11] Ph. Refait, J.-B. Memet, C. Bon, R. Sabot, J.-M.R. Génin, *Corros. Sci.* **45** (2003) 833-845
- [12] S. Elbeik, A.C.C. Tseung, A.L. Mackay, *Corros. Sci.* **26** (1986) 669-680
- [13] Ph. Refait, M. Jeamin, R. Sabot, H. Antony, S. Pineau, *Corros. Sci.* **71** (2013) 32-36
- [14] Ph. Refait, S. Pineau, R. Sabot, H. Antony, M. Jeamin, *Matériaux & Technique* dans ce même numéro
- [15] G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages : Mécanismes et phénomènes*, Hermès (éd.), *Traité MM*, 2002, p. 365
- [16] A.J. Aberykiewicz, H.S. Isaacs, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1627-1646
- [17] L.F. Jaffe, R. Nuccitelli, *J. Cell. Bio.* **63** (1974) 614-628
- [18] H.S. Isaacs, *Corros. Sci.* **28** (1988) 517-558
- [19] R. de Levie, *Electrochemical Responses of Porous and Rough Electrodes in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, edited by P. Delahay, (Interscience : New York, 1967), vol. 6, pp. 329-397
- [20] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 2109-2116
- [21] C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 482-492