

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université du 20 aout 1955-SKIKDA



Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de master professionnel

Filière : Chimie-Spécialité : Electrochimie-Corrosion

*Présenté par :*

Karrouz Aymen

Bouzabia Oussama

**ETUDE DU CARACTÈRE SACRIFICIEL DES ANODES DE ZINC DANS  
NACL 3%**

*Soutenu, le 03/07/2022*

Devant le jury :

Mme.Dr.N.Hammouda MCA Univ.de Skikda Présidente

Mme.Dr.A.Delimi MCA Univ.de Skikda Rapporteur

Mme.Dr.N.Khenchoul Univ.de Skikda Examinatrice

Année universitaire : 2021/2022

# DÉDICACE

*Je dédie ce travail*

***A Mes chers parents KARROUZ HAMDY et SOUALHI NOURA***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.*

***A mes très chères sœurs (ASMA, MERIEM)***

*Merci pour votre présence et vos conseils pendant toutes ces années. Pour tout votre amour et pour être toujours là pour moi dans tous les domaines. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon amour fraternel, de mon profond attachement et mes souhaits de succès et de bonheur pour chacun de vous. Jamais je n'oublierai l'appui que vous me prodiguez chaque fois que j'en ai besoin. Que Dieu vous protège.*

***A mon beau-frère SAMEH***

*Plus qu'un beau-frère, tu étais toujours là pour moi, pour me soutenir, m'encourager, j'espère pouvoir te récompenser un jour pour tous tes efforts.*

***A ma promotrice Dr. A. DELIMI***

*Merci pour les bons moments qu'on a passé ensemble, pour votre soutien et votre serviabilité.*

***AYMEN***

# DÉDICACE

*C'est avec profond gratitude et sincère mots que je dédie ce travail  
À mes très chers parents, mes frères, et à toute ma belle famille*

*Aucun mot ne saurait exprimer mon respect, et ma considération  
pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et  
mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et j'espère que votre  
bénédictioin m'accompagne toujours.*

*J'espère que ce travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés,  
le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en  
acquitterai jamais assez.*

*Que dieu vous procure bonne santé, bonheur et longue vie.*

*Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu,  
le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*Oussama*

# REMERCIEMENT

*NOUS REMERCIONS **ALLAH** LE TOUT PUISSANT QUI NOUS A DONNÉ LE  
COURAGE ET LA VOLONTÉ DE MENER  
À BIEN NOTRE TRAVAIL.*

*AINSI QUE NOS FAMILLES DE NOUS AVOIR SOUTENUS ET SUPPORTER  
PENDANT NOTRE CURSUS UNIVERSITAIRE.*

***DR AMEL DELIMI***

*VOUS NOUS AVEZ FAIT L'HONNEUR D'ACCEPTER DE DIRIGER ET D'ENCADRER  
CE TRAVAIL. NOUS VOUS  
REMERCIONS POUR VOTRE DISPONIBILITÉ, VOS CONSEILS PRÉCIEUX ET VOTRE  
SOUTIEN PENDANT LA  
RÉALISATION DE CE MÉMOIRE. NOUS ESPÉRONS AVOIR ÉTÉ À LA HAUTEUR  
DE VOS ATTENTES. NOUS  
GARDERONS UN EXCELLENT SOUVENIR DE VOTRE EXTRÊME GENTILLESSE.  
NOUS N'AURONS PAS ASSEZ DE CES  
QUELQUES LIGNES POUR VOUS EXPRIMER NOS SINCÈRES REMERCIEMENTS ET  
NOTRE PROFOND RESPECT. VOUS N'AVEZ PAS CESSÉ DE NOUS  
ENCOURAGEONS. MERCI POUR LES BONS MOMENTS QU'ON A PASSÉ  
ENSEMBLE, POUR VOTRE SOUTIEN ET VOTRE SERVIABILITÉ.*

***DR HANA FERKOUS***

*NOUS SOMMES TRÈS SENSIBLES À L'HONNEUR QUE VOUS NOUS  
FAITES EN ACCEPTANT LA PRÉSIDENTE DE NOTRE JURY DE MÉMOIRE,  
D'AVOIR ACCEPTÉ D'ÉVALUER CE  
TRAVAIL ET POUR TOUTES VOS REMARQUES ET CRITIQUES, NOUS VOUS  
REMERCIONS DE VOTRE CONFIANCE ET  
DE L'INTÉRÊT QUE VOUS AVEZ BIEN VOULU PORTER À NOTRE TRAVAIL. NOUS  
VOUS PRIONS D'ACCEPTER  
L'EXPRESSION DE NOTRE PLUS PROFOND RESPECT ET LE TÉMOIGNAGE DE  
NOTRE SINCÈRE RECONNAISSANCE.*

***INGÉNIEURE DE LABORATOIRE NORA***

***NOUS REMERCIONS AUSSI L'INGÉNIEURE DE LABORATOIRE 113 DE LA  
FACULTÉ DE SCIENCES, QUI NECESSE JAMAIS DE NOUS DIRIGER ET  
CONSEILLER.***

# SOMMAIRE

**CHAPITRE I :GENERALITES SUR LA CORROSION**

I.1. Définition de la corrosion.....	3
I.2. Importance de l'étude de la corrosion.....	3
I.2.1. Economique .....	3
I.2.2. Sécurité.....	4
I.2.3. Écologique .....	4
I.3. Facteurs de la corrosion.....	4
I.3.1. Effet de la température .....	5
I.3.2. Effet de l'acidité.....	6
I.3.3. Régime hydrodynamique.....	6
I.3.4. La salinité.....	6
I.4. Milieux corrosifs.....	6
I.4.1. La corrosion par les eaux.....	6
I.4.2. La corrosion atmosphérique.....	7
I.4.3. La corrosion par les sols .....	7
I.5. Types de corrosion.....	7
I.5.1. La corrosion chimique .....	7
I.5.2. La corrosion bactérienne.....	8
I.5.3. La corrosion électrochimique.....	8
I.5.3.1. Processus de la corrosion électrochimique.....	9
I.5.3.2. Interface métal/solution.....	10
I.5.3.3. Classification électrochimique des métaux .....	11
I.6. Morphologie de la corrosion.....	12
I.7. Formes de la corrosion.....	13
I.7.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	13
I.7.2. Corrosion localisée .....	14
I.7.2.1. Corrosion galvanique (corrosion bimétallique).....	14
I.7.2.2. Corrosion par piquûre .....	15
I.7.2.3. Corrosion sélective.....	16
I.7.2.4. Corrosion intergranulaire .....	16
I.7.2.5. Corrosion-érosion .....	17

I.7.2.6. Corrosion sous contrainte.....	17
I.7.2.7. Corrosion caverneuse.....	18
I.7.2.8. Corrosion-fatigue.....	18
I.7.2.9. Fragilisation par l'hydrogène.....	19
I.7.2.10. Corrosion filiforme.....	19
I.8. Thermodynamique électrochimique.....	20
I.8.1 Diagramme potentiel-pH du fer.....	20
I.8.2 Cinétique électrochimique d'un système mixte.....	21

## CHAPITRE II : PROTECTION CATHODIQUE

II.1. Principes généraux de la protection cathodique.....	23
II.2. Critères de protection.....	25
II.3. Systèmes de protection cathodique.....	27
II.3.1 Protection par courant imposé :.....	27
II.3.2. Protection par anode galvanique :.....	28
II.4. La mesure du potentiel de protection cathodique.....	30
II.5. Critères de la protection cathodique.....	33
II.5.1. Influence de la densité de courant.....	33
II.5.2. Influence du milieu.....	34
II.6. Facteurs de limitation d'efficacité de la protection cathodique.....	35
II.7. Application de la protection cathodique dans l'industrie.....	35
II.7.1. Les revêtements associés à la protection cathodique :.....	36
II.7.2. Exemple d'application de la protection cathodique.....	36
II.7.2.1. Réservoirs enterrés :.....	36
II.7.2.2. Cas du béton armé :.....	37
II.8. Contrôle de la protection cathodique.....	37
II.9. Quelques facteurs affectant la validité de la protection cathodique.....	38
II.9.1. La température.....	38
II.9.2. Bactérie Sulfato-réductrice.....	38
II.9.3. Courant alternatif.....	39
II.9.4. Type de métal.....	39
II.9.5. Métaux dissimilaires.....	40
II.9.6. Décollement de revêtement.....	40
II.10. Maintenance préventive.....	41

**CHAPITRE III : PROTECTION CATHODIQUE EN L'EAU DE MER**

III.1 propriété de l'eau de mer.....	44
III.2 Caractéristiques physiques de l'eau de mer.....	44
III.2.1 Densité .....	44
III.2.2 Température.....	44
III.2.3 Conductivité .....	45
III.3 Corrosion par l'eau de mer.....	45
III.3.1 Mécanismes de corrosion de l'acier dans l'eau de mer .....	45
III.4. Protection cathodique et formation du dépôt calcomagnésien.....	46
III.4.1 formation.....	46
III.4.2 Composés du dépôt calcomagnésien .....	47
III.4.2.1 Formes allotropiques du carbonate de calcium.....	47
III.4.2.2 Hydroxyde de magnésium .....	52
III.4.2.3 Nombre d'ondes et pics caractéristiques en spectroscopie Raman et DRX .....	53
III.5. Facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien.....	56
III.5.1 Influence des paramètres électrochimiques.....	56
III.5.1.1 Le potentiel imposé .....	56
III.5.1.2 Le courant imposé .....	57
III.5.1.3 Les pulses.....	58
III.5.2 Influence des paramètres métallurgiques .....	58
III.5.2.1 La nature du substrat .....	58
III.5.3 Influence du temps.....	59
III.5.4 Influence des paramètres du milieu environnant.....	59
III.5.4.1 L'agitation.....	59
III.5.4.2 La température .....	60
III.5.4.3 Le pH.....	60
III.5.5 Influence de la composition de l'eau de mer.....	61
III.5.5.1 Le magnésium.....	61
III.5.5.2 Le calcium.....	61
III.5.5.3 L'oxygène dissous.....	61
III.5.5.4 Le biofilm – les sédiments.....	62

**CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1 Dispositif expérimental.....	64
IV.1.1 Electrode de travail.....	64
IV.1.1.2 Préparation de l'électrode de travail .....	64
IV.1.2 Electrode de référence .....	64
IV.1.3 Contre électrode .....	65
IV.1.4 Cellule de mesure .....	65
IV.1.5 Montage expérimental .....	65
IV.2 Conditions opératoires.....	66
IV.3 Comportement électrochimique des anodes de zinc dans NaCl à 3%.....	67
IV.3.1 Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps .....	67
IV.3.2 Courbes de polarisation Potentiostatiques .....	68
IV.3.3 Courbes de polarisation potentiocinétiques .....	70
IV.3.4 Diagrammes d'impédance électrochimiques .....	71
IV.4 - Etude de la formation des dépôts calcomagnésiens lors de la protection cathodique de l'acier ordinaire dans l'eau de mer.....	73
IV.4.1 Introduction.....	73
IV.4.2- Essais de couplage.....	73
IV.4.3- Essais en régime de potentiel imposé.....	76

# LISTE DES FIGURES

## Liste des figures

---

<b>Figure I. 1</b> : Le processus de la corrosion électrochimique.....	10
<b>Figure I. 2</b> : Double couche schématique à l'interface métal/solution.....	11
<b>Figure I. 3</b> : Corrosion uniforme.....	14
<b>Figure I. 4</b> : Représentation schématique d'une pile de corrosion. ....	15
<b>Figure I. 5</b> : (a) Amorçage et (b) Propagation d'une pique.....	15
<b>Figure I. 6</b> : Corrosion sélective .....	16
<b>Figure I. 7</b> : corrosion intergranulaire .....	16
<b>Figure I. 8</b> : Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion.....	17
<b>Figure I. 9</b> : corrosion sous contrainte mécanique .....	17
<b>Figure I. 10</b> : corrosion caverneuse.....	18
<b>Figure I. 11</b> : corrosion par fatigue .....	18
<b>Figure I. 12</b> : fragilisation par l'hydrogène .....	19
<b>Figure I. 13</b> : corrosion filiforme .....	20
<b>Figure I. 14</b> : Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 C°......	21
<b>Figure II. 1</b> : Tracé d'une courbe globale de polarisation et décomposition en courbes individuelles (cas d'un milieu exempt d'oxygène dissous) [26].....	24
<b>Figure II. 2</b> : Principe de la protection cathodique [26]......	25
<b>Figure II. 3</b> : Application du critère de 100 mV. ....	26
<b>Figure II. 4</b> : Principe de la protection cathodique par courant imposé [26].....	28
<b>Figure II. 5</b> : Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques [26]......	29
<b>Figure II. 6</b> : Problématique de l'erreur de « chute ohmique » lors des mesures de potentiel [26]......	31
<b>Figure II. 7</b> : Témoin métallique (coupon) permettant des mesures ON/OFF locales et des mesures de densité de courant [26]. ....	32
<b>Figure II. 8</b> : Densité de courant et potentiel de la protection cathodique [27]......	33
<b>Figure III. 1</b> : Réactions électrochimiques conduisant à la formation de dépôt calcomagnésien par courant imposé.....	47
<b>Figure III. 2</b> : Images MEB de cristaux de calcite. [32] .....	48
<b>Figure III. 3</b> : Images MEB de cristaux de vaterite en lentilles, rose des sables et fleur (de gauche à droite) [36].....	49
<b>Figure III. 4</b> : Influence de la ration Mg/Ca en fonction de la température sur la nucléation du carbonate de calcium. Les cercles bleus représentent l'aragonite, les jaunes la calcite et les verts de la calcite recouverte d'aragonite. [40] .....	50

## Liste des figures

---

<b>Figure.III. 5</b> : Images MEB de cristaux d'aragonite sous forme d'aiguilles (a) ou de chou-fleur (b).....	50
<b>Figure III. 6</b> : Image MEB d'une sphérulite de monohydrocalcite [46].....	51
<b>Figure III. 7</b> : Image MEB d'un cristal de $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [48].....	52
<b>Figure III. 8</b> : Diagramme de métastabilité et de nucléation primaire dans le système calco- carbonique [49].....	52
<b>Figure III. 9</b> : Image MEB de la surface de la brucite à différents grossissements. [51]. [52] .....	53
<b>Figure III. 10</b> : Profils verticaux types en $\text{O}_2$ dans différentes régions océaniques.[112].....	62
<b>Figure IV. 1</b> : Cellule électrochimique.....	65
<b>Figure IV. 2</b> : Montage expérimentale Utilisé pour les mesures électrochimiques .....	66
<b>Figure IV. 3</b> : (a) Observation au MEB, (b) analyse EDX, de la surface de l'anode de Zinc après préparation de surface.....	67
<b>Figure IV. 4</b> : Evolution du potentiel d'abandon du zinc dans NaCl à 3% .....	68
<b>Figure IV. 5 b</b> : Etat actif de l'anode de zinc à $E_{\text{imp}} > E_{\text{ER}}$ dans NaCl à 3% .....	69
<b>Figure IV. 5 a</b> : Courbes de polarisation potentiostatique de l'anode de zinc à - 850mV/ECS à $E_{\text{imp}} > E_{\text{ER}}$ dans NaCl à 3% .....	69
<b>Figure IV. 6 b</b> : Etat passif de la surface de l'anode de Zinc .....	69
<b>Figure IV. 6 a</b> : Courbe de polarisation potentiostatique de l'anode de zinc à - 1050mV/ECS ( $E_{\text{corr}} < E_{\text{imp}} < E_{\text{ER}}$ ) .....	69
<b>Figure IV.7</b> : Courbes de polarisation de l'anode de zinc dans NaCl après les courbes de polarisation.....	70
<b>Figure IV.8</b> : Observations MEB de l'anode de zinc dans NaCl à 3% .....	70
<b>Figure IV. 9</b> : Diagrammes d'impédance du zinc en fonction du temps d'immersion dans NaCl à 3% (représentation de Nyquist).....	72
<b>Figure IV. 10</b> : Evolution du potentiel mixte de la pile Acier/Zn dans l'eau de mer. ....	74
<b>Figure IV. 11</b> : Evolution du courant débité par la pile Acier/Zn dans l'eau de mer .....	74
<b>Figure IV. 12</b> : Évolution du courant cathodique de l'acier en fonction du temps à potentiel imposé (-1200mv) en eau de mer .....	76
<b>Figure IV. 13</b> : dépôt calcomagnésien formé sur l'acier lors de polarisation dans l'eau de mer à -1200mV durant 24h.....	76
<b>Figure. IV.14</b> : Évolution du courant cathodique de l'acier en fonction du temps à potentiel imposé (-1000mv) en eau de mer.....	77

## Liste des figures

---

- Figure. IV. 15 :** dépôt calcomagnésien formé sur l'acier lors de polarisation dans l'eau de mer à  $-1000$  mV durant 24h.....77
- Figure. IV.16 :** Évolution du courant cathodique de l'acier en fonction du temps à potentiel imposé ( $-900$ mv) en eau de mer.....77
- Figure. IV. 17 :** dépôt calcomagnésien formé sur l'acier lors de polarisation dans l'eau de mer à  $-900$  mV durant 24h.....77

# **LISTE DES TABLEAUX**

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I. 1 :</b> Les facteurs influents sur la corrosion.....	5
<b>Tableau I. 2 :</b> Caractérisant les types de corrosion.....	7
<b>Tableau I. 3 :</b> Classification électrochimique des métaux.....	11
<b>Tableau I. 4 :</b> Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée.....	12
<b>Tableau II. 1:</b> Comparaison entre un système à anodes galvaniques et un système à courant imposé [26].....	30
<b>Tableau II.2:</b> les domaines de potentiel de différents métaux dans différents milieux [27].....	34
<b>Tableau II.3 :</b> Critères du seuil de potentiel de protection selon la norme DIN 30676 [30].....	39
<b>Tableau II.4:</b> Critères du seuil de potentiel de protection selon la norme EBS 736 [30].....	40
<b>Tableau III 1:</b> principaux les Elements Constituantes l'eau de mer.....	43
<b>Tableau III. 2 :</b> Nombres d'onde des différentes formes du carbonate de calcium et de brucite en spectroscopie Raman.....	54
<b>Tableau III. 3 :</b> Angles $2\theta$ les plus intenses en DRX pour les formes allotropiques du $\text{CaCO}_3$ et pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , selon International Center for Diffraction Data (source au Cuivre).....	55
<b>Tableau III. 4:</b> Principales caractéristiques des dépôts calcomagnésiens formés en eau de mer artificielles (EDMA) ou naturelles (EDMN) sur acier carbone selon le potentiel appliqué [63].....	57
<b>Tableau III. 5:</b> pH de saturation pour les composés formés de Ca ou Mg et leur produit de solubilité [98].....	60
<b>Tableau IV. 1 :</b> Les paramètres électrochimiques.....	71

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

$E^0$  : Potentiel standard (normal) en V par rapport à une électrode de référence.

$R$  : Constante des gaz parfait  $8,314570 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

$T$  : Température en Kelvin.

$a$  : L'activité chimique de l'oxydant et du réducteur (généralement égale à la concentration).

$F$  : Constante de Faraday  $96485 \text{ C.mol}^{-1} = 1 \text{ F}$ .

$n$  : Nombre d'électron mis en jeu.

$[ox]$  : Concentration de l'oxydant.

$[red]$  : Concentration du réducteur.

$pH$  : potentiel hydrogène

$P$  : masse de métal dissous;

$M$  : masse molaire;

$I_{corr}$  : courant de corrosion

$t$  : temps de consommation

$E_{corr}$  : potentiel de corrosion

$pK_a$  : constante d'équilibre

$k_2$  : la constante apparente de vitesse .

$K_2$  : le produit de solubilité apparente.

$ECS$  : l'électrode de référence au calomel saturée

$ENH$  : l'électrode normale à l'hydrogène

$ET$  : l'électrode de travail

$CE$  : contre électrode en platine

$ER$  : l'électrode de référence

$E_{imp}$  : potentiel d'impédance

$R_p$  ( $\text{ohm.cm}^2$ ) : résistance de polarisation

$Z_R$  ( $\text{ohm.cm}^2$ ) : impédance

I : intensité

v : vitesse de réaction en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ,

n : nombre d'électrons échangés,

i : densité de courant global circulant entre l'anode et la cathode; il est la somme de deux densité de courant, l'une anodique «**ia**», l'autre cathodique «**ic**».

$E_a$  : potentiel anodique

$E_c$  : potentiel cathodique

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## **Introduction générale**

---

La corrosion est une forme complexe de la détérioration des matériaux, elle peut être considérée comme étant une réaction d'oxydoréduction dont laquelle le matériau est oxydé sous l'effet d'un réducteur appelé agent corrosif. Du point de vue économique la corrosion pose un grand problème dans le domaine industriel au niveau mondial. Il est estimé que chaque année entre 10 à 20% de la production mondiale de l'acier, est détruite par corrosion. Aujourd'hui la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements telles que les traitements de surface par des revêtements, l'ajout d'inhibiteurs de corrosion au milieu corrosif ou encore la protection cathodique. Ce dernier constitue un moyen très original pour lutter contre la corrosion en milieu marin ou dans le sol. C'est un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation de cette méthode dans l'industrie.

Le milieu marin est généralement découpé du point de vue de sa corrosivité en zones caractéristiques : la zone atmosphérique, la zone d'éclaboussures, la zone de marnages, la zone d'immersion et les sédiments. La corrosivité de chaque zone est caractérisée par différents paramètres qui peuvent influencer sur la tenue des matériaux à la corrosion.

Actuellement, les alliages les plus employés pour les structures marines sont les aciers au carbone. en immersion complète en eau de mer, la protection cathodique de l'acier est couramment utilisée par couplages galvaniques avec des anodes sacrificielles constituées d'alliages de magnésium, de zinc ou d'aluminium. par ailleurs l'expérience a montré l'efficacité des anodes de zinc qui s'avèrent les mieux adaptées en eau de mer.

La présente étude est consacrée au domaine de la protection de l'acier dans l'eau de mer par couplage galvanique avec le zinc. a cet effet, nous sommes intéressés à l'influence de quelques facteurs pouvant contribuer à la modification des propriétés électrochimiques des anodes de zinc et par conséquent du comportement électrochimique du couple galvanique acier / anode. en d'autres termes, dans le cas d'une protection cathodique, savoir si elle est ou non influencée par ces paramètres. les facteurs pris en compte sont notamment la qualité des anodes de zinc, la température, le rapport des surfaces anode / cathode ainsi que l'agitation du milieu.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres :

## **Introduction générale**

---

Dans le premier chapitre, nous donnons un aperçu général sur phénomènes de corrosion.

Le deuxième chapitre est consacré à la protection cathodique et les types de protection cathodique et les domaines d'application de chaque type de protection et les différents types des anodes et domaine d'application des anodes et les avantages et les inconvénients des anodes.

Le troisième chapitre présente la Protection cathodique en eau de mer

Le quatrième chapitre présente les résultats de notre étude.

Enfin, une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail

**CHAPITRE I :**  
**GÉNÉRALITÉS SUR LA**  
**CORROSION**

### ***1.1. Définition de la corrosion***

La corrosion, du latin "corrodere", signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques).

La corrosion métallique est un phénomène de dégradation spontanée d'un matériau dans un environnement [01].

La corrosion est la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métallique par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate...etc. Plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés [02].

Les composés non métalliques ne sont pas inclus dans la présente définition, les plastiques peuvent être gonflé ou craquer, le bois peut s'ouvrir, le granit peut s'éroder et le ciment portland peut se lessiver mais le terme corrosion est ici limité à l'attaque chimique des métaux [03].

### ***1.2. Importance de l'étude de la corrosion***

Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de corrosion par l'air, l'eau ou l'oxygène, par l'atmosphère ou les sols, par acide, les bases ou les sels, par les bactéries ou les moisissures. Les dégâts causés par la corrosion, semble donc inévitable et sont extrêmes élevés, sont divisés en trois : économique, sécurité et écologique [04].

#### ***1.2.1. Economique***

Par extrapolation à l'ensemble de l'industrie Américaine, la N.A.C.E estime que le cout total de la corrosion atteint le chiffre de 276 milliard de dollars, soit 3,14% de la production nationale Américaine. Ces pertes peuvent être directes (cout des équipements à remplacé, cout de l'entretien ou du contrôle, surtout du à l'emploi des matériaux plus noble) ou Indirectes (arrêt de production, perte d'énergie, surépaisseur important) [05].

**I.2.2. Sécurité**

Risques liés aux incidents causés par des appareils sous pression, réservoir métallique, produit radioactif, conduite de gaz, rotor de turbines ...etc.

**I.2.3. Écologique**

Pollution de l'environnement, gaspillage de l'eau et de l'énergie nécessaire à la transformation des matières première en structure métalliques.

**I.3. Facteurs de la corrosion**

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- facteurs définissant les modes d'attaque,
- facteurs métallurgiques,
- facteurs définissant les conditions d'emploi,
- facteurs dépendant du temps.

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant [06] :

Tableau I.1 : Les facteurs influents sur la corrosion

<p><b>Facteurs définissant le mode d'attaque</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration du réactif</li> <li>• Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S,)</li> <li>• Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité</li> <li>• Temperature, Pression</li> <li>• Presence de bactéries</li> <li>• Résistivité du milieu</li> </ul>
<p><b>Facteurs métallurgiques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composition de l'alliage</li> <li>• Procédés d'élaboration</li> <li>• Impuretés dans l'alliage, inclusions</li> <li>• Traitements thermiques, mécaniques</li> <li>• Additions protectrices</li> </ul>
<p><b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etat de surface, défaut de fabrication</li> <li>• Forme de pièces</li> <li>• Sollicitations mécaniques</li> <li>• Emploi d'inhibiteurs</li> <li>• Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures,) Croûtes d'oxydes superficielles</li> <li>• Force électromotrice extérieure (électrolyse)</li> </ul>
<p><b>Facteurs dépendant du temps</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vieillessement</li> <li>• Tensions mécaniques internes ou externes</li> <li>• Température- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous</li> <li>• Modification des revêtements protecteurs</li> <li>• Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre)</li> </ul>

### I.3.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

**I.3.2. Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [07].

Dans les solutions diluées, les métaux peuvent se corroder plus facilement, et cet effet peut se traduire pour certains métaux, par des décalages de valeurs de potentiel de l'ordre de 0.1 V ou plus. Donc la corrosion se produit moins facilement dans les solutions concentrées à cause de répulsion coulombienne.

De plus, dans les métaux passivés, la couche protectrice peut être affectée par la présence des espèces chimiques telles que les Halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ , ...).

**I.3.3. Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [08].

**I.3.4. La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [07].

***I.4. Milieux corrosifs*****I.4.1. La corrosion par les eaux**

La détermination de la nature de l'eau en contact avec les métaux peut être très utiles car : Les eaux agressives, sont peu minéralisées ; elles sont donc plus corrosives que les eaux incrustantes, elles ne favorisent pas la formation d'un dépôt protecteur.

**I.4.2. La corrosion atmosphérique**

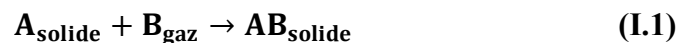
La corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsqu'à la surface de ce dernier l'humidité et les polluants forment un film d'électrolyte L'atmosphère devient corrosive dès que le taux d'humidité de l'air est supérieur à 30%. La corrosion dépend également beaucoup de l'agressivité locale atmosphère rurale, industrielle ou marine [09].

**I.4.3. La corrosion par les sols**

Les sols sont loin d'être des milieux homogènes, ils présentent en effet d'un site à l'autre des caractéristiques très variées [09].

**I.5. Types de corrosion**

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion :

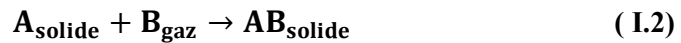


**Tableau. I.2 :** Caractérisant les types de corrosion

<b>Corrosion chimique (sèche)</b>	<b>Corrosion humide</b>
➤ En présence d'un gaz réactif (O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , CO...)	➤ Au contact d'un fluide contenant de l'oxygène
➤ Pas de passage d'un courant électrique (mais transfert de charges électriques)	➤ Passage d'un courant électrique
➤ Formation d'une couche d'oxyde superficielle	➤ Dissolution du métal ➤ Formation d'un dépôt (oxyde, hydroxyde...) plus au moins adhérent

**I.5.1. La corrosion chimique**

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée«corrosion sèche» ou corrosion haute température la réaction qui se produit est de la forme :



Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

### I.5.2. La corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de  $H_2SO_4$  par certains types de bactéries).

Différentes bactéries sont associées au mécanisme de bio-corrosion et sont souvent caractérisées par leurs techniques de respiration. Les principaux types de bactéries associées à la corrosion sont :

- les bactéries sulfato-réductrices (BSR) ;
- les bactéries oxydant le fer et le manganèse ;
- les bactéries oxydant les sulfures ;
- les bactéries oxydo-réductrices de fer ;
- les bactéries sécrétant des acides organiques et des polymères extracellulaires (Extracellular Polymeric Substances, EPS en anglais).

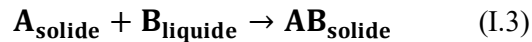
Il existe plusieurs autres groupes de bactéries qui utilisent et respirent des substances métalliques, contribuant ainsi à la bio-corrosion [10].

### I.5.3. La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

La corrosion électrochimique fait appel à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la

présence d'un agent réducteur (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire]. Pour une corrosion électrochimique on a :



La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»,
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables [11].

### I.5.3.1. Processus de la corrosion électrochimique

Lors d'un processus de corrosion électrochimique, la surface des matériaux est donc nécessairement le siège de deux réactions qui sont indissociables :

Réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique) qui se traduit par le passage de l'état métallique M à l'état ionique M<sup>n+</sup>



Réactions de réductions (réaction cathodique)

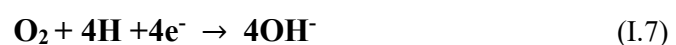


Dans le comportement cathodique, se produite l'un des réactions selon la composition de la solution :

Dans le milieu acide (pH < 5) se produit la réaction suivante :



Dans les milieux alcalins ou neutres (6,5 < pH < 8,5) qui contiennent l'oxygène, la réaction cathodique est :



Le processus de corrosion (superposition des réactions anodiques et cathodiques), s'accompagne de la circulation d'un courant électrique (circulation d'électrons dans le

métal et d'ions dans l'électrolyte) entre les zones anodiques et cathodiques de la surface métallique.

Les électrons libérés par l'anode sont consommés par le processus cathodique [12].

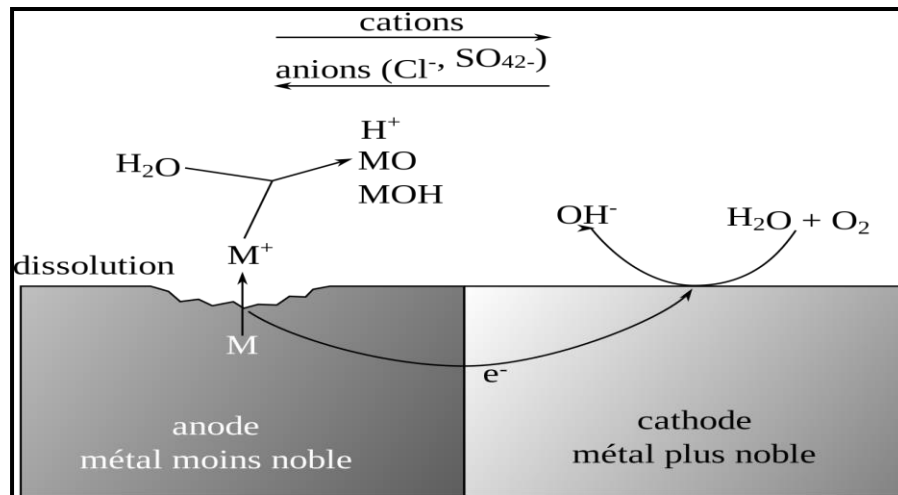


Figure I.1 : Le processus de la corrosion électrochimique

### I.5.3.2. Interface métal/solution

Lorsqu'un métal M de valence n, est mis au contact d'un électrolyte, des ions M<sup>n+</sup> passent dans la solution, on observe alors une séparation de charges. La distribution de charges à l'interface dépend de plusieurs paramètres : propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau, ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte.

La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable.

Trois modèles ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de **Helmutz**, amélioré par **Gouy-Shapman** pour tenir compte des variations de concentrations entre le milieu et l'interface. Puis le modèle de **Stern** qui combine les deux modèles précédents [13].

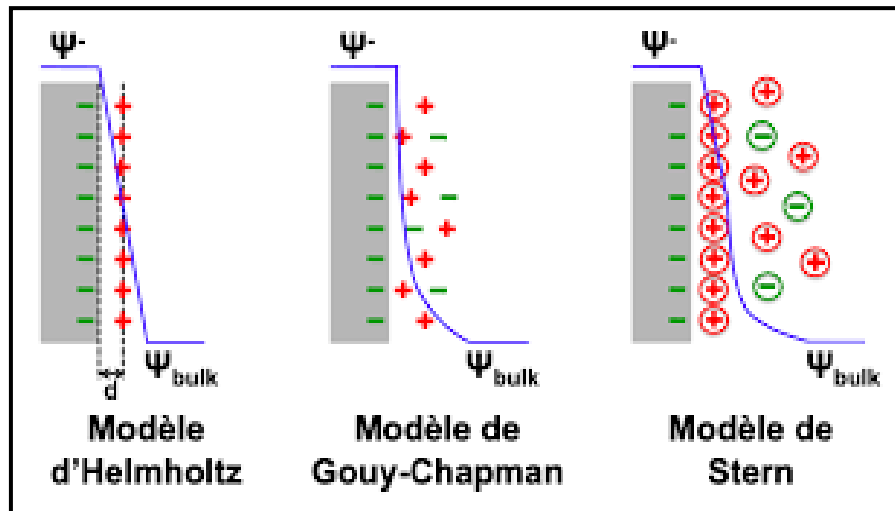


Figure I.2 : Double couche schématique à l'interface métal/solution.

### I.5.3.3. Classification électrochimique des métaux

La classification électrochimique des métaux permet de classer les métaux du point de vue de leur noblesse ainsi de déterminer le comportement d'un métal par rapport à un autre. Plus le potentiel d'un métal est élevé, plus le métal considéré est noble, donc peu ionisable et peu corrodable à l'inverse d'un métal de potentiel plus faible [14].

Tableau I.3: Classification électrochimique des métaux.

Métal	Potentiel	Métal	Potentiel
Or	+1,45	Plomb	-0,126
Platine	+1,2	Nickel	-0,23
Mercure	+0,850	Cadmium	-0,402
Argent	+0,794	Fer	-0,440
Cuivre	+0,337	Zinc	-0,763
hydrogène	0	aluminium	-1,66

**I.6. Morphologie de la corrosion**

Lors d’une attaque d’un métal par un milieu agressif : la morphologie de la surface de ce métal peut prendre les formes diverses, qui résultent de la répartition des zones anodiques et cathodiques à l’interface métal-électrolyte et éventuellement de l’interaction d’autres phénomènes (biologique, mécanique).

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L’attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d’oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l’on qualifie de passivité. Mais les matériaux à l’état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée.

Cette corrosion localisée n’affecte en général qu’une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l’état passif, c’est-à-dire pratiquement pas attaqué.

Cette attaque peut prendre différentes formes (corrosion par piqures, corrosion intergranulaire, corrosion cavernueuse, corrosion sous contraintes...) selon les mécanismes qui sont à son origine, mais est toujours liée à des hétérogénéités [15].

**Tableau I.4 : Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée**

<b>Hétérogénéités dans le métal ou à sa surface</b>	<b>Site anodique de matériau</b>
Différences de structure métallique	Joint de grain, phases réactives (solution solides, composés intermétalliques...)
Différences dans l’état métallique liées aux traitements thermiques ou mécaniques.	Etat écroui/état contraint/ état non contraint
Discontinuités dans les films ou couches d’oxyde ou dans des revêtements cathodiques/métal	Zones exposées du métal au niveau des défauts de films passifs et revêtements cathodiques poreux

Crevasse, dépôts ou configurations géométriques induisant des différences de concentrations en espèce réductible	En général, sites au contact du milieu le moins riche en espèce réductible
Métaux différents en contact (corrosion bimétallique)	Métal le plus actif (potentiel le moins noble) dans le milieu considéré
Hétérogénéités de l'environnement	Site anodique de matériau
Différences dans l'aération ou dans la concentration des espèces réductibles	Surface du métal au contact du milieu le moins riche
Différences de température	Métal au contact du milieu le plus chaud
Différences de vitesse du fluide	Métal au contact du milieu s'écoulant le plus vite
Différences de pH ou de concentration saline	Métal au contact du milieu le plus acide ou le plus concentré en sel

### ***1.7. Formes de la corrosion***

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

#### **1.7.1. Corrosion uniforme (généralisée)**

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins [16].



**Figure I.3:** Corrosion uniforme

### **I.7.2. Corrosion localisée**

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant, vis à vis de lui, un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro-phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [17].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de surface d'un matériau et les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories :

#### **I.7.2.1. Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)**

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface.

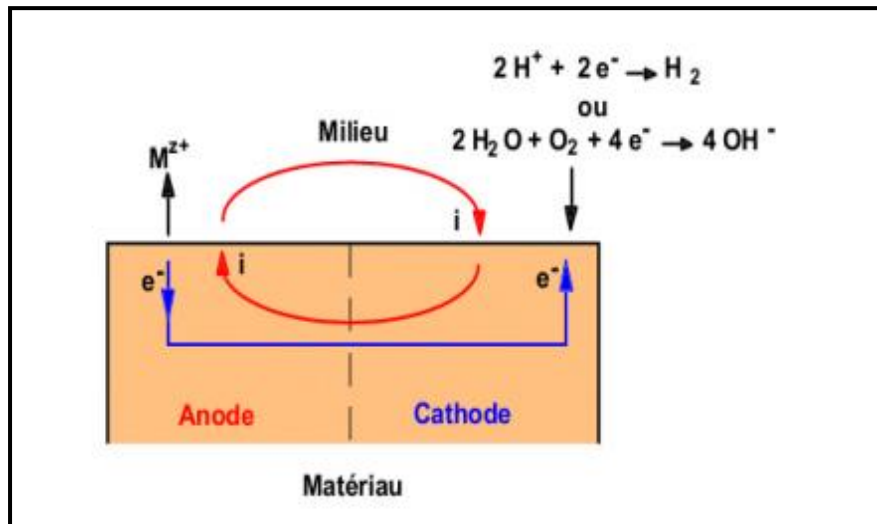


Figure I.4: Représentation schématique d'une pile de corrosion.

### I.7.2.2. Corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince, comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables, sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les HCl. La quantité de métal corrodée est très faible mais reste critique du fait du caractère localisé de ce type de corrosion. Des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir engendrant ainsi des dommages importants.

Ce type de corrosion comprend au moins deux étapes :

- Une étape d'amorçage qui correspond à une rupture du film protecteur (film passif, dépôt formé par des inhibiteurs).
- Une étape de propagation correspondante à une croissance en largeur et en profondeur de la zone attaquée. L'hydrolyse des ions fer libérée conduit à une acidification de la solution au niveau de la piqûre [18].

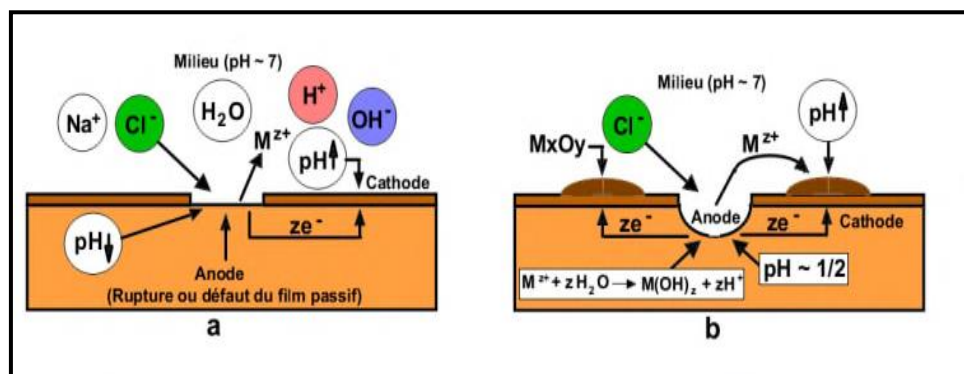


Figure I.5: (a) Amorçage et (b) Propagation d'une piqûre.

### I.7.2.3. Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.



**Figure I.6:** Corrosion sélective.

### I.7.2.4. Corrosion intergranulaire

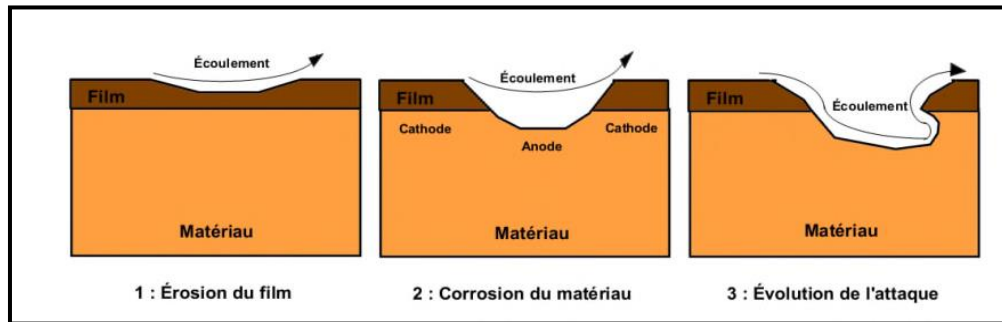
Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Il peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint de grain, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants .



**Figure I.7 :** corrosion intergranulaire

**I.7.2.5. Corrosion-érosion**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. C'est un phénomène qui se produit par le mouvement relatif d'un fluide corrosif d'une surface métallique. Le frottement et l'usure peuvent intervenir dans ce cas [19].



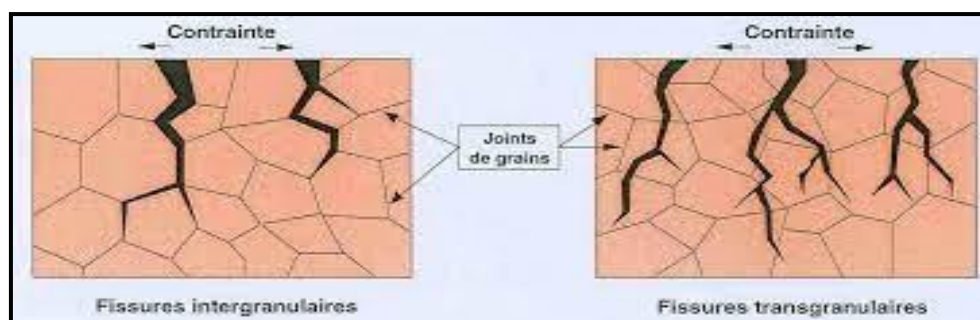
**Figures I.8:** Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion.

**I.7.2.6. Corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives :

- une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (piqûre),
- une phase de propagation dans laquelle la piquûre devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température [20].



**Figure I.9 :** corrosion sous contrainte mécanique

**I.7.2.7. Corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse se développe à l'intérieur de crevasses entre deux surfaces, qui peuvent être constituées du même métal (fissures dans le métal, assemblages), de métaux dissemblables, entre un métal et un non-métal. Ce type de corrosion est amorcé par l'entrée limitée de l'oxygène contenu dans l'air qui diffuse dans la zone de la crevasse conduisant à différentes concentrations d'oxygène dissous dans l'électrolyte [20].



**Figure I.10** : corrosion caverneuse

**I.7.2.8. Corrosion-fatigue**

Très comparable à la corrosion sous contrainte, ce phénomène apparaît sous l'action conjuguée de l'environnement et d'une sollicitation cyclique. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau à la fatigue, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.



**Figure I.11** : corrosion par fatigue

### I.7.2.9. Fragilisation par l'hydrogène



**Figure. I.12** : fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène est un élément qui peut aisément diffuser dans les métaux et altérer leurs propriétés mécaniques. Ce phénomène a des conséquences pratiques considérables car il a de multiples occasions de pénétrer dans les aciers. (Élaboration, décapage, soudage, dépôts galvaniques, utilisation en milieu humide, hydrogène sulfuré, etc.) et il en résulte parfois, des ruptures catastrophiques immédiates ou différées selon les moyens de s'en prémunir, il existe trois types de fragilisations :

- La fragilisation par décarburation
- La formation de soufflures
- La fragilisation par l'hydrogène dissous en présence de contrainte [21].

### I.7.2.10. Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est spécifique aux pièces peintes. Cette corrosion survient lorsque la peinture est abîmée et qu'un liquide corrosif, comme de l'eau de mer, s'infiltré entre l'aluminium et la peinture. Ce type de corrosion est principalement esthétique et l'attaque est superficielle. La corrosion se propage de quelques millimètres (en filament) sous la peinture. Lorsque la corrosion survient, l'oxydation prend de l'expansion et engendre le décollement de la peinture [22].



Figure I.13 : corrosion filiforme

## I.8. Thermodynamique électrochimique

### I.8.1 Diagramme potentiel-pH du fer

Une estimation du comportement probable de chaque métal dans des conditions voisines de l'état d'équilibre, peut être faite à l'aide des diagrammes potentiel-pH (diagramme de Pourbaix). Etant donnée l'importance des matériaux pour l'ingénieur constructeur, le comportement à la corrosion revêt une importance particulière. Les diagrammes E-pH permettent d'établir, du point de vue thermodynamique, les domaines les plus probables de pH, de potentiel et de concentration en ions métalliques, correspondant aux différents comportements électrochimiques du métal considéré. Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction, sans fournir aucune indication sur les vitesses de réaction [23].

Le potentiel réversible des réactions d'électrodes calculé par l'équation de Nernst.

$$E_M = E^{\circ}M + \frac{RT}{nF} \log[Mn^+] \quad (I.8)$$

Ainsi ils permettent de distinguer les domaines où il ya :

- Immunité du métal ;
- Corrosion du métal ;
- Passivation du métal ;
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique.

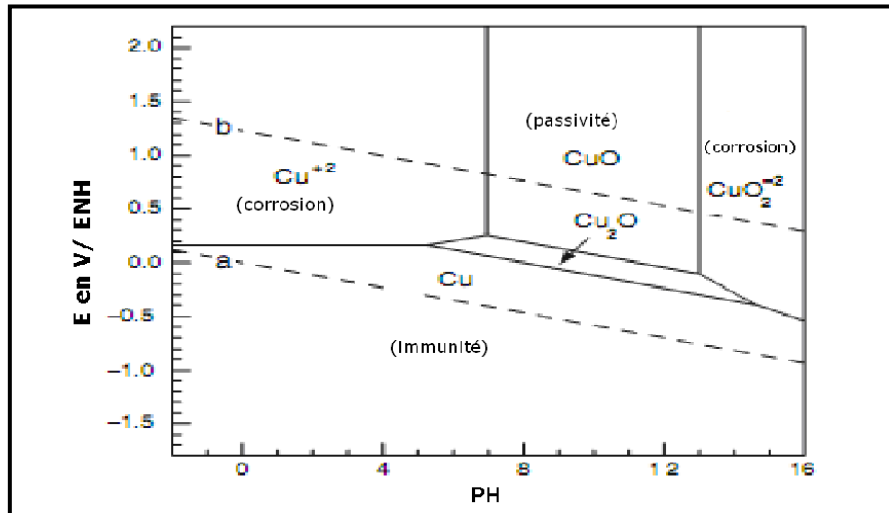


Figure I.14 : Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 C°.

### I.8.2 Cinétique électrochimique d'un système mixte

Le but de la cinétique électrochimique est l'étude de la vitesse de corrosion dont les réactions sont reliées au courant « i » et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution.

On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus [24].

$$i = \frac{dq}{dt} = nFv \quad (I.9)$$

Avec  $v$  = vitesse de réaction en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ,

$n$  = nombre d'électrons échangés,

$F$  = Faraday = 96500 C,

$i$  = densité de courant global circulant entre l'anode et la cathode; il est la somme de deux densité de courant, l'une anodique « $i_a$ », l'autre cathodique « $i_c$ ».

$$i = i_a + i_c$$

**CHAPITRE II :**  
**PROTECTION CATHODIQUE**

La protection cathodique est une technique permettant de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau métallique, en présence d'un milieu aqueux, en diminuant le potentiel de corrosion du métal (polarisation cathodique d'où le terme protection cathodique). L'ouvrage métallique à protéger est alors placé à un potentiel tel que la vitesse de corrosion devient acceptable sur toute la surface de métal en contact avec le milieu aqueux. [25].

## **II.1 Principes généraux de la protection cathodique**

La protection cathodique est une technique de « protection active » contre la corrosion d'un matériau métallique au contact d'un électrolyte (milieu aqueux conducteur ionique comme les eaux, les sols, le béton). Il s'agit d'un système de prévention électrochimique basé sur la diminution du potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative. La protection cathodique est obtenue par l'application d'une tension capable de fournir un courant cathodique suffisant à la surface métallique pour diminuer son potentiel à un niveau correspondant à une vitesse de corrosion résiduelle suffisamment faible pour l'application concernée [26].

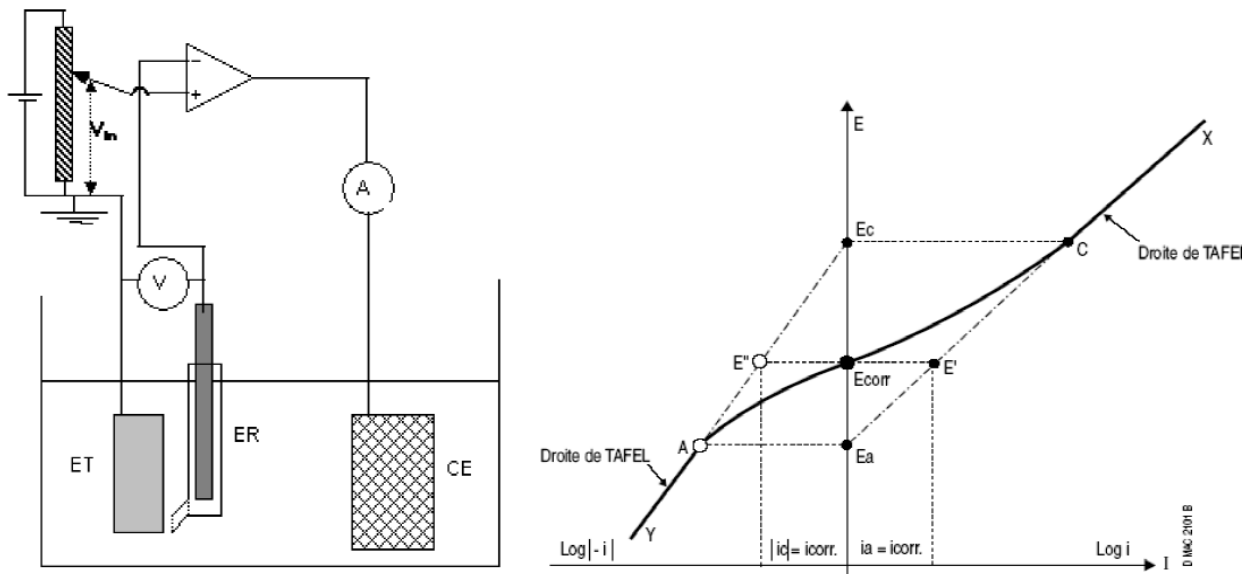
La variation de potentiel sous l'effet du courant est appelée « polarisation ». Quand elle est dans le sens négatif il s'agit d'une « polarisation cathodique ». La diminution du potentiel de corrosion du métal se traduit par une réduction de la vitesse d'oxydation (anodique) du métal et une augmentation de la ou des réactions de réduction (cathodiques) des espèces oxydantes présentes dans l'électrolyte. L'ouvrage métallique à protéger est placé à un potentiel tel que la vitesse de corrosion devient acceptable sur toute la surface de métal en contact avec l'électrolyte [26].

Pour les ouvrages industriels comme les canalisations ou les réservoirs enterrés, une vitesse de corrosion résiduelle inférieure à 10  $\mu\text{m}$  /an est généralement atteinte à l'aide d'un système de protection cathodique parfaitement efficace.

Pour cela on fait circuler un courant électrique continu entre une ou des anode(s) et le matériau à protéger, qui constitue la cathode. L'efficacité de la méthode exige un contact intime de l'électrolyte avec le matériau à protéger en tout point de celui-ci. Le courant, qui circule dans l'électrolyte vers le métal, est ajusté de façon à fournir une densité de courant cathodique permettant d'atteindre une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse de corrosion du métal devient très faible. La variation du potentiel de

l'ouvrage en fonction de la densité de courant cathodique qu'il reçoit suit la courbe de polarisation cathodique, ou courbe intensité – potentiel, caractéristique du comportement électrochimique d'un métal donné dans un milieu électrolytique donné [26].

La courbe globale de polarisation est tracée en utilisant un générateur de courant continu comme schématisé **Fig.II.1**



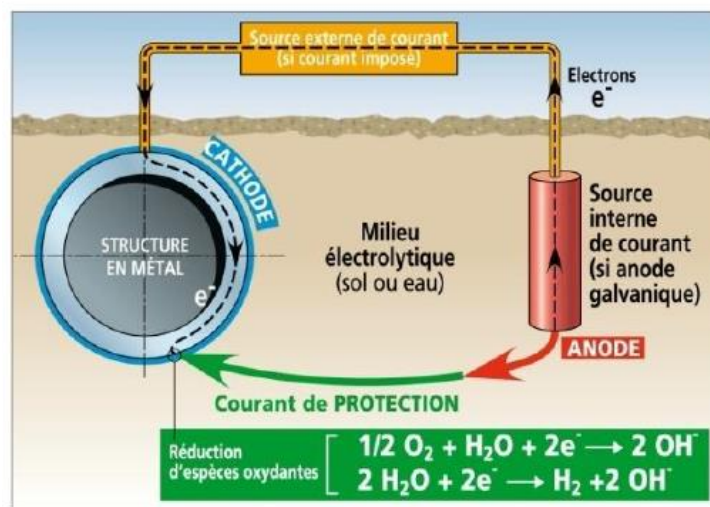
**Figure. II. 1 :** Tracé d'une courbe globale de polarisation et décomposition en courbes individuelles (cas d'un milieu exempt d'oxygène dissous) [26].

Elle est la somme algébrique de plusieurs courbes individuelles de polarisation (anodique et cathodiques) qui permettent de déterminer la vitesse des réactions anodiques (oxydation du métal) et cathodiques (réduction de l'oxydant du milieu ou de l'eau elle-même) en fonction du potentiel d'électrode. Sans courant extérieur le métal est à son potentiel de corrosion libre  $E_{cor}$ , les courants anodique et cathodique(s) étant égaux en valeur absolue.

Schématiquement, quand la densité de courant cathodique est suffisante pour atteindre le potentiel  $E_a$  la corrosion n'est théoriquement plus possible, on a atteint le seuil de potentiel de protection. Cette protection constitue souvent le complément d'une « protection passive » (revêtement de type peinture, revêtement bitumineux, polymère...). Le courant de protection cathodique nécessaire à l'abaissement de

potentiel recherché est alors fortement réduit car il n'entre dans la surface métallique qu'aux défauts de continuité du revêtement. Il existe deux méthodes pour fournir le courant de protection afin de polariser la surface : les systèmes à anodes galvaniques dans lesquels le courant de protection provient d'un métal dont le potentiel de corrosion est plus négatif que celui de la pièce à protéger ou les systèmes à courant imposé où le courant continu est fourni par une source alimentant des anodes plus ou moins inertes [26].

Dans tous les cas, le principe de la protection cathodique peut être schématisé comme illustré par la **Fig.II.2**.



**Figure.II.2** : Principe de la protection cathodique [26].

## II.2 Critères de protection

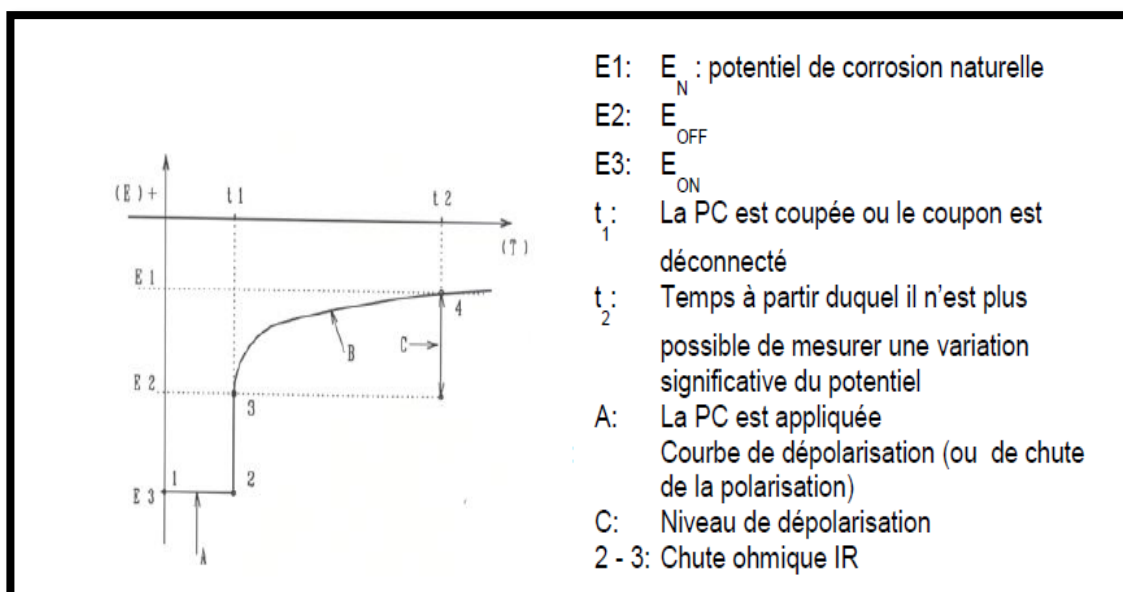
Quel que soit le système utilisé pour fournir le courant de protection, l'efficacité de la protection dépend du potentiel atteint sur la surface du métal que l'on veut protéger. C'est la valeur du potentiel ainsi obtenu qui sert de critère pour estimer l'efficacité de la protection. Une installation de protection cathodique doit être suivie et contrôlée régulièrement pour s'assurer du respect de ce critère. Dans les milieux électrolytiques naturels comme les sols ou les eaux, une protection cathodique est efficace si le potentiel réel de l'acier au carbone (hors chute ohmique dans l'électrolyte entre la position de l'électrode de référence et la surface du métal) est plus négatif que - 850 mV par rapport à une électrode au cuivre/sulfate de cuivre saturé, ce qui équivaut à

-780 mV (généralement arrondi à -800 mV) par rapport à une électrode Ag/AgCl/eau de mer [26].

Dans certains cas, par exemple dans des milieux anaérobies (fort développement de bactéries sulfato-réductrices – BSR-), le potentiel doit être abaissé à -950 mV par rapport à une électrode au cuivre/sulfate de cuivre saturé, ce qui équivaut à -880 mV (arrondi à -900 mV) par rapport à une électrode Ag/AgCl/eau de mer.

Au contraire, dans les sols sableux très peu conducteurs, il est possible de se contenter de valeurs de potentiel moins négatives. La norme NF EN 12954 accepte -750 mV si la résistivité de l'électrolyte se situe entre 100 et 1000 Ω.m et même -650 mV au-dessus de 1000 Ω.m.

D'autres critères sont parfois retenus. Le plus répandu est celui qui admet que la protection est considérée comme suffisamment efficace si le potentiel de la structure protégée est plus négatif de plus de 100 mV que le potentiel de corrosion. Il est généralement mesuré en "dépoliarisation" : le potentiel de l'acier est mesuré aussi rapidement que possible après coupure du courant de protection cathodique (on s'affranchit ainsi de la chute ohmique), puis quelques heures après. La remontée du potentiel doit être de plus de 100 mV. Ce critère est un de ceux recommandés par les normes ou standards ISO 15589-1 ou NACE SP01-69. La méthode est illustrée par la Fig.II.3 [26].



**Figure. II.3 :** Application du critère de 100 mV

Pour l'acier des armatures des parties en béton armé soumis à protection cathodique, en application de la norme NF EN ISO 12696, le respect d'un des critères suivants est considéré comme démontrant l'absence de corrosion significative : Un potentiel « OFF » instantané plus négatif que  $-720$  mV mesuré avec une électrode de référence Ag/AgCl/0,5 M KCl (équivalent à  $-785$  mV par rapport à une électrode au cuivre/sulfate de cuivre saturé) ; une dépolarisation de plus de 100 mV à partir du potentiel « OFF » instantané sur une durée maximale de 24 h ; une dépolarisation de plus de 150 mV à partir du potentiel « OFF » instantané sur une durée supérieure à 24 h.

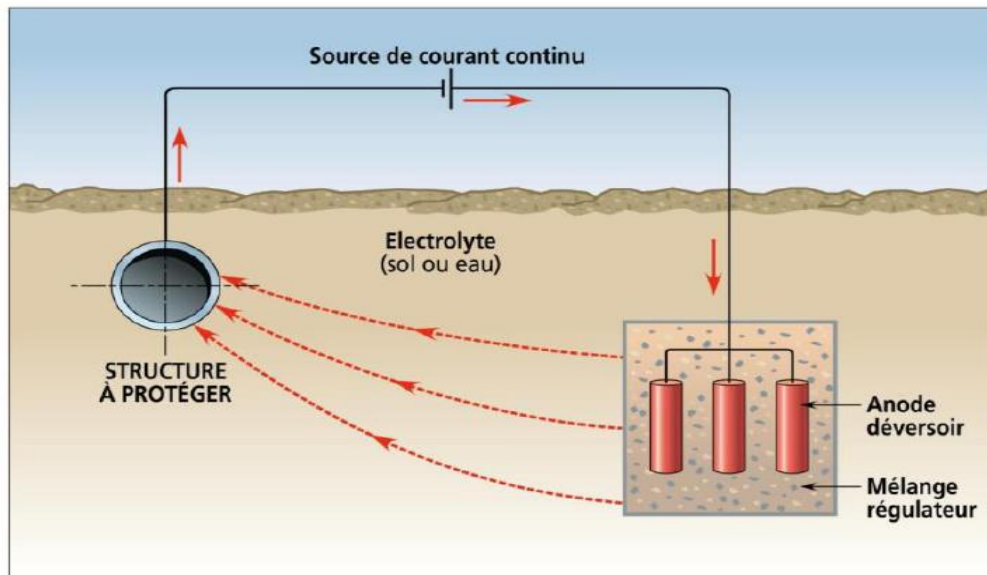
### **II.3. Systèmes de protection cathodique**

Le courant de protection cathodique peut être appliqué par l'un des deux systèmes :

- ✓ **Protection par courant imposé** utilisant un générateur de courant continu branché entre l'ouvrage à protéger (cathode) et une ou des anodes auxiliaires (appelées déversoirs de courant) utilisant tout matériau conducteur d'électricité (de préférence inattaquable) ;
- ✓ **Protection par anodes galvaniques** utilisant un couplage galvanique entre l'ouvrage à protéger et une ou des anodes constituées d'un métal ou alliage moins noble que le métal que l'on veut protéger.

#### **II.3.1 Protection par courant imposé :**

Dans les installations de protection cathodique par courant imposé, l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir ». La méthode est illustrée par la **Fig.II. 4**.



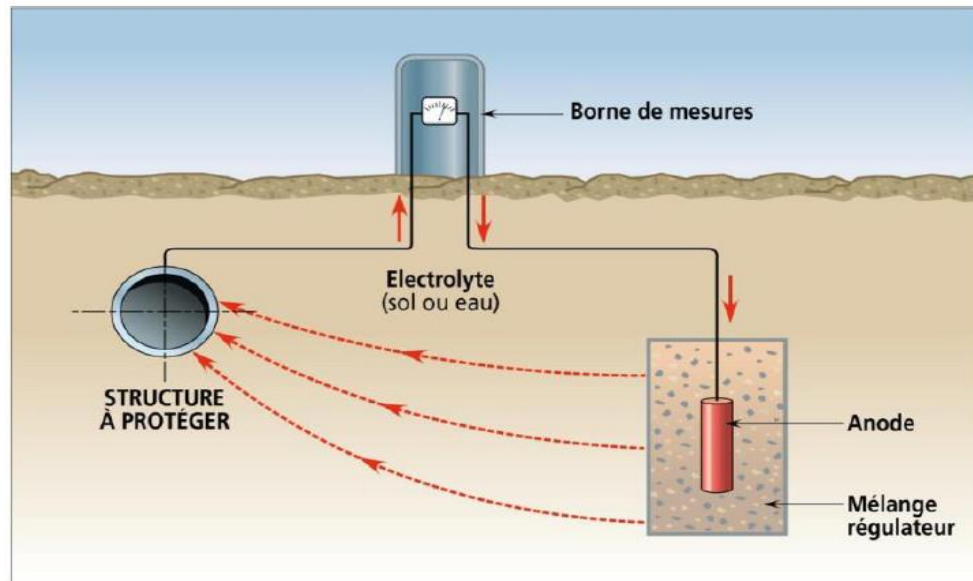
**Figure. II.4 :** Principe de la protection cathodique par courant imposé [26].

Selon les cas, cette anode peut être constituée de matériau consommable (acier de rebut), semi-inerte (ferro-silicium, graphite, magnétite, oxyde de plomb) ou inerte (titane platiné, niobium platiné, tantale platiné, titane recouvert d'oxydes mixtes "Ti/MMO", polymères conducteurs). Les postes de protection cathodique sont généralement à voltage constant. Il est aussi possible de mettre en œuvre des postes à débit constant.

Des postes assurant un débit asservi au potentiel mesuré à l'aide d'une électrode de référence pilote par rapport à un domaine de potentiel cible permettent de mettre en œuvre des systèmes automatiques utiles pour répondre aux variations des conditions électrochimiques liées par exemple à la résistivité ou à l'influence de courants continus vagabonds [26].

### II.3.2 Protection par anode galvanique :

Certains métaux ou alliages placés dans le même milieu électrolytique que l'ouvrage à protéger ont un potentiel d'électrode (mesuré par rapport à une électrode de référence) inférieur à celui du métal constitutif de l'ouvrage. Lorsqu'un tel métal est relié électriquement à la structure à protéger, son potentiel tend à augmenter, alors que celui du métal de la structure tend à diminuer, ce qui conduit à faire décroître sa vitesse de corrosion. La méthode est illustrée par la **Fig.II.5**.



**Figure.II.5** : Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques [26].

Les anodes galvaniques (parfois appelées anodes sacrificielles ou consommables) sont à base de magnésium, de zinc ou d'aluminium. Dans tous les cas, les anodes pour protection cathodique doivent être impérativement constituées d'alliages spécifiques qui ont été préalablement qualifiés par des mesures permettant de connaître leurs caractéristiques électrochimiques, notamment leur réactivité et leur polarisabilité, sur le long terme. Dans le cas des ouvrages au contact du sol, seules les anodes à base de zinc ou de magnésium entouré d'un mélange régulateur ou « backfill » constitué de bentonite et de sulfate de calcium sont utilisables. Les anodes à base d'aluminium sont à exclure car les sols ne contiennent généralement pas assez d'ions chlorures pour éviter leur passivation qui conduit à une chute du débit du courant galvanique [26].

Les différences entre les deux systèmes de protection cathodique peuvent regrouper dans le tableau ci-dessus :

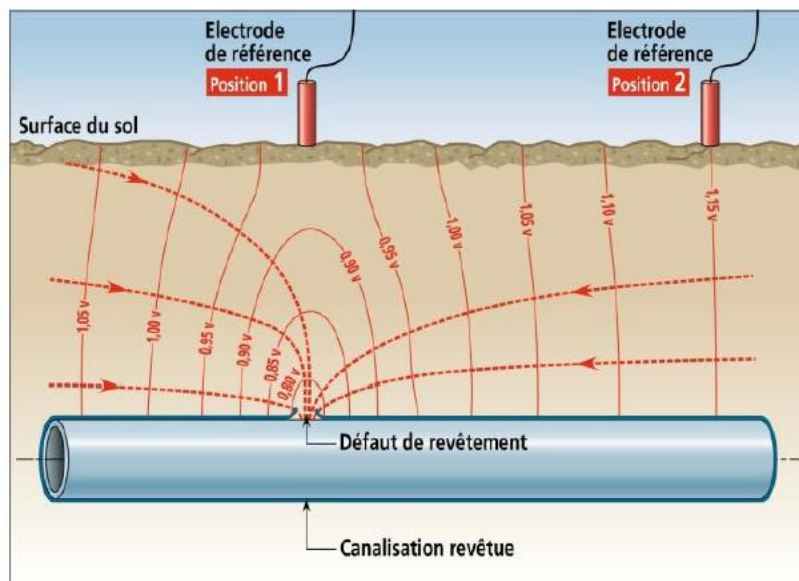
**Tableau. II.1 :** Comparaison entre un système à anodes galvaniques et un système à courant imposé [26].

	<b>Systèmes à anodes galvaniques</b>	<b>Systèmes à courant imposé</b>
Environnement	L'utilisation peut être impossible dans les sols ou les eaux à résistivité élevée.	L'utilisation n'est pas restreinte par la résistivité des sols et des eaux.
Installation	Facile.	Nécessité d'une conception soignée pour éviter les complications.
Alimentation électrique	Indépendant de toute source d'énergie électrique. Il ne peut y avoir d'erreur de branchement.	Alimentation extérieure indispensable. Nécessité de faire attention aux erreurs de branchement.
Maîtrise du débit des anodes	Leur courant a tendance à s'ajuster de lui-même.	Possible. En général le contrôle est automatique et peut être continu.
Interaction	Ces systèmes sont peu susceptibles d'affecter les ouvrages voisins.	Les effets sur les ouvrages au voisinage des anodes doivent être évalués.
Entretien	En général, pas nécessaire. Le remplacement des anodes est possible dans certains cas.	Matériel conçu pour une longue durée de vie, à condition d'effectuer des contrôles réguliers du matériel électrique en service. L'alimentation électrique est nécessaire de façon continue.
Avaries	Les anodes sont robustes et peu susceptibles de subir des avaries mécaniques. Lorsqu'un système compte un grand nombre d'anodes, la perte de quelques-unes n'a qu'une très faible influence sur l'ensemble du système. Les branchements doivent être capables de supporter toute sollicitation s'exerçant sur l'ouvrage. L'isolation électrique des câbles n'est pas nécessaire.	Les anodes inertes sont de construction plus légère donc moins résistantes aux avaries mécaniques. La perte de certaines anodes peut être plus critique sur l'efficacité du système.  Il est obligatoire de totalement isoler électriquement les câbles positifs exposés à l'électrolyte.

#### **II.4. La mesure du potentiel de protection cathodique**

Les potentiels fixés comme critères de protection sont ceux qui existent réellement à l'interface entre le matériau de l'ouvrage et l'électrolyte environnant, comme spécifié

dans la norme NF EN 12954. Or pour effectuer ces mesures de potentiel, il est en général impossible de placer l'électrode de référence utilisée pour la mesure au contact intime du matériau et plus particulièrement aux défauts de son revêtement. La valeur de la « chute ohmique » (produit de l'intensité du courant par la résistance électrique) existant entre l'électrode de mesure et la surface dont on cherche à mesurer le potentiel peut conduire à des erreurs de mesure de potentiel importantes dans les milieux peu conducteurs comme les sols, comme schématisé par la **Fig.II.6** [26].



**Figure.II.6** : Problématique de l'erreur de « chute ohmique » lors des mesures de potentiel [26].

Le potentiel à courant établi («  $E_{on}$  ») mesuré à courant de protection non coupé dépend fortement de la position de l'électrode de référence par rapport à la surface d'acier de l'ouvrage protégé exposée à l'électrolyte. En fait, le gradient de potentiel dans l'électrolyte est particulièrement élevé au voisinage des défauts de revêtement et des anodes. En absence de courants extérieurs au système de protection cathodique considéré, les mesures  $E_{on}$ , plus négatives que le potentiel réel recherché, sont donc généralement très optimistes pour la vérification du niveau de protection. Elles sont par contre pessimistes pour la vérification du niveau de surpolarisation.

Il faut donc éliminer ou réduire le plus possible cette « erreur de chute ohmique » due au champ électrique causé par le courant de protection cathodique dans l'électrolyte entre la position de l'électrode de référence et la surface de l'acier aux points de défauts du revêtement recevant le courant de protection. La façon la plus courante de chercher à

se rapprocher le plus possible du potentiel « vrai » (sans erreur de chute ohmique dans le sol) est de mesurer le potentiel à courant coupé («  $E_{off}$  ») dans un délai très court ("off instantané ") après coupure du courant de protection cathodique. En effet ce potentiel évolue avec le temps au fur et à mesure de la dépolarisation de l'ouvrage (retour progressif au potentiel naturel de corrosion  $E_{cor}$ ). En absence de courants extérieurs au système de protection cathodique considéré, les mesures  $E_{off}$  peuvent donc être pessimistes pour la vérification du niveau de protection. Elles peuvent par contre être optimistes pour la vérification du niveau de surpolarisation [26].

Afin d'éviter le début de dépolarisation qui conduit à une remontée plus ou moins rapide (en fonction de la nature de l'électrolyte) vers le potentiel de corrosion naturel les mesures "ON/OFF" (fig.II.7) sont réalisées avec des interrupteurs cycliques de manière parfaitement synchronisée s'il y a plusieurs sources de courant de protection cathodique qui coupent le courant pendant peu de temps (typiquement 1 à 3 sec. pour 30 à 60 sec. en courant établi). Il faut idéalement mesurer le potentiel instantanément à la coupure à l'aide d'un enregistreur numérique rapide. Si la mesure du potentiel "OFF" est réalisée avec un voltmètre numérique standard on mesure un potentiel "OFF" après environ une seconde, valeur moins négative que le potentiel "OFF instantané" (donc que la valeur réelle que l'on cherche). On sous-estime ainsi la qualité de la protection mais aussi le risque de surpolarisation.

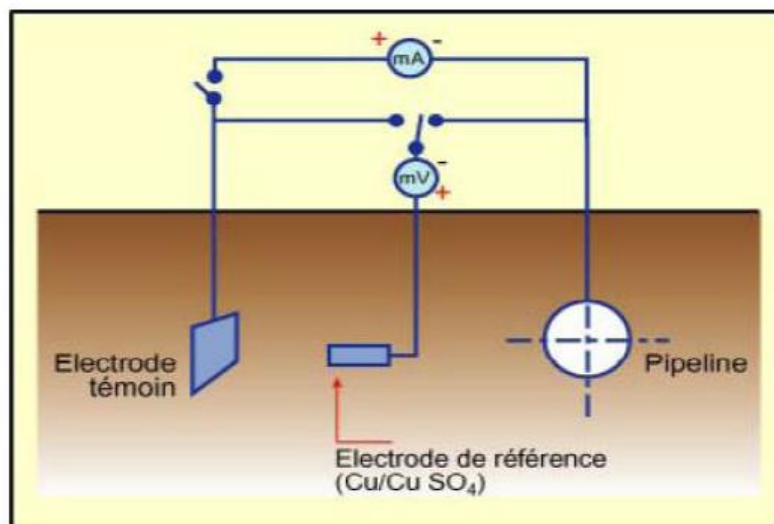


Figure. II. 7 : Témoin métallique (coupon) permettant des mesures ON/OFF locales et des mesures de densité de courant [26].

En cas de perturbations électriques extérieures ou si une mesure ON/OFF est difficile à réaliser directement sur la structure protégée, on peut effectuer les mesures "ON/OFF" sur des « témoins métalliques » ou « coupons » qui reproduisent le matériau protégé, par exemple à des défauts de revêtement artificiels (cf. **Fig.III. 7 et 8**). Ces témoins permettent aussi d'effectuer une mesure des densités de courant qu'ils reçoivent [26].

## II.5. Critères de la protection cathodique

### II.5.1. Influence de la densité de courant

Principe de la détermination de la densité de courant pour atteindre le potentiel de la protection cathodique La dissolution du métal se fait dans un processus anodique. On a vu théoriquement que si le potentiel d'un objet qui se corrode est amené jusqu'au potentiel de la protection cathodique, alors la dissolution s'interrompt puisque thermodynamiquement la réaction devient impossible. Il en résulte une perte de poids nulle. Pour atteindre le potentiel correspondant au seuil de la protection cathodique, la surface entière de l'objet doit être parcourue par un courant s'exprimant en densité de courant ( $A/m^2$ ). Cette situation est décrite à la (**figure. II.8**) [27].

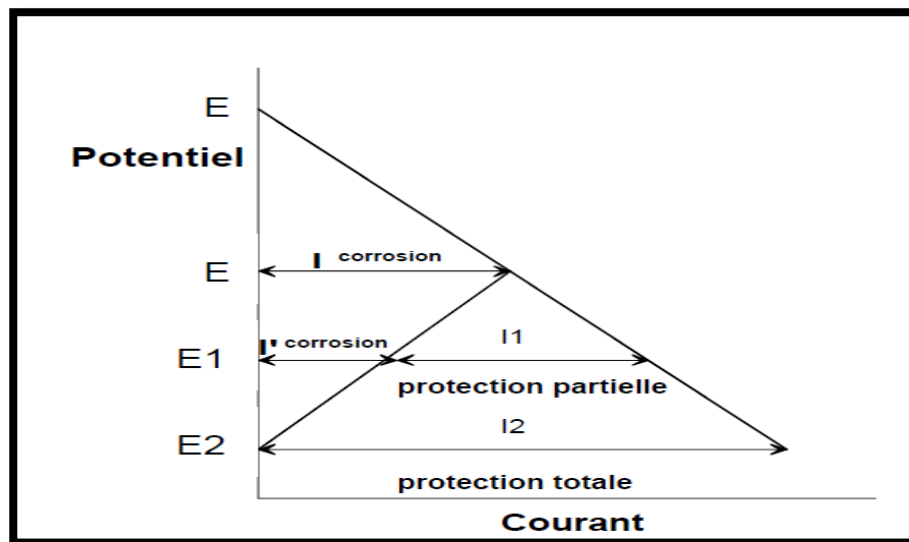


Figure. II.8 : Densité de courant et potentiel de la protection cathodique [27].

Dans les conditions de corrosion libre, la structure métallique a un potentiel de corrosion mixte  $E$  et se corrode à une vitesse proportionnelle à  $I_{\text{corrosion}}$ . Si l'on applique la polarisation cathodique afin que le potentiel de la structure diminue jusqu'à  $E_1$  par le courant  $I_1$  appliqué extérieurement, alors l'objet est partiellement protégé, puisque la vitesse de corrosion a diminué et vaut  $I'_{\text{corrosion}}$ . Si l'on augmente le courant extérieur jusqu'à  $I_2$  pour que le potentiel descende à  $E_2$  correspondant au potentiel réversible de la réaction anodique, alors la dissolution anodique sera stoppée. L'objet est alors sous protection cathodique [27].

**II.5.2. Influence du milieu**

Le seuil de protection cathodique dépend du milieu au contact duquel l'équipement est en contact. Il est toutefois difficile de définir théoriquement le seuil de protection cathodique d'un métal dans un milieu donné (impossibilité de tracer avec précision la courbe individuelle de polarisation anodique, calcul thermodynamique basé sur l'hypothèse d'équilibre de la teneur en cation métallique avec le métal dans le milieu corrosif). Les critères pratiques sont donc basés sur l'expérience pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en la cathode d'une cellule électrochimique [27].

Le **tableau. II.2** donne les domaines de potentiel généralement recommandés, pour différents métaux dans différents milieu [27].

**Tableau. II.2 :** les domaines de potentiel de différents métaux dans différents milieux [27].

METAL	Domaines de protection préconisés	
	Dans les sols (électrode Cu/Cu-SO <sub>4</sub> )	En eau de mer (électrode Ag/Ag-Cl)
Acier et carbone:		
1) Environnement aérobie	< -0,85 V	< -0,80 V
2) Environnement anaérobie	< -0,95 V	< -0,90 V
Alliages cuivreux	< -0,50 V à -0,65 V	< -0,45 V à -0,60 V
Aluminium	Entre -0,95 V et -1,20 V	Entre -0,90 V et -1,15 V
Plomb	Entre -0,60 V et -1,50 V	Entre -0,55 V et -1,45 V

## **II.6. Facteurs de limitation d'efficacité de la protection cathodique**

L'efficacité de la protection cathodique, en principe idéale pour maîtriser la corrosion en milieu aqueux, peut être influencée par des facteurs de limitations suivants [28]:

- La continuité électrique insuffisante du système,
- La perte d'adhérence des revêtements,
- L'influence de la protection cathodique entre structures métalliques voisines
- L'influence d'une source de courant continu,
- L'influence d'une source de courant alternatif. Les opérations régulières de suivi et d'entretien du système de protection cathodique permettent de surveiller ces facteurs d'influence et de maintenir l'efficacité du système de protection dans le temps.

## **II.7. Application de la protection cathodique dans l'industrie**

Ses applications industrielles principales concernent les canalisations enterrées ou immergées, les réservoirs enterrés, les intérieurs de capacités, en association avec une protection passive par systèmes de peintures ou revêtements spéciaux. Elle est aussi largement utilisée en milieu marin : protection des navires, des bouées, des ouvrages portuaires et des plates-formes offshore. Cette technique se développe dans les nouveaux secteurs comme les ouvrages aériens en béton armé ou précontraint (tabliers de ponts, piliers).

Il est à noter que dans les sites classés concernés par l'arrêté du 22 juin 1998 relatif aux réservoirs enterrés de liquides inflammables et de leurs équipements annexes, la protection n'est reconnue comme alternative à la double paroi que pour les canalisations lorsque les produits circulent par gravitation ou par gravité. Les systèmes de protection installés sont généralement à courant imposé [28].

### **II.7.1. Les revêtements associés à la protection cathodique :**

La protection cathodique est systématiquement utilisée dans un système duplex qui associe une protection passive et une protection active. La protection cathodique n'entre en fonction que s'il y a un défaut de revêtement et une partie de métal en contact direct avec l'électrolyte (sol ou eau).

Les revêtements sont souvent associés à la protection cathodique afin de :

- offrir une protection supplémentaire contre la corrosion et de façon "passive",
- aider la protection cathodique dans les rôles suivants :
- limité le courant consommé,
- réduire la consommation des anodes,
- assurer une polarisation plus rapide,
- assuré une portée de la protection cathodique dans les structures complexes,
- assurer une meilleure répartition du courant dans la structure,
- réduire le coût global de la protection.

### **II.7.2. Exemple d'application de la protection cathodique**

#### **II.7.2.1. Réservoirs enterrés :**

Le cas des réservoirs enterrés est particulier du fait du confinement relatif de tous les éléments du système anticorrosion, réservoir, anodes et mise à la terre électrique. Le choix du système de protection reste du ressort de l'exploitant mais au vu de la complexité de ce type de système l'avis d'un spécialiste est recommandé spécialiste (circulaire DM-T/P n°26290 du 30 juillet 1993 applicable aux centres de dépôts de GPL). Les deux solutions, courant imposé et anodes sacrificielles peuvent être appliqués et assurer un bon niveau de protection. Seule la maintenance et la disponibilité de personnels qualifiés pour l'entretien fera la décision.

Les systèmes utilisés sont soit des anodes sacrificielles de magnésium dans un mélange régulateur (ou anodes), soit du courant imposé utilisant des anodes ferrosilicium ou de type câble-anode. Lors de la mise en œuvre, il est impératif de s'assurer que les appareils de contrôle et de commandes des équipements électriques ne mettent pas le réservoir au contact de la mise à la terre du centre d'exploitation ou de la station service. Un système de bride isolantes sur les tuyauteries et une cellule de découplage des courants électriques des réseaux de terre permet d'assurer un confinement des parties sous protection cathodique (blocage des courants continus de quelques volts) mais aussi de protéger les opérateurs d'éventuelles tensions alternatives [28].

**II.7.2.2. Cas du béton armé :**

La protection cathodique (PC) du béton armé est l'une des techniques électrochimiques utilisées face au problème de corrosion. Elle est appliquée aux structures neuves d'une façon préventive (prévention cathodique) ainsi que pour les structures déjà existantes pour assurer leur protection (protection cathodique). Comme elle fait l'objet de cette thèse, elle sera traitée en détails dans cette partie. En comparaison avec les autres techniques, la protection cathodique présente les avantages suivants [29]:

- ✓ Durée de vie supérieure aux réparations traditionnelles et aucun risque "d'effet d'anodes induites".
- ✓ La protection cathodique aboutit à une économie de 85% par rapport aux coûts de remplacement d'un bâtiment tandis qu'une réparation conventionnelle assure une économie de 10%.
- ✓ La protection cathodique ne semble pas influencer les réactions d'alcali-réaction. Dans la pratique, des ouvrages présentant des risques d'alcali-réaction et traité par une protection cathodique n'ont montré aucune apparition de cette réaction.
- ✓ Son principe est similaire à la déchloration mais elle est appliquée aussi lorsqu'il s'agit d'une corrosion par carbonatation.

La protection cathodique consiste à utiliser un système anodique pour empêcher la réaction de dissolution de l'acier et donc limiter ou annihiler la corrosion. Les anodes peuvent être des anodes surfaciques placées à la surface du béton ou des anodes individuelles forées dans le béton. La distribution théorique du courant local de protection dépend de la résistivité du béton et du type de l'anode. En considérant une résistivité uniforme du béton, la distribution du courant est perpendiculaire à la surface d'application de l'anode lorsqu'il s'agit des anodes surfaciques. Cette distribution est sphérique ou ovoïdale lorsque les anodes sont noyées dans le béton. Dans la réalité, il est difficile de prédire la distribution de ce courant dans le béton en raison de la complexité de la répartition de sa résistivité et celle de l'interface acier-béton [29].

**II.8. Contrôle de la protection cathodique**

Le contrôle périodique de la protection cathodique effectué par un spécialiste certifié est indispensable pour maintenir son efficacité et prévenir contre les risques de défaillance [28]. Le contrôle porte essentiellement sur les points suivants :

- Le fonctionnement correct et permanent des dispositifs produisant les potentiels d'immunité attendus,
- La mesure du potentiel du métal de la structure devant respecter les valeurs des recommandations,
- La vérification du maintien de ce potentiel à des valeurs acceptables sur toute la surface du métal à protéger,
- Le contrôle et le suivi du débit de courant.

Dans la plupart des cas, la structure protégée n'est pas accessible à la réalisation des mesures. On réalise donc des points de mesures aménagés où des prises de potentiels installées sont en règle générale régulièrement répartis, mais aussi aux points particuliers pouvant devenir des points critiques (croisement avec d'autres structures, passages sous gaines ...).

En situation normale, le potentiel du métal est stable et n'évolue pas s'il n'y a pas d'action des courants vagabonds (passage de trains sur une voie ferrée à proximité ...), et si la structure est bien isolée et non modifiée.

## **II.9. Quelques facteurs affectant la validité de la protection cathodique**

La protection cathodique peut être affectée par de nombreux paramètres environnementaux et structuraux tels que la température, la bactérie, l'influence du courant alternatif (AC) et la qualité du métal de la structure [30].

### **II.9.1. La température**

Pour un acier enterré dans un sol et sous une température ambiante allant de 20 à 25 °C, les critères de protection de -850 mV (Cu/CuSO<sub>4</sub>) et une polarisation de 100 mV restent valables. Cependant, à une température de 60 °C, ces critères ne sont plus jugés satisfaisants et auquel cas le seuil de protection doit être ajusté à -950 mV (Cu/CuSO<sub>4</sub>) et le niveau de polarisation de 150 à 250 mV au lieu de 100 mV.

### **II.9.2. Bactérie Sulfato-réductrice**

En présence de la bactérie Sulfato-réductrice à la température ambiante, le critère du potentiel de protection recommandé pour une structure d'acier enterrée doit passer à une valeur de -950 mV (Cu/CuSO<sub>4</sub>) au lieu de -850 mV et le shift de polarisation doit atteindre le seuil de 200 mV. Cependant, lorsque la température atteint les 60 °C en présence de bactéries, le shift de polarisation doit être ajusté encore une fois de 200 à

300 mV.

**II.9.3. Courant alternatif**

Les investigations réalisées pour l'évaluation du niveau d'interférence des sources de courant alternatif indésirables ont révélé que l'effet d'interférence est proportionnel à la densité du courant présent à l'interface du métal/ électrolyte.

Éventuellement, une densité de courant ( $i$ ) de 20 A/m<sup>2</sup> n'affecte pas les critères de protection alors que pour une densité supérieure de 100A/m<sup>2</sup>, le dommage de corrosion est considérable.

**II. 9.4. Type de métal**

Chaque métal est défini par son propre potentiel de corrosion. Ainsi, les seuils de protection sont ajustés convenablement à chaque type de métal. Comme montré dans les tableaux ci-dessous (3) et (4), des ajustements ont été portés sur le seuil de potentiel de protection de certains métaux dans le standard British standard «BS 7361» et German standard «DIN 30676».

**Tableau.II.3 :** Critères du seuil de potentiel de protection selon la norme DIN 30676 [30].

<b>Material</b>	<b>Potential, CSE Soil and Fresh Water</b>	<b>Potential, Silver- silver Chloride Seawater</b>
Iron and steel Aerobic environment	-850 mV	-800 mV
Iron and Steel Anaerobic environment	-950 mV	-900 mV
Lead	-600 mV	-550 mV
Aluminum	-950 mV	-900 mV
Not to exceed	-1200 mV	-1150 mV
Copper Alloys	-500 to -650 mV	-450 to – 600 mV

**Tableau. II.4 :** Critères du seuil de potentiel de protection selon la norme EBS 736 [30].

Material	Temperature, °C or Electrolyte	Potential V <sub>CSE</sub>
Unalloyed & low-alloy ferrous materials	Below 40 °C (104 °F)	-850 mV
Same	Greater than 60 °C (140°F)	-950 mV
Same	Anaerobic media	-950 mV
Same	Sandy soil, $\rho > 500 \Omega\text{-m}$	-750 mV
Stainless steels with Cr $\geq 16\%$	Soil or fresh water and less than 40°C	-100 mV
Same	Soil or fresh water and higher than 40°C	-300 mV
Same	Salt water	-300 mV
Copper, Copper-nickel alloys		-200 mV
Lead		-650 mV
Aluminum	Fresh water	-800 mV
Same	Salt water	-900 mV
Steel in contact with concrete		-750 mV
Galvanized steel		-1200 mV

### II.9.5. Métaux dissimilaires

Lorsque deux structures métalliques dissemblables sont connectées entre elles par un moyen approprié, l'effet de la corrosion galvanique développe un potentiel mixte différent du potentiel individuel de chacun d'elles. Pour cette raison, les critères de protection appliqués précédemment pour l'acier ou la fonte doivent aussi être ajustés.

### II.9.6. Décollement de revêtement

Lorsque le potentiel de la protection cathodique atteint le niveau de -1,12 V (Cu/CuSO<sub>4</sub>) à l'instant «OFF», l'évolution de l'hydrogène gazeux commence à se produire. Le gaz généré est généralement pris en otage à l'interface métal/revêtement ce qui provoque le décollement du revêtement (décollement cathodique). Il en résulte que ce phénomène va empêcher le courant de protection d'atteindre la zone de la structure affectée.

De même, l'électrolyte entourant la structure métallique peut venir combler le vide créé à l'interface métal/revêtement/métal et ce qui permet d'activer les cellules de corrosion. En conséquence, les critères de protection à ces endroits du décollement deviennent difficiles à obtenir.

## **II. 10. Maintenance préventive**

Les performances de la protection se dégradent dans le temps lorsqu'aucune maintenance n'est prévue. Le maintien des performances dans le temps doit être assuré par la mise en œuvre d'une maintenance et d'une inspection adaptées et réalisées par un personnel compétent, certifié de niveau 1 ou supérieur suivant la norme NF EN 15 257. Par ailleurs, les modifications des structures protégées ou des conditions environnantes de nature à remettre en cause l'efficacité de la protection cathodique doivent être maîtrisées par la mise en œuvre par l'exploitant d'une gestion des modifications [28].

La protection cathodique permet de protéger un métal contre la corrosion. Pour modifier le potentiel du métal à protéger cathodiquement, une anode installée dans le même électrolyte est utilisée. Les anodes peuvent être de deux types : soit des anodes ayant un potentiel standard plus bas que le métal à protéger (anode sacrificielle), soit des anodes couplées à un générateur de tension continue imposant une différence de potentiel entre les deux métaux (méthode à courant imposé).

La protection cathodique est une technique pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en la cathode d'une cellule électrochimique. La protection cathodique est utilisée pour protéger les structures métalliques de la corrosion, notamment l'acier, les gazoducs, les oléoducs, les canalisations d'eau, les réservoirs, les piliers métalliques des jetées, les navires, les plateformes pétrolières ou encore les structures en béton armé.

Il est important de savoir les facteurs qui peuvent influencer directement sur le rendement de la protection cathodique tel que la température, le type des métaux ainsi que les bactéries sulfato-reductrices.

En fin, une installation de protection cathodique peut perdre son efficacité si elle est mal conçue ou mal contrôlée, car les règles de conception, de mise en œuvre et de contrôle doivent être scrupuleusement respectées.

**CHAPITRE III :**  
**PROTECTION CATHODIQUE**  
**EN EAU DE MER**

## **Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer**

L'eau de mer est le seul électrolyte naturel, contenant une concentration relativement forte en sels, très répandu puisqu'il occupe les deux tiers de la surface terrestre. Il est d'ailleurs à la fois l'un des plus familiers et un des meilleurs agents corrosifs naturels.

L'utilisation fréquente des aciers dans les milieux marins pose de ce fait un problème important de corrosion pour ces matériaux.

L'eau de mer est sensiblement équivalente du point de vue de force ionique à une solution de 3% en poids de chlorure de sodium mais présente en fait une composition beaucoup plus complexe, incluant d'autres constituants principaux, à savoir : les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , et la plus part des éléments naturels au moins à l'état de traces.

Approximativement, on peut estimer les divers sels contenus dans 1000 grammes d'eau de mer, déterminant ainsi sa composition chimique minérale et qui se répartissent de la manière suivante :

**Tableau.III.1:** principaux les éléments Constituantes l'eau de mer

<b>NaCl</b>	<b>27.0 g</b>
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	<b>3.2 g</b>
<b>Mg SO<sub>4</sub></b>	<b>1.6 g</b>
<b>Ca SO<sub>4</sub></b>	<b>1.3 g</b>
<b>K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub></b>	<b>0.8 gK Cl</b>
<b>Ca CO<sub>3</sub></b>	<b>0.1 g</b>
<b>Divers (bromures, phosphates, etc ...)</b>	<b>0.5 g</b>
<b>Total</b>	<b>35.0 g</b>

## **Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer**

---

### **III.1 propriété de l'eau de mer**

L'eau de mer est souvent caractérisée par sa chlorinité, reliée à la salinité par la relation :

$$\text{Salinité} = 1.8 \text{ Chlorinité}$$

la densité de l'eau de mer croit avec sa salinité, à 17.5°C, la densité est de :

$$1.000 + 1.4 \text{ Chlorinité}$$

par exemple à une chlorinité 10 ; la densité est de 1.014 .

On entend par salinité aussi, le poids des sels anhydres contenus dans 1kg d'eau de mer, il suffit, en principe d'évaporer 1kg de cette eau et de peser le résidu.

Au large la salinité varie entre 30 et 37, la teneur en sel normale étant 3.4%. La méditerranée est trop salée, sa salinité est évaluée à 39, en revanche, elle diminue près des côtes.

Le pH varie dans des limites assez étroites parce que l'eau de mer est très tamponnée.

La répartition des gaz dissous est beaucoup plus irrégulière, les concentrations en oxygène changent considérablement d'un point à un autre, parce qu'elles sont liées à la température qui limite sa solubilité, à la turbulence des eaux et aux phénomènes biologiques (photosynthèse et respiration). En surface cependant, la concentration est en général voisine de la saturation.

### **III.2 Caractéristiques physiques de l'eau de mer**

#### **III.2.1 Densité**

La densité des océans est en moyenne de l'ordre de 1,035 à 1,036. elle varie avec la salinité, la température et la pression.

#### **III.2.2 Température**

Elle est directement liée aux échanges thermiques entre la masse d'eau et l'environnement. Elle varie entre -2 et 35°C dans les différents sites.

## **Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer**

---

### **III.2.3 Conductivité**

De l'ordre de  $40 \text{ ms. cm}^{-1}$ , la conductivité des eaux de mer subit des variations importantes suivant la température et la salinité. Une règle empirique dit que la résistivité augmente de 10% quand la température diminue de  $5^\circ\text{C}$ .

### **III.2.4 Viscosité**

Elle décroît rapidement en fonction de la température et dépend également de la salinité. Par exemple, pour une salinité de 35%, la viscosité est supérieure de 8.2% à celle d'une eau pure.

### **III.3 Corrosion par l'eau de mer**

Le taux de corrosion d'échantillons d'acier nu, bien propres, totalement immergés dans l'eau de mer varie très peu avec la température ou la salinité, et il est presque constant partout dans le monde : sa valeur est d'environ 0.13 mm par ans.

L'acier se corrode dans l'eau de mer en formant des ions ferreux, qui sont ensuite oxydés en ions ferriques, avec formation de rouille qui couvre toute la surface de l'acier et limite le taux de corrosion. La corrosion de l'acier par les bactéries qui donne du sulfure de fer comme produit de corrosion, se développe sous la rouille, mais l'attaque n'est pas rapide au large. Si sur des échantillons d'aciers propres, non peints, le taux de corrosion est faible, la majorité des ouvrages en acier subit une corrosion localisée très dangereuse.

#### **III.3.1 Mécanismes de corrosion de l'acier dans l'eau de mer**

En eau de mer, tous les principaux modes de corrosion sont présents. Pour le fer ou l'acier au carbone, le phénomène est essentiellement électrochimique.

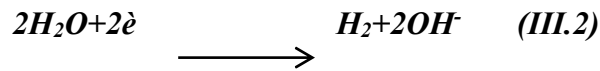
Le mécanisme de la corrosion du fer ou de l'acier au carbone est le suivant :

**Aux anodes** : le fer passe en solution sous forme d'ions



**Aux cathodes** : l'oxygène se réduit en ions hydroxydes

## Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer



Les ions  $Fe^{2+}$  réagissent avec les hydroxydes pour donner un précipité d'oxyde ferreux.



### Oxyde ferreux hydraté

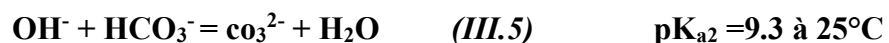
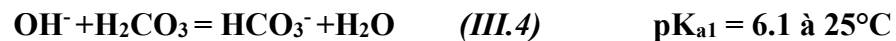
La surface extérieure du film d'oxyde en contact avec l'oxygène dissout se transforme en oxyde ferrique hydrate ( $2Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ).

Une ferrite hydratée dite magnétite ( $Fe_3O_4 \cdot n H_2O$ ) forme souvent une couche noire intermédiaire entre  $Fe_2O_3$  hydraté et  $FeO$ .

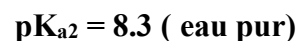
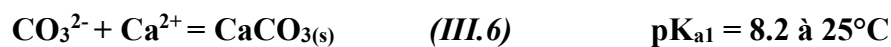
### III.4. Protection cathodique et formation du dépôt calcomagnésien

#### III.4.1 formation

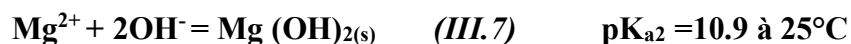
La formation du dépôt calcomagnésien est une conséquence de la protection cathodique en milieu marin. La réduction de l'oxygène et de l'eau sur la cathode entraîne la production d'ions hydroxydes et l'augmentation du pH interfacial. Ce changement de pH va engendrer le déplacement de l'équilibre calcocarbonique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



Qui permet la précipitation du carbonate de calcium selon la réaction suivant :



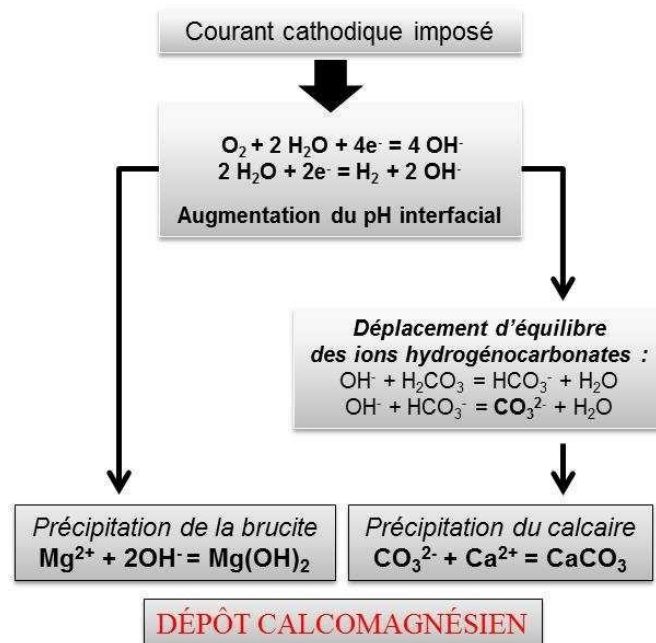
Pour des pH supérieurs à 9.3, il y a précipitation hydroxyde de magnésium selon la réaction ci-dessous :



**pH de précipitation = 9.3 (EDMA-Ca)**

## Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer

Du fait de l'augmentation du pH interfacial sur la cathode suite à la réduction de  $O_2$  et de  $H_2O$ , un dépôt formé d'hydroxyde de magnésium et de carbonate de calcium appelé dépôt calcomagnésien, précipite à la surface du métal. Selon la valeur du pH interfacial, le dépôt peut être majoritairement composé de carbonate de calcium ou d'hydroxyde de magnésium. En effet, la précipitation de l'hydroxyde de magnésium présente une cinétique beaucoup plus rapide que celle du carbonate de calcium qui nécessite le déplacement de l'équilibre hydrogénocarbonate (**figure.III.1**). C'est donc cette valeur de pH, influencée par de nombreux paramètres que nous développerons plus tard, qui détermine la composition du dépôt calcomagnésien.



**Figure.III. 1** : Réactions électrochimiques conduisant à la formation de dépôt calcomagnésien par courant imposé

### III.4.2 Composés du dépôt calcomagnésien

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

#### III.4.2.1 Formes allotropiques du carbonate de calcium

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

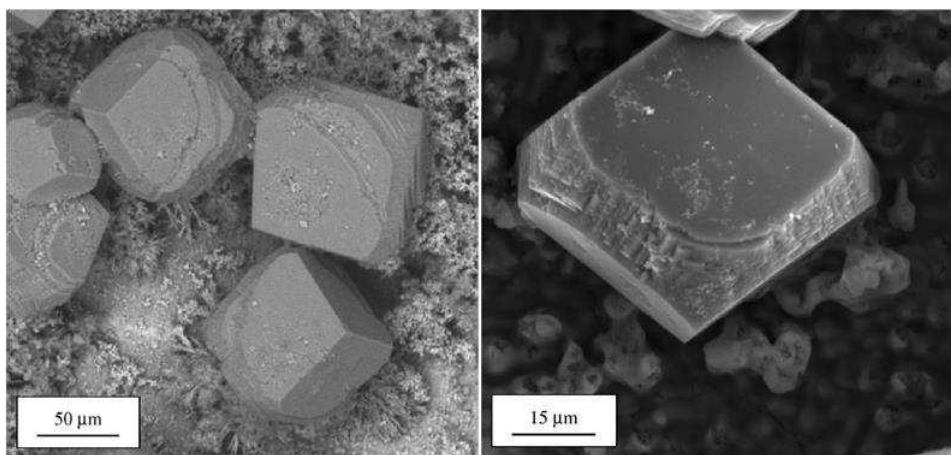
## Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer

- . les formes anhydres (calcite, latérite et aragonite), stables, peu solubles, dont la cristallographie est connue ;
- . les formes hydratées, (carbonate de calcium amorphe, hexahydraté et monohydrate) instables ou métastables thermodynamiquement selon les conditions.

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

### III.4.2.1.1 La calcite

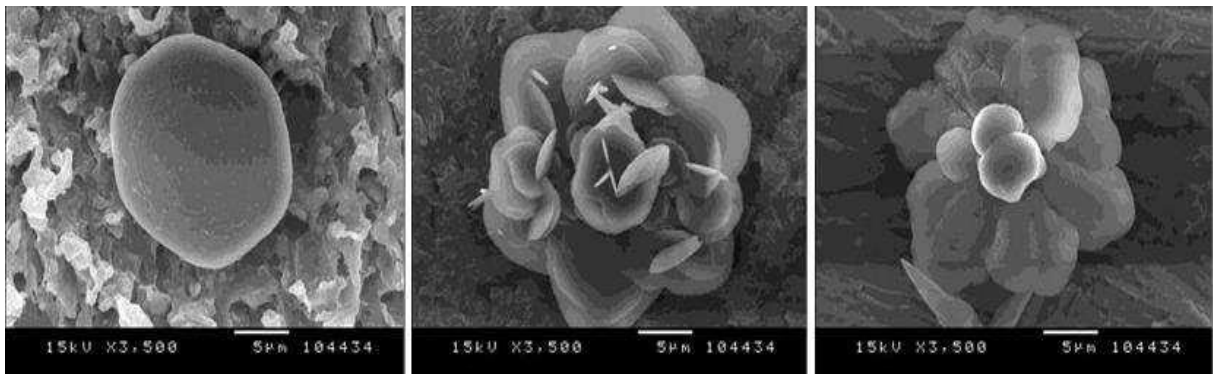
Il s'agit de la forme allotropique du carbonate de calcium la plus stable à pression et température ambiante. La calcite est un minéral qui appartient au réseau cristallin rhomboédrique. Les paramètres de maille sont  $a=4.99 \text{ \AA}$  et  $c=17.06 \text{ \AA}$ . [31] La calcite est reconnaissable le plus souvent en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) grâce à sa forme cubique déformée bien définie (**figure.III. 2**). Dans certaines conditions, les ions  $Mg^{2+}$  peuvent se substituer partiellement aux ions  $Ca^{2+}$ , donnant lieu à ce qu'on appelle la « calcite magnésienne », de formule  $Ca(1-x)MgxCO_3$ .



**Figure.III. 2** : Images MEB de cristaux de calcite. [32]

### III.4.2.1.2 La vatérite

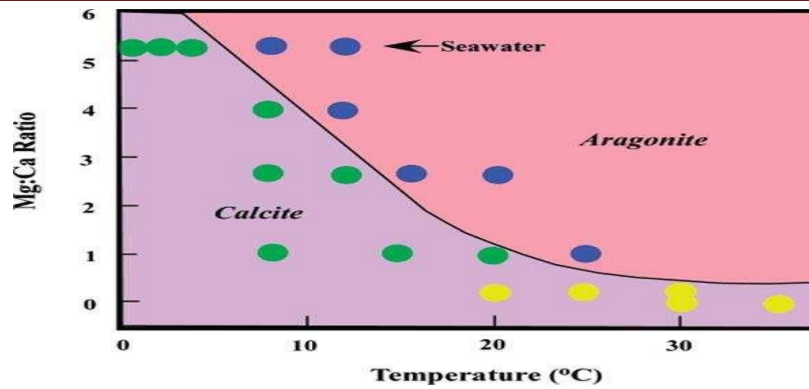
La vatérite est thermodynamiquement la forme la moins stable des carbonates de calcium anhydres. Elle est quasiment inexistante à l'état naturel, sauf dans certains cas de biominéralisation par des espèces marines ou dans les coquilles d'œufs de certains oiseaux. Cette forme de carbonate de calcium est souvent rencontrée sous 3 formes différentes : le faciès dit « lentille », en « rose des sables » ou « fleur » [33] (**figure.III. 3 a, b et c**). La vatérite cristallise dans une structure hexagonale, avec pour paramètres de maille  $a=4.13\text{Å}$ ,  $c=8.49\text{Å}$ .



**Figure.III. 3** : Images MEB de cristaux de vatérite en lentilles, rose des sables et fleur (de gauche à droite)

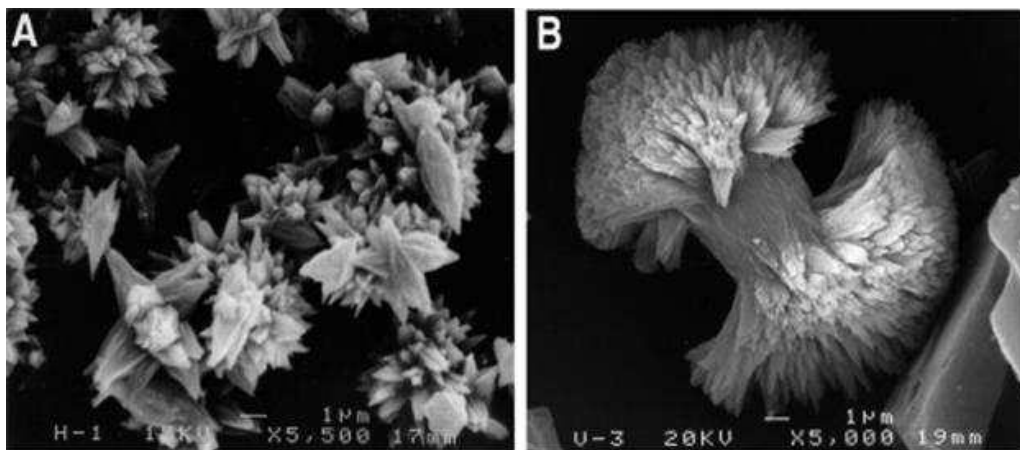
### III.4.2.1.3 L'aragonite

L'aragonite a une structure orthorhombique, caractéristique du groupe  $\text{XCO}_3$  avec un cation divalent plus volumineux. Les paramètres de maille sont  $a=4.95\text{Å}$ ,  $b=7.968\text{Å}$ ,  $c=5.741\text{Å}$ . [34] Moins stable que la calcite, l'aragonite peut se retrouver dans les roches Métamorphiques, formées à haute pression et basse température. Dans l'eau de mer, la présence importante d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  favorise cette forme allotropique comme en témoigne le graphique publié par Morse et al. [35] (**fig.III. 4**)



**Figure.III. 4 :** Influence du ration Mg/Ca en fonction de la température sur la nucléation du carbonate de calcium. Les cercles bleus représentent l'aragonite, les jaunes la calcite et les verts de la calcite recouverte d'aragonite.

Au MEB, l'aragonite est le plus souvent reconnaissable à sa forme d'aiguilles ou de « chou- fleur » (**fig.III. 5**).



**Figure.III. 5 :** Images MEB de cristaux d'aragonite sous forme d'aiguilles (a) ou de chou-fleur (b)

### III.4.2.1.4 Le carbonate de calcium amorphe

Le carbonate de calcium amorphe (CCA) est la phase la moins stable thermodynamiquement mais elle joue un rôle primordial dans la germination des phases anhydres. Le CCA est un précurseur du  $\text{Ca CO}_3$  qui se transforme très rapidement en phase anhydre dès que son Produit de solubilité est atteint. Cette phase est le plus souvent représentée par des sphères inférieures à  $1\mu\text{m}$  de diamètre. [36]

## Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer

### III.4.2.1.5 Le carbonate de calcium monohydraté :

Le  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , connu aussi sous le nom de monohydrocalcite, fait parti des formes de carbonate de calcium hydratés, métastable thermodynamiquement. La monohydrocalcite, favorisée en présence de Magnésium, a été observé par synthèse en volume en laboratoire par Loste et al. [37] mais également sur acier sous protection cathodique en milieu naturel par Rousseau et al. C'est un précurseur de l'aragonite qui cristallise dans le système hexagonal. Sa morphologie sphérique est bien reconnaissable (fig.III.6).

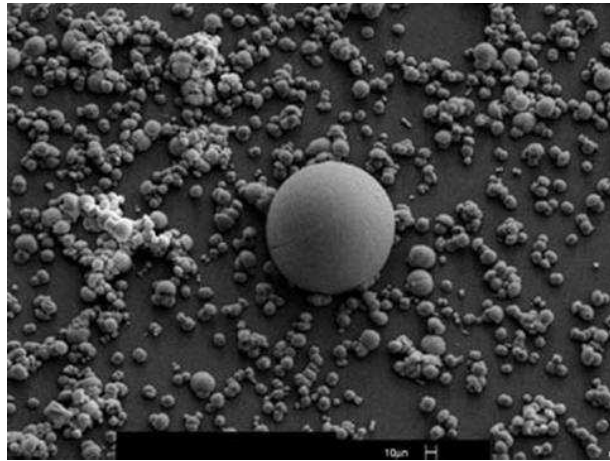


Figure.III. 6: Image MEB d'une sphérulite de monohydrocalcite

### III.4.2.1.6 Le carbonate de calcium hexahydraté

Le  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , connu également sous le nom d'ikaïte est très instable thermodynamiquement. Mise en évidence en laboratoire par Loste et al. [38], cette forme (figure.III.7) s'obtient généralement dans des conditions très spécifiques (basse température, eau de mer simplifiée...).

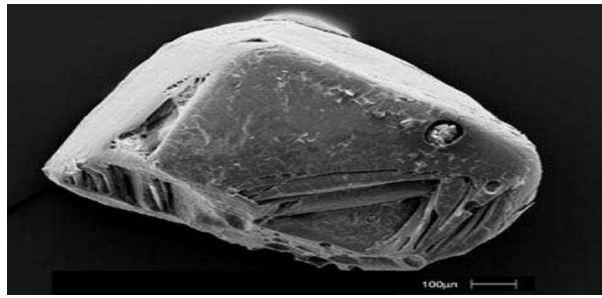


Figure.III. 7 : Image MEB d'un cristal de  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### III.4.2.1.7 Zones de métastabilité

D'un point de vue thermodynamique, le graphique de la (figure.III. 8) présentes les courbes de stabilité de chaque forme du carbonate de calcium. L'influence des formes hydratées en tant que précurseur est essentielle dans le processus de germination spontanée (on parle aussi de forme primaire). Sans présence de précurseurs, le système reste dans un état de sursaturation et aucune cristallisation ne se produit. Dans le cas d'une nucléation hétérogène (ou germination secondaire), l'état de métastabilité peut être rompu par la présence de germes sur une surface. Il est important de noter que ces valeurs sont valables pour une eau pure mais évoluent en présence d'agents extérieurs, comme nous le verrons par exemple avec l'influence du magnésium (partie 5.5.1).

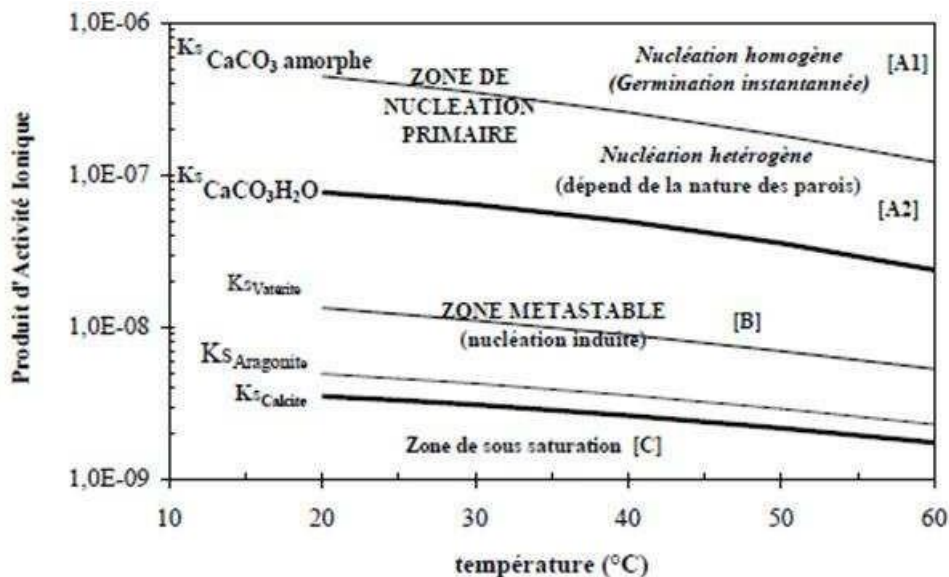
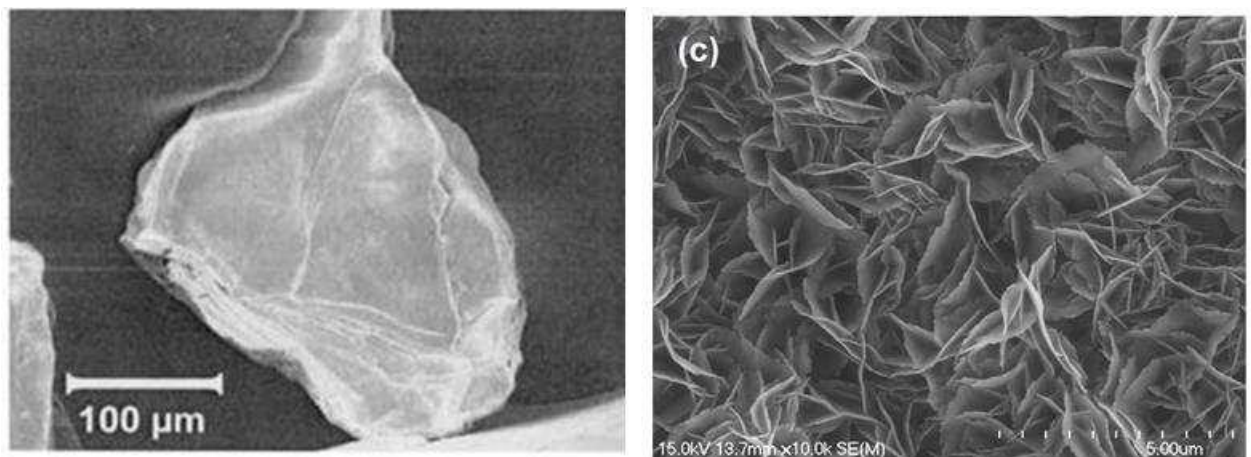


Figure.III. 8 : Diagramme de métastabilité et de nucléation primaire dans le système calco- carbonique

### III.4.2.2 Hydroxyde de magnésium

L'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  ne cristallise que dans une seule forme cristallographique, la brucite, de structure hexagonale, avec pour paramètres de maille  $a=3.15 \text{ \AA}$  et  $c=4.77 \text{ \AA}$ . Elle est composée en feuillets dans lequel chaque espèce d'atome occupe un plan parallèle, de type ABCA. [39]



**Figure.III. 9** : Image MEB de la surface de la brucite à différents grossissements.

### III.4.2.3 Nombre d'ondes et pics caractéristiques en spectroscopie Raman et DRX

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

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

	v1 (cm <sup>-1</sup> )	v2 (cm <sup>-1</sup> )	v3 (cm <sup>-1</sup> )	v4 (cm <sup>-1</sup> )	v5 (cm <sup>-1</sup> )
Ca CO <sub>3</sub> calcite	1086		1434	712	284
Ca CO <sub>3</sub> aragonite	1085	853,910	1460,1570	701,704	151, 206, 275
Ca CO <sub>3</sub> vatérite	1074,1090	874	1445,1485	668,682	267, 300, 325
Ca CO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	1066	873	1403,1480	694,719	220
Ca CO <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1070		1410	718	
Mg(OH) <sub>2</sub>	3654			444	280

## Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer

**Tableau.III. 3:** Angles  $2\theta$  les plus intenses en DRX pour les formes allotropiques du  $\text{CaCO}_3$  et pour  $\text{Mg(OH)}_2$ , selon International Center for Diffraction Data (source au Cuivre)

	<b><math>2\theta</math> (°)</b>	<b>Intensité (u.a.)</b>	<b>indices h k l</b>
Ca $\text{CO}_3$ calcite	29,405	999	104
	39,420	175	113
	47,509	184	018
	48,514	190	116
Ca $\text{CO}_3$ aragonite	26,233	999	111
	27,238	562	021
	33,164	486	012
	45,881	624	221
Ca $\text{CO}_3$ vaterite	24,877	414	110
	32,740	999	112
	43,821	496	200
	49,972	403	114
Ca $\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,523	999	101
	29,075	729	012
	41,744	469	022
	47,093	537	211
Ca $\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17,169	999	002
	32,195	397	202
	33,892	632	221
	34,384	459	310
$\text{Mg(OH)}_2$	18,586	719	001
	37,967	999	011
	50,809	444	012
	58,564	249	110

### **III.5. Facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien**

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

#### **III.5.1 Influence des paramètres électrochimiques**

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

##### **III.5.1.1 Le potentiel imposé**

Le potentiel imposé est responsable des réactions électrochimiques qui se produisent à l'interface métal/solution. En effet, la valeur du potentiel choisie va influencer sur la réaction cathodique se déroulant sur le substrat. Si ce potentiel est faiblement cathodique, seule la réduction de l'oxygène aura lieu à la surface du métal, limitée par le transport de matière. Si le potentiel est suffisamment cathodique, la réduction de l'eau entraîne un dégagement de dihydrogène et une forte augmentation en ions  $\text{OH}^-$ . De fait, le ratio  $\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ , du dépôt formé sur l'électrode dépend de ce potentiel imposé. On montre que sur une électrode d'acier E24 polie, à faible potentiel (-0.9VECS), le dépôt calcomagnésien est majoritairement composé d'aragonite alors qu'il est composé pratiquement que de brucite à -1.3VECS. A -1.1VECS, les résultats diffèrent selon le milieu, avec l'obtention de plus d'aragonite en laboratoire qu'en milieu naturel.

## Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer

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

	E (V/ECS)		
	-0,7	-0,9	-1
<b>Formation du dépôt</b> (Wolfson, 1981) (Luo, 1991) (Barchiche, 2003)	← de plus en plus rapide →		→ générée par le dégagement de H <sub>2</sub> →
<b>Courant résiduel</b> (Wolfson, 1981) (Barchiche, 2003)	faible	très faible	élevé
<b>Aspect du dépôt</b> (Luo, 1991) (Gil, 2000)	dépôt incomplet	dépôt dense	dépôt compact mais craquelé
<b>Forme allotropiques dominantes</b> (Philiponneau, 1982) (Gil, 2000) (Barchiche, 2003)	Vatérite Aragonite Aragonite secondaire	Aragonite	Aragonite Brucite Brucite
	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <span style="font-size: small;">réduction du dioxygène dissous (réaction [5])</span> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #333333; margin-right: 5px;"></div> <span style="font-size: small;">réduction du dioxygène dissous et de l'eau (réactions [5] et [6])</span> </div>		

### III.5.1.2 Le courant imposé

Travailler en courant imposé permet de contrôler la cinétique des réactions électrochimiques se produisant à la surface du métal. A la différence du potentiel imposé où le courant diminue au fur et à mesure que le dépôt calcomagnésien se forme, un courant imposé correspond au transfert d'un nombre d'électrons déterminé et stable tout au long de la polarisation. Le courant imposé permet ainsi de maintenir une croissance stable du dépôt calcomagnésien sur du long terme. Par exemple, Goreau, partenaire de Hilbertz sur le projet Biorock®, affirme qu'une vitesse de croissance de 1 à 2cm/an est recommandée pour une dureté optimale. [40]

## **Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer**

---

### **III.5.1.3 Les pulses**

Le courant pulsé fournit des paramètres supplémentaires par rapport au courant continu: forme, amplitude, fréquence. Ces paramètres peuvent influencer sur le phénomène de germination et de croissance des grains ou encore sur la diffusion des cations dans la double couche. Zamanzade et al. [41] montrent que pour des pulses de potentiel de -1.0VECS, en EDMA sur électrode d'acier tournante à 600tr/min, une augmentation de fréquence de 10 à 1000Hz favorise l'aragonite et fait diminuer la taille des grains. D'après l'auteur, l'augmentation de la fréquence permet de ne pas activer la réduction de l'eau et par conséquent de conserver un pH favorisant l'aragonite.

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

### **III.5.2 Influence des paramètres métallurgiques**

#### **III.5.2.1 La nature du substrat**

Chaque métal possède un potentiel d'oxydo-réduction qui lui est propre. Les courbes de polarisation permettent alors de comparer les comportements de différents substrats dans un même domaine de potentiel. Salvago et al. [42] se sont intéressés aux dépôts formés sur acier galvanisé et sur aluminium, pour des potentiels de -1.0V à 1.5VAg/AgCl. Ils remarquent que les dépôts sur acier galvanisés à -1.1V ECS sont composés de brucite et d'aragonite, et d'hydroxychlorure de Zinc. L'aluminium se comporte de manière différente et le dépôt calcomagnésien ne commence que pour des potentiels plus cathodiques.

Après des études sur cuivre, acier doux et acier dur, à -1VAg/AgCl, concluent que le substrat n'a pas d'effet direct sur les phases présentes ni sur la croissance. Ces deux facteurs sont contrôlés par la diffusion dans ces conditions expérimentales. Par contre, le substrat joue un rôle important sur le nombre de sites actifs et le taux de nucléation.

#### **III.5.2.2 L'état de surface et/ou la prépolarisation**

L'état de surface semble avoir peu d'influence sur la formation du dépôt calcomagnésien. Barchiche [43] a constaté par chronoampérométrie que le polissage (du grade 80 à 4000) sur un acier E24, à -1.0VECS, 600tr/min et 20°C n'a pas d'influence

## **Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer**

---

sur la formation du dépôt calcomagnésien. Sur électrode d'acier en eau de mer naturelle. Cependant, si l'on considère des états de surface plus grossiers, alors l'état initial peut jouer un rôle sur la formation du dépôt.

### **III.5.3 Influence du temps**

Bien que peu d'études aient été menées sur l'influence du temps, c'est un facteur non négligeable pour la formation du dépôt calcomagnésien. Akamine et al. [44] estiment, dans des études faites sur acier polarisé pendant 10 jours à  $-50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , dans 2.4L d'EDMN et sans agitation, que la composition du dépôt n'est pas fonction de la durée d'expérience mais que seule la masse de dépôt formée dépend du temps. Ils mettent également en évidence que la couche interne est plus riche en Mg et la couche externe en Ca, et à l'aide de l'isotope  $^{45}\text{Ca}$ , démontrent qu'il y a une mobilité des cations au sein même du dépôt pendant la croissance.

### **III.5.4 Influence des paramètres du milieu environnant**

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

#### **III.5.4.1 L'agitation**

L'agitation au voisinage de l'électrode a pour conséquence principale d'augmenter l'apport en oxygène dissous sur la surface de l'électrode. La réaction de réduction de l'oxygène n'est plus limitée par le transport de matière et dépend du débit ou de la vitesse de l'électrode tournante.

Pour des vitesses supérieures, la vitesse de dépôt n'augmente plus, la cinétique de cristallisation devenant le facteur limitant. Pour le dépôt magnésien, la valeur du courant initial et final est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'électrode. Quand la vitesse de rotation augmente, la réaction de réduction de l'oxygène augmente et le courant est plus élevé. Mais en même temps, la couche de diffusion diminue, le gradient de pH augmente et par conséquent, le dépôt reste très fin.

## Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer

### III.5.4.2 La température

La concentration et les coefficients de diffusion des espèces présentes dans l'eau de mer sont affectés par les changements de température. Les cinétiques des réactions de précipitation dépendent donc également de la température.

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

### III.5.4.3 Le pH

Comme nous venons de le voir, le pH est régulé par les réactions électrochimiques qui se passent à la surface du métal. Il est important de savoir jusqu'à quelle distance de l'électrode de travail cette zone de pH interfacial est valable.

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

**Tableau.III. 5** : pH de saturation pour les composés formés de Ca ou Mg et leur produit de solubilité [98]

Compound	pH <sub>s</sub>	pK <sub>s, MX</sub>
MgCO <sub>3</sub>	7.7	7.46
Mg(OH) <sub>2</sub>	9.5	10.86
Mg <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	8.2	29.5
CaCO <sub>3</sub> (calcite)	7.4	8.03
CaCO <sub>3</sub> (aragonite)	7.5	8.22
Ca(OH) <sub>2</sub>	12.7	5.2
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.2	16.7

## Chapitre III : Protection cathodique en eau de mer

### III.5.5 Influence de la composition de l'eau de mer

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

#### III.5.5.1 Le magnésium

L'effet du magnésium sur le dépôt calcomagnésien a été étudié à de nombreuses reprises. Barchiche et al. [45] ont récemment établi qu'un retard sur la formation du dépôt calcomagnésien était lié à l'augmentation de la concentration en magnésium pour un potentiel de -1.0VECS (électrode tournante, acier, EDMA). Ils ont également montré, par analyse en Microscopie Electronique à Balayage, que la forme de carbonate de calcium, dans ces conditions expérimentales, variait en fonction de la concentration en magnésium. Sans magnésium, la calcite est la seule phase présente dans le dépôt.

#### III.5.5.2 Le calcium

L'influence du calcium sur le dépôt calcaire est facilement interprétable. Plus la concentration en calcium est élevée, plus le dépôt composé de carbonate de calcium croît rapidement à la surface du métal. [46] La vitesse de croissance des cristaux serait proportionnelle à la concentration en calcium et en carbonate selon la formule:

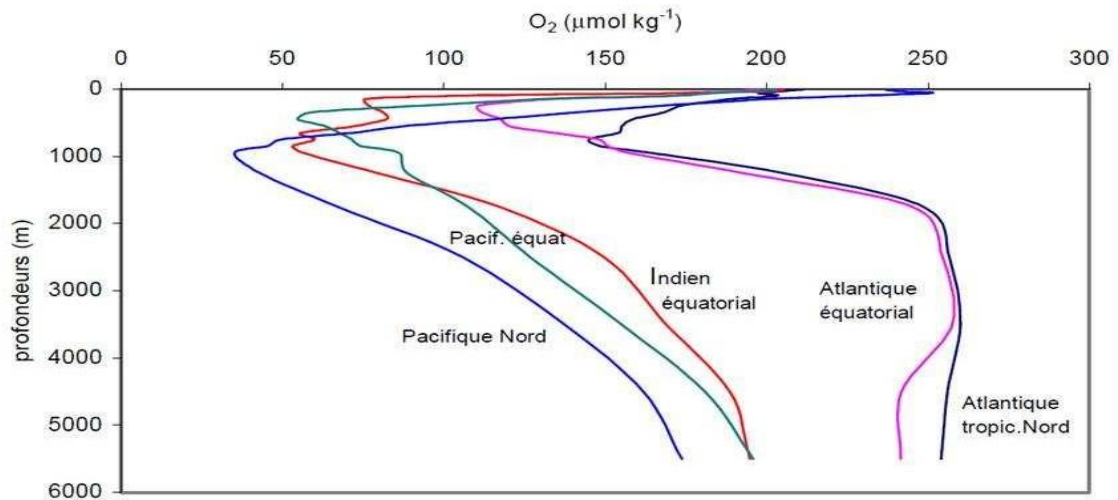
$$\frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial t} \propto ((k_2([Ca^{2+}][CO_3^{2-}]^{1/2} - (K_2)^{1/2})^2$$

Avec  $k_2$  : la constante apparente de vitesse ;

$K_2$  : le produit de solubilité apparente.

#### III.5.5.3 L'oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous dans l'eau de mer est directement liée à la température et à la profondeur (**Figure.III.11**) [47]. Dans le cas d'une protection cathodique où seule la réduction de l'oxygène est prise en compte, la teneur en oxygène est directement responsable de la quantité d'ions hydroxydes produits.



**Figure.III. 10:** Profils verticaux types en O<sub>2</sub> dans différentes régions océaniques. [48]

#### III.5.5.4 Le biofilm – les sédiments

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

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

CHAPITRE IV :  
RÉSULTATS  
**ET**  
DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement électrochimique des anodes à base d'aluminium, de zinc, et de magnésium.

## **IV.1 Dispositif expérimental**

### **IV.1.1 Electrode de travail**

L'électrode de travail est une électrode tournante à disque. Ce système présente l'avantage de pouvoir réaliser une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode et donc de connaître les conditions hydrodynamiques.

Les électrodes sont des cylindres de 5mm de diamètre fixé sur un porte échantillon d'acier. L'unité est ensuite recouverte de cataphorèse puis enrobée de résine époxy pour isoler les surfaces non exposées et adapter l'échantillon à la cellule (diamètre du cylindre  $\approx 18,30$  mm).

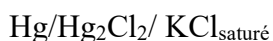
Les électrodes ont été réalisées au Laboratoire d'Interface et Système Electrochimique (UPR15).

#### **IV.1.1.2 Préparation de l'électrode de travail**

Les électrodes sont polies sur papiers abrasifs en carbure de silicium SiC de grain 1000 (grain  $\approx 20$   $\mu\text{m}$ ) puis 4000 (grain  $\approx 5$   $\mu\text{m}$ ), par la suite, l'électrode est placée dans l'éthanol et passée aux ultrasons ; placée dans l'eau désionisée repassée au bain ultrasons ; rincée à l'eau et enfin séchée avec un jet d'argon.

### **IV.1.2 Electrode de référence**

Nous avons comme référence une électrode au calomel à solution saturée en KCl (ECS) constituée telle que :



A 20 et 25°C, les différences de potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode normal à l'hydrogène (ENH) sont respectivement 0,2477 et 0,2445 V/ ENH.

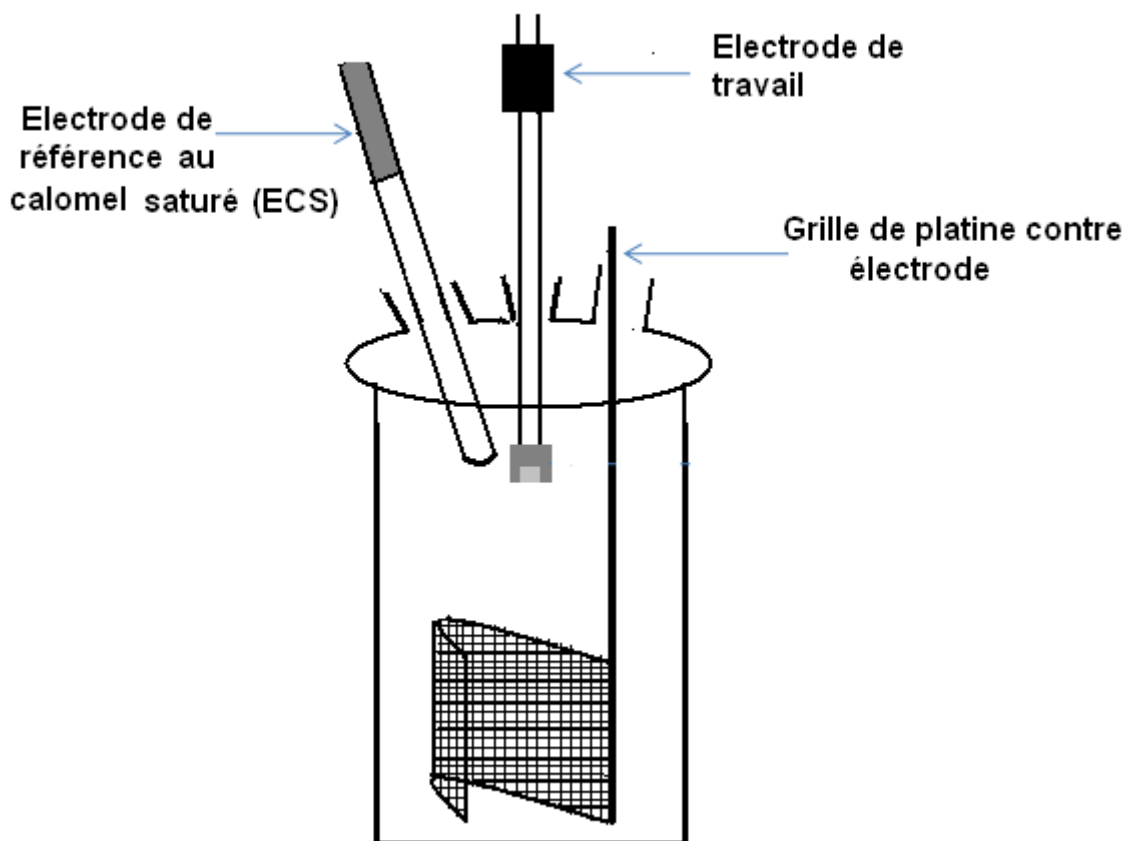
Par la suite, tous les potentiels seront exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturé et leur unité est alors notée V/ECS.

### IV.1.3 Contre électrode

Pour minimiser les effets de polarisation, nous utilisons une contre électrode de grande dimension constituée d'un anneau en platine de 5mm. Elle est disposée dans la cellule et entoure les différentes électrodes.

### IV.1.4 Cellule de mesure

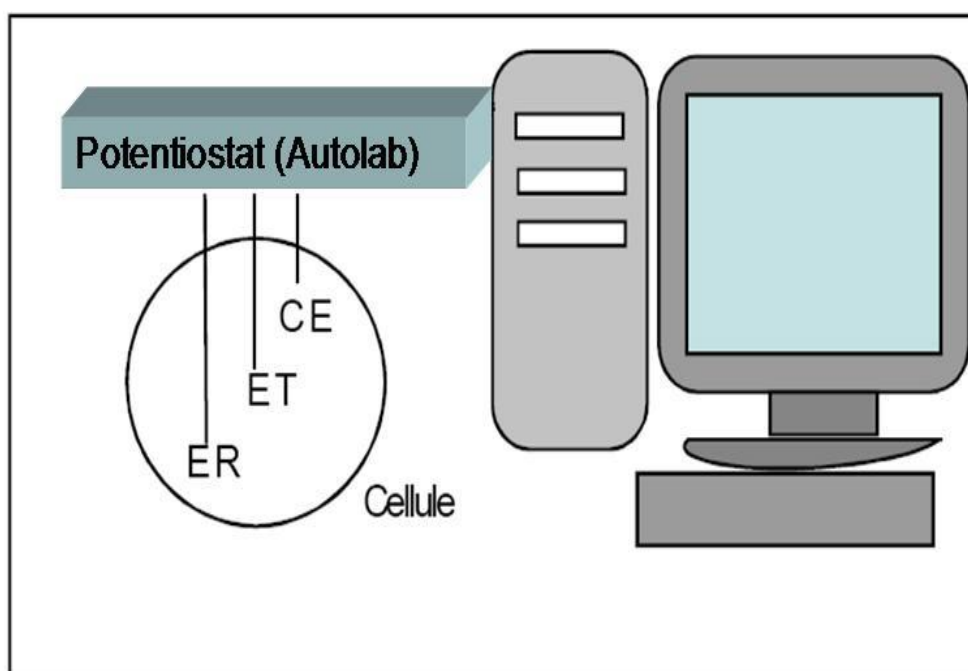
Nous avons utilisé une cellule (**fig. IV.1**) Cylindrique en verre pyrex. Son volume est de 500ml.



**Figure IV.1.** Cellule électrochimique

### IV.1.5 Montage expérimental

L'appareillage utilisé pour la réalisation des mesures électrochimiques est l'ensemble galvanostat-potentiostat AUTOLAB PGSTAT 20 de la société ECO Chimie, commandé par le logiciel GPES (**Fig. IV.2**).



**Figure IV.2.** Montage expérimentale Utilisé pour les mesures électrochimiques

#### IV.2 Conditions opératoires

Les courbes de polarisation potentiodynamique sont obtenues avec une vitesse de balayage de 30mV/mn. Cette vitesse nous a permis de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats. Le tracé des courbes de polarisation en régime potentiostatique à pour but d'étudier le comportement de notre anode dans les domaines délimités par les valeurs de potentiel caractéristiques :  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{rup}}$   $E_{\text{pass}}$ . Les mesures d'impédance sont effectuées à 25°C après chaque polarisation en milieu chloruré. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100kHz et 10 mHz, avec 5 points par décade. Afin de modéliser les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons utilisé un ajustement de paramètres par une méthode de Simplexe. Le programme simplexe à été mis au point par J-C. Ce programme est fondé par la stratégie de Nedler et Mead à la fin des années 60. Le programme simplexe écrit en langage Fortron, permet un lissage par une méthode apparentée à celle des moindres carrés.

IV.3 Comportement électrochimique des anodes de zinc dans NaCl à 3%

Le matériau utilisé dans cette partie est l’anode de zinc, dont la composition chimique est donnée sur la figure IV.3b.

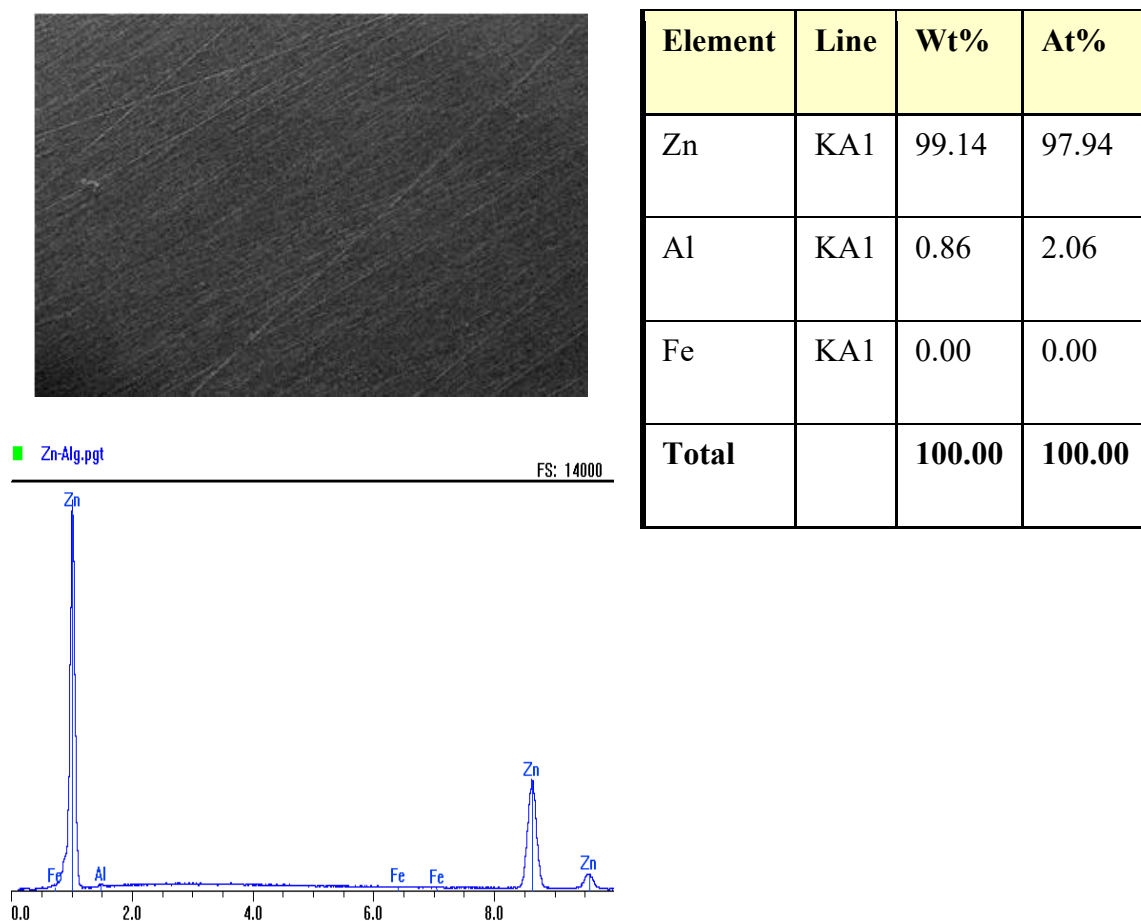
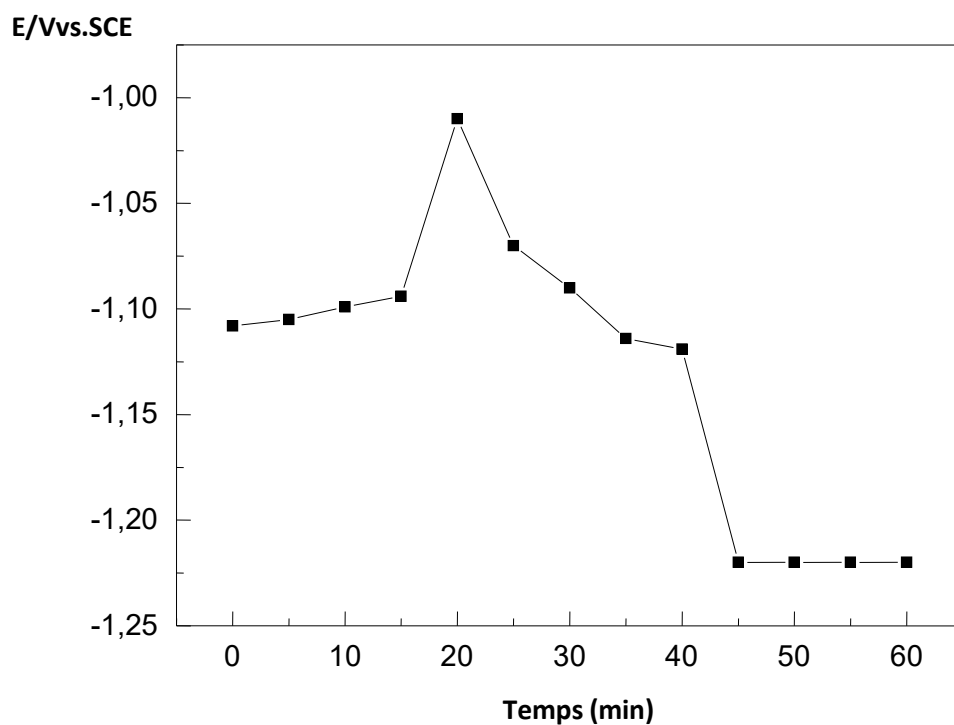


Figure IV.3. (a) Observation au MEB, (b) analyse EDX, de la surface de l’anode de Zinc après préparation de surface

IV.3.1 Evolution du potentiel d’abandon en fonction du temps

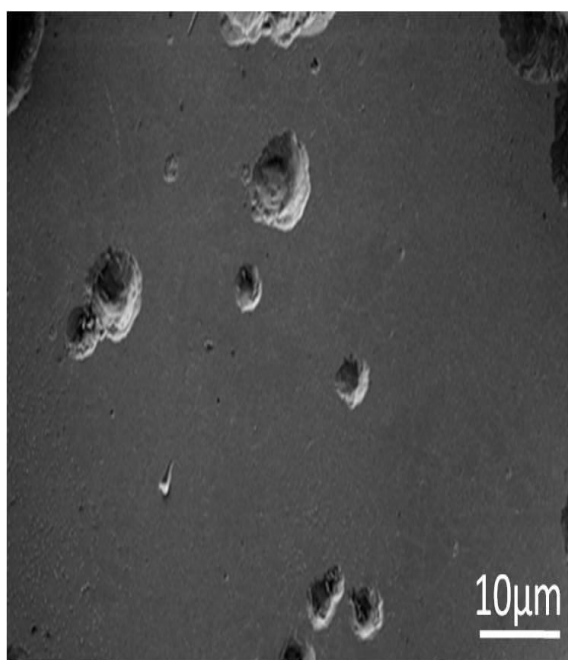
La courbe d’évolution du potentiel d’abandon en fonction du temps (fig.IV.4) permet d’observer un déplacement du potentiel vers des valeurs plus électrochimiquement négatives. Un état quasistationnaire est obtenu à partir de 45mn d’immersion.



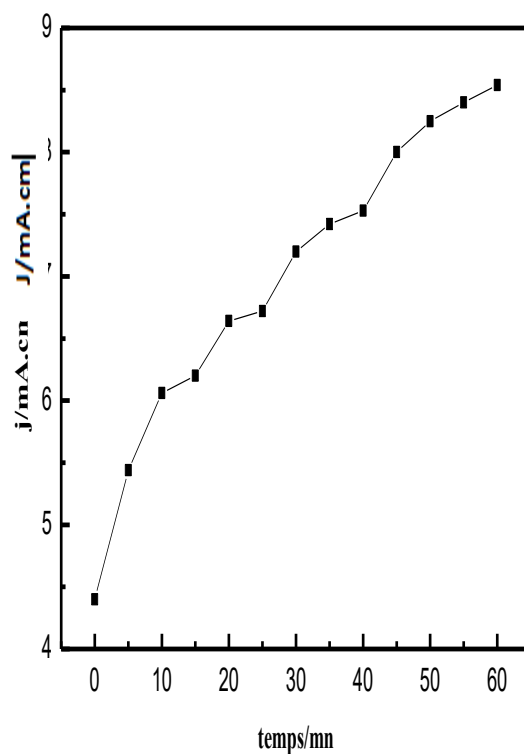
**Figure IV.4.** Evolution du potentiel d'abandon du zinc dans NaCl à 3%

### II.3.2 Courbes de polarisation Potentiostatiques

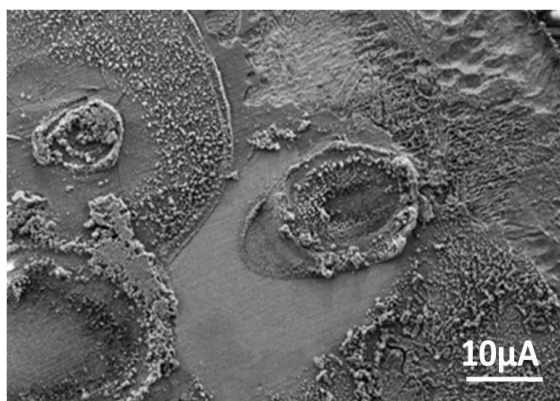
Les courbes de polarisation potentiostatiques (**fig. IV.5a**) et (**fig. IV.6a**) ont été tracées à des valeurs de potentiel relevées dans les différents domaines caractéristiques. Dans le cas du zinc, les fluctuations de potentiel seraient liées à la formation d'un dépôt instable susceptible de recouvrir partiellement ou totalement la surface. Lorsque le dépôt est formé (**fig. IV.5b**) et (**fig. IV.6b**), l'anode devient moins réactive et, le potentiel mixte devient plus noble. A l'inverse, lorsque le dépôt se détache, l'anode se réactive et le potentiel évolue vers des valeurs plus électronégatives.



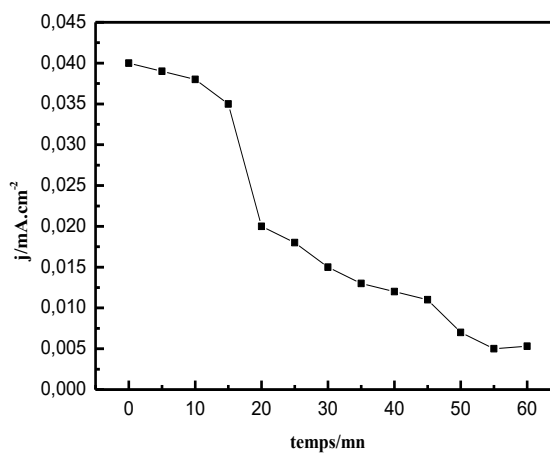
**Figure IV.5b.** Etat actif de l'anode de zinc à  $E_{imp} > E_R$  dans NaCl à 3%



**Figure IV.5a.** Courbes de polarisation potentiostatique de l'anode de zinc à  $-850\text{mV/ECS}$  à  $E_{imp} > E_R$  dans NaCl à 3%



**Figure. IV.6b.** Etat passif de la surface de l'anode de Zinc



**Figure. IV.6a.** Courbe de polarisation potentiostatique de l'anode de zinc à  $1050\text{mV/ECS}$  ( $E_{corr} < E_{imp} < E_R$ )

## IV.3.3 Courbes de polarisation potentiocinétiques

Les courbes de polarisation de l'anode de zinc sont présentées dans la figure IV.7. La partie anodique des courbes de polarisation présente une allure complexe qui pourrait être attribué à des états passifs métastable liés d'une part à la présence de piqûres et d'autre part à la formation de dépôt plus au moins adhérent comme le montre les observations au MEB (fig. IV.8).

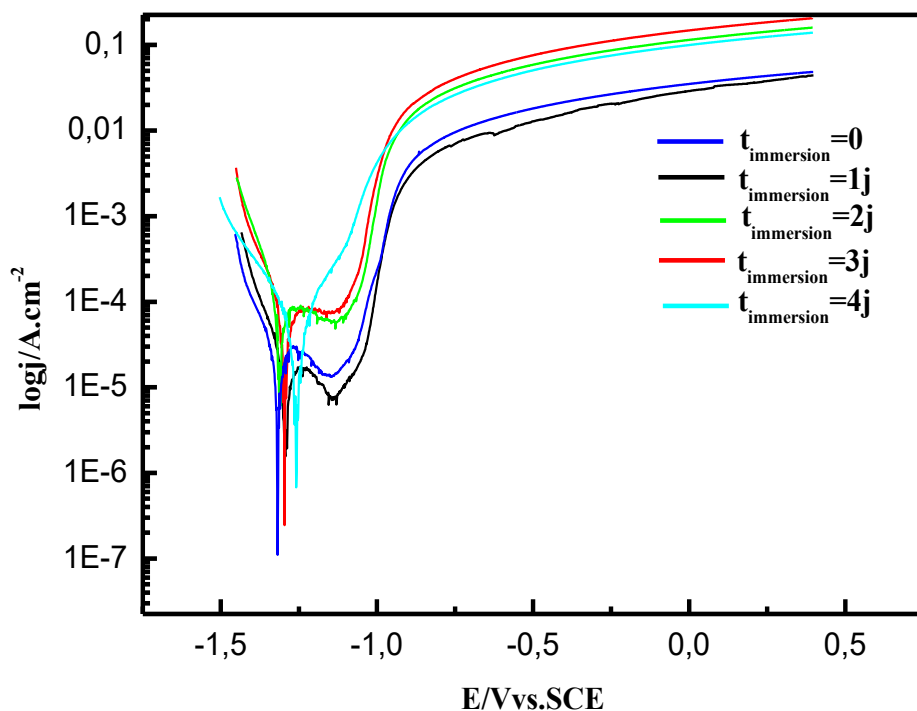


Figure. IV.7 Courbes de polarisation de l'anode de zinc dans NaCl après les courbes de polarisation

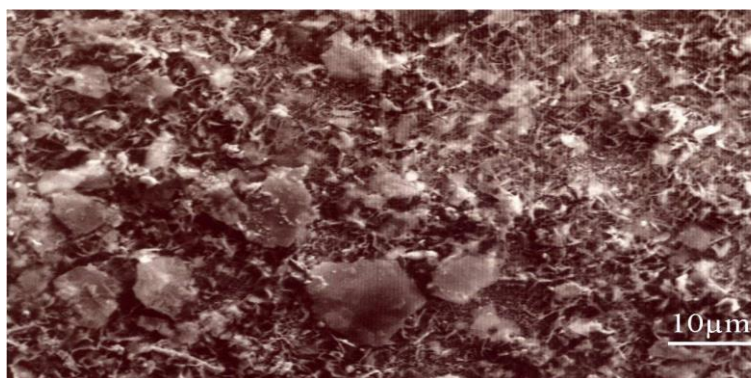


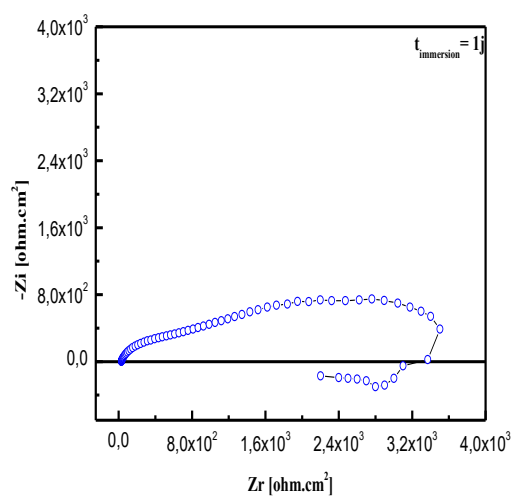
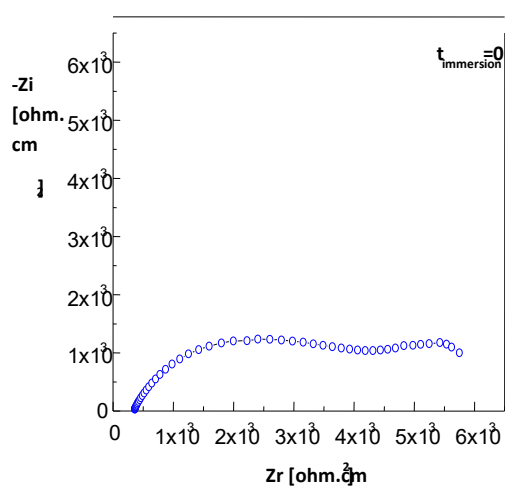
Figure. IV.8. Observations MEB de l'anode de zinc dans NaCl à 3%

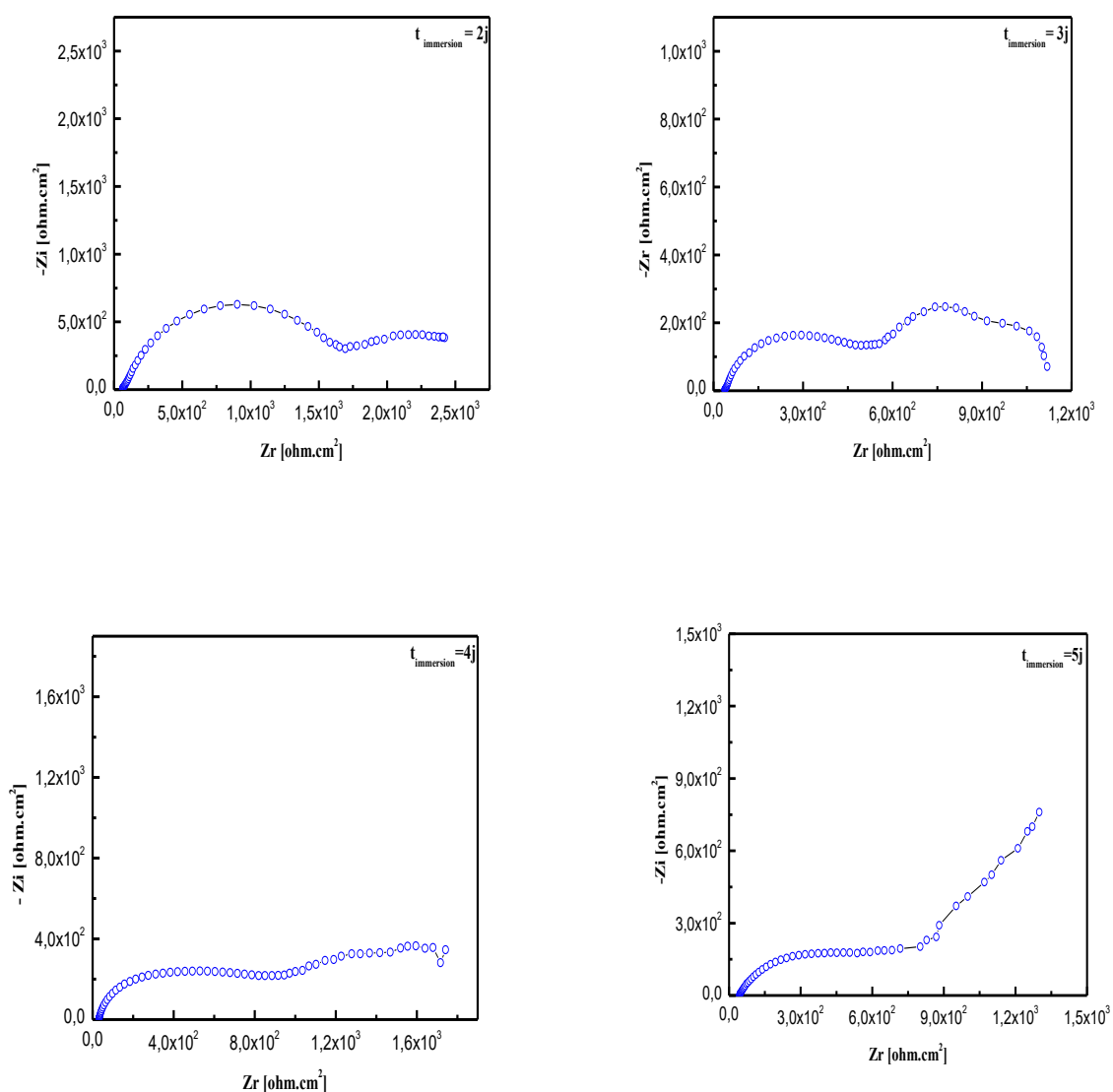
Les paramètres électrochimiques sont rassemblés dans le tableau.III.1 ci-dessous. Au cours du temps le courant de corrosion a tendance à augmenter, ce qui semble cohérent avec la diminution du potentiel de corrosion et la diminution de la résistance de polarisation.

**Tableau .IV.1.** Les paramètres électrochimiques.

Temps d'immersion (Jours)	$R_p(\text{ohm.cm}^2)$	$E_{\text{corr}} \text{ (V)}$	$I_{\text{corr}} \text{ (A /cm}^2)$
0	942,72	-1.2161	1.7897E-5
1j	327,97	-1.2937	3.211E-6
2j	219,04	-1.3082	1.3615E-6
3j	890,83	-1.3162	2.9284E-5
4j	196,35	-1.2579	7.2704E-5
5j	688,86	-1.2323	

**IV.3.4 Diagrammes d'impédance électrochimiques**





Les diagrammes d'impédance obtenus pour l'anode de zinc sont regroupés sur la **figure. IV.9.**

Au début d'immersion, le digramme d'impédance présente deux boucles capacitatives (haute et moyennes fréquences). Généralement, la première boucle est attribuée à la capacité de la double couche électrochimique et la deuxième boucle correspond à la formation d'une couche de produit de corrosion à la surface. Une boucle inductive a été observée après une journée d'immersion liée à la présence des piqûres et à la suite de la présence des espèces adsorbées intermédiaires pendant la réaction de dissolution du zinc. Une boucle de transfert de charge est très bien défini Pour des temps d'immersion deux jusqu'à quatre jours. Son diamètre diminue avec le temps en raison de l'amincissement de la couche passive. Après cinq jour d'immersion et à dans la gamme basse fréquence, une droite de diffusion de Warburg est obtenu. L'angle de

diffusion de Warburg se dirige vers la valeur théorique de  $45^\circ$ . La présence de cette droite suggère que la corrosion de Zn est contrôlée par diffusion.

#### **IV.4 - Etude de la formation des dépôts calcomagnésiens lors de la protection cathodique de l'acier ordinaire dans l'eau de mer**

##### **IV.4.1 Introduction**

Les structures métalliques immergées dans eau de mer sont protégées contre la corrosion par la méthode dite de « protection cathodique ». L'application à la structure métallique d'un potentiel suffisamment cathodique, place le matériau dans un état d'immunité. Dans ces conditions de polarisation, on assiste à la réduction de l'oxygène dissous et donc à l'augmentation du pH interfacial. Ce phénomène conduit à l'apparition sur les surfaces protégées d'un dépôt calcomagnésien. D'un point de vue pratique, ce dépôt permet de conduire à la réduction du courant de protection.

Dans la littérature [49-50], les dépôts calcomagnésiens sont généralement formés en régime de potentiel ou de courant imposé.

Dans notre travail, la protection cathodique de l'acier ordinaire a été réalisée au moyen d'anodes sacrificielles couramment utilisées dans la pratique industrielle (Zn) et en régime de polarisation potentiostatique. Nous avons déterminé les conditions de formation du dépôt, et étudié l'influence du potentiel cathodique sur l'adhérence et le pouvoir protecteur de ces derniers.

##### **IV.4.2 Essais de couplage**

Nous avons réalisé des essais de couplage entre les anodes sacrificielles et l'acier ordinaire.

Les valeurs de potentiel mixte et de courant débités par différentes piles formées sont illustrées par les figures : 10, 11

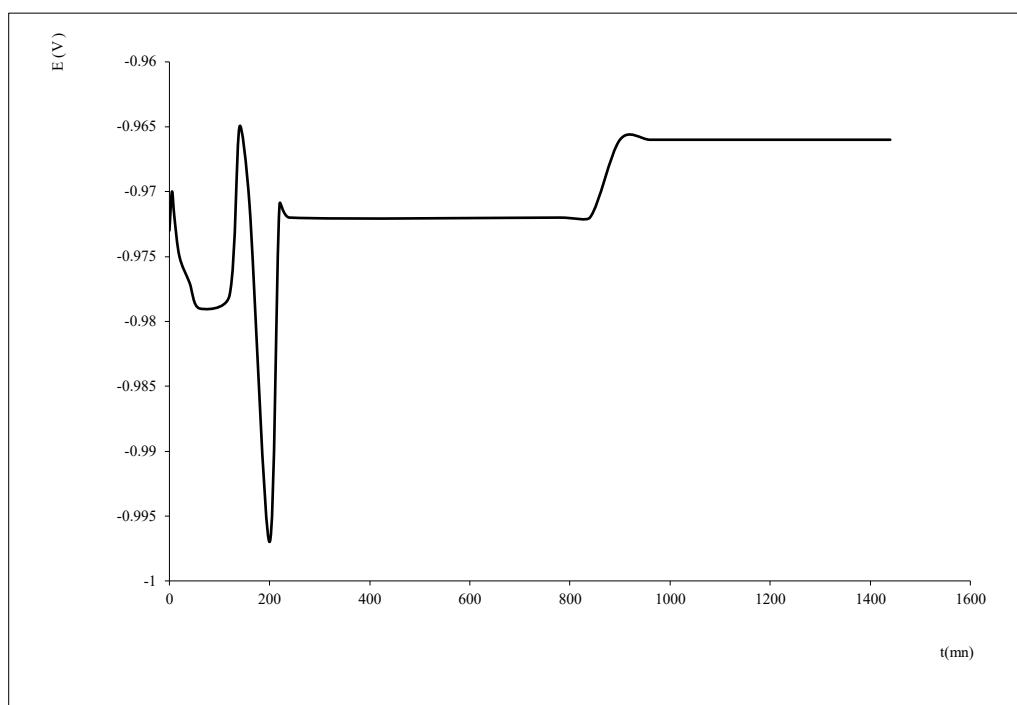


Figure. IV.10: Evolution du potentiel mixte de la pile Acier/Zn dans l'eau de mer.

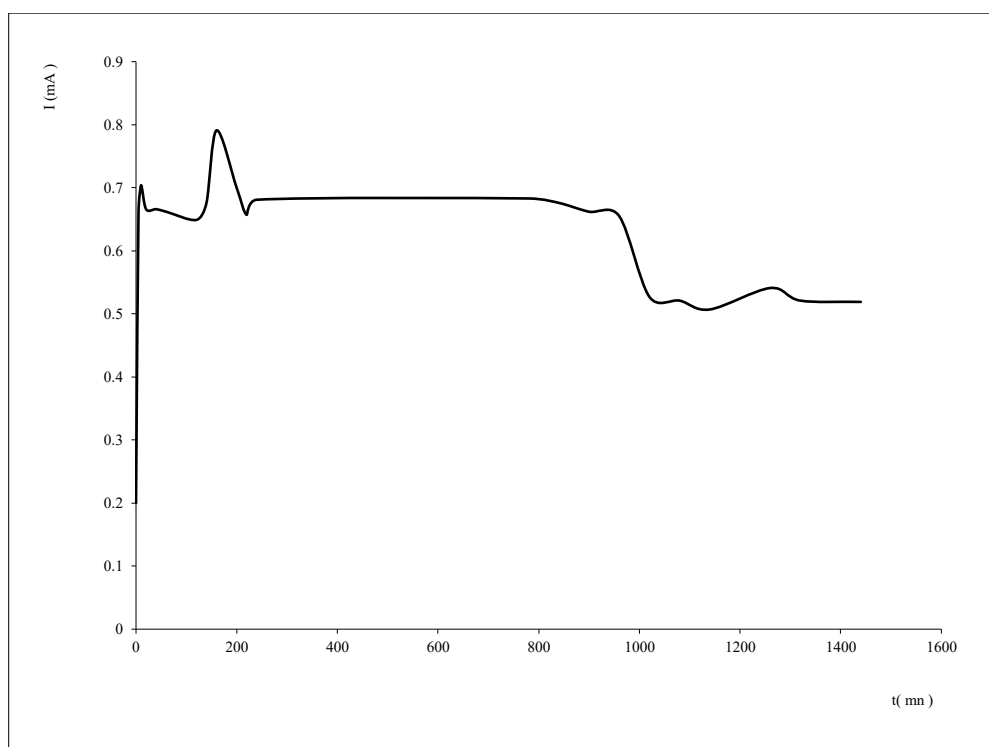


Figure .IV. 11 : Evolution du courant débité par la pile Acier/Zn dans l'eau de mer

D'une manière générale, le potentiel de couplage relevé dans chaque cas est suffisamment négatif (fig. IV.10). Il est toujours inférieur au potentiel théorique de protection quelle que soit la nature de l'anode testée.

Les résultats obtenus représentés par ces figures, montrent que le potentiel mixte de couplage dépend de la nature de l'anode. Son évolution en fonction du temps est liée à l'activité de la surface de l'anode.

Le potentiel de l'anode de zinc montre des fluctuations (fig.IV.10) seraient liées à la formation d'un dépôt instable susceptible de recouvrir partiellement ou totalement la surface (fig. IV.11). Lorsque le dépôt est formé, l'anode devient moins réactive et, le potentiel mixte devient plus noble. A l'inverse, lorsque le dépôt se détache, l'anode se réactive et le potentiel évolue vers des valeurs plus électronégatives (fig. IV.10).

D'autres travaux [51-52] ont signalé la formation de ces dépôts. Ils sont de nature calcomagnésiens, dont les caractéristiques dépendent des conditions expérimentales et notamment du potentiel imposé et du pH du milieu [53,54].

Les travaux consacrés aux dépôts calcomagnésiens [55] s'accordent sur le fait que l'hydroxyde de magnésium se forme dans les conditions de polarisation plus cathodique. Par ailleurs des travaux récents [55, 56,57] ont permis d'observer que l'hydroxyde de magnésium se forme en premier lieu.

Les résultats de ces travaux loin d'être contradictoires s'avèrent complémentaires si on prend en considération le fait que  $Mg(OH)_2$  et  $CaCO_3$  se forment dans des conditions de polarisation relativement proches ; c'est le rapport des quantités de  $Mg(OH)_2$  et de  $CaCO_3$  qui devrait changer.

Lorsque la protection est réalisée au moyen de l'anode de magnésium, le dépôt se forme et se dégrade avec le temps. Ce phénomène peut être attribué à la formation de l'hydrogène comme il a été suggéré par d'autres auteurs [58].

En effet le potentiel du magnésium est suffisamment cathodique et le potentiel mixte relatif au couplage (fig IV.11) permet la réaction de décharge du proton



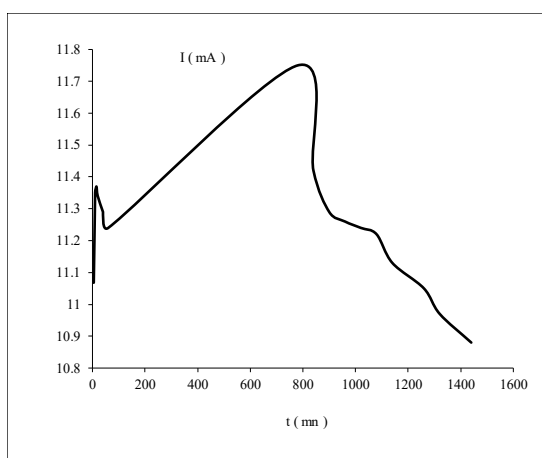
Dans ces conditions, l'alcalinisation du milieu permet la formation du dépôt calcomagnésien qui se décolle sous l'effet de la présence de l'hydrogène moléculaire.

#### IV.4.3- Essais en régime de potentiel imposé

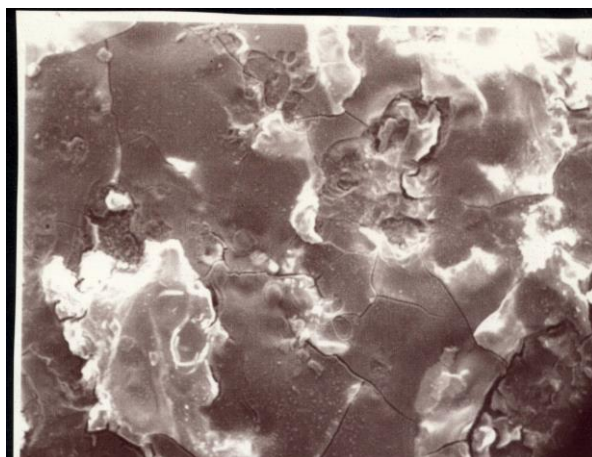
Les courbes  $I = f(t)$  sont regroupées sur les figures : IV.12, IV.14, IV.1 IV.16.

Les résultats obtenus sont cohérents avec les essais en régime de couplage galvanique.

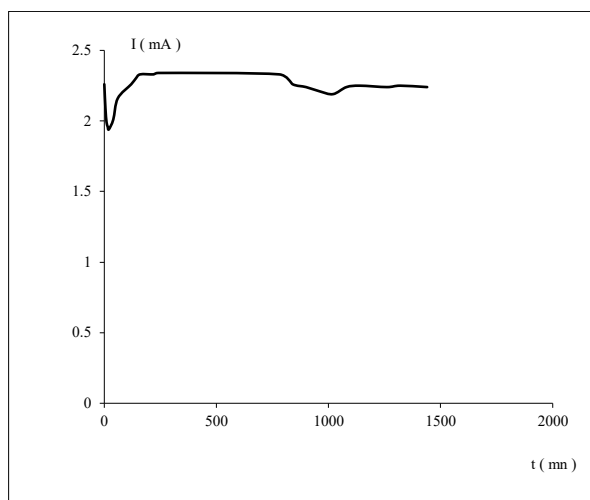
L'évolution du courant en fonction du temps dépend du potentiel imposé. Pour un potentiel imposé suffisamment cathodique (proche du potentiel en couplage dans le cas du magnésium), les intensités de courant sont élevées (environ 11mA) ce qui prouve que le dépôt n'est pas protecteur.



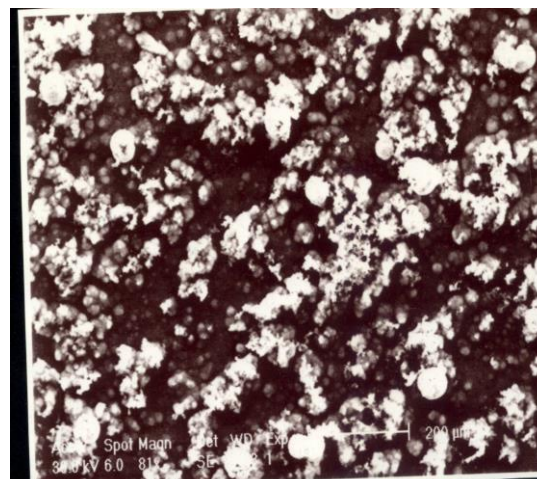
**Figure. IV.12 :** Évolution du courant cathodique de l'acier en fonction du temps à potentiel imposé (-1200mV) en eau de mer



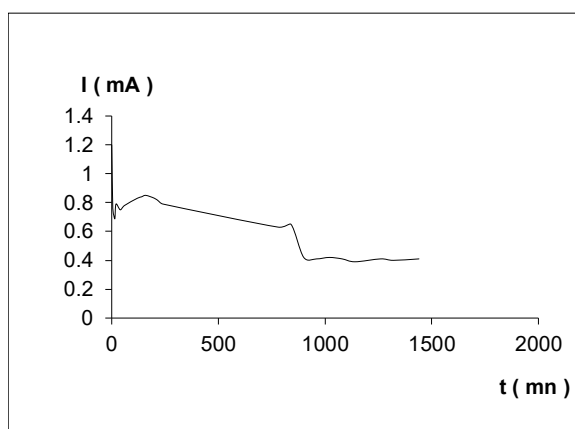
**Figure. IV. 13 :** dépôt calcomagnésien formé sur l'acier lors de polarisation dans l'eau de mer à -1200mV durant 24h



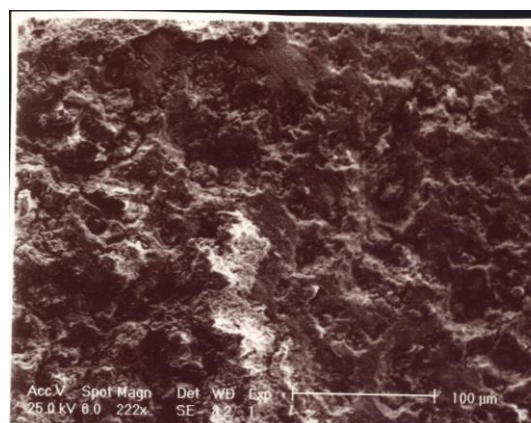
**Figure. IV.14 :** Évolution du courant cathodique de l'acier en fonction du temps à potentiel imposé (-1000mV) en eau de mer



**Figure. IV. 15 :** dépôt calcomagnésien formé sur l'acier lors de polarisation dans l'eau de mer à -1000 mV durant 24h



**Figure. IV.16 :** Évolution du courant cathodique de l'acier en fonction du temps à potentiel imposé (-900mV) en eau de mer



**Figure. IV. 17 :** dépôt calcomagnésien formé sur l'acier lors de polarisation dans l'eau de mer à -900 mV durant 24h

En effet les observations au MEB (fig. IV.15), montrent que le dépôt est fissuré et de mauvaise adhérence. La présence de cratères peut être liée, à la présence de l'hydrogène moléculaire formé par la réduction du proton comme il a été suggéré précédemment.

Lorsque le potentiel imposé est moins électronégatif (-1000mV, -900mV/Ag-AgCl), l'intensité du courant diminue notablement et le dépôt obtenu recouvre de manière homogène toute la surface (fig. IV.17). Dans ces conditions les valeurs de potentiel imposé sont proches des valeurs de couplage obtenues dans le cas des anodes de Zn, qui donnent également lieu à de faibles intensités de courant.

# CONCLUSION

## Conclusion

---

Dans ce travail, nous avons étudié les conditions d'emploi de l'anode couramment utilisée dans l'industrie l'anode de zinc(Zn) avec polissage dans NaCl 30g/l, dans ce but nous avons réalisé les essais électrochimiques suivants :

- > Evolution du potentiel d'abandon de l'anode montre un déplacement du potentiel vers des valeurs plus électronégatives et un état quasistationnaire est obtenu à partir de 45mn d'immersion
- > Fluctuations de potentiel après le tracé des courbes de polarisation potentiostatiques seraient liées à la formation d'un dépôt instable susceptible de recouvrir partiellement ou totalement la surface.
- > Les potentiels mixtes des piles acier /anodes, et les courants débités par les anodes ne dépendent pas uniquement de l'état de surface mais également de la conductivité du milieu
- > Les dépôts les plus adhérents se forment à des potentiels moins électronégatifs (1000mv;-900mv/AgCl). mettant en jeu non pas la réduction du proton mais celle de l'eau.
- > Le diagramme d'impédance présente deux boucles capacitives (haute et moyennes fréquences). Généralement, la première boucle est attribuée à la capacité de la double couche électrochimique et la deuxième boucle correspond à la formation d'une couche de produit de corrosion à la surface. Une boucle inductive a été observée après une journée d'immersion liée à la présence des piqûres et à la suite de la présence des espèces adsorbées intermédiaires pendant la réaction dissolution du Zinc ;
- > Les observations au MEB, montrent que le dépôt est fissuré et de mauvaise adhérence. La présence de cratères peut être liée, à la présence de l'hydrogène moléculaire formé par la réduction du proton.
- > Lorsque le potentiel imposé est moins électronégatif-1000mV. -900mV/Ag- AgCl). L'intensité du courant diminue notablement et le dépôt obtenu recouvre de manière homogène toute la surface.

## **Conclusion**

---

### **Perspectives**

Vu l'intérêt scientifique et industrielle de notre travail, il serait intéressant de poursuivre cette étude dans différentes conditions telles que des temps d'immersion très longs. Des températures élevées, différentes concentrations de NaCl, etc. En plus, d'autres techniques plus performantes peuvent être utilisées pour l'étude et la caractérisation de nos mélanges à savoir l'impédance locale, la XPS et le Raman in-situ qui permettent de déterminer les mécanismes de formation, d'adsorption et de croissance des films d'oxydes à différentes étapes de leur formation et de voir le côté tribologique des surfaces

## Résumé

---

La protection cathodique est l'une des méthodes les plus souvent utilisées pour protéger les Structures en acier immergées dans l'eau de mer. Cette protection peut être utilisée seule ou associée à des revêtements comme les systèmes de peinture. L'objectif de ce travail est de déterminer la pérennité de ce système de protection, soit par l'étude du caractère sacrificiel des anodes à base de zinc. Nous avons utilisé des méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaires alors que pour leur caractérisation nous avons fait appel à des méthodes spectroscopiques telles qu'EDX et RAMAN. Les résultats obtenus par l'utilisation de l'anode de Zinc ont permis de mettre en évidence les conditions d'activation et de passivation qui présentent un intérêt industrielle. Le fonctionnement des anodes étudiées a été relié à la nature des produits de corrosion formée à la surface. Pour le couplage galvanique et lorsque le potentiel imposé est moins électronégatif (-1000mV, -900mV/Ag-AgCl), l'intensité du courant diminue notablement et le dépôt obtenu recouvre de manière homogène toute la surface. Dans ces conditions les valeurs de potentiel imposé sont proches des valeurs de couplage obtenues dans le cas des anodes de Zn, qui donnent également lieu à de faibles intensités de courant.

## Abstract

Cathodic protection is one of the most common methods used to protect Steel structures immersed in sea water. This protection can be used alone or in combination with coatings such as paint systems. The objective of this work is to determine the durability of this protection system by studying the sacrificial character of zinc-based anodes. We used stationary and non-stationary electrochemical methods while for their characterization we used spectroscopic methods such as EDX and RAMAN. The results obtained by the use of the zinc anode allowed to highlight the activation and passivation conditions which are of industrial interest. The operation of the studied anodes was related to the nature of the corrosion products formed on the surface. For galvanic coupling and when the imposed potential is less electronegative (-1000mV, -900mV/Ag-AgCl), the intensity of the current decreases significantly and the deposit obtained covers the whole surface homogeneously. Under these conditions the imposed potential values are close to the coupling values obtained in the case of Zn anodes, which also give rise to low current intensities.

## ملخص

الحماية الكاثودية هي إحدى الطرق الأكثر استخدامًا لحماية الهياكل الفولاذية المغمورة في مياه البحر ، ويمكن استخدام هذه الحماية بمفردها أو مع طبقات الطلاء مثل أنظمة الطلاء. الهدف من هذا العمل هو تحديد متانة نظام الحماية هذا ، إما من خلال دراسة الطابع قرباني للأنودات القائمة على الزنك. استخدمنا الطرق لتوصيفها. EDX و RAMAN الكهروكيميائية الثابتة وغير الثابتة بينما استخدمنا طرق التحليل الطيفي مثل جعلت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام أنود الزنك من الممكن تسليط الضوء على شروط التنشيط والتخميل ذات الأهمية الصناعية. ارتبط عمل الأنودات المدروسة بطبيعة نواتج التآكل المتكونة على السطح. بالنسبة للاقتران (Ag-AgCl / الجلفاني وعندما تكون الإمكانيات المفروضة أقل كهربية (-1000 مللي فولت ، -900 مللي فولت ، تنخفض شدة التيار بشكل ملحوظ ويغطي الرواسب التي تم الحصول عليها بالسطح بالكامل بطريقة متجانسة. في ظل هذه الظروف ، تكون القيم المحتملة المفروضة قريبة من قيم الاقتران التي تم الحصول عليها في حالة أنودات الزنك ، والتي تؤدي أيضًا إلى انخفاض شدة التيار.

# LES RÉFÉRENCES

## Les références

---

- [1] .Paul-Louis FABRE, O.REYNES, électrochimie résumé de cours et exercices corrigés,ellipses 214.
- [2].J.Benard, A.Michel, J.Philibert et J.Talbot, Métallurgie Générale, Masson Editeurs, 1969.
- [3].G.Daufin, J.Talbot. HAL « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. 1ère partie Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le lait, INRA édition. 1971. pp 375-398.
- [4]. H.Mamache. “ Etude du problème de corrosion au niveau des installations du surface ». Mémoire de fin de période de mise en situation professionnel Ingénieur Exploitation. IAP.2017.
- [5]. Doly G.Seica. M.V.Grabinsky. The role of soil in the external corrosion of cast iron. Water mains intoronto.Canada.2003.
- [6].S.Marmi. « Effets des inclusions sur la corrosion des aciers au carbone ». Mémoiremagister. Université Mohammed khider, Biskra. 2003.
- [7].H.Marmi « Elaboration et caractérisation des dépôts composites Ni-Co par voie électrolytique . Mémoire magister. Université Mohammed Khidher. Biskra.2007.
- [8].S. Bensaada. Cours de corrosion ; Livre en ligne.
- [9].D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ;Livre Edition: 1.03.4278 (2004) Pages (6-7).
- [10]. Matériaux métallique. Phénomène de corrosion. 4ème partie les différentes formes de corrosion aqueuse. pp 57.86.
- [11]. D. Bouzidi « corrosion et protection cathodique des conduites souterraines ». Ecole de technologie supérieure université du Québec. 2001.
- [12].E.Hammer Norman, *Scope and importance of inhibitor technology*, Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers,(1973).
- [13].C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [14].W.Taleb, Mémoire de magister ; « Comportement électrochimique de l'acier dans milieu acide. Influence de quelques inhibiteurs », Université de Batna (2009).
- [15].A.Jarrah « Développement de méthodes statistiques et probabilistes en corrosion par piqûres pour l'estimation de la profondeur maximale-application de l'Aluminium A5. Ecole nationale supérieure d'arts et matières. Thèse Doctorat. Paris tech. 2009.
- [16].P. A. Schweitzer; «Fundamentals of corrosion mechanisms, causes, and preventative methods » by Taylor and Francis Group, LLC. (2010).
- [17]. Dr. H. Bensabra. Cours de corrosion et protection des métaux. Université de Jijel 2016.
- [18]. Dr. H. Bensabra. Cours de corrosion et protection des métaux. Université de Jijel 2016.

## Les références

---

- [19]. D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ;Livre Edition: 1.03.4278 (2004) Pages (6-7).
- [20]. R. Mehibil. Mémoire de Magister ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Université de Skikda (2008).
- [21]. C. Defontaine, «Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissementaccéléré », Journée thématique (2011).
- [22]. S.Selmane, Mémoire de magister ; « Comportement électrochimique de l'acier A105dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Université de jijel (2008).
- [23]. H. H. Uhlig, Corrosion et protection, Dunod Paris, 204(1970).
- [24]. D. Landolt, « Corrosion et chimie des surfaces des métaux » Presses Polytechniques etUniversitaires Romandes (2003).
- [25] CEFRACOR, Certification et Protection Cathodique, 28 Rue Dominique – 75007 Paris, 2011.
- [26] CEFRACOR, Marcel Roche : L'essentiel sur la Protection Cathodique, Mars 2015.
- [27] Amina GHAMRI, Travail de Magister : Etude de la Protection par Inhibiteur des Ouvrages du Gaz, Université Mohamed KHIDAR Biskra, 2013.
- [28] INERIS DRA-PREV : Protection cathodique Version1.1.doc BADORIS, Janvier 2008.
- [29] Elie SASSINE, Thèse de doctorat : Protection cathodique du béton armé par revêtement électroconducteur autonome, Institut National des Sciences appliquées de Toulouse, Juillet 2018.
- [30] Djamel BOUZIDI, En vue de l'obtention d'un diplôme Maitrise en génie : Corrosion et Protection Cathodique des Conduites Souterraines, Université de Québec MONTRÉAL, MARS 2011.
- [31] Gražulis, S., D. Chateigner, D.R. T., L. L., and B.A. L., Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures. Journal of Applied Crystallography, 2009. 42(1-4).
- [32] Zhang, D., P. Zhang, S. Song, Q. Yuan, P. Yang, and X. Ren, Simulation of magnesium hydroxide surface and interface. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 612(0): p. 315-322.
- [32] Krauss, C., Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique. Université de Caen, 2009.
- [33] Elfil, H., Contribution à l'étude des Eaux Géothermales du Sud Tunisien : Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage. Thèse I.N.S.A Toulouse, 1999.
- [34] Gražulis, S., D. Chateigner, D.R. T., L. L., and B.A. L., Op-cit.

## Les références

---

- [35] Tlili, M., M. Ben Amor, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin, and P. Rousseau, Characterization of CaCO<sub>3</sub> hydrates by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001. **33**: p. 10-16.
- [36] Gražulis, S., D. Chateigner, D.R. T., L. L., and B.A. L., Op-cit.
- [37] Krauss, C, Op-cit.
- [38] Morse, J.W., R.S. Arvidson, and A. Lüttge, Calcium carbonate formation and dissolution. *Chem. Rev.*, 2007. **107**: p. 342-381
- [39] Roques, H., *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. Techniques et documentations- Lavoisiers*, Paris, 1990.
- [40] Ibid.
- [41] Loste, E., R.M. Wilson, R. Seshadri, and F.C. Meldrum, The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, 2003. **254**(1–2): p. 206-218.
- [42] Elfil, H. and H. Roques, Op-cit.
- [43] Loste, E., R.M. Wilson, R. Seshadri, and F.C. Meldrum, Op-cit.
- [45] Rousseau, C., F. Baraud, L. Leleyter, M. Jeannin, and O. Gil, Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment. *Corrosion Science*, 2010. **52**(6): p. 2206-2218.
- [46] Karoui, H., B. Riffault, M. Jeannin, A. Kahoul, O. Gil, M. Ben Amor, and M.M. Tlili, Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on CaCO<sub>3</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> formation. *Desalination*, 2013. **311**(0): p. 234-240.
- [47] Loste, E., R.M. Wilson, R. Seshadri, and F.C. Meldrum, The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, 2003. **254**(1–2): p. 206-218.
- [48] Gil, O., P. Refait, J.B. Memet, and L. Seguy, Étude des dépôts calcomagnésiens formés sur acier lors de la protection cathodique : dépôts naturels et dépôts préparés en laboratoire. *Journal européen d'hydrologie* 2000. **31**: p. 167-182.
- [49] V.MAILLOT, Thèse de doctorat, Univ. La rochelle, France (1998)
- [50] C.DESLOUTS et al, *Materials Science forum*, Vol. 289, pp.1163-1180, (1998)
- [51] PASCAL, *Nouveau traité de chimie minéral*, Tome IV, (1958)
- [52] G. FALIINI, S.ALBECK, S.WETNER, L. ADDADI, *Science*, Vol.270,
- [53] K. NAKA, K. KEUM, Y. TANAKA, Y.CHUJO, *Chem. Commun.*, , pp.1537,

## Les références

---

- [54] **D.CHAKRATY, S.MAHAPATRA, J. MATER**, Chem, Vol. 9, pp. 2953,
- [55] **R.FAIVRE, R.WALLEYS**, Comp. Rmed. Acad.Sci, pp 285-287, (1950)
- [56] **A.KATZ**, Géochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 37, pp. 1563-1586, (1973)
- [57] **SIIMKISS**, Nature, Vol. 201, pp. 492-493, (1964)
- [58] **P. CATILEAU, et col**, Revue de l'institut Français du pétrole, vol. XXXIV, pp. 83-112,