Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées

Maud Barbalat

▶ **To cite this version:**

Maud Barbalat. Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées. Autre [cond-mat.other]. Université de La Rochelle, 2012. Français. NNT : 2012LAROS356 . tel-00816003

HAL Id: tel-00816003
https://theses.hal.science/tel-00816003

Submitted on 19 Apr 2013

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

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

UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

Laboratoire d'Études des Matériaux en Milieux Agressifs

REDÉCOUVRONS L'ÉNERGIE

ÉCOLE DOCTORALE Gay Lussac
Sciences pour l'environnement

Laboratoire d'Études des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA)

THÈSE

Présentée par :

Maud BARBALAT

Soutenue le 14/02/2012
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : Génie des Matériaux

Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées.

JURY :

Christine BLANC	Professeur, ENSIACET, Toulouse	*Rapporteur*
Otavio GIL	Professeur, Université de Caen	*Rapporteur*
Bernard TRIBOLLET	Directeur de Recherche CNRS, LISE (UPR15), Paris	*Président*
Didier CARON	Docteur, Ingénieur, société GDF SUEZ	*Examinateur*
Philippe REFAIT	Professeur, Université de La Rochelle	*Directeur de thèse*
Sylvain FONTAINE	Ingénieur, société GRTgaz	*Invité*
François CASTILLON	Ingénieur, société TIGF	*Invité*

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu M Xavier Feaugas, directeur du laboratoire LEMMA et M Benoît Acker, chef de pôle TTP pour avoir accepter de voir cette thèse se réaliser dans leurs locaux respectifs.

Un grand merci à Christine Blanc, professeur à l'ENSIACET et Otavio Gil, professeur à l'université de Caen pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Un grand merci à mon cher directeur de thèse, Philippe Refait pour son suivi rigoureux, ses conseils avisés et surtout sa constante bonne humeur et une vision toujours positive de l'avancée de mes travaux.

Merci à mes encadrants à GDF Suez, Didier Caron, chef de macro-projet pour m'avoir proposé cette thèse et Lise Lanarde, ingénieur de recherche pour sa rigueur scientifique, le suivi au quotidien de mon travail et sa relecture approfondie et pointue de mes travaux.

Merci à Michel Meyer, expert corrosion, pour avoir posé un regard certes correcteur sur mes travaux mais toujours bienveillant.

Merci à Jean Vittonato et Eric Agel, ingénieurs chez Total, pour avoir accepté de suivre cette aventure parfois périlleuse. J'espère qu'ils trouveront ici une partie des réponses aux nombreuses questions qu'ils se posaient.

Merci à Sylvain Fontaine, ingénieur à GRT Gaz et à François Castillon, ingénieur à Tigf, pour leur connaissance du réseau sur le terrain qui donne à cette thèse des perspectives d'applications non négligeables. Merci pour leur aide lors du montage des essais et leur retour d'expérience sur la mesure de la chute ohmique.

Merci à toute l'équipe du bâtiment F : Jérôme Poenou, responsable du laboratoire Corrosion et avant lui Vincent Paradowski, Francis Curie, responsable du laboratoire de Métallurgie et Elisabeth Fleury, ingénieur de recherche.
Merci Jérôme pour avoir suivi et subi toutes mes crises de rires, de larmes, de profonds abattements et de fols enthousiasmes. Merci pour ta présence et ton soutient et bon courage pour ta formation !
Merci Vincent pour les discussions matinales et pour toujours m'avoir encouragé à chercher plus loin.
Merci Francis, pour les thés du matin et de l'aprem et pour ton écoute. Je fais désormais moi aussi partie du FLNC, le Front de Libération National de la Creuse.
Merci Elisabeth, co-bureau pétillante, de nos nombreuses discussions sur la thèse, de m'avoir aidé lors de ma recherche d'emploi et surtout m'avoir permis de poser un regard plus que positif sur mon travail.

Merci à tous ceux du site du CRIGEN qui ont rendu ces 3 ans époustoufflants : merci pour les petits déj, les déjeuners, les repas animés de la cantine, les barbecues (bip up pour Jean), les pots de départ, ceux de naissances…

Merci à Michel et Tanguy, pour tous ces km parcourus dans la bonne humeur et ses discussions sans fin. Merci Michel pour ton écoute et promis je te trouve des raquettes pour Noël prochain. Merci Tanguy pour tes conseils de pro pour rédiger un CV et tes blagues (oui toutes).

Il ne me faudrait pas oublier mes amis, mes TS3 adorés, qui ont écouté mes histoires de tuyaux rouillés depuis plus de 3 ans. Bravo à tous pour avoir aussi bien réussi. Et Marion, Solène, Julie, Sophie, bon courage pour vos thèses (promis on fera un club après).

Et maintenant c'est vers ma famille que je me tourne. Merci à mes parents pour m'avoir toujours accompagnée et encouragée lors des mes choix. Merci pour votre écoute, vos sages conseils et votre amour infini.
Merci à mes frères, pour leur soutient sans faille et bravo à vos deux pour vos brillants parcours sans faute. Je m'en inspire souvent…
Merci à ma Nice Sister et à ma « P'tite » Belle Sœur pour votre écoute et votre bonne humeur !
Merci à Margaux, pour avoir illuminé ma fin de rédaction.

Merci à Nicolas, pour tout ce qu'il a fait pour moi, pour son écoute quotidienne, sa dé-dramatisation de mes « malheurs », son recul, son humour et la confiance infinie dont il m'a fait preuve. Ma thèse est écrite, j'espère que le prochain chapitre pourra s'écrire à 4 mains…

Je dédie cette thèse à la mémoire de Dominique Barbalat, docteur douée et femme de mouvement, qui m'a très tôt donnée envie de me lancer dans cette longue et belle aventure.

RESUMES

En France, l'ensemble des canalisations exploitées pour GDF Suez et Total représente un linéaire de 37 000 km de conduites enterrées en acier. Ces canalisations sont protégées de la corrosion externe par un double système de protection : un revêtement de type hydrocarboné ou polyéthylène et une protection cathodique (PC) par courant imposé. Les normes EN 12954 : 2001 et ISO 15589-1 : 2003 préconisent des valeurs seuils de potentiels de protection, dépendant de critères caractérisant le sol. Cependant, selon les spécificités locales du sol et de l'environnement, ces valeurs indicatives peuvent s'avérer insuffisantes ou excessives, voire non applicables. De plus, il est nécessaire de connaître la cinétique de corrosion résiduelle pour évaluer l'efficacité du système de protection cathodique.

Un travail de laboratoire a donc été initié par GDF SUEZ et TOTAL dans le but d'améliorer le suivi de l'application des critères de protection cathodique en (i) développant des outils et des méthodes pour estimer la corrosivité du sol par la mesure de paramètres physico-chimiques et électrochimiques et (ii) en identifiant les conditions « justes et nécessaires » pour garantir une vitesse de corrosion négligeable au cas par cas.

Des coupons d'acier ont été enfouis dans des « soil boxes » pendant 2,5 mois, avec ou sans PC. Les « soil boxes » étaient remplies avec différents sols prélevés lors de fouilles. L'évolution en fonction du temps du système était suivi de façon hebdomadaire par la mesure du pH, de la conductivité du sol, du taux d'humidité, du potentiel redox et du potentiel d'abandon. Les vitesses de corrosion déduites des méthodes électrochimiques, i.e. la voltamétrie et la spectroscopie d'impédance, ont été comparées avec les mesures de perte de masse.

Les résultats montrent, d'une part, que l'analyse de la corrosivité du sol peut être réalisée avec la mesure de 3 paramètres prépondérants : résistivité, potentiel redox du sol et potentiel d'abandon de l'acier. Ces paramètres sont mesurables sur le terrain et permettent une bonne première estimation immédiate de la corrosivité du sol. D'autre part l'enregistrement de courbes de polarisation sur des coupons reliés à la canalisation, c'est-à-dire sous PC, peut permettre de suivre l'évolution des vitesses de corrosion résiduelle sous PC.

Buried gas transmission lines are protected against external corrosion by organic coatings. Cathodic protection (CP) is designed and operated with the aim to mitigate corrosion where coating is faulty. The EN 12954: 2001 standard specifies reference values of the protection potentials according to soil conditions. However some kind of soils, like silt and clay with high resistivity, are not considered by this standard. Moreover, it is necessary to estimate the residual dissolution rate of the structure under CP so as to quantify and optimize the efficiency of the CP system setup.

A laboratory study has been initiated by GDF SUEZ and TOTAL with the general aim to improve guidance on cathodic protection criteria by (i) developing tools and methods to estimate soil corrosivity from electrochemical and physico-chemical parameters and (ii) identifying the "necessary and sufficient" conditions to guaranty a negligible corrosion rate on a case by case.

Steel coupons were buried in soil boxes for 2.5 months, with or without CP. The soil boxes were filled with various soil media from the field. The evolution with time of the corrosion systems was followed by weekly measurements of physico-chemical and electrochemical parameters: pH, soil conductivity, humidity level, redox potential of soils and open circuit potential of steel coupons. The corrosion rates deduced from electrochemical methods, i.e. voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, were compared to weight loss measurements.

Results show, on one hand, that soil corrosivity could be estimated by the measurements of 3 main parameters: soil resistivity, redox potential of soil and open circuit potential of steel. These parameters could be measured on the field and could immediately give a first good estimation of the soil corrosivity. On the second hand, a detailed analysis of the polarization curves led to an estimation of residual corrosion rates of coupons under CP. The decrease with time of this residual corrosion phenomenon could be followed and quantified. In the experimental conditions considered here, the efficiency of the CP could be demonstrated. Moreover, the methodology could allow adjusting the protection potential, if necessary.

LISTE DES SYMBOLES

/Cu/$CuSO_4$	Par rapport à l'électrolyte de cuivre-sulfate de cuivre saturé
B	Coefficient de proportionnalité entre le courant de corrosion et la résistance de polarisation dans la relation de Stearn-Geary
b_a	Pente de la droite anodique sur un graphique E = f(|log j|)
b_c	Pente de la droite cathodique sur un graphique E = f(|log j|)
C_{dl}	Capacité de double-couche
CL	Corrosion libre
CPE	Constant phase element : élement de phase constante
DIN	Deutsches Institut für Normumg : Institut normatif allemand
E^0	Potentiel standard
E_0	Potentiel à l'équilibre
$E_{0,a}$	Potentiel à l'équilibre pour la réaction anodique
$E_{0,c}$	Potentiel à l'équilibre pour la réaction cathodique
E_{ab}	Potentiel d'abandon
E_{corr}	Potentiel de corrosion libre
ECS	Electrode au calomel saturé
EN	European norma : norme européenne
E_{off}	Potentiel mesuré immédiatement après la coupure du courant de PC ou potentiel corrigé de la chute ohmique
E_{on}	Potentiel à courant enclenché ou potentiel comprenant une part de chute ohmique
E_p	Potentiel de protection
$E_{pc\ appliqué}$	Potentiel de protection appliqué entre le coupon et la contre-électrode
$E_{pc\ appliqué}$	Potentiel de protection à appliquer théoriquement entre le coupon et la contre-électrode, déterminé par les courbes de polarisation pour atteindre une vitesse de 10 µm.an^{-1},
E_{redox}	Potentiel d'oxydo-réduction

ESH	Electrode standard à hydrogène
F	Constante de faraday (96500 $C.mol^{-1}$)
f	fréquence
$I_{0,a}$	Courant d'échange anodique
$I_{0,c}$	Courant d'échange cathodique
I_{corr}	Courant de corrosion
$I_{pc\ appliqué}$	Courant de protection envoyé sur le coupon
$I_{pc\ théorique}$	Courant de protection à envoyer théoriquement sur le coupon déterminé par les courbes de polarisation pour atteindre une vitesse de 10 $\mu m.an^{-1}$
ISO	International Organization for Standardization : Organisation internationale de normalisation
φ	angle de déphasage
$j_{an\ rés}$	Densité de courant anodique résiduelle sous PC
ln	logarithme népérien
$\log_{10}$	logarithme décimal
n	nombre d'électrons échangés dans la réaction
NBS	National bureau of Standard
PC	Protection cathodique
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
R	Constante des gaz parfait (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
R_e	Résistance d'électrolyte
R_p	Résistance de polarisation
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
σ	Ecart-type à la moyenne
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
t	Temps

T	Température
$V_{corr\ rés}$	Vitesse de corrosion résiduelle sous PC en µm.an^{-1}
$V_{balayage}$	Vitesse de balayage
V_{corr}	Vitesse de corrosion en µm.an^{-1}
V_{max}	Vitesse maximale
V_{min}	Vitesse minimale
ω	Pulsation
Z_e	Partie réelle de l'impédance
Z_{im}	Partie imaginaire de l'impédance
α_a	Coefficient de transfert de charge associé à la réaction anodique (compris entre 0 et 1)
α_b	Coefficient de transfert de charge associé à la réaction cathodique (compris entre 0 et 1)
β_a	Coefficient de Tafel anodique
β_c	Coefficient de Tafel cathodique
ΔE	Delta de potentiel entre le potentiel du coupon et le potentiel appliqué
ρ	Résistivité de sol

TABLE DES MATIERES

Sommaire

RESUMES 4
LISTE DES SYMBOLES 5
INTRODUCTION 12
1. CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE 14
1.1. Les canalisations enterrées 14
1.2. Corrosion des aciers 15
1.2.1. Définition de la corrosion 15
1.2.2. Le contrôle électrochimique de la corrosion 17
1.2.3. Le principe de la protection cathodique 19
1.2.4. Les critères de protection cathodique 21
1.2.4.1.a) Le critère en polarisation des « -0,850 V off /Cu/$CuSO_4$» 22
1.2.4.1.b) Le critère en polarisation des « -0,850 V on/Cu/$CuSO_4$ » 23
1.2.4.1.c) Le critère en dépolarisation des 100 mV 24
1.2.4.1.d) Le critère de polarisation des 300 mV 24
1.2.4.1.e) Le critère de « la droite de Tafel » 26
1.2.4.1.f) Le critère du courant de protection en réseau 26
1.2.5. Synthèse 27
1.3. Les paramètres environnementaux influant sur la corrosivité du sol 28
1.3.1. Les paramètres directs 28
1.3.1.1.a) La granulométrie-la texture 29
1.3.1.1.b) La chimie du sol 30
1.3.1.1.c) La teneur en eau 32
1.3.1.1.d) Le pH 34
1.3.1.1.e) La température 35
1.3.1.1.f) L'aération 35
1.3.1.1.g) La résistivité 36
1.3.2. Les paramètres électrochimiques 39
1.3.2.1.a) Le potentiel d'oxydo-réduction 39
1.3.2.1.b) Le potentiel d'abandon 43
1.3.3. Synthèse 45
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 46
2. CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 47
2.1. Les électrodes 47
2.1.1. Les échantillons 47
2.1.2. Les électrodes de référence 48

2.1.3. Les contre électrodes 48
2.2. La cellule électrochimique 48
2.3. Les sols 50
2.4. La détermination de la vitesse de corrosion par perte de masse 55
2.5. Les paramètres physico-chimiques 56
2.6. Les mesures électrochimiques 58
2.6.1. Les processus anodique et cathodique uniquement contrôlés par le transfert de charges 58
2.6.2. La résistance de polarisation 60
2.6.3. La mesure de la chute ohmique 61
2.6.3.1.a) La spectroscopie d'impédance électrochimique 61
2.6.3.1.b) Le Coucou 4 voies 64
2.6.3.1.c) L'oscilloscope 65
2.6.4. Les courbes de polarisation 66
2.6.4.1.a) La mesure du courant de corrosion libre 67
2.6.4.1.b) L'extrapolation du courant résiduel de corrosion 68
2.6.4.1.c) Détermination du potentiel de protection 71
2.7. Présentation des essais 73
3. CHAPITRE III. AGRESSIVITE DE SOL ET COTATION DE CORROSIVITE 76
3.1. Cotations de corrosivité des sols étudiés par la norme DIN 50929 : 1985 76
3.1.1. Exposé de la norme DIN 76
3.1.2. Application aux sols étudiés 78
3.1.3. Classement des sols 79
3.2. Vitesses de corrosion libre et paramètres environnementaux 82
3.2.1. Influence des paramètres environnementaux sur la vitesse de corrosion 83
3.2.1.1.a) La résistivité 83
3.2.1.1.b) La teneur en eau 85
3.2.1.1.c) Le potentiel redox 86
3.2.1.1.d) Le potentiel d'abandon 88
3.2.2. Corrélation entre les différents paramètres environnementaux 89
3.2.3. Synthèse 93
3.3. Proposition d'une nouvelle cotation de corrosivité 94
3.4. Méthodes applicables sur le terrain 98
3.5. Conclusion du chapitre III 100
4. CHAPITRE IV. CINETIQUES DE CORROSION LIBRE DANS 2 SOLS CARACTERISTIQUES DE PASSAGE DE CANALISATIONS 101
4.1. Vitesses de corrosion déduites des pertes de masse 101
4.1.1. Sol de Bretagne 101
4.1.2. Sol des Landes 102
4.1.3. Discussion 102
4.2. Résistance de polarisation 103
4.2.1. Comparaison spectroscopie d'impédance/voltamétrie autour de E_{corr} 105
4.2.2. Comparaison avec les résultats déduits des mesures de perte de masse 108
4.2.3. Synthèse 112

4.3. Voltamétrie cyclique 112
4.3.1. Etude des variations de V_{corr} pour différents coupons en sol Br-20 113
4.3.2. Etude des variations temporelles de V_{corr} sur un coupon en sol Br-20 116
4.3.3. Etude des variations de V_{corr} sur différents coupons en sol Br-100 121
4.3.4. Etude des variations temporelles de V_{corr} pour le sol La-84 et La-circulation 124
4.4. Conclusion du chapitre IV 130
5. CHAPITRE V. CINETIQUES DE CORROSION RESIDUELLE POUR UN ACIER BAS CARBONE SOUMIS A UNE PROTECTION CATHODIQUE DANS UN SOL DE BRETAGNE ET DES LANDES 132
5.1. Sol de Bretagne 133
5.1.1. Mesure de la chute ohmique 133
5.1.2. Vitesses de corrosion résiduelle déduites des pertes de masse et valeurs de courants et potentiels de protection appliqués 137
5.1.3. Suivi de la corrosion résiduelle via les courbes de polarisation 145
5.1.3.1.a) Etude de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) déduites de différentes courbes obtenues en sol Br-20 146
5.1.3.1.b) Suivi de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) sur 2 coupons enterrés en sol Br-20 147
5.1.3.1.c) Etude de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) sur différentes coupons en sol Br-100 155
5.2. Sol des Landes : évaluation du protocole d'interprétation des courbes de polarisation dans le cas d'une PC mal-dimensionnée 157
5.2.1. Mesure de la chute ohmique 157
5.2.2. Vitesses de corrosion résiduelle déduites de pertes de masse, densités de courants, potentiels de protection appliqués et potentiels redox 158
5.2.3. Suivi de la corrosion résiduelle par voltamétrie 162
5.2.3.1.a) Suivi de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) des coupons placés sous PC conforme 162
5.2.3.1.b) Suivi de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) des coupons placés sous une PC inférieure à la norme 165
5.3. Conclusion du chapitre V 168
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 169
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 172
ANNEXE I: MESURE DE LA CHUTE OHMIQUE ..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
ANNEXE II : DETERMINATION DE LA VITESSE DE BALAYAGE POUR L'ACQUISITION DES COURBES DE POLARISATION ..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
ANNEXE III : CALCUL DE CORROSIVITE PAR LA NORME DIN 50929 : 1985 POUR LES SOLS ETUDIES 1866
ANNEXE IV : VITESSES DE CORROSION LIBRE DEDUITES DES MESURES DE PERTE DE MASSE POUR L'ACIER X70 DANS LES SOLS ETUDIES 1888
ANNEXE V : SUIVI DU PH ET DE LA TEMPERATURE SUR LES 9 SOLS 189

ANNEXE VI : DETERMINATION DE LA NOTE DE CORROSIVITE DES 9 SOLS AVEC LA NOUVELLE COTATION 190

ANNEXE VII : DETERMINATION DE LA R_P SUR LES SOLS DE BRETAGNE ; EXEMPLE DU SOL BR-20 19191

ANNEXE VIII : VALEURS DE POTENTIELS APPLIQUES PAR COUPON SUR LE SOL DES LANDES 19393

INTRODUCTION

En France, l'ensemble des canalisations exploitées pour GDF Suez et Total représente un linéaire de 37 000 km de conduites enterrées en acier. Ces canalisations sont protégées de la corrosion externe par un double système de protection : un revêtement de type hydrocarboné ou polyéthylène et une protection cathodique par courant imposé.

Le revêtement isolant électrique crée un effet de barrière entre l'acier des canalisations et le milieu environnant. Malheureusement, la présence d'imperfections ou de blessures susceptibles de se produire lors de la pose ou de la vie de l'ouvrage requiert une protection complémentaire : la protection cathodique (PC). Elle consiste à amener l'ensemble de la surface de l'acier exposée au milieu environnant à un potentiel électrochimique suffisamment « électronégatif » pour le placer en situation de corrosion pratiquement négligeable. La protection cathodique s'effectue au moyen d'un générateur qui débite un courant entre la canalisation et une électrode auxiliaire enterrée à proximité, de manière à ce que l'acier devienne la cathode du système.

D'après les normes EN 12954 : 2001 et ISI 15589-1 : 2003, le potentiel de protection des canalisations est défini comme le potentiel d'électrode (i.e. le potentiel électrochimique) de la structure pour lequel la vitesse de corrosion du métal est inférieure ou égale à 10 µm.an^{-1}. Traditionnellement, il est d'usage de suivre l'efficacité du système de protection cathodique (PC) sur la base du respect du potentiel de protection de l'acier. Ces normes préconisent des valeurs seuils, dépendant de critères caractérisant le sol.

Cependant, selon les spécificités locales du sol et de l'environnement, ces valeurs indicatives peuvent s'avérer insuffisantes ou excessives, voire non applicables. En outre, le vieillissement des ouvrages génère à la surface de l'acier des situations inédites non prises en compte par ces guides. En aucun cas il n'est possible, sur la base du fond de connaissances aujourd'hui disponible dans la profession, de relier précisément le niveau de PC à une vitesse résiduelle de corrosion. Or, pour des ouvrages soumis aux inspections réglementaires, lorsque des atteintes au métal par corrosion sont détectées, il est nécessaire de pouvoir estimer la cinétique de progression des dimensions des dommages de corrosion pour évaluer l'intégrité et la pérennité de l'ouvrage et optimiser les dépenses de maintenance[1].

Il est donc d'une grande importance économique et industrielle de pouvoir mesurer ou évaluer plus finement, localement, les vitesses de corrosion d'une canalisation revêtue, enterrée, et sous protection cathodique. En effet, il faut pouvoir procéder à temps aux réparations des dommages de corrosion externe détectés tout en préservant la fiabilité de l'ouvrage. Ainsi, les transporteurs de gaz pourront prolonger la durée de vie des canalisations et garantir une bonne disponibilité du réseau, en limitant les coupures dues aux réparations et les indisponibilités prolongées dues aux remplacements de tronçons devenus défaillants.

A ce jour, sur le terrain, pour les tronçons de canalisations soumis aux influences électriques provenant des courants alternatifs induits ou des courants vagabonds, certains transporteurs utilisent des sondes à résistance électrique, en complément des techniques traditionnelles de contrôle de l'efficacité de la protection cathodique. Ces sondes fournissent une appréciation des vitesses de corrosion, dans ces secteurs où l'acier peut être soumis à de fortes vitesses de corrosion avant l'installation de dispositifs spécifiques de protection cathodique. Il n'existe cependant pas aujourd'hui de technologie de sonde à résistance électrique suffisamment précise pour permettre d'évaluer finement la vitesse de corrosion au niveau des défauts de revêtement sur des canalisations enterrées non exposées à de telles influences électriques et protégées cathodiquement. Des sondes de mesure de la résistance de polarisation peuvent donner, sur la base d'une mesure ponctuelle et relativement

[1] Sur les ouvrages enterrés revêtus, dans la majorité des situations, seule la progression de la profondeur des corrosions est réellement significative, les autres dimensions n'ayant le plus souvent que des progressions très minimes. Nous ne nous intéressons par principe dans cette étude qu'à la vitesse de progression en profondeur des dommages de corrosion, grandeur dénommée, par la suite dans tout ce document, « vitesse de corrosion », sans aucune autre précision.

« instantanée », une évaluation de la vitesse de corrosion sur coupon enterré en situation de corrosion libre. Cependant, ces sondes évaluent des vitesses théoriques sur la base d'hypothèses quant aux mécanismes de corrosion occurrents. Il n'existe pas à ce jour de méthodologie sanctionnée par l'expérience industrielle et acceptée par la profession, permettant de transposer ces valeurs théoriques en terme de valeurs pratiques de vitesse de corrosion ou de valeurs majorantes représentatives de la gamme des vitesses réelles de corrosion subies par un tronçon de canalisation, en situation de corrosion libre, ou, a fortiori, en situation de protection cathodique. Pour justifier de la bonne protection de leurs canalisations, un protocole de détermination de la vitesse de corrosion en milieu sol est cependant nécessaire aux transporteurs de gaz.

Partant de ces constats, GDF Suez, GRTgaz, TIGF et Total ont décidé de lancer ce travail de thèse dont les objectifs généraux sont :

- proposer un protocole pertinent d'évaluation de la corrosivité d'un sol, applicable sur le terrain
- déterminer de nouvelles méthodologies de contrôle de l'efficacité de la PC
- développer des outils de mesure de la vitesse de corrosion in situ

L'étude se placera dans des sols typiques d'enfouissement des canalisations, sans interférence électrique, sans bactérie et sans pollution. Il est important de préciser que **cette thèse est une première étape pour le laboratoire dans l'étude des cinétiques de corrosion d'un acier par l'application de méthodes électrochimiques** dans un milieu aussi complexe que le sol. Il est donc naturel de commencer à étudier des mécanismes de corrosion caractéristiques et pouvant être généralisés le plus possible sur l'ensemble du réseau.

Les courants vagabonds, alternatifs et continus, et la pollution lourde sont des perturbations du sol, qui certes ont une influence néfaste sur la durée de vie des canalisations, mais qui ne correspondent en rien à un processus naturel du sol lui-même. Ce sont des phénomènes dus aux activités humaines qui se rajoutent aux caractéristiques intrinsèques du sol. De plus, leur étude par les méthodes électrochimiques est spécifique, compte-tenu de la complexité des mécanismes mis en jeu. Une thèse précédemment réalisée au laboratoire par I. Ibrahim a analysé l'influence de ces courants alternatifs en milieu sol et étudié les mécanismes spécifiques à ce type de situation.

Les phénomènes de corrosion influencée par les bactéries impliquent de la même façon une méthodologie spécifique faisant notamment appel à la microbiologie.

L'étude se concentre donc sur les éléments inhérents au sol qui seront présentés dans le chapitre I. Le chapitre II est consacré à la présentation des méthodes expérimentales utilisées tout au long de la thèse. Le chapitre III concerne la corrosivité des sols ainsi qu'une nouvelle proposition de cotation de corrosivité de sol. Les résultats concernant les vitesses de corrosion libre obtenues sur les coupons sont présentés au chapitre IV. Enfin le chapitre V regroupe les résultats obtenus sur les coupons placés sous PC.

1. CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE

1.1. Les canalisations enterrées

Le gaz naturel est transporté sous terre par gazoduc à des pressions comprises entre 10 et 85 bars. Tous les 120 à 150 km, des stations de compression créent une différence de pression entraînant ainsi le déplacement du gaz dans la canalisation à une vitesse de 15 à 20 km.h^{-1}. Ces canalisations en acier bas carbone sont enterrées à une profondeur moyenne de 1 m et leurs diamètres sont compris entre 40 et 110 cm. La figure I-1 présente le réseau français, qui totalise près de 37 000 km de canalisations.

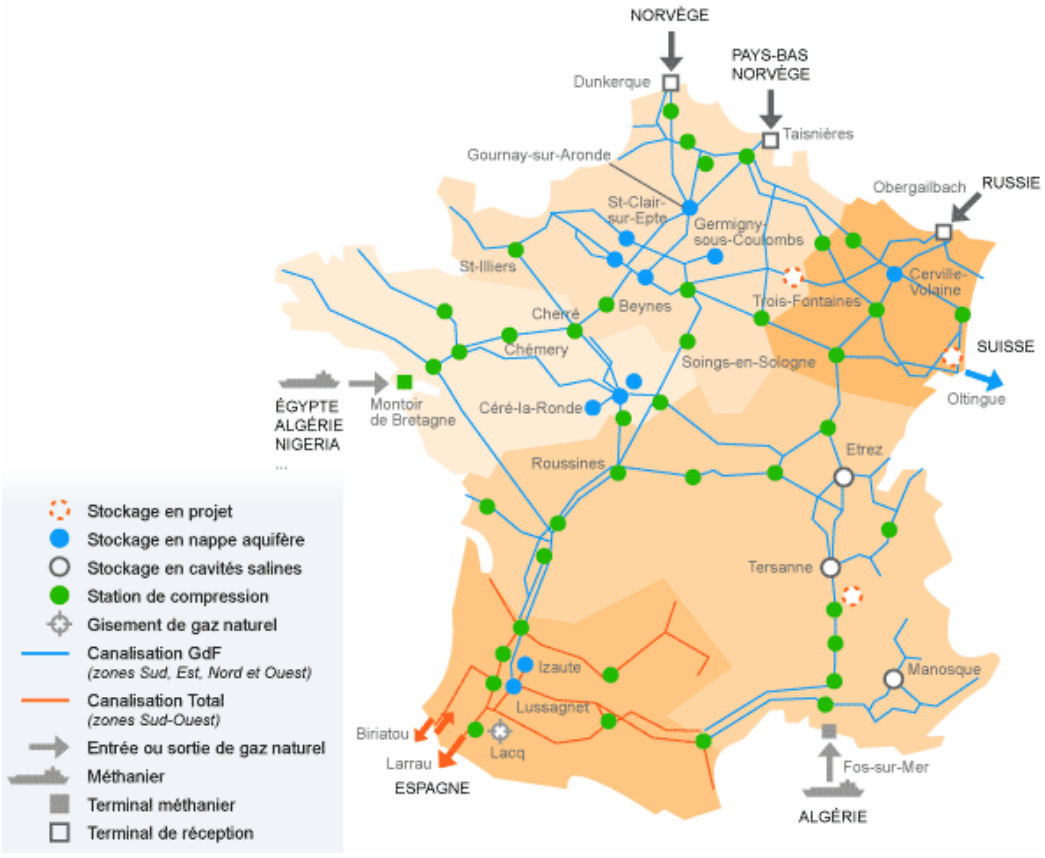


Figure I-1 : Carte de France du réseau de transport, de stockage, compression et production de gaz naturel [EDF-2009]

Les nuances d'aciers les plus communément rencontrées sur le réseau sont répertoriées dans le tableau I-1.

Désignation API 5L : 2000	Désignation EN 10208-2 : 1996	Désignation AFNOR	Famille
Grade A	L220	TUE 220	C-Mn
Grade B	L245	TUE 250	C-Mn
X42	L290	TUE 290	C-Mn-Nb
X46	L320	TUE 320	C-Mn-Nb
X52	L360	TUE 360	C-Mn-Nb
X60	L415	TUE 415	C-Mn-Nb
X65	L450	TUE 450	C-Mn-Nb-V
X70	L485	TUE 480	C-Mn-Nb-V

Tableau I-1 : Nuances d'acier typiquement utilisées sur le réseau de transport français

Les canalisations sont protégées contre la corrosion par un revêtement organique isolant assurant une protection passive. Deux principaux types de revêtements sont présents sur les canalisations :

- les revêtements hydrocarbonés, à base de brai de houille ou de bitume de pétrole,
- les revêtements polyéthylènes extrudés (PE) bi ou tri-couches.

L'emploi du PE, qui présente de meilleures propriétés physico-chimiques intrinsèques, a commencé dès les années 70, et s'est systématisé dans les années 80, suite à l'abandon des revêtements hydrocarbonés en raison de leur toxicité, notamment lors de la mise en forme. Ce fut d'abord le PE bi-couche, puis au début des années 90, le PE tri-couche qui, grâce à l'addition d'une sous-couche époxydique, se caractérise par une meilleure adhérence au substrat.

Le revêtement des canalisations peut présenter des lacunes et des griffures créées lors du transport et de la pose. Là où il n'y a plus de revêtement, le métal est en contact avec le milieu extérieur. Il peut donc être soumis à des phénomènes de corrosion que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

1.2. Corrosion des aciers

1.2.1. Définition de la corrosion

Selon la norme ISO 8044 : 2000, la corrosion est définie comme une « *interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie*». Dans le cadre de notre problématique, cette interaction est de nature électrochimique, c'est-à-dire mettant en jeu au moins une réaction anodique et une réaction cathodique.

Le processus de corrosion implique au minimum deux « demi-réactions » électrochimiques interfaciales distinctes, mais couplées, qui constituent une électrode dite «mixte» :

(1) La réaction anodique correspond au passage en solution des ions métalliques, c'est-à-dire à la corrosion du métal proprement dite :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+}_{solution} + 2e^{-}_{métal} \qquad \text{(I-1)}$$

La production des cations correspond à un courant interfacial ou transfert de charge, du métal vers la solution. Par convention, il s'agit d'un courant affecté du signe positif, appelé courant anodique et noté I_a.

(2) La réaction cathodique consomme les électrons produits par l'oxydation du métal et implique la réduction à la surface du métal d'une espèce dissoute oxydante [BER-2002]:

$$\left(Ox^{q+}\right)_{solution} + (ne^-)_{métal} \rightarrow \left(Red^{(q-n)+}\right)_{solution} \quad \text{(I-2)}$$

Cette réaction correspond à un courant interfacial cathodique I_c, circulant depuis la solution vers le métal. Par convention, ce courant est affecté d'un signe négatif. En situation de corrosion libre, ces deux courants sont, globalement et pour l'ensemble de la surface exposée, égaux, de sorte qu'aucune charge électrique « nette » ne traverse l'interface.

Dans un milieu acide aéré, la réaction cathodique dominante correspond à la réaction de réduction de l'oxygène dissous :

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad \text{(I-3)}$$

Pour un milieu neutre ou basique aéré, la réduction de l'oxygène dissous s'écrit :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad \text{(I-4)}$$

A pH suffisamment acide, la réduction cathodique des protons H^+ pour former une molécule de dihydrogène peut devenir significative voire dominante:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad \text{(I-5)}$$

Lorsque le milieu est suffisamment désaéré ou bien suffisamment alcalin, la réduction dite « réduction cathodique » de l'eau peut devenir significative ou dominante :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad \text{(I-6)}$$

On note que dans tous les cas, la réaction cathodique s'accompagne d'une augmentation du pH, puisqu'elle consomme des H^+ ou produit des ions OH^-.

La réaction globale du processus de corrosion s'écrit :

$$nFe + 2\left(Ox^{q+}\right)_{solution} \rightarrow nFe^{2+}{}_{solution} + 2\left(Red^{(q-n)+}\right)_{solution} \quad \text{(I-7)}$$

Ainsi pour tout système métal/milieu en situation de corrosion homogène, le potentiel électrochimique du métal correspondant à un courant total ($I=I_a+I_c$) globalement nul est appelé potentiel de corrosion libre et noté E_{corr}[2]. En corrosion libre, il n'y a aucune circulation nette de courant interfacial, on parle d'équilibre électrique, mais **il ne s'agit, en aucun cas, d'équilibre thermodynamique réversible**. En corrosion libre, les deux « demi-réactions » interfaciales d'oxydation et de réduction sont spontanées à l'interface électrode/électrolyte. La valeur absolue de l'un ou l'autre des deux courants interfaciaux débités par chaque demi-réaction, qui sont égaux, est appelée courant de corrosion I_{corr} :

[2] Différence entre potentiel de corrosion et potentiel d'abandon : dans ce manuscrit nous considérerons que le potentiel d'abandon, E_{ab} est le potentiel mesuré entre une électrode de métal sans aucune polarisation imposée et une électrode de référence. Le potentiel de corrosion, E_{corr} correspond au potentiel déterminé par les courbes de polarisation et il est associé au courant de corrosion I_{corr}. Pour une électrode subissant une corrosion, E_{ab} = E_{corr} dans la plupart des cas. Mais par exemple dans le cas d'une passivation, ces deux paramètres ne seraient absolument pas équivalents. Ainsi, nous utiliserons le terme E_{corr} pour établir les équations classiques de l'électrochimie et le terme E_{ab} dans la définition des protocoles expérimentaux et dans la présentation des résultats.

$$I_{corr} = I_a = -I_c \quad \text{(I-8)}$$

La valeur du potentiel de corrosion de cette électrode mixte se situe entre les valeurs des potentiels électrochimiques d'équilibre thermodynamique réversibles des 2 demi-réactions d'oxydation et de réduction (Fig. I-2) [LAN-1997].

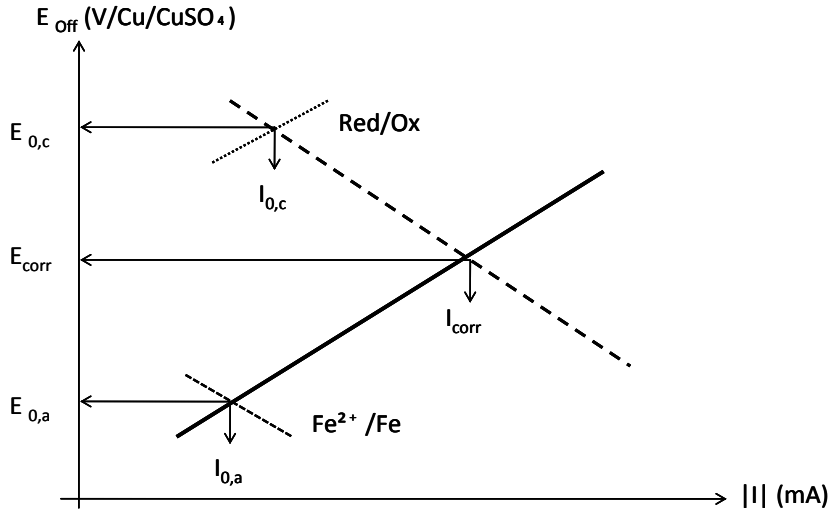


Figure I-2 : Définition du potentiel de corrosion

La figure I-2 fournit une représentation schématique d'un diagramme de polarisation en coordonnées E-log(|i|) où i est le courant débité par chaque couple Red-Ox, pour une valeur correspondante du potentiel électrochimique. Ce type de diagramme, appelé «diagramme d'Evans » combine dans une même représentation à la fois un facteur thermodynamique (le potentiel électrochimique) et un facteur cinétique (les courants i débités par chaque couple Red-Ox). Contrairement aux potentiels électrochimiques réversibles qui sont des quantités thermodynamiques, le potentiel de corrosion est une quantité qui dépend des cinétiques relatives des deux demi-réactions cathodiques et anodiques, c'est-à-dire qu'il dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions cathodiques et anodiques présentes [LAN-1997].

1.2.2. Le contrôle électrochimique de la corrosion

Les processus de corrosion comportent donc au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes comme le montre la figure I-3 dans le cas d'un métal immergé dans un milieu liquide. Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante) [LAN-1997].

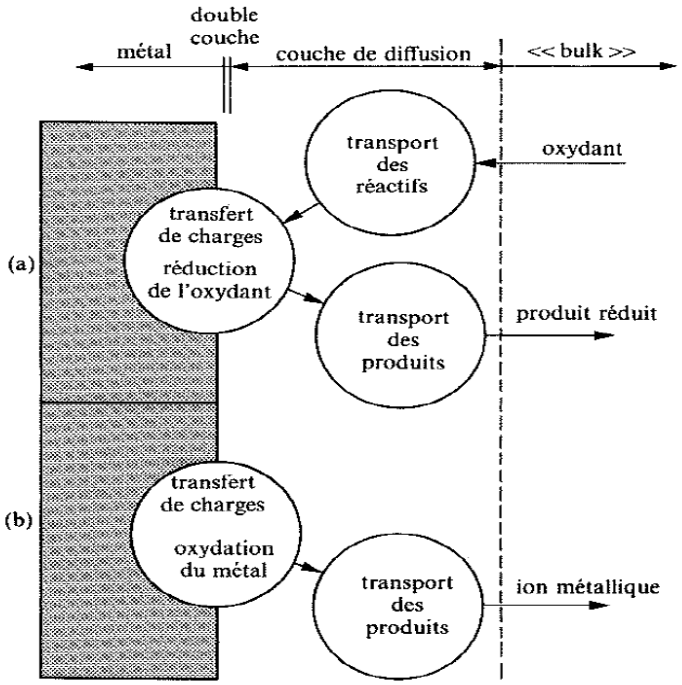


Figure I-3 : Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide : (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique [LAN-1997]

D'un point de vue cinétique, on distingue 3 catégories de processus de corrosion suivant l'étape réactionnelle limitante :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal/électrolyte.

- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse, au sein de l'électrolyte, de l'oxydant ou de l'ion métallique oxydé, ou bien des produits de la réaction de réduction de l'oxydant. Le transport peut se faire sous la forme de diffusion due à un gradient de concentration, de migration sous l'effet d'un champ électrique, ou de convection sous l'effet d'une agitation mécanique forcée.

- La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs, où la réaction est alors souvent contrôlée par le transfert de masse de l'ion métallique oxydé au sein du film passif.

Dans un mécanisme à plusieurs étapes, en ce qui concerne la corrosion de l'acier en milieu aqueux de pH neutre ou en sol :

- le processus anodique est généralement contrôlé par la réaction de transfert de charges,
- le processus cathodique est contrôlé :
    - soit par la réaction de transfert de charges en une étape, la réduction de l'eau par exemple
    - soit par la diffusion, celle de l'oxygène dissous, qui doit diffuser depuis la surface libre de la phase aqueuse jusqu'à la surface de la canalisation
    - soit par les 2 et on parle de contrôle mixte partiellement diffusionnel.

Pour éviter ces phénomènes de perte de métal au niveau des lacunes de revêtement, les canalisations sont protégées par un système de protection cathodique (PC) dont le principe est expliqué dans le paragraphe suivant.

1.2.3. Le principe de la protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel électrochimique suffisamment « bas » pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. Il faut pour cela fournir des électrons à l'interface métal-électrolyte. Cela induit un excès de charges négatives, d'où un abaissement du potentiel électrochimique du métal par rapport à l'électrolyte qui défavorise la réaction d'oxydation.

Par définition, dans la norme EN 12954 : 2001, *le potentiel d'électrode de la structure pour lequel la vitesse de corrosion du métal est inférieure à 10 µm.an^{-1} est appelé potentiel de protection E_p.*

Le passage de E_{corr} à E_p entraîne une augmentation du courant interfacial cathodique I_c à la valeur I_c' et une diminution du courant interfacial anodique I_a à la valeur I_a ' (figure I-4). Le courant électrique externe appliqué à cet effet est :

$$\left|I_{appliqué}\right| = \left|I_C^{'}\right| - I_a^{'} \qquad \text{(I-9)}$$

Avec $I_c' >> I_a'$

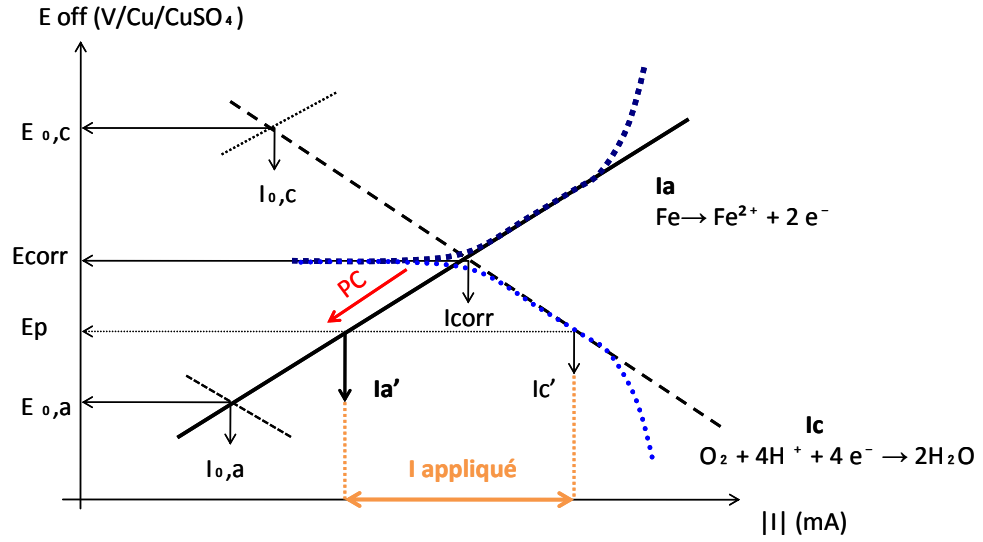


Figure I-4 : Principe de la protection cathodique schématisé dans un diagramme de polarisation : déplacement du potentiel dans le domaine de protection correspondant à E < E_p d'après [JON-1972].

Avec

I_a, la droite représentant la réaction anodique
I_c, la droite représentant la réaction cathodique
$I_{0,c}$ le courant d'échange correspondant à l'équilibre réversible du couple O_2/H_2O, en mA

$E_{0,c}$, le potentiel d'équilibre thermodynamique réversible correspondant au couple O_2/H_2O, en V/Cu/$CuSO_4$
$I_{0,a}$ le courant d'échange correspondant à l'équilibre réversible du couple Fe^{2+}/Fe, en mA
$E_{0,a}$, le potentiel d'équilibre thermodynamique réversible correspondant au couple Fe^{2+}/Fe, en V/Cu/$CuSO_4$
I_{corr} le courant de corrosion libre en mA
E_{corr}, le potentiel de corrosion libre, en V/Cu/$CuSO_4$
E_p, le potentiel de protection appliqué, en V/Cu/$CuSO_4$
I_a', le courant résiduel de corrosion à E_p
I_c', le courant cathodique résultant de l'application de E_p

Le critère de potentiel de protection s'applique au potentiel électrochimique « effectif » de l'acier, c'est-à-dire déduction faite de tout terme de chute ohmique dans le milieu sol, pris éventuellement en compte lors de la mesure de la différence de potentiel électrode d'acier/électrode de référence.

Certains métaux peuvent subir des dommages spécifiques par corrosion lorsqu'ils sont portés à des potentiels très « négatifs ». Pour de tels métaux, le potentiel ne doit donc pas être plus négatif qu'un potentiel limite critique E_l. C'est notamment le cas de l'acier, où E_l = -1,2 V/Cu/$CuSO_4$. Le dépassement, vers le « bas », de ce potentiel peut entraîner des décollements de revêtement et/ou une fragilisation de l'acier par de l'hydrogène absorbé au sein du métal, provenant de la forte réduction cathodique de l'eau qui s'ensuit.

Le potentiel de protection de l'acier doit donc respecter la relation suivante :

$$E_l < E_{acier} < E_p \qquad \text{(I-10)}$$

Deux méthodes de protection cathodique sont couramment employées en pratique :

- La protection par anode galvanique, qui consiste à relier la structure à protéger à une masse métallique moins noble que l'acier (magnésium, zinc) afin de créer un couplage galvanique favorable à la dissolution de cette masse au profit de la structure à protéger. Cette méthode est surtout utilisée dans les milieux marins.
- La protection par courant imposé, pour les milieux sols, qui utilise un générateur de courant continu placé entre la structure à protéger et un jeu d'une ou plusieurs électrodes montées en parallèle, appelé « déversoir » (figure I-5). Ces anodes sont le plus souvent en matériau relativement noble (graphite, oxydes métalliques stables, alliage ferrosilicium, polymères conducteurs), mais parfois, aussi en acier (typiquement des rails de chemins de fer).

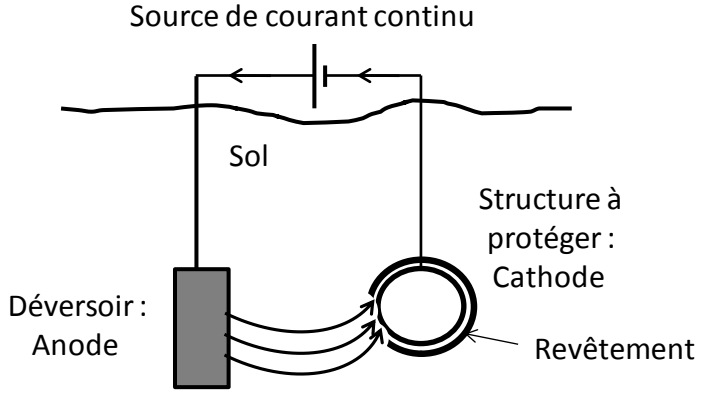


Figure I-5 : Schéma de principe de la protection cathodique par courant imposé

Ces systèmes sont capables de débiter un courant de protection cathodique de plusieurs ampères (typiquement de 1 à 10 A, voire parfois de 50 à 100 A).

Pour garantir une protection optimale de la canalisation, plusieurs critères de protection sont proposés dans les normes. Le paragraphe suivant est consacré à leur description.

1.2.4. Les critères de protection cathodique

Le tableau I-2 présente les normes sur lesquelles s'appuie cette étude et dont sont extraites les descriptions des 6 critères de PC existants.

Note : L'électrode de référence de type $Cu/CuSO_4$ (saturé) est couramment utilisée dans les milieux sol et par les transporteurs de gaz pour leurs mesures sur le terrain. Son potentiel est, à 25°C, égal à +0,316 V/ESH = +0,075 V/ECS.

		Critères de PC					
		-0.850 V Off/$CuSO_4$	-0.850 V On/$CuSO_4$	«100 mV »	Droite de Tafel	«300 mV»	Réseau de courant
Normes	NACE RP/SP0169 ([1])	+	+	+	+	+	+
	ISO 15589-1 : 2003	+		#			
	EN 12954 : 2001	+					
	A05-655 : 1994	+		#	#	#	
Justification		Scientifique et par retour d'expérience	Par retour d'expérience	Par retour d'expérience			
Utilisation		Europe	Amérique du Nord	Amérique du Nord	N	N	N

+ = critère mentionné, + = critère mentionné depuis 1992,

+ = critère exclu de la norme à partir de 1992,

= critère mentionné comme critère palliatif, N = N'est plus utilisé

Tableau I-2 : Récapitulatif des critères de PC existants en fonction des normes utilisées

Les 6 paragraphes suivants concernent plus spécifiquement chaque critère : description, domaine et justification d'application.

1.2.4.1.a) Le critère en polarisation des « -0,850 V off /Cu/$CuSO_4$»

Selon la norme EN 12954 : 2001, il est défini comme le critère fondamental de protection pour les aciers non ou faiblement alliés enterrés en milieu sol. Il consiste en un abaissement du potentiel électrochimique de l'acier par rapport à son potentiel naturel au minimum à une certaine valeur de potentiel, le potentiel de protection E_p. Ce potentiel de protection a pour valeur de base -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$ mais peut être ajusté en fonction des différentes conditions du milieu. Il peut s'agir de la granulométrie du sol, la résistivité du sol ainsi que du potentiel d'abandon (équivalent au terme « Potentiel naturel » du tableau) de l'acier selon le tableau I-3. Ce potentiel s'entend bien évidemment déduction faite de tout terme de chute ohmique, et correspond à ce que nous désignerons par la suite sous l'expression potentiel « off », en référence à une des méthodes de mesure de ce potentiel.

Métal ou alliage	Milieu		Potentiel naturel : E_n (sans pile de corrosion) Valeurs indicatives V	Potentiel de protection E_p V
Matériaux ferreux non alliés ou peu alliés ayant une limite élastique ≤ 800 N·mm^{-2}	Eau et sol en condition d'aérobiose	Conditions normales T < 40 °C	– 0,65 à – 0,40	– 0,85 a)
		T > 60 °C	– 0,80 à – 0,50	– 0,95 a)
		Sols sableux aérés 100 < ρ < 1 000 Ω·m	– 0,50 à – 0,30	– 0,75
		Sols sableux aérés ρ > 1 000 Ω·m	– 0,40 à – 0,20	– 0,65
	Eau et sol en condition d'anaérobiose		– 0,80 à – 0,65	– 0,95

Tableau I-3: Potentiels de protection off recommandés par la norme EN 12954 : 2001. Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de référence Cu/$CuSO_4$

La norme ISO 15589-1 : 2003 recommande également ces potentiels de protection et précise qu'en cas de présence de bactéries, il faut appliquer le potentiel de -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$. La norme NACE SP 0169-2007 propose uniquement la valeur de -0,850V off/Cu/$CuSO_4$ quelle que soit la nature du sol et insiste sur la nécessité de mesurer la chute ohmique pour la bonne mise en application de ce critère.

Les valeurs de potentiel de protection de la norme EN 12954 : 2001 sont uniquement basées sur l'aération, et non sur la granulométrie : les argiles et les limons ne sont pas pris en compte et aucune valeur de résistivité n'est associée à ces types de sol. Certes, il est possible de considérer qu'ils sont inclus la plupart du temps dans les termes « Eau et sol en conditions d'anaérobiose », mais si la valeur du potentiel d'abandon de la canalisation est hors de l'intervalle de potentiel proposé, il semble difficile de choisir un potentiel de protection adéquat.

La justification théorique de cette valeur empirique de potentiel a été fournie par Uhlig et Revie [UHL-1985]. Cette justification est basée sur le concept fondamental que le potentiel optimum de polarisation est obtenu lorsque l'acier est polarisé à une valeur de potentiel égale au potentiel d'équilibre réversible de la réaction

anodique du fer (encore appelé potentiel « à circuit ouvert » de l'anode) pour une valeur de référence très faible de concentration en fer dissous dans l'électrolyte.

La relation de Nernst établit en effet une relation entre le potentiel d'équilibre réversible du métal E_{Fe} et la concentration en ions Fe^{2+} de la solution, $[Fe^{2+}]$. Ainsi, à l'équilibre, on a :

$$E_{Fe} = E^{0}{}_{Fe} + \left(\frac{0{,}059}{2}\right)\log\left[Fe^{2+}\right] \qquad \text{(I-11)}$$

Le potentiel standard E^0_{Fe} vaut -0,44 V/ESH et l'on peut donc calculer qu'un potentiel de -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$, soit -0,540 V/ESH, est pratiquement obtenu pour un équilibre avec une solution ferreuse de concentration égale à environ 5,0 10^{-4} mol.L^{-1} en Fe^{2+} dans l'eau. En règle générale [UHL-1985], on admet cependant plutôt que la vitesse de corrosion devient négligeable pour une concentration de l'ordre de 10^{-6} mol.L^{-1}, ce qui correspondrait à un potentiel de protection E_p de -0,620 V/ESH, c'est-à-dire -0,930 V/Cu/$CuSO_4$.

La vérification de ce critère nécessite d'opérer une correction de la chute ohmique sur la valeur mesurée du potentiel d'électrode. Il faut donc mesurer la chute de tension ($\Delta U = R.I$) associée à la circulation de courants pouvant exister au sein de l'électrolyte du sol, entre l'électrode de référence et l'électrode d'acier au moment de la mesure. Cette correction nécessite de couper pendant un temps très court les courants de protection pour obtenir la valeur du E_{off}, c'est-à-dire sans chute ohmique. Le recours à un coupon est parfois envisagé pour réaliser ces mesures. On notera que le recours à un coupon peut poser un problème de représentativité du potentiel électrochimique mesuré par rapport au potentiel électrochimique de la canalisation elle-même.

1.2.4.1.b) Le critère en polarisation des « -0,850 V on/Cu/$CuSO_4$ »

Selon la norme NACE SP 0169-2007, il est possible d'adopter un critère de protection consistant à appliquer un potentiel inférieur ou égal à -0,850 V on/Cu/$CuSO_4$, en se référant à une mesure de potentiel sans qu'une correction de la chute ohmique ait nécessairement été réalisée. Dans les faits, ce critère est adopté traditionnellement par les opérateurs américains de canalisation. Il leur a permis de gérer, en accord avec le législateur, la protection contre la corrosion de leurs ouvrages enterrés sans avoir à mettre en œuvre les matériels de mesure nécessaires à la correction de chute ohmique.

Ce critère, déterminé empiriquement par Robert J. Kuhn mais qui n'a pas de fondement scientifique, a été accepté et utilisé couramment dès 1933 avec beaucoup de succès notamment par les opérateurs nord américains. Pour Bash, ce critère est valide car il note que le potentiel d'abandon de l'acier des canalisations dans un sol est rarement plus bas que -0,800 V Cu/$CuSO_4$. Il considère alors que ce critère permet d'assurer une polarisation minimale de l'acier suffisante pour le protéger [BAS-2006]. Toutefois ce critère est loin d'être valide dans nombre de situations de sols comme l'ont démontré différents travaux (anciens et récents) conduits par le PRCI[3] [BAR-1983].

[3] Pipeline Research Concil International

1.2.4.1.c) Le critère en dépolarisation des 100 mV

Le critère en dépolarisation est décrit par la norme A05-655 : 1994 comme suit : « *on doit mesurer une dépolarisation d'au moins 100 mV entre deux mesures de potentiel dont l'une effectuée dans la seconde suivant la coupure du courant de protection et l'autre à la fin de la dépolarisation* » (Fig. I-6).

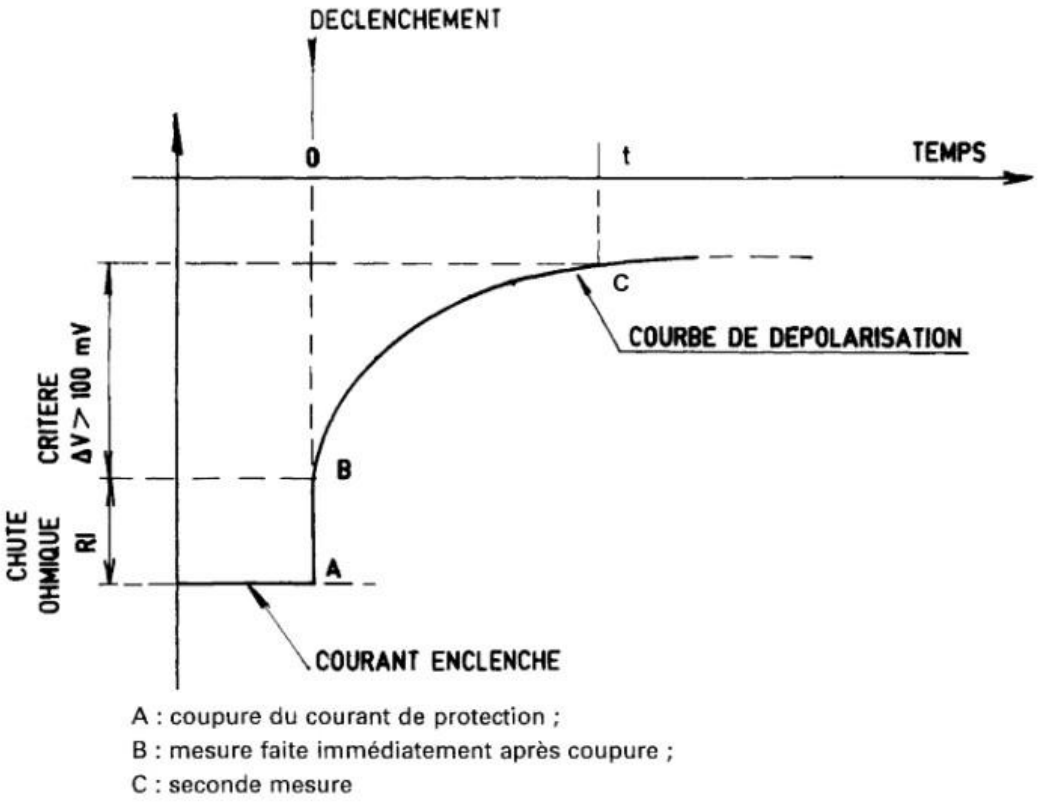


Figure I-6 : Critère de dépolarisation ΔV≥ 100 mV [A05-655 : 1994]

Ce critère présente un inconvénient majeur : pour vérifier sa bonne application, il est nécessaire de dépolariser la canalisation, c'est-à-dire de couper les courants cathodiques de protection. De plus pour des ouvrages anciens sous PC, le potentiel de dépolarisation peut être très long à obtenir et durant cette durée de dépolarisation la canalisation peut être soumise à des corrosions. Le plus souvent on procède donc aussi en utilisant un coupon et en suivant l'évolution du potentiel pris par le coupon à l'issue de la coupure du lien coupon/canalisation.

La norme ISO 15589-1 :2003 précise que l'application de ce critère doit être évitée dans les zones de fortes températures, dans les sols pollués par des bactéries sulfato-réductrices ou s'il y a présence de courants vagabonds et/ou telluriques. Gummow rajoute que ce critère doit être utilisé dans des sols de teneur en eau supérieure à 5 % en masse par rapport au sol sec [GUM-2007].

1.2.4.1.d) Le critère de polarisation des 300 mV

Selon la norme A05-655 : 1994, le critère de polarisation est décrit comme suit : « *un abaissement du potentiel d'au moins 300 mV doit être obtenu après l'application du courant de protection cathodique* » (Fig. I-7).

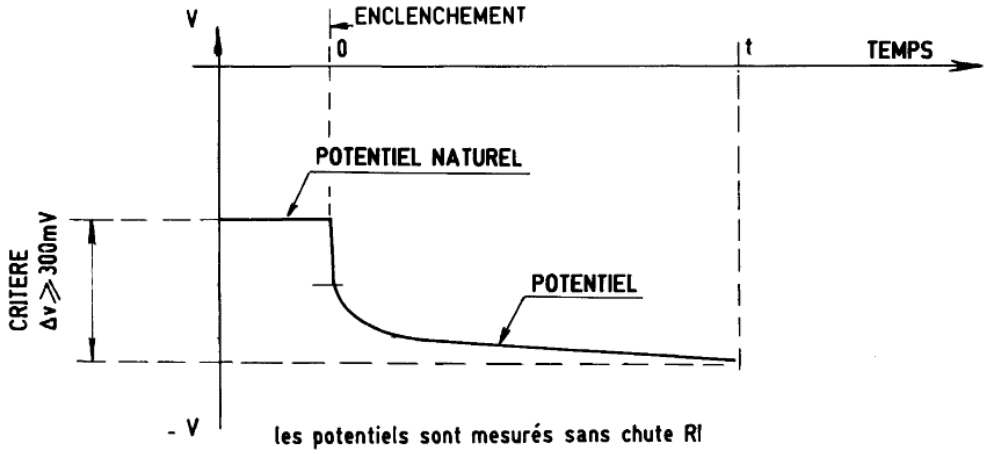


Figure I-7 : Critère de polarisation $\Delta V \geq 300mV$ [A05-655 : 1994]

Ce critère ne doit pas être utilisé dans les sols de résistivité élevée. Ce critère ne repose sur aucune justification scientifique.

La figure I-8 illustre l'évolution typique, en fonction du temps, du potentiel électrochimique de l'acier, mesuré par rapport à une électrode de référence placée près de la surface du sol à l'enclenchement du système de protection cathodique et lorsque le critère des 300 mV est appliqué.

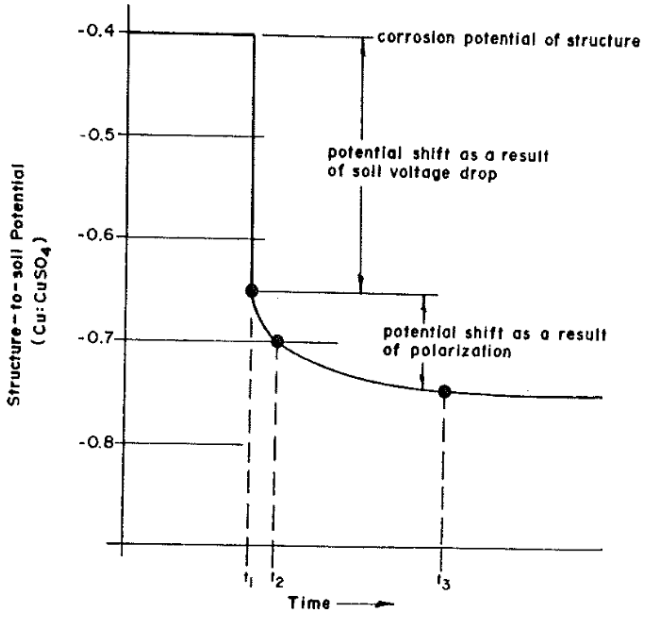


Figure I-8 : Evolution du potentiel sol/structure en fonction du temps [GUM-1986]

Quand le courant de protection est appliqué à t_1, il se produit une variation immédiate du potentiel, qui passe de -0,400 à -0,650 V, due à la chute ohmique (« Voltage drop ») dans le sol entre la référence et la canalisation. Au temps t_2 le potentiel de -0,700 V est atteint et le critère des 300 mV est alors satisfait bien que la polarisation ne soit en fait que de 0,050 V. L'application de ce critère sur des structures non-revêtues dans des sols très aérés de forte résistivité est donc problématique car la chute ohmique est forte. Ce critère ne

repose pas sur la polarisation elle-même, paramètre pourtant le plus important de la PC, et sa validité est suspecte à moins que la chute ohmique ne soit mesurée [GUM-1986].

1.2.4.1.e) Le critère de « la droite de Tafel »

Ce critère repose sur l'enregistrement de la demi-courbe de polarisation, dans le domaine cathodique, de l'ouvrage dans son environnement. Cette courbe peut faire apparaître une portion linéaire, qui correspondrait au passage dans une zone de polarisation où le processus cathodique dominant est sous contrôle d'une étape de transfert de charge pur (i.e. tafélien) (Fig. I-9). Selon la norme A05-655 : 1994, *au point où s'amorce cette droite correspond un courant (Ip) de protection à appliquer. Le couple de valeur (Ip, Vp) constitue le seuil de protection de la structure dans son état initial.* Le courant ainsi déterminé est supérieur au courant permanent qui sera finalement nécessaire après polarisation.

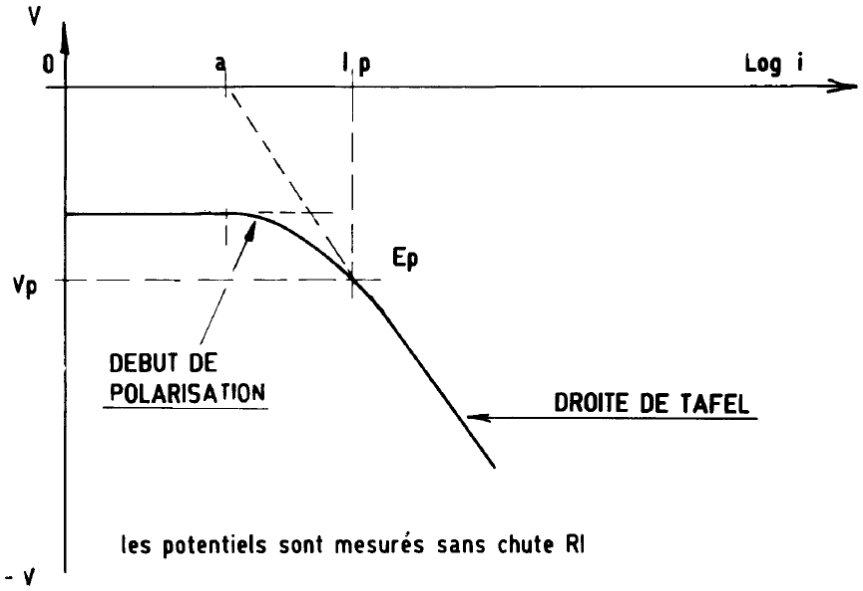


Figure I-9 : Critère utilisant le tracé de la courbe V = f (logI) [A05-655 : 1994]

Ce critère est souvent considéré comme très précis car cette méthode requiert des mesures sur site et prend donc en compte les conditions particulières du terrain. En revanche, la signification exacte du changement de pente est sujette à discussions et souvent ce critère est insuffisant pour protéger l'acier. De plus, il est parfois difficile de déterminer sans ambiguïté une portion linéaire sur la courbe cathodique par exemple lorsque la vitesse de réaction est contrôlée par un régime mixte ou bien également lorsque, en sol à très faible teneur en eau, il s'opère une limitation par le transfert de masse de l'eau vers l'interface. Gummow propose de considérer ce critère plutôt comme une indication du courant minimum à appliquer [GUM-1986].

1.2.4.1.f) Le critère du courant de protection en réseau

Ce critère concerne les canalisations nues ou revêtues d'un revêtement très dégradé sur lesquelles s'exercent des macro-couplages galvaniques avec une individualisation et une localisation des zones anodiques parfaitement identifiées (courants vagabonds continus ou couplage entre une section ancienne nue et une

section récente revêtue, par exemple). Dans ce cas, la norme NACE RP 0169-1983 admet que l'ouvrage est bien protégé si le dispositif de PC assure, dans les zones anodiques de ce couplage, un courant net cathodique.

C'est un critère « complet » et fondamentalement « correct », dans le sens qu'il ne peut y avoir de corrosion quand un flux de courant cathodique circule vers tous les sites anodiques. Malheureusement, quand les sites de corrosion sont des petites cellules localisées, il n'y a pas de méthode pour mesurer le flux du courant net vers ces sites et donc ce critère n'a, dans ce cas, pas d'intérêt pratique.

1.2.5. Synthèse

Pour appliquer la PC, des normes proposent différents critères concernant le potentiel de protection à appliquer sur la canalisation. Ces critères reposent pour la plupart sur des considérations techniques et des retours d'expérience du terrain.

Certains critères autrefois proposés ne sont plus appliqués car

- difficiles à mettre en œuvre (critères de la « droite de Tafel » et du courant de protection en réseau).
- ne prennent pas en compte la chute ohmique (critère en polarisation des 300 mV)

D'autres critères présentent des inconvénients :

- Le critère des -0,850 V on/Cu/$CuSO_4$ est possible d'utilisation mais il repose sur une connaissance accrue des conditions environnementales. Il est probable que dans certains cas, ce critère suffise pour garantir des vitesses de corrosion négligeables. Mais des travaux PRCI ont montré que ce critère n'est pas valide dans nombre de situations. De plus il n'est pas cohérent avec la position des opérateurs européens de canalisations enterrées ni avec les principes de la norme EN 12954 : 2001, fondés sur des mesures de potentiel déduction faites des chutes ohmiques. Ce critère ne sera donc pas considéré dans la suite de notre étude.
- Le critère des « 100 mV » est difficile à mesurer du fait de la nécessité de dépolariser l'échantillon et cette dépolarisation peut l'exposer à des corrosions.
- Le critère de protection utilisé sur le réseau de transport français est le critère décrit par la norme EN 12954 : 2001. Ce critère paraît précis, car proposant des ajustements de la valeur des -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$ en fonction de certaines spécificités du sol. Cependant, il n'est pas défini pour certains sols. De plus, il n'y a aucun lien entre la vitesse de corrosion résiduelle et le potentiel de protection appliqué.

Ainsi, dans la suite de l'étude, ce critère sera le seul utilisé pour l'établissement des programmes d'essais.

Puisque ce potentiel est modulable en fonction de certains paramètres physico-chimique du sol, il faut connaître tous les autres éléments qui pourraient influencer la corrosivité d'un sol.

Plusieurs normes proposent une cotation de corrosivité des sols en fonction de la mesure des divers paramètres environnementaux : la norme DIN 50929 : 1985 et la norme A05-250 : 1991. Mais dans l'idée d'un protocole applicable sur site, ces normes ne sont pas adaptées car elles proposent trop de paramètres devant être mesurés dans un laboratoire. En outre elles intègrent dans leurs systèmes de cotation les risques de corrosions atypiques sévères comme les corrosions induites par des métabolismes bactériens. Cette particularité peut conduire ces systèmes à « gommer » les différences de corrosivité existantes entre des sols plus ordinaires non sujets à ces corrosions atypiques. Il existe deux autres normes de cotation de sols, destinées aux sols en contact avec des fontes enterrées, la norme AWWA[4] C 105 et la cotation de Dillion [DIL-1986]. Certes le

[4] American Water Work Association

comportement des fontes est différent de celui d'un acier bas carbone, mais il est intéressant de comprendre comment la corrosivité du sol est traitée dans ces deux normes. Après une présentation rapide du sol, le paragraphe suivant est consacré à la discussion des paramètres proposés dans ces normes par rapport à d'autres études. Il présentera donc ces paramètres, leur rôle sur la corrosivité et leur relation avec d'autres paramètres. Le but final est de définir les paramètres les plus pertinents, mesurables sur site, pour évaluer la corrosivité de sols typiques.

1.3. Les paramètres environnementaux influant sur la corrosivité du sol

Le sol est un milieu hétérogène, triphasique solide/liquide/gaz (Fig. I-10). La fraction minérale de la phase solide est généralement le résultat de la désagrégation mécanique ou chimique des roches de l'écorce terrestre [SHL-1992]. Elle est avant tout un « mélange » d'éléments solides insolubles, le squelette du sol : ce sont des combinaisons oxygénées du silicium, de l'aluminium, du fer, du calcium et du magnésium, ainsi que du carbonate de calcium dans les terrains calcaires. A côté de ce squelette, les constituants solubles, HO^-, H^+, mais aussi Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} et Cl^-, SO_4^{2-} passent dans l'eau du sol et ce sont eux qui peuvent influer sur les processus de corrosion [ASS-1987]. La phase solide peut aussi contenir une fraction organique provenant de l'activité biologique se développant dans la couche de sol considérée ou dans les couches de sols placées au dessus. Cette fraction n'est a priori pas considérée dans le cadre de cette étude, car dans le cas des sols non sujets à corrosion bactérienne, son importance vis-à-vis de la corrosivité des sols est en principe limitée. La deuxième phase est donc constituée par l'eau pouvant circuler ou non entre les particules et la troisième concerne les gaz, soit à l'état gazeux soit dissous dans les solutions de sol.

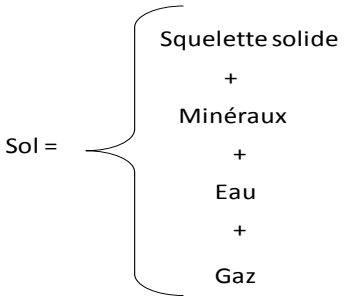


Figure I-10 : Les trois phases d'un sol [SCH-1992]

1.3.1. Les paramètres directs

Sous le terme « paramètres directs », ont été rassemblés les paramètres environnementaux qui concernent une des trois phases décrites plus haut. La granulométrie permet d'analyser la partie solide. La teneur en eau, la chimie du sol ainsi que le pH se rapportent à la partie liquide du sol. Enfin nous étudierons l'aération du sol pour la partie « gaz » mais il est clair que, d'un point de vue corrosion, le niveau d'aération d'un sol influe directement sur la teneur en oxygène dissous de la phase aqueuse qui s'y développe. Cependant nous caractériserons cette propriété au moyen d'un autre paramètre, le potentiel red-ox, qui sera présenté dans la section 1.3.2, regroupant les paramètres électrochimiques caractéristiques d'un sol.

1.3.1.1.a) La granulométrie-la texture

La granulométrie répartit les particules dans différentes classes de sol en fonction de leur taille (Tab. I-4).

Diamètre des particules (mm)	Classe de sol
< 0,002	argile
De 0,002 à 0,050	limon
De 0,050 à 2	sable

Tableau I-4 : Taille des particules et classe de sol

Les fractions de sols doivent être déterminées conformément aux normes internationales (ISO 13317-1-2-3 : 2001) et cette analyse granulométrique s'effectue en laboratoire.

Selon la norme ISO 11259 : 1998, le terme «texture» permet une désignation des sols en fonction de **la répartition** dans des classes de dimension des éléments minéraux. Le terme « texture » est à rapprocher des termes « cohésion » et « plasticité ».

La norme DIN 50929 : 1985 cote le facteur granulométrie en considérant uniquement la proportion de particules fines (diamètre inférieur à 60µm) : si cette proportion dépasse 50 %, le facteur est coté avec une note de risque élevée. Si le facteur est proche de 0, on peut considérer que le sol est de type sable, et la note attribuée est de 4. La norme DIN cote donc implicitement les sols sableux comme des sols non agressifs. Cette norme prend en compte dans sa cotation le risque de corrosion influencée par des métabolismes bactériens. Ainsi tous les paramètres conduisant à une faible aération sont cotés négativement et accroissent la note de corrosivité du sol. La norme AFNOR A05-250 : 1990 présente un mode de cotation similaire à celui de la norme DIN, mais avec une qualification plus précise et plus graduelle des différentes sources d'hétérogénéités du sol pouvant conduire à des macro-couplages sur les ouvrages de grandes dimensions. Elle prend en compte les textures lourdes, de type argilo-sableux et les sols perméables et grenus, comme le sable par exemple. Elle attribue, classiquement, une plus forte corrosivité aux premiers, c'est-à-dire aux sols argileux.

En lien avec la teneur en eau, la texture d'un sol peut influer sur plusieurs paramètres : la teneur en eau, l'aération, la résistivité et la perméabilité. Le lien entre corrosivité et texture n'est pas établi dans la littérature, en revanche celui entre type de sol et résistivité est proposé par la norme NF C 15-100 : 2002. La norme DIN 50929 (tout comme l'AFNOR A05-250) associe une faible résistivité à un facteur élevé de corrosivité. La mise en correspondance de ces deux normes aboutit à une classification par « gammes de corrosivité » des différents types de sols, présentée dans le tableau I-5.

Type de sol	Résisitivité selon la norme NF C 15-100 : 2002 (Ω.m)	Agressivité de sol associée par la norme DIN 50929 : 1985
Argile plastique	50	Agressif
Marnes et argiles compactes	100 à 200	Peu à très peu agressif
Limon	20 à 100	Peu à très agressif
Sable argileux	50 à 500	Peu à très peu agressif
Sable silicieux	200 à 3 000	Peu à théoriquement pas agressif

Tableau I-5 : Echelle de corrosivité en fonction du type de sol

Les sables sont donc considérés comme des milieux peu agressifs en l'absence de cycles humide/sec et les argiles peuvent présenter des comportements très différents, tout comme les limons.

Les argiles, qui ont les plus faibles tailles de particules et le minimum de volume entre les particules, tendent à réduire les mouvements de l'air et de l'eau et peuvent développer des conditions de très faible aération lorsqu'elles sont humides. Le sable est constitué de particules de taille plus grande et favorise de fortes aérations et des différences de teneur en eau en fonction de la profondeur [ESC-1989]. Selon Dillman aussi, un sol sableux a tendance à être plus aéré qu'un sol limoneux puisque les pores entre les particules sont plus gros. Pour un sol limoneux, si la part de particules fines est importante, celles-ci vont colmater les interstices et rendre le sol moins aéré et moins perméable [DIL-2004].

La texture influence aussi les propriétés de drainage du sol : un sol sableux sera plus drainant qu'une argile et donc plus sujet à l'influence des cycles humides/secs.

1.3.1.1.b) La chimie du sol

La composition chimique du sol, et en conséquence la composition chimique de la phase aqueuse présente dans le sol exerce une influence décisive sur la corrosivité d'un sol vis-à-vis de l'acier. Au-delà de la teneur en oxygène dissous et du pH de la phase aqueuse, il est bien connu que certaines espèces minérales dissoutes dans les eaux d'un sol peuvent influer notoirement sur sa corrosivité. Seules les principales espèces influentes sont passées en revue ici.

Les chlorures

Les chlorures peuvent naturellement être présents dans le sol, en conséquence d'une eau souterraine saumâtre. En corrosion électrochimique en milieu aqueux aéré, les chlorures peuvent entraver la formation de films protecteurs (« pseudo-passivants ») à base de produits de corrosion (oxydes) ou favoriser la pénétration locale

de ces films et induire ou renforcer des phénomènes de corrosion localisée. Par son expérience du terrain, Peaboby propose un classement de la corrosivité en fonction de la concentration en chlorure (Tab. I-6).

Concentration en chlorure (ppm)	Corrosivité de sol
> 10 000	Sévère
De 1 500 à 10 000	Importante
De 150 à 1 500	Moyenne
< 150	Négligeable

Tableau I-6 : Effet de la concentration en chlorure sur la corrosivité du sol [PEA-2001]

Ainsi, plus la concentration en chlorure augmente, plus la cotation de corrosivité du sol est accrue. La norme DIN 50929 : 1985 ne prend pas en compte isolément la concentration des chlorures, elle définit un paramètre égal à la somme de la concentration en chlorure par le double de la concentration en sulfate. Spickelmire reprend les cotations de Dillion et celle de la norme AWWA C105 et ajoute des paramètres selon sa propre expérience du terrain. Ainsi il considère que le sol est agressif pour des concentrations supérieures à 200 ppm de chlorure et très fortement corrosif pour des concentrations atteignant les 500 ppm [SPI-2002].

Mais selon Kroon, d'après une étude basée sur l'analyse de 7590 échantillons de sols américains à proximité de systèmes de stockage en acier enterrés , il n'y a que 12,6 % des sites qui seraient concernés par ce classement de corrosivité, la majorité des sols présentant un taux de chlorures inférieur à 100 ppm (Tab. I-7).

Concentration en chlorure (ppm)	% Occurrence
0 – 9	43.4
10 – 19	19.9
20 – 49	16.3
50 – 99	7.8
> 100	12.6

Tableau I-7 : Répartition des concentrations en chlorures sur 7590 sites [KRO-1987]

Ainsi un taux de chlorure élevé peut avoir une forte influence sur la vitesse de corrosion des canalisations mais une forte concentration en chlorure n'est pas habituellement mesurée dans un sol typique. Leur influence est de ce fait prise en compte le plus souvent indirectement dans la mesure de la résistivité.

Les sulfates

En corrosion électrochimique en milieu aqueux aéré, les sulfates peuvent, bien qu'à un degré nettement moindre que les chlorures, jouer un rôle analogue à ceux-ci en entravant la formation de films protecteurs à base de produits de corrosion (oxydes) ou en dégrader la protectivité de films existants. Selon la norme DIN 50929 : 1985, à partir d'une concentration de sulfates de 192 ppm (équivalent à 2 $mmol.kg^{-1}$ obtenu sur extrait acide) le sol est considéré comme agressif. Spickelmire propose la corrélation suivante (Tab. I-8) :

Concentration en sulfate (ppm)	Corrosivité de sol
> 200	Très sévère
De 150 à 200	Sévère
De 100 à 150	Minime
De 50 à 100	Faible
< 50	Négligeable

Tableau I-8 : Effet de la concentration en sulfate sur la corrosivité du sol [SPI-2002]

Il est bien connu que les sulfates constituent la source d'énergie alimentant le métabolisme des bactéries sulfato-réductrices, lequel peut conduire à des corrosions localisées sévères, typiques dans les sols argileux [CHA-1980]. La norme DIN 50929 : 1985 a tendance à « surcoter » l'impact des teneurs en sulfates élevées. Parallèlement, l'échelle de corrosivité de cette norme n'est pas très graduée pour différentier la cotation d'autres facteurs typiques des sols non ou très faiblement argileux. Cette norme n'est donc pas la plus appropriée pour coter les types de sol sélectionnés sans bactérie sulfurogène.

Il est généralement admis que les chlorures et les sulfates ont une influence néfaste sur la corrosivité du sol car ils diminuent la résistivité du sol et affectent directement les réactions électrochimiques à la surface du métal [DUR-1998]. Leur influence est le plus souvent prise en compte indirectement dans la mesure de la résistivité du sol.

Les carbonates

Les bicarbonates et les carbonates proviennent de la dissolution du dioxyde de carbone dans les solutions de sol ou bien de la dissolution de roches carbonatées présentes dans la roche mère constitutive du socle d'origine du sol considéré. En présence d'ions calcium et/ou magnésium en teneurs suffisantes dans la phase aqueuse du sol, l'accroissement du pH local de cette phase au voisinage de l'interface dans les zones cathodiques va favoriser la précipitation de carbonates de calcium et de magnésium à la surface de la canalisation. Ces dépôts peuvent être fortement adhérents et créer ainsi une barrière imperméable.

En corrosion libre, la présence de bicarbonates ou carbonates dans les sols, et l'augmentation du pH concomitante à la présence de calcium et magnésium, accroissent la propension du sol à favoriser la formation de films de produits de corrosion, ou de dépôts, plus ou moins protecteurs. De plus, la formation de ces dépôts calco-magnésiens est favorisée par l'application d'une PC, qui accroît elle-même le pH de la phase aqueuse du sol dans la zone interfaciale (Eq. (I-4) et (I-6) §B_1_), et vers des niveaux plus élevés qu'en corrosion libre. Aussi la formation de ces dépôts signale, en règle générale, qu'une PC significative s'applique sur la surface d'acier [MAR-2004].

1.3.1.1.c) La teneur en eau

La teneur en eau correspond au pourcentage en masse d'eau présente entre les particules du sol par rapport à la masse totale de sol. Elle peut être exprimée en pourcentage absolu selon la formule (I-12) donnée par la norme A05-250 : 1990 :

$$\%_{absolu} = \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{humide}} \times 100 \qquad \text{(I-12)}$$

Avec

$\%_{absolu}$, la teneur (massique) en eau du sol

m_{humide}, la masse de l'échantillon de sol dont on veut connaître la teneur en eau

$m_{sèche}$, la masse de l'échantillon de sol après séchage complet

La teneur en eau peut encore s'exprimer en volume d'eau sur le volume de sol sec.

La teneur en eau est aussi exprimée relativement à la saturation, la saturation étant l'état du sol où 100% des sites laissées vacants par la matière sont occupés par de l'eau. Cette valeur sert ensuite de référence pour exprimer les différentes teneurs en eau de chaque état d'humidité du sol. Elle est calculée par la formule (I-13) :

$$\%_{saturation} = \frac{\%_{absolu} \times 100}{\%_{absolu_saturation}} \qquad \text{(I-13)}$$

Avec

$\%_{saturation}$, la teneur en eau du sol exprimée par rapport à la saturation
$\%_{absolu}$, la teneur en eau du sol
$\%_{absolu_saturation}$, la teneur en eau du sol à saturation

La teneur en eau est en principe exprimée par rapport à la saturation, et peut être appelée « taux d'humidité » dans certaines publications.

Les sources principales de l'eau du sol sont d'une part l'eau de précipitation et d'autre part l'eau des nappes phréatiques souterraines [DUC-1997].

Il n'y a pas de corrosion électrochimique dans un environnement totalement sec : soit sans eau liquide constituant l'électrolyte, soit sans une humidité relative suffisante de la phase gazeuse permettant une condensation locale à la surface du métal. Dans le sol, l'eau est nécessaire pour l'ionisation de l'état oxydé à la surface du métal, et pour l'ionisation de la solution du sol, sans lesquelles la continuité électrique du courant supportant l'activité corrosive ne peut pas être maintenue.

Après l'étude de 87 sites où sont enterrées des canalisations présentant de forte corrosion, Booth et al. considèrent qu'un sol ayant une teneur en eau supérieure à 20% devient potentiellement agressif vis-à-vis d'un acier ordinaire non protégé par un revêtement et /ou par une protection cathodique [BOO-1967]. Cette valeur seuil est reprise par les deux cotations de corrosivité des normes A05-250 : 1990 et DIN 50929 : 1985, toutefois les poids affectés à ce paramètre y sont faibles. Par des études en laboratoire sur des coupons d'acier doux enterrés dans un sol argilo-limoneux, Ismail propose une classification légèrement plus nuancée avec trois paliers de corrosivité mais la tendance générale est la même : plus le sol est humide, plus il est corrosif (Fig. I-11).

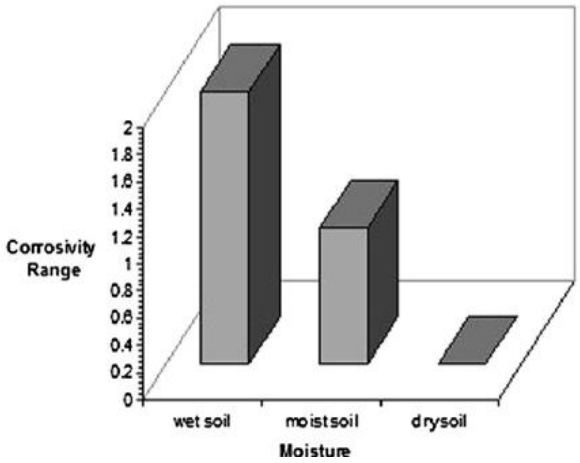


Figure I-11 : Effet de la teneur en eau sur les classes de corrosivité du sol [ISM-2009]

Dans la cotation de corrosivité de Spickelmire, plus que la teneur en eau en elle-même c'est le niveau de la nappe phréatique et surtout sa possibilité de battement qui est important. Certes il considère qu'un sol constamment humide est plus corrosif qu'un sol totalement sec (note de 2 pour le sol humide et note de 0 pour un sol sec) mais le plus grand danger pour la canalisation est de multiples changements de teneur en eau c'est-à-dire l'alternance de périodes sèches et de périodes humides (note maximale attribuée : 6) [SPI-2002]. La norme DIN exprime aussi l'influence des cycles humide/sec.

Plusieurs études en laboratoire montrent cependant que les vitesses de corrosion présentent un pic de corrosivité pour une teneur en eau intermédiaire. Pour Gupta, le maximum de corrosion est atteint pour des taux d'humidité compris entre 25 et 35 % en masse par rapport à la saturation et diminue ensuite pour des taux d'humidité plus élevés [GUP-1979]. Selon Ismail, les vitesses de corrosion sont maximales pour un sol présentant des teneurs en eau plus élevées, entre 40 et 60% massique [ISM-2009]. Dans le cadre d'une étude du PRCI[5] de 1983 pour laquelle 7 sols naturels de passage de canalisations ont été étudiés en laboratoire, sur échantillons plans de surface de 15 cm^2 environ en conditions contrôlées et constantes, les vitesses de corrosion présentent des comportements différents pour des sols de granulométries distinctes par exemple : un sable grossier et une argile fine. Dans le premier cas la vitesse maximale correspond à un fort taux d'humidité (25%), dans l'autre cas à une faible teneur en eau (9%). Cette étude montre que l'évolution de la vitesse de corrosion avec la teneur en eau est différente pour chaque type de sol [BAR-1983].

1.3.1.1.d) Le pH

Selon la norme A05-250 : 1990, dans la majorité des cas, les pH des sols naturels sont compris entre 5 et 9. Les terrains de pH inférieurs à 5,5 ne se rencontrent à l'état naturel que pour des tourbes ou pour des sols argilo-siliceux. Des pH très acides (<4 typiquement) ou très alcalins (>9 typiquement) sont généralement l'indice d'une pollution d'origine industrielle (scories, remblais industriels...).

La relation générale entre le pH du sol et la corrosivité est donnée dans le tableau I-9.

[5] Pipeline Research Concil International

pH	Type	Corrosivité attendue
< 5,5	Acide	Sévère
5,5 - 6,5	Légèrement acide	Modérée
6,5 - 7,5	Neutre	Faible
> 7,5	Alcalin	Faible

Tableau I-9: Echelle de corrosivité en fonction du pH [ROM-1957]

Seuls les sols inhabituellement acides, de pH inférieur à 5,5, se caractérisent par une corrosivité fortement accrue.

D'après Uhlig, le taux de corrosion dans un électrolyte aqueux oxygéné est indépendant du pH lorsque ce dernier est compris entre 4 et 10 : il dépend alors seulement de la rapidité du transport de l'oxygène jusqu'aux zones cathodiques du métal. Cette assertion doit être nuancée dans le cas de la corrosion en milieu sol. En effet, la quasi absence de convection peut, dans le cas de sols ayant une assez forte teneur en eau, ralentir considérablement le transport d'oxygène. La réaction cathodique de réduction des protons (et/ou de l'eau) peut alors devenir significative devant celle de l'oxygène dissous quelque soit le pH [UHL-1985].

1.3.1.1.e) La température

Les températures subies par les canalisations enterrées sont généralement comprises entre 5 et 15°C. Ce n'est que dans le cas de fortes températures, supérieures à 30 °C, que la vitesse de corrosion augmente significativement avec la température [ZDU-1992]. Dans le cas inverse, la présence de gel n'a pas d'influence sur la vitesse de corrosion, sauf dans les cas particulier de couplages macroscopiques zones gelées/zones non gelées, ou d'alternance gel/dégel, ou de situation d'érosion/corrosion. La vitesse de corrosion sera plus forte dans les zones non soumises au gel par rapport aux zones gelées [HAN-1985]. Ainsi dans les intervalles de température que peut rencontrer la majorité des canalisations, l'influence de la température sur la corrosivité de sol est faible. Notons toutefois qu'en sortie de station de compression, sur quelques dizaines de mètres, la température du gaz est plus importante que sur le reste du réseau du fait de la compression. Le phénomène est inversé en sortie de poste de détente.

1.3.1.1.f) L'aération

L'air présent dans les sols est soit à l'état gazeux, soit à l'état dissous dans la solution interstitielle.

Si le milieu est aéré, le stock d'oxygène est maintenu constant. La circulation de l'oxygène est facilitée par la présence de pores grossiers car ceux-ci retiennent l'eau moins longtemps que les pores fins dans lesquels la diffusion de l'oxygène dissous est lente. En règle générale, la teneur en oxygène de la phase gazeuse d'un sol est légèrement inférieure à celle de l'atmosphère. Cette teneur baisse lors des périodes de pluies [DIL-2004]. A 20 °C, la teneur en oxygène dissous d'une eau au contact de l'atmosphère est au maximum de 6 mL par litre de solution, mais elle est plus faible dans le cas d'eaux stagnantes. À l'inverse, les eaux froides, renouvelées régulièrement, peuvent avoir des concentrations en oxygène beaucoup plus importantes [DUC-1970].

La présence du dioxyde de carbone est également importante car le pH du sol est contrôlé par la pression partielle du gaz carbonique, ainsi qu'éventuellement par la présence d'autres espèces aux propriétés acido-basiques. En général, moins la concentration en oxygène dissous est basse, moins il y a d'activité biologique et donc moins le pH de la solution de sol est bas. La teneur en CO_2 de la phase gazeuse du sol, en moyenne de 1 %(volume), peut atteindre 5 à 10 % en milieu biologiquement très actif. Les eaux des sols sont souvent, particulièrement en cas d'aération médiocre ou faible, caractérisées par une concentration en oxygène dissous beaucoup plus faible et une concentration en CO_2 beaucoup plus élevée que les eaux directement exposées à l'atmosphère [DIL-2004]. Le CO_2 dissous est influent sur la nature des produits de corrosion, mais même aux teneurs les plus élevées observées en sol, son agressivité reste faible vis-à-vis de l'acier. Son influence est en tout état de cause non analysée dans les essais propres à cette étude.

En corrosion de l'acier en milieu aqueux aéré, le rôle de la disponibilité en oxygène dissous, plus précisément du transfert de masse de l'oxygène dissous vers la surface du métal a fait l'objet d'un nombre considérable d'études et est bien répertorié [BOH-1976], [SCH-1979]. En revanche il n'existe pas, pour le cas du milieu sol, d'étude reliant précisément le taux d'oxygène à la vitesse de corrosion.

1.3.1.1.g) La résistivité

La résistivité électrique apparente du sol est principalement due à la résistivité de la solution interstitielle. Cette résistivité est inversement proportionnelle au nombre des porteurs de charge (les ions) et à leur mobilité, cette mobilité dépendant notamment du diamètre des ions. Ainsi plus la solution est riche en ions, plus la conductivité de la solution est forte et donc plus la résistivité du sol est faible [McN-1980].

Petrocokino propose l'échelle de corrosivité suivante (Tab. I-10) :

Résistivité du sol (Ω.m)	Classe de corrosivité
< 5	Très corrosif
5 à 15	Corrosif
15 à 24	Moyennement corrosif
> 24	Peu ou pas corrosif

Tableau I-10 : Echelle de corrosivité en fonction de la résistivité du milieu [PET-1972]

Ainsi, dans un sol peu résistif, les réactions électrochimiques se font facilement et la corrosivité du sol augmente. Les travaux de Booth et al les ont conduit à proposer, dans leur méthode de classification approchée de la corrosivité des sols, qu'une une résistivité moyenne (mesurée sur des échéances de temps longues) inférieure à 20 Ω.m caractérise un sol agressif [BOO-1967].

Le graphique de la figure I-12 concerne les résultats de l'étude du PRCI de 1983. Les résultats sont présentés sous la forme d'un diagramme représentant la vitesse libre de corrosion uniforme (indice G sur le graphe) ou la vitesse de progression en profondeur des piqûres (indice P sur le graphe) en fonction de la mesure de la résistivité des différents sols étudiés. Les résultats obtenus dans les 7 sols considérés ont été comparés à ceux obtenus dans une solution carbonatée de pH = 10,3. Tous les essais ont été faits avec une surface libre du sol exposée à un air reconstitué.

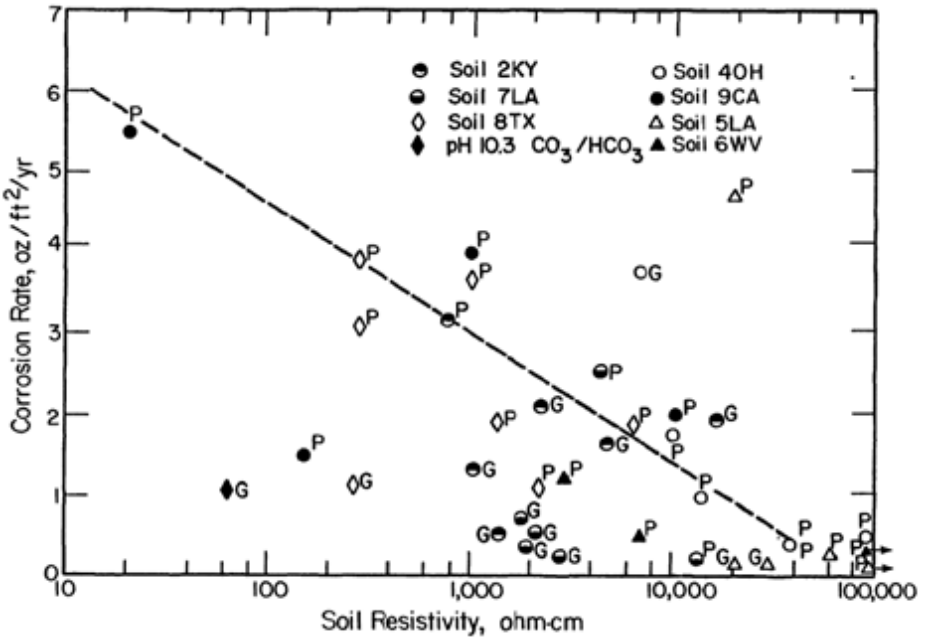


Figure I-12 : Vitesse de corrosion et résistivité de sol [BAR-1983]

Les tableaux ci-dessous donnent, pour les aciers, la correspondance entre les µm/an et les oz/ft²/yr, ainsi que la texture des sols appréciée sur la base des données du rapport PRCI et en utilisant la classification de Jamagne [JAM-1967].

oz/ft²/yr	1	2	3	4	5	6	7
µm/an	39	78	116	155	194	233	271

Désignation du sol	Texture (d'après [JAM-1967])
2KY	Sable grossier
4OH	Argile lourde
5LA	Sable argileux
6WV	Argile lourde
7LA	Limon argilo-sableux
8TX	Sable argileux
9CA	Argile

La ligne droite en pointillés illustre simplement la tendance générale à ce que la corrosivité du sol diminue lorsque la résistivité augmente. Cependant, on notera sur ce graphe que cette tendance reste « approximative », et qu'elle est plus significative lorsque l'on considère les attaques de corrosion localisée. Par En revanche, cette tendance n'est pas retrouvée lorsque l'on considère l'ensemble des résultats d'attaque de corrosion généralisée. On observe même, lorsque l'on considère les résultats d'attaque généralisée par sol, que, pour certains sols, tel le sol 2KY qui a une texture de sable grossier, la tendance serait plutôt inverse. On note également, par exemple, qu'à un sol (7LA), qui à une texture de limon argilo-sableux, , correspond, pour une gamme de résistivité entre 2000 et 4000 Ω.cm, une vitesse de corrosion généralisée toujours inférieure ou

nettement inférieure à 40 $\mu m.an^{-1}$ alors qu'un sol (4OH), qui a une texture d'argile lourde, testé dans des conditions de teneur en eau relativement faible, avec une résistivité plus élevée (env. 7000 Ω.cm) a donné lieu à des vitesses de corrosion généralisée beaucoup plus élevées, de l'ordre de 150 $\mu m.an^{-1}$.

On note par ailleurs que l'acier peut subir en sol des phénomènes de piqûre pratiquement dans toute la gamme des résistivités :par exemple le sol 5LA : sable argileux lorsqu'il est testé en conditions de résistivité élevée, donne lieu par ailleurs à une vitesse de corrosion généralisée faible, de 4 $\mu m.an^{-1}$ environ. Ainsi on ne peut que relier très approximativement résistivité et vitesse de corrosion. Seule une tendance très générale peut être suggérée, sans oublier cependant que les vitesses de pénétration des piqûres peuvent être d'un ordre de grandeur supérieur aux vitesses de corrosion uniformes.

Cette dispersion des résultats s'explique par le fait que la résistivité dépend simultanément des constituants et de la structure du milieu, de sa teneur en sels minéraux dissous, de sa teneur en eau et de sa température. De nombreux auteurs [ROM-1957], [MOO-1987], [COR-1977], [ROB-1993], [DOY-2003] la présentent malgré tout comme le critère principal d'évaluation de la corrosivité du sol. Romanoff ajoute que la résistivité peut aussi être corrélée dans une certaine mesure, pour un sol donné, à son degré d'aération.

Par des essais en laboratoire sur des sols réels, Gupta, montre que la résistivité du sol diminue effectivement avec l'augmentation du taux d'humidité mais atteint un pallier avant que le sol soit totalement saturé (Fig. I-13). La corrosivité du sol est maximale pour un taux d'humidité intermédiaire compris entre 25 et 35 %. Ainsi, à une même résistivité minimale, ou à une valeur proche, correspondent selon le type de sol, plusieurs corrosivités [GUP-1979].

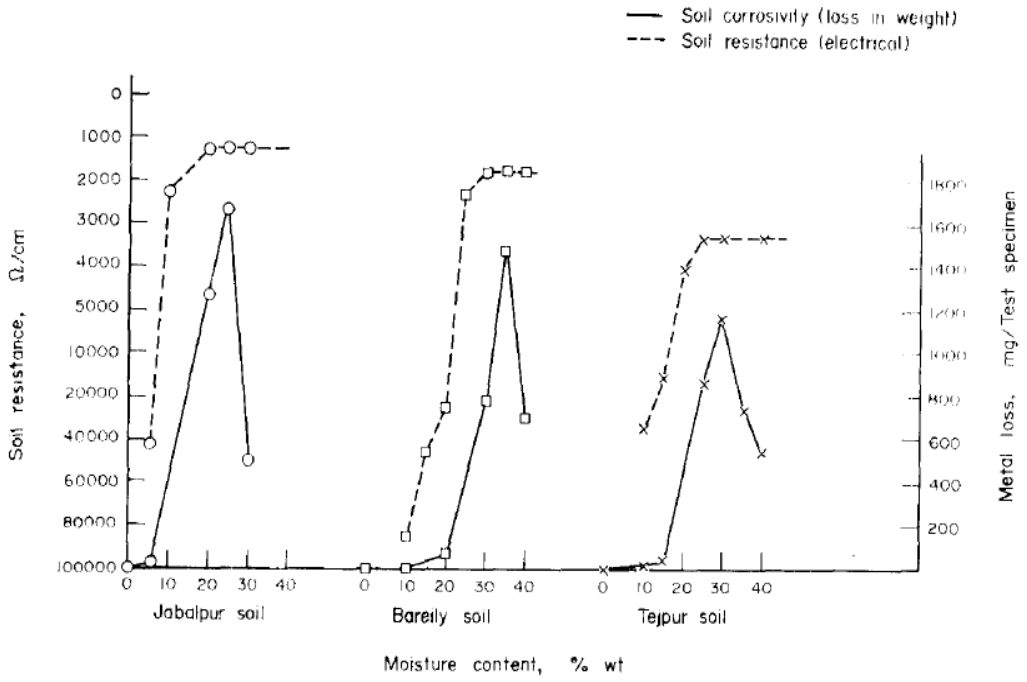


Figure I-13 : Relation entre la corrosivité et la résistivité du sol à différentes teneurs en eau [GUP-1979]

Le graphe de la figure I-14 présente la relation entre résistivité électrique du sol et teneur en eau, obtenue dans le cadre du projet du PRCI.

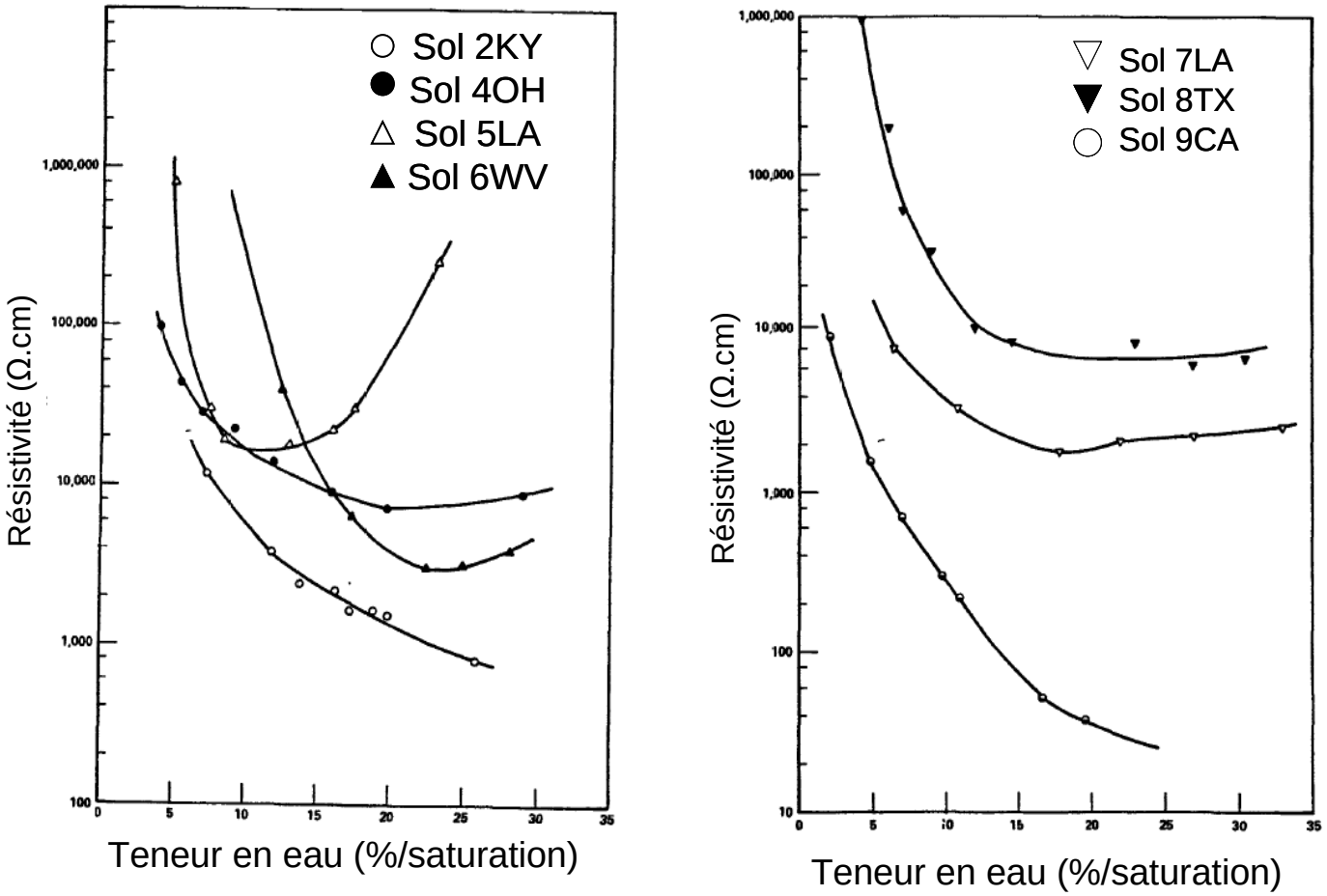


Figure I-14 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la teneur en eau des sols du PRCI (Graphe de gauche : échelle entre 100 et 10^6 Ω.cm, Graphe de droite, échelle entre 10 et 10^6 Ω.cm, échelle des teneurs en eau : entre 0 et 35% en poids) [BAR-1983]

On observe une plus grande variété de comportements que dans l'étude précédente, liée au fait que les textures et structures des sols étudiés sont très variées. Certains sols se caractérisent en particulier par la présence d'un minimum de résistivité pour une teneur en eau intermédiaire. Cet effet est extrêmement marqué pour le sol 5LA (résistivité électrique égale à 180 Ω.m à 10% en masse), un peu moins marqué, mais avec un minimum beaucoup plus bas, pour le sol 6WV (résistivité électrique égale à 30 Ω.m à 23% en masse). Pour certains sols, 2KY notamment, la résistivité décroît de façon régulière lorsque le taux d'humidité augmente.

1.3.2. Les paramètres électrochimiques

1.3.2.1.a) Le potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox d'un sol est défini comme le potentiel d'équilibre thermodynamique d'une électrode inerte (généralement en platine) mesuré relativement à une électrode de référence. Ce potentiel est un indicateur de la capacité du sol à donner ou à accepter un électron sur une

électrode métallique. En condition d'aérobie, la disponibilité de l'oxygène du sol est élevée et le potentiel redox est plus positif que celui mesuré dans des conditions moins aérées. Dans un sol anaérobie, les accepteurs d'électron autre que l'oxygène, comme l'eau ou les ions H^+ déterminent le potentiel redox du sol [KIN-2001]. Pour Dillman, le potentiel redox du sol traduit de manière pratique les propriétés oxydantes ou réductrices du sol, c'est-à-dire qu'il est régi par espèces électro-actives présentes à la surface de l'électrode de mesure [DIL-2004]. Ainsi pour King et al. [KIN-2001], le potentiel redox est « une indication du niveau (i.e. des concentrations) des agents oxydants et réducteurs actifs à la surface de l'électrode de mesure ».

Dans les systèmes simples dans lesquels le potentiel redox est contrôlé par un couple Red-Ox prédominant, le redox est, en théorie donné par le potentiel (thermodynamique) réversible de ce couple. Cependant il convient de souligner ici que la mesure du potentiel redox d'un électrolyte au moyen d'une électrode de platine est une mesure difficile le plus souvent plutôt approximative, particulièrement en milieu sol, car expérimentalement il est difficile d'obtenir, à la surface du platine, les conditions correspondant à l'équilibre thermodynamique réversible du ou des couples redox influents présents. Cette mesure doit être considérée, en règle générale et particulièrement en milieu sol, plutôt comme **indicative** du pouvoir oxydant-reducteur du sol.

Considérons une réaction d'oxydo-réduction quelconque où les deux espèces, Ox et Red, sont toutes deux présentes à l'état dissous dans la solution :

$$\left(Ox^{q+}\right)_{solution} + \left(ne^{-}\right)_{métal} \leftrightarrow \left(\mathrm{Re}\,d^{(q-n)+}\right)_{solution} \tag{I-14}$$

Le potentiel d'équilibre thermodynamique du couple $Ox^{q+}/Red^{(q-n)+}$ dépend entre autres des concentrations du milieu en espèces oxydante et réductrice et de la température selon la loi de Nernst.

$$E_{redox} = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{\left[\mathrm{Re}\,d\right]}{\left[Ox\right]} \tag{I-15}$$

Avec

E_{redox}	Le potentiel du couple Ox/Red
E^0	Le potentiel standard du couple Ox/Red
R	La constante des gaz parfaits
T	La température en K
N	Le nombre d'électron impliqués dans la réaction
F	La constante de Faraday
[Red]	L'activité des ions réducteurs
[Ox]	L'activité des ions oxydants

Généralement pour les sols, le potentiel redox est compris entre -0,300 et + 0,600 V/ESH, soit environ -0,600 et + 0,300 V/Cu/$CuSO_4$ [DUC-1970]. Starkey et Wight proposent une classification de la corrosivité des sols en fonction du potentiel redox [STA-1945]. Pour argumenter l'utilisation du potentiel redox comme un indicateur de corrosivité, Starkey et Wight ont mesuré ce potentiel dans différents sols de passage de canalisations. Les résultats ont été corrélés avec la sévérité de la corrosion des canalisations et ils en ont conclu les résultats présentés dans le tableau I-11.

Potentiel Redox (mV/ENH)	Classe de corrosivité
- de 100	Sévère
Entre 100 et 200	Modérée
Entre 200 et 400	Faible
+ de 400	Non corrosive

Tableau I-11 : Echelle de corrosivité en fonction du potentiel redox [STA-1945]

Selon cette échelle de corrosivité, un faible potentiel redox implique une forte corrosivité du sol. Ceci s'explique par le fait que les auteurs ont pris en considération les risques de corrosion associés aux processus bactériens sulfurogènes, qui se développent essentiellement en conditions anoxiques (i.e. pour des potentiels redox bas). Comme pour l'échelle de corrosivité de Spickelmire concernant les sulfates, cette échelle est relative à la présence de bactéries sulfurogènes et n'est pas pertinente pour classer la corrosivité naturelle des sols qui sont testés dans notre étude.

Pour étudier les relations entre le potentiel redox et le potentiel d'abandon d'une part et la corrosion des canalisations enterrées d'autre part, King et Jack [KIN 2001] ont réalisé des essais terrain de longues durées (15 à 30 mois) sur un ensemble de sites au voisinage de 5 canalisations de transport. Le matériel était composé de coupons instrumentés, de coupons gravimétriques et dans certains cas de sondes électrochimiques permettant d'enregistrer le potentiel redox du sol et le potentiel d'abandon d'un coupon en acier. Sur l'une des canalisations en Alberta du sud, les résultats ont permis, sur 13 sites instrumentés, dont un en situation de sol anaérobie quasi permanente et 12 en situation de sol aérobie permanente, de mettre en évidence une corrélation entre la vitesse de corrosion libre et le potentiel redox (Fig. I-15).

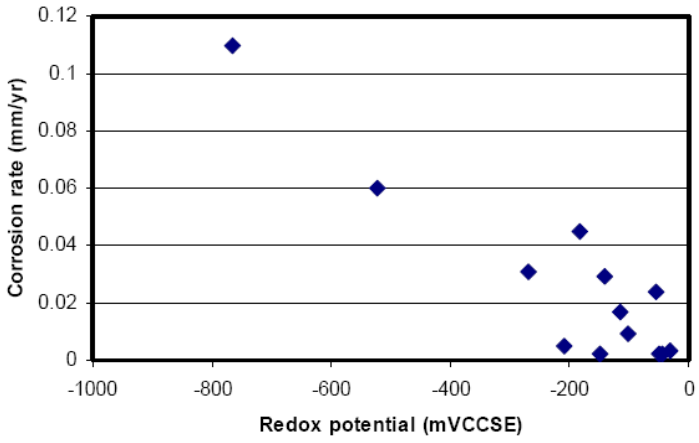


Figure I-15 : Influence du potentiel redox sur la vitesse de corrosion libre [KIN-2001]

On observe qu'en tendance générale, la vitesse de corrosion diminue lorsque le potentiel redox augmente. Cette tendance est en accord avec l'échelle de corrosivité proposée par Starkey et Wight. Un sol aéré, pourtant caractérisé par un plus grand pouvoir oxydant, s'avère moins corrosif qu'un sol désaéré. Ces résultats soulignent l'importance des situations de forte aération et de grande accessibilité de l'oxygène à la surface du métal. King et Jack ont clairement montré qu'elles conduisent à des effets de « pseudo-passivation » en milieu sol à faible teneur en eau.

En analysant leurs résultats sur d'autres sites au voisinage d'autres canalisations, les auteurs montrent toutefois qu'il convient de ne pas tirer de conclusion hâtive à partir de ce type de corrélation (obtenue en situation de sol relativement « stable » en terme d'aération), car en situation de variations saisonnières importantes du niveau d'aération et/ou d'humidité la relation potentiel redox (moyen temporel) et vitesse de corrosion libre est plus complexe et ce type de corrélation simple ne se retrouve souvent pas.

Des auteurs ont comparé concentration en oxygène et potentiel redox. Callebaut et al. ont mesuré l'évolution du potentiel redox avec la concentration en oxygène dans la phase gazeuse de deux sols de type « terreau » dont l'un (loamy sand) est plus sableux que l'autre (sandy loam). Leur composition granulométrique est présentée dans le tableau I-12.

	% sable (> 50 µm)	% limon (2 à 50 µm)	% argile (< 2 µm)
Sandy loam	53,3	33,5	13,2
Loamy sand	73,9	18,7	7,4

Tableau I-12 : composition des sols étudiés [CAL-1982]

La courbe représentant l'évolution du potentiel redox en fonction de la teneur volumique en oxygène dans la phase gazeuse équilibrante est présentée sur la figure I-16. Le potentiel redox est mesuré sur une électrode de platine par rapport à une référence argent/chlorure d'argent, et la concentration en oxygène par chromatographie en phase gazeuse.

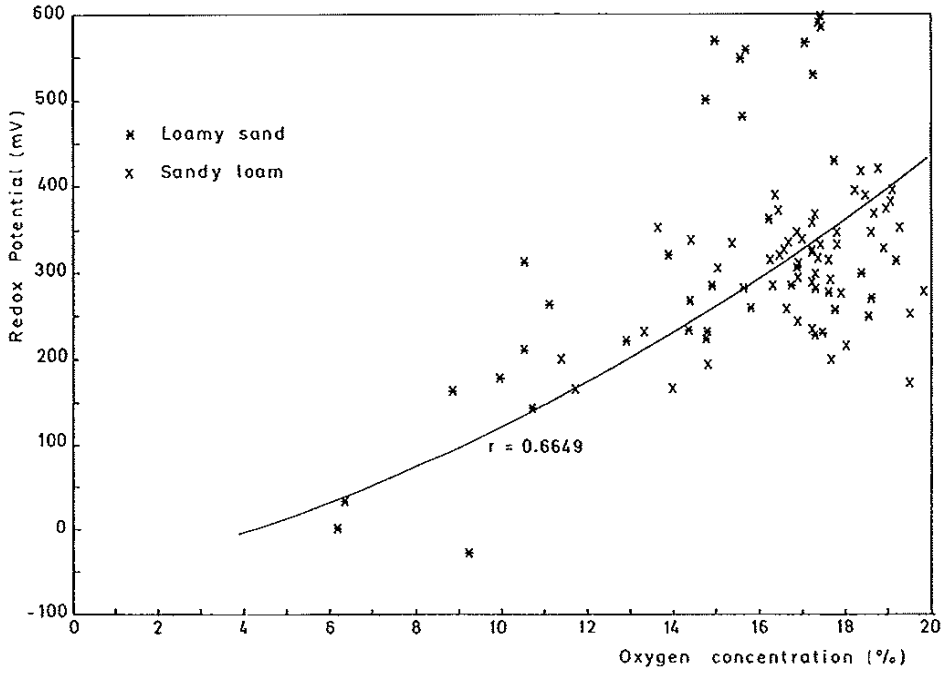


Figure I-16 : Potentiel redox exprimé par rapport à l'électrode argent-chlorure d'argent et concentration en oxygène dans la phase gazeuse équilibrante, en %(vol.) dans 2 sols de type « terreau » [CAL-1982]

Aux faibles teneurs en oxygène (6 à 15%), la relation attendue entre le potentiel redox et la concentration en oxygène est mise en évidence. En conditions très aérées (> 15 %), les données sont plus dispersées. Malgré un coefficient de corrélation peu élevé, 0,7, cette expérience permet d'apprécier une possible corrélation du

potentiel redox avec la teneur en oxygène dans la phase gazeuse équilibrante, et par conséquent avec la teneur en oxygène dissous.

Yu et al. ont réalisé une étude similaire avec les mêmes méthodes de mesure de la teneur en oxygène dans la phase gazeuse équilibrante et du potentiel redox sur 3 types de sols : sol forestier, marécage et terrain de nature intermédiaire entre les deux. Ils proposent alors la régression linéaire suivante pour un redox mesuré à une profondeur de 20 cm :

$$E_{redox} = 35{,}2 \times O_2 - 138{,}8 \qquad \text{(I-16)}$$

pour un coefficient de corrélation $r^2 = 0{,}70$, avec E_{redox} le potentiel redox par rapport à l'électrode au calomel et O_2 le pourcentage (en volume) en oxygène équivalent dans la phase gazeuse équilibrante [YU-2006].

1.3.2.1.b) Le potentiel d'abandon

Le potentiel d'abandon est le potentiel mesuré entre un coupon d'acier de même nature, ou de nature proche de celle de la canalisation et une électrode de référence au cuivre-sulfate de cuivre le plus souvent. Ce n'est pas un paramètre du sol en lui-même mais sa valeur peut cependant, à l'instar d'une mesure du potentiel redox via une électrode de platine, donner des renseignements sur le pouvoir oxydant du sol et donc indirectement, en particulier, son aération.

King et Jack [KIN-2001] soulignent que la mesure du potentiel d'abandon est un paramètre donnant une information différente (et plus « riche ») de celle du potentiel redox, en précisant que « le redox donne une évaluation du statut aérobie-anaérobie du sol tandis que le potentiel d'abandon reflète les vitesses relatives d'arrivée et de consommation de l'oxygène à la surface de la pièce de métal utilisée pour le mesurer». Dans le cas de la mise en place d'une PC, la valeur du potentiel d'abandon est nécessaire pour définir le potentiel de protection à appliquer selon la norme EN 12954 : 2001.

King et Jack ont montré qu'il est possible de relier, en conditions d'expositions relativement stables (exclusion faite des scénarii de corrosion bactérienne en conditions anaérobies stables), vitesse de corrosion et potentiel d'abandon (Fig. I-17).

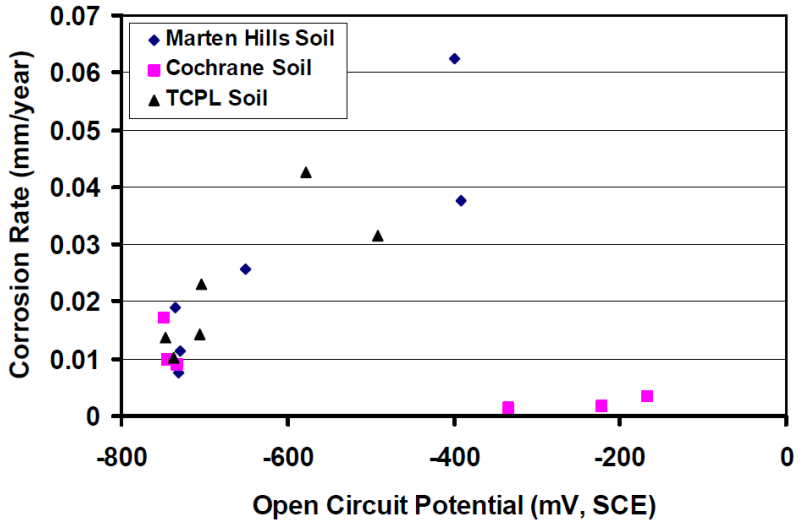


Figure I-17 : Vitesse de corrosion et potentiel d'abandon [KIN-2001]

Sur le graphe de la figure I-18, deux régions apparaissent.

(1) En dessous d'environ -380 mV/ECS, la vitesse de corrosion décroît linéairement avec le potentiel d'abandon.

La corrélation s'exprime sous la forme suivante :

$$V_{CORR} = 1{,}1.10^{-4}\left(E'_{ab}\right) + 0{,}1048 \qquad \text{(I-17)}$$

Où V_{CORR} est en mm/an

Et E'_{ab} est en mV par rapport à la référence $Cu/CuSO_4$

(2) Au dessus de -380 mV/ECS, la vitesse de corrosion chute brutalement à des valeurs très faibles. Ce phénomène traduit la formation de couches protectrices « pseudo-passives », qui peut effectivement se produire dans des sols très oxygénés, lorsque la teneur en eau est faible.

Le potentiel d'abandon est donc clairement relié à l'aération et à l'attaque de corrosion. King et Jack ont d'ailleurs proposé une corrélation théorique entre le potentiel d'abandon et le potentiel redox sous la forme :

$$E_{ab} = B + \frac{4}{\alpha_A} E_{redox} \qquad \text{(I-18)}$$

Avec B, une constante et α_A le coefficient de transfert de charge associé à la réaction anodique.

Cette corrélation n'est valable que lorsque l'oxygène est le principal oxydant impliqué dans le processus de corrosion de l'acier, que le transport d'oxygène vers la surface est l'étape limitante pour la corrosion de l'acier et lorsqu'enfin, par ailleurs, la mesure du redox reflète bien l'équilibre réversible de la réaction d'oxydoréduction de l'oxygène dissous du sol. Le potentiel d'abandon peut également traduire, dans des sols désaérés, la teneur en eau du sol. Les travaux de Ken Han, résumés sur la figure I-18 le montrent clairement.

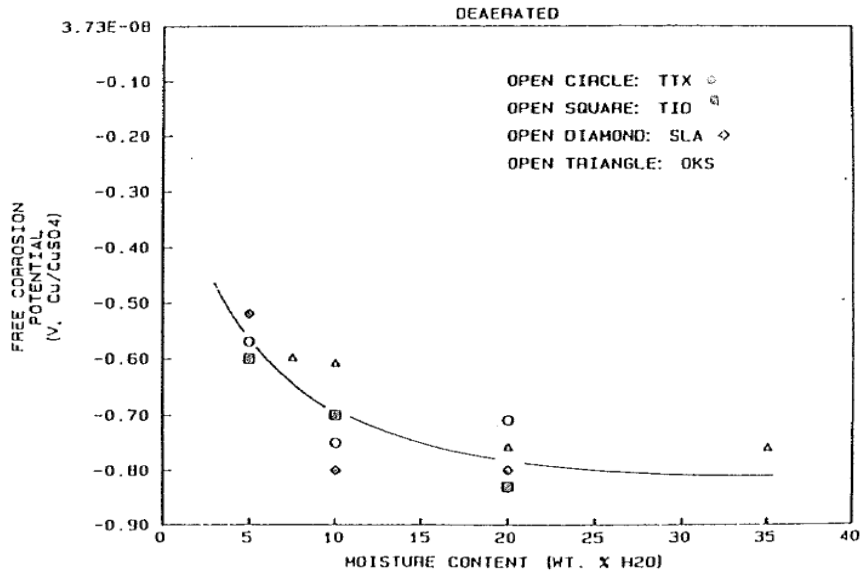


Figure I-18 : Potentiels d'abandon à différentes teneurs en eau pour des sols de résistivités comprises entre 5 et 50 Ω.m en conditions désaérés [KEN HAN-1988]

En l'occurrence, le potentiel d'abandon diminue lorsque la teneur en eau augmente. Les raisons de cette variation ne sont pas explicitées.

1.3.3. Synthèse

Tous les paramètres présentés précédemment ont une influence sur la corrosivité du sol mais certains vont être prépondérants et l'évaluation de plusieurs d'entre eux peut être « intégrée » dans la mesure d'un seul. La figure I-19 résume ces diverses influences. Les facteurs influents « primaires » sont dans les cadres de couleur verte. Les cadres de couleur bleue contiennent des paramètres résultants des facteurs primaires. Les flèches en pointillé du potentiel d'abandon et du potentiel redox rappellent que ces paramètres sont considérés comme des indicateurs de la corrosivité du sol mais ne sont pas des facteurs influents primaires. Les flèches (pleines ou pointillées) indiquent les influences les plus significatives.

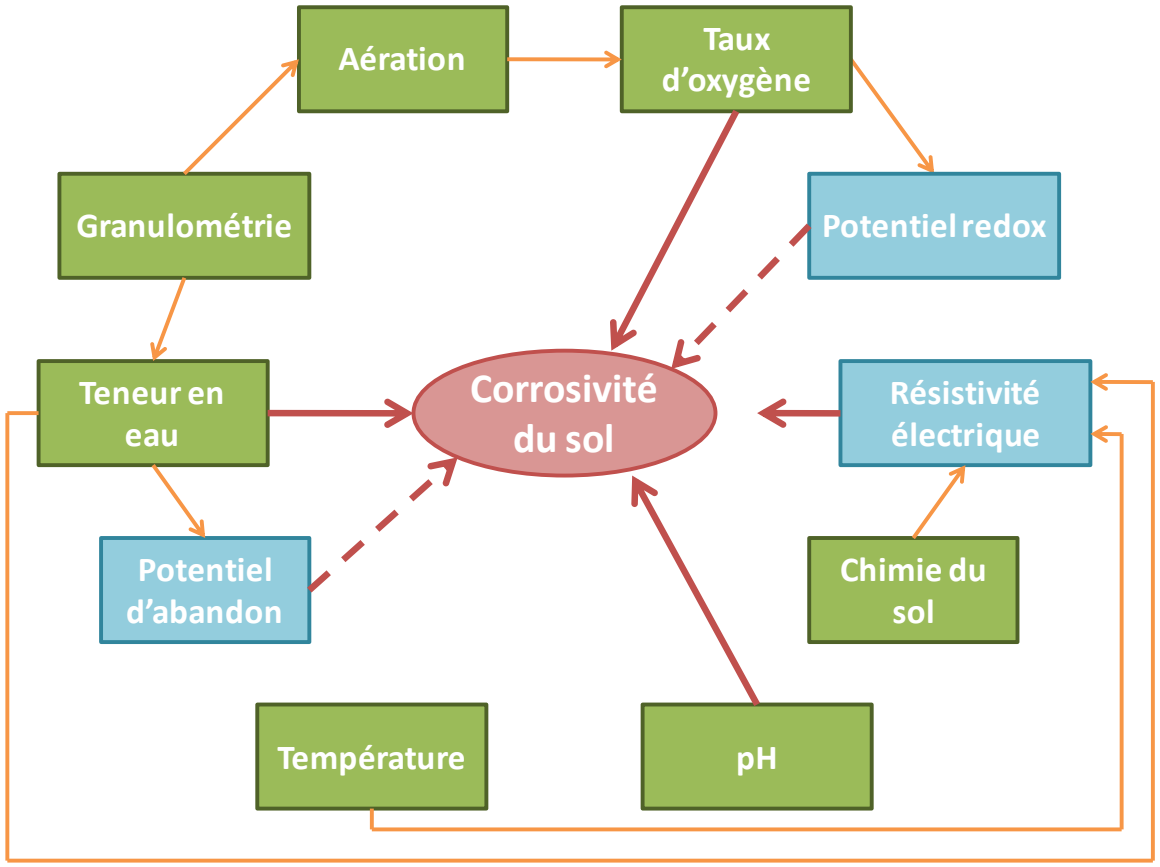


Figure I-19 : Schéma récapitulatif des paramètres environnementaux ayant une influence sur la corrosivité du sol

Les paramètres les plus clairement liés à la corrosivité d'un sol typique sont donc :

- La résistivité. Elle dépend explicitement de différents facteurs primaires, à savoir la teneur en eau, et la chimie du sol, eux-mêmes liés à d'autres facteurs primaires, granulométrie et aération notamment. Elle est donc un paramètre important à analyser autant dans des situations de corrosion libre que pour des échantillons sous PC. Elle fait intervenir le caractère conducteur de courant d'un sol, paramètre prépondérant lors de l'application d'une PC.
- La teneur en eau. Ce facteur primaire, bien que lié à la résistivité pour un sol donné, joue un rôle en lui-même important car des évolutions de teneur en eau et par conséquent de la vitesse de corrosion, ne se ramènent pas à une simple évolution de la résistivité du sol.

- Le potentiel redox. Dans la plupart des cas, la valeur du potentiel redox est représentative de l'oxygène présent dans un milieu aéré. L'oxygène est l'oxydant principal que peut rencontrer un acier dans un milieu sol.
- Le potentiel d'abandon. Il semble être caractéristique de la corrosivité d'un sol. Certains auteurs ont même proposé une corrélation mathématique entre ce potentiel et la vitesse de corrosion libre.

Le pH peut avoir une forte influence sur l'agressivité d'un sol mais le plus souvent il s'agit de situations de sols atypiques (pollués par exemple). Ce facteur ne sera donc pas considéré comme facteur prépondérant dans le cadre de cette étude. Ainsi l'étude se concentrera sur les paramètres cités ci-dessus mais en parallèle les évolutions du pH et de la température seront également suivies, pour s'assurer notamment que le pH du sol est bien dans une gamme de valeurs classiques.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Diverses normes proposent des critères de PC afin de garantir une vitesse de corrosion négligeable au niveau des défauts de revêtements des canalisations de gaz enterrées. Parmi ces critères, certains ne conviennent pas à une étude en laboratoire et d'autres ne sont plus utilisés.

Le critère de protection recommandé par la norme EN 12954 : 2001 est le critère choisi pour notre étude. Il est le critère utilisé quotidiennement par les opérateurs des canalisations de Tigf et GRT Gaz. De plus, il est basé sur le potentiel « off », i.e. sans chute ohmique, de l'échantillon, un paramètre clairement pertinent, pour apprécier l'état électrochimique d'un métal dans un milieu. Il reste encore à déterminer une méthode pour analyser quantitativement ce critère.

Beaucoup d'auteurs s'accordent sur le fait que, de tous les paramètres environnementaux étudiés, la résistivité est le paramètre le plus représentatif de la corrosivité « naturelle » du sol vis-à-vis des métaux, i.e. pour les situations de corrosion libre. Néanmoins, le potentiel d'abandon est également un bon indicateur de la corrosivité et renseigne en plus sur les éventuelles difficultés d'application de la PC. La vitesse de corrosion évolue également avec la teneur en eau. Il faut aussi rappeler que peu d'études concernent l'effet de ces paramètres sur un acier soumis à une PC.

Des normes permettent de quantifier cette corrosivité mais elles n'y associent pas toujours des valeurs de vitesses de corrosion libre et le rapport entre corrosivité de sol et comportement de l'acier sous PC n'est absolument pas évoqué. De plus elles intègrent souvent dans leurs systèmes de cotation des processus de corrosion atypiques sévères, comme la corrosion influencée par les bactéries, ce qui peut les conduire à masquer les différences de corrosivité entre différents sols « ordinaires », i.e. typiques, non sujets à ce type de corrosion.

L'objectif plus général de cette étude concerne la création d'une base de données sur les sols typiques de passage de canalisation. En déterminant un protocole de mesure fiable, c'est-à-dire bien contrôlé, non sujet à des biais expérimentaux, les opérateurs français pourront mutualiser leurs résultats et à terme une étude statistique de ces données permettra de définir une nouvelle cotation de corrosivité pour les sols typiques.

Les objectifs de cette étude sont ainsi :

(i) analyser le rapport entre corrosivité de sol / vitesse de corrosion libre/ et vitesse de corrosion résiduelle sous PC

(ii) déterminer une méthode pour évaluer la corrosivité directement sur le terrain

(iii) mesurer la vitesse de corrosion résiduelle sous conditions de PC respectant les critères normatifs aujourd'hui en vigueur, avec en perspective, si cette vitesse est supérieure à celle recommandée par les normes, des propositions pour l'ajustement des valeurs de référence du potentiel de protection.

2. CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

2.1. Les électrodes

2.1.1. Les échantillons

Les échantillons sont des cylindres de 3,2 cm de diamètre sur 1,2 mm d'épaisseur. Ils proviennent tous d'une même plaque d'acier de nuance X70. Un échantillon de la plaque a été analysé par spectrométrie optique de décharge luminescente. Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau II-1 et sont conformes aux spécifications techniques GDF 521-40 de mars 1985.

	Analyse (%)	Spécifications GDF 521-40 pour nuance X 70 (%)	Conformité
Carbone	0.09	Maxi 0.18	OK
Manganèse	1.53	0.70<Mn<1.60	OK
Silicium	0.29	Maxi 0.50	OK
Phosphore	0.013	Maxi 0.035	OK
Soufre	0.002	Maxi 0.030	OK
Vanadium	0.02	Maxi 0.10	OK
Chrome	0.03		
Cuivre	0.03		
Molybdène	< 0.01		
Nickel	0.03		
Aluminium	0.03		
Fer	BASE		

Tableau II-1 : Composition des échantillons selon [GDF-1985]

Afin d'éviter tout apport de matière sur les pions et de circonscrire rigoureusement l'aire de la surface exposée, ceux-ci sont insérés dans des porte-échantillons en PTFE d'ouverture circulaire correspondant à une surface de 5 cm² (Fig. II-1). Le couvercle est fermé par 6 vis et un ressort interne permet le contact électrique entre le pion et le fil de sortie. Leur surface a été sablée au degré de soin Sa 2,5, qui correspond à un décapage soigné par projection d'abrasif.

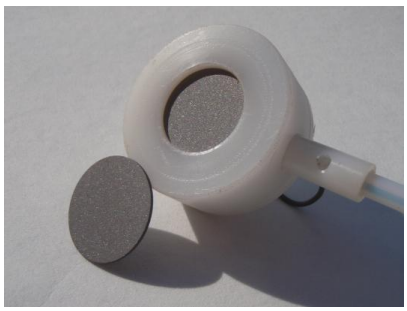


Figure II-1 : Photographie d'un échantillon et d'un porte-échantillon

2.1.2. Les électrodes de référence

Les électrodes de référence sont les Celco® 5 de la marque Corexco au cuivre-sulfate de cuivre ($Cu/CuSO_4$). Elles sont constituées d'un barreau de cuivre baignant dans une solution gélifiée de sulfate de cuivre saturée. La jonction entre l'intérieur de l'électrode et le milieu sol se fait par un fritté en céramique poreuse de 3,5 cm de diamètre. L'utilisation de gélifiant dans la solution interne évite toute fuite de la solution de sulfate de cuivre. Avant chaque essai, le potentiel de chaque électrode est contrôlé par rapport à une électrode étalon, vérifiée annuellement par un laboratoire extérieur. Le potentiel de l'électrode $Cu/CuSO_4$ est égal à + 0,316 V/ESH = +0,075 V/ECS. Les valeurs de potentiel seront toutes exprimées par rapport à cette électrode dans la suite de l'étude.

2.1.3. Les contre électrodes

Les contre électrodes DSA (Dimensionally Stables Anodes) se présentent sous la forme d'une fine grille torique en titane recouvert d'oxydes de tantale, Ta_2O_5 et d'iridium IrO_2. Elles sont de deux formes :

- soit un cylindre, de 3 cm de diamètre pour 10 cm de hauteur, pour les essais en condition statique
- soit un disque, de 22 cm de diamètre pour les essais avec circulation de solution.

2.2. La cellule électrochimique

Les cellules sont composées d'un tronçon cylindrique en plexiglas de 30 cm de hauteur sur 25 cm de diamètre. Le tronçon est fermé :

- en haut par un couvercle comportant des ouvertures munies de presse-étoupes pour le passage des tiges des porte-échantillons et des connecteurs femelle-femelle pour branchements des fiches IEC 61010 DN 4 mm des électrodes de référence. L'étanchéité est assurée par des joints toriques.
- en bas avec un filtre microporeux de nylon.

La cellule est prévue pour contenir 4 échantillons.

Une ouverture sur le côté permet d'accéder au milieu (Fig. II-2).

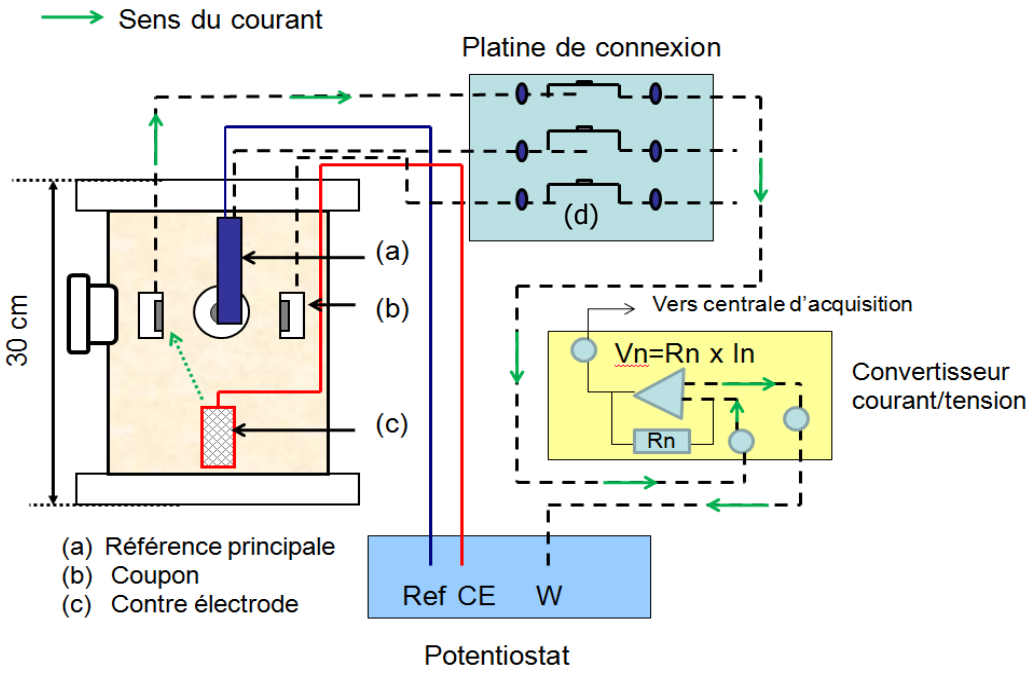


Figure II-2 : Schéma du montage pour une cellule sous protection cathodique. Pour plus de clarté, seuls 3 coupons sont représentés et le circuit de courant n'est représenté que sur un seul coupon.

La platine de connexion a été conçue par Jacquet Dechaume S.A. dans le cadre de cette thèse. Elle permet de brancher les instruments de mesure (femtostat, ampèremètre) sur un coupon sans toucher aux autres branchements et en limitant les coupures de courants grâce aux cavaliers amovibles (Fig. II-2 (d)).

Le convertisseur 4 voies courant/tension (fabrication spécifique par la société ADRESS) permet de:

- redistribuer le courant débité par le potentiostat sur les 4 coupons pour les maintenir au même potentiel électrique,
- mesurer le courant envoyé sur chaque coupon via un ampèremètre à résistance nulle qui convertit le courant en tension, tension qui est envoyée vers le système d'acquisition.

Le potentiostat est le modèle 2051 de la marque AMEL Instrument. Le système d'acquisition est composé d'une centrale Agilent 34970A, programmée par le logiciel Data Logger 3.

A l'intérieur de la cellule, les 4 coupons sont placés sur un cercle de 10 cm de diamètre, face verticale orientée vers le centre de la cellule. Au centre est placée une électrode de référence qui permet d'imposer à un niveau désiré le potentiel électrochimique ON sur les coupons de protection dans le cas de cellule sous PC (Fig. II-3). Si la cellule est laissée en corrosion libre, cette électrode n'est pas installée.

Une électrode de référence est par ailleurs placée derrière chaque coupon pour mesurer leur potentiel et mesurer la chute ohmique par une méthode de coupure.

La contre-électrode est placée en-dessous de l'électrode de référence principale dans l'axe du tronçon, les échantillons et les électrodes de référence sont enterrés à 20 cm en-dessous de la surface.

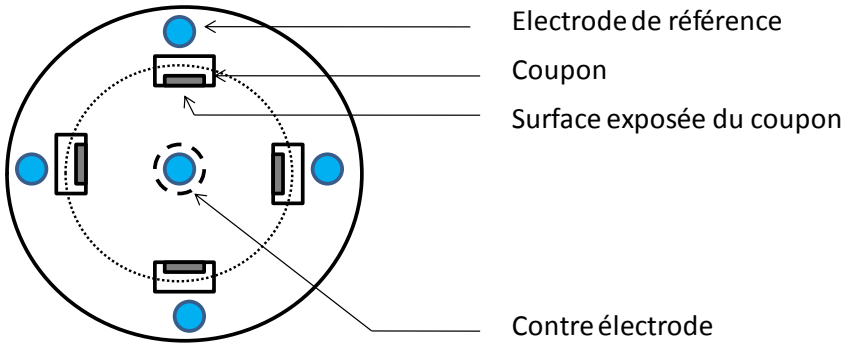


Figure II-3 : Schéma d'emplacement des coupons et des électrodes (vue de dessus)

Pour obtenir des sols plus aérés et permettre une circulation de la solution de Na_2SO_4 à 5 $g.L^{-1}$ à l'intérieur de la cellule, le montage décrit par la figure II-4 est utilisé.

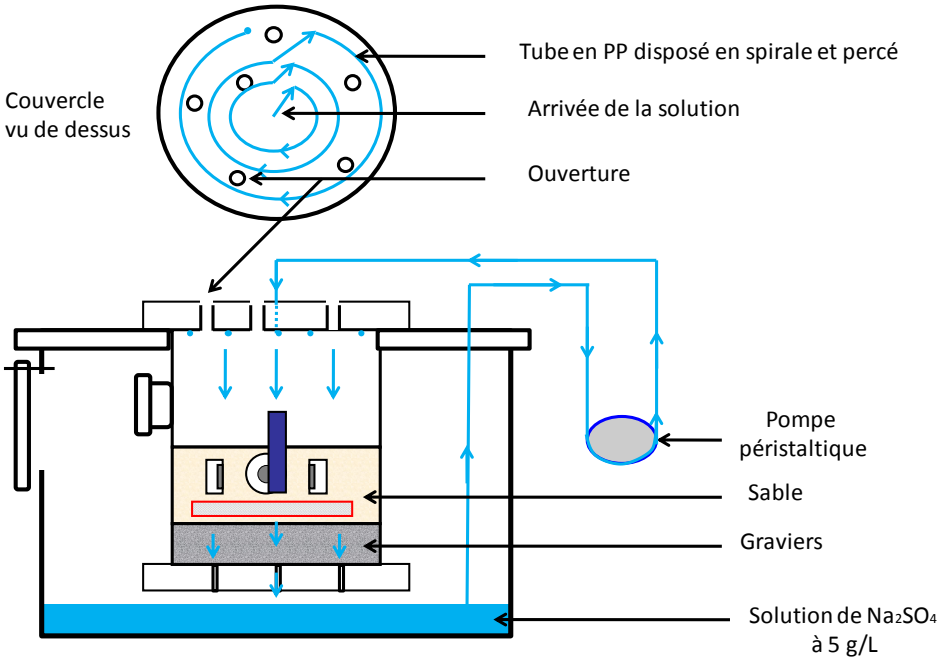


Figure II-4 : Schéma de la cellule avec circulation de solution

Les graviers posés en fond de cellule évitent tout engorgement du sol si l'eau venait à ne pas s'écouler parfaitement par les vides créés en fond de cellule.

2.3. Les sols

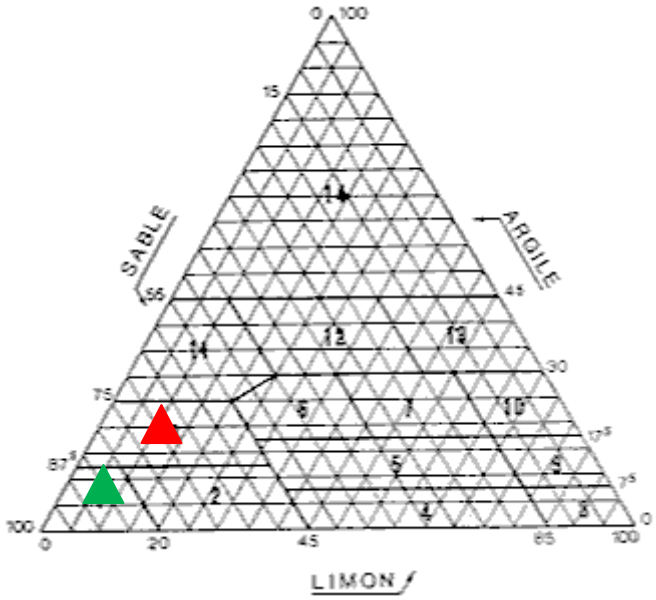
Les sols sont des sols naturels, prélevés lors de fouilles réalisées en Bretagne et dans les Landes. Ils sont considérés représentatifs de sols de passage des canalisations. Un échantillon de chaque sol, à l'état de réception, a été analysé par un laboratoire extérieur[6]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-2.

[6] EPI Sarl, Z.A. du Parc, 42 490 Fraisses

		Norme utilisée	Bretagne	Landes
Granulométrie (%)	Argile	NFX 31-107: 2003	9,7	3,5
	Limon		17,4	8,1
	Sable		72,9	88,4
Carbone organique total (mg/g de masse sèche)		ISO 14235 : 1998	0,8	7,7
Extractible à l'eau déminéralisée	Résistivité (Ω.m à 25 °C)	ISO 11265 (X 31-113) : 1995	236,4 ± 0,5	150,4 ± 0,5
	pH	ISO 10390 (X 31-117) :2005	5,7 ± 0,1	7,0 ± 0,1
	Cl^- (µg/g)	ISO 11048 (X31-402):1995	11,7 ± 3 %	7,8 ± 4%
	SO_4^{2-} (µg/g)		10,4 ± 7%	27,3 ± 5%
	Na (µg/g)	NFT 90-019 : 1984	16,6 ± 6%	22,4 ± 5%
	K (µg/g)		4,7 ± 6%	12,9 ± 5%
	Ca (µg/g)	Protocole spécifique	3,9 ± 6%	24,8 ± 4%
	Mg (µg/g)		2,5 ± 5%	2,0 ± 5%
Capacité tampon alcaline à pH=7 (µeq/g de masse sèche)		Protocole s'inspirant de NF T 90-036 : 1996	0,54 ± 0,05	2,0
Capacité tampon acide à pH=4,3 (µeq/g de masse sèche)			0,81 ± 0,05	Pas de point d'équivalence
Extractible à l'acide	SO_4^{2-} (µg/g)	ISO 11048 (X31-402) : 1995	2283 ± 4%	6881 ± 4%
	S^{2-} (µg/g)	Protocole spécifique	1,3 ± 5%	9,9 ± 9%

Tableau II-2 : Analyse physico-chimique des sols à l'état de réception

Les résultats de l'analyse granulométrique permettent de placer les 2 sols sur le triangle des textures [JAM-1967] (Fig. II-5).



1	S = sable	8	LL = limon léger
2	SL = sable limoneux	9	LM = limon moyen
3	SA = sable argileux	10	LA = limon argileux
4	LLS = limon léger sableux	11	AS = argile sableux
5	LMS = limon moyen sableux	12	A = argile
6	LSA = limon sablo-argileux	13	AL = argile limoneux
7	LAS = limon argilo-sableux	14	ALO = argile lourde

Sol	Symbole
Bretagne	**Triangle rouge**
Landes	**Triangle vert**

Figure II-5 : Triangle des textures [JAM-1967] et textures associées

Le sol de Bretagne est un sable argileux et le sol des Landes est un sable.

Les concentrations en carbone organique total sont nettement plus élevées pour le sol des Landes - 7,7 mg/g de matière sèche, soit <0,8% en poids - que pour le sol de Bretagne où la concentration est égale à 0,8. Le sol des Landes a du être prélevé dans un horizon de sol plus riche en matière organique probablement en dessous d'un horizon organique supérieur. Le sol de Bretagne étudié a été prélevé en-dessous de la canalisation et est fortement moins riche en matière organique.

Le sol de Bretagne est un sol d'origine granitique dont l'extrait aqueux a un faible pouvoir tampon, respectivement 0,81 µeq/g de sol sec pour la capacité tampon alcaline à pH=4,3 et 0,54 µeq/g de sol sec pour la capacité tampon acide à pH=7, et de concentrations en calcium et magnésium très faibles, respectivement 3,9 µg/g et 2,5 µg/g. Ces faibles concentrations en alcalino-terreux ne permettent pas de « neutraliser » le CO_2 de l'atmosphère et celui libéré par les racines et neutraliser son acidité, il n'y a donc pas de création de $CaCO_3$ ou $MgCO_3$, situation qui permet d'obtenir au final un pH bas de l'extrait aqueux.

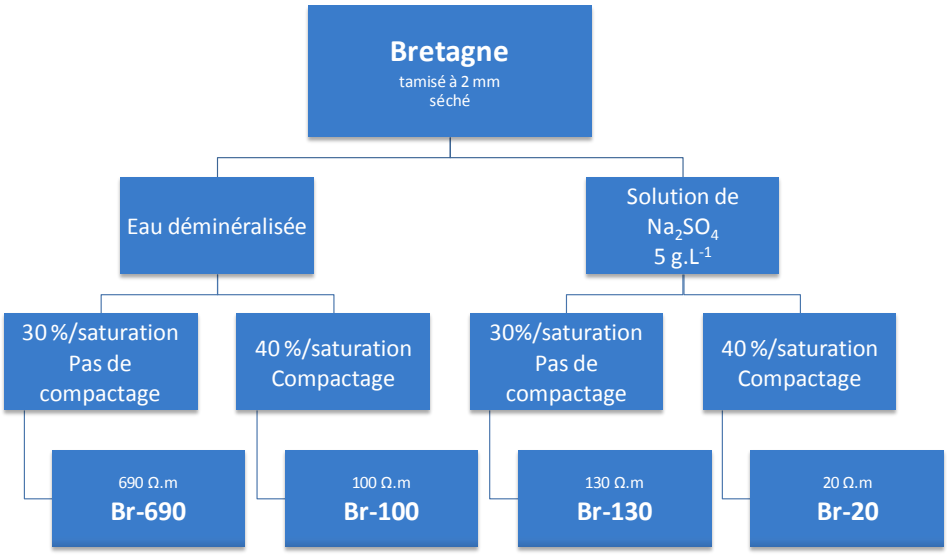
Ainsi contrairement au sol de Bretagne, le sol des Landes est un sol d'origine sédimentaire qui n'a pas de réaction acide, dont l'extrait aqueux n'a pas une réaction acide (pH égal à 7,0) contient une quantité de calcium nettement plus élevée et a, de ce fait, un pouvoir tampon alcalin qui, bien que limité, est supérieur à celui du sol de Bretagne.

Les sols sont séchés, tamisés, débarrassés de toutes les impuretés possibles. Avant d'être introduits dans la cellule, ils sont humidifiés avec deux solutions différentes :

- De l'eau déminéralisée ;
- Une solution de Na_2SO_4 à 5 $g.L^{-1}$.

Pour chaque solution, le sol est amené à deux taux d'humidité. Les essais sont donc réalisés dans quatre conditions environnementales fonction de la résistivité et du taux d'humidité, ces paramètres étant, il faut le rappeler, interdépendants. Les essais ont été réalisés sous pression d'air atmosphérique et sous conditions statiques, i.e. sans circulation d'eau dans les cellules.

Les caractéristiques de préparation des sols sont résumées dans les diagrammes de la figure II-6, ainsi que les résistivités mesurées dans ces types de sol et leur acronyme. La codification de chaque sol est composé des 2 premières lettres de la provenance de la terre : Br pour Bretagne et La pour Landes et de la résistivité en Ω.m mesurée dans ce milieu (Fig. II-6).



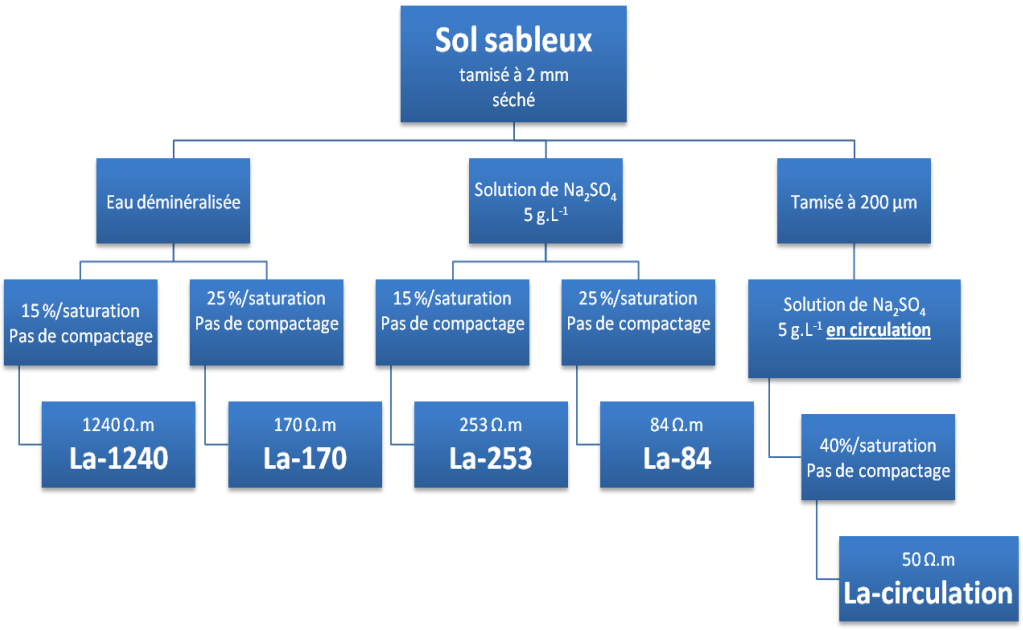


Figure II-6 : Préparation et dénomination des sols

Dans le cadre d'un essai supplémentaire et pour obtenir un sol très aéré, un montage d'une cellule avec circulation de solution a été réalisé sur le sol des Landes. Pour se faire, le sol est tamisé une nouvelle fois avec un tamis de 200 µm et l'on ne conserve que le refus à 200 µm, de sorte à pour enlever les particules les plus fines et obtenir des propriétés optimales de drainage.

Le compactage des sols est réalisé à l'aide d'un Proctor Compactor®, masse en acier de 2,5 kg et de 5,1 cm de diamètre, lâchée d'une hauteur de 30,5 cm.

Chaque sol a fait l'objet d'une cotation de corrosivité selon la norme DIN EN 50929 : 1985. Les résultats sont présentés dans le chapitre III. Pour cela, les valeurs des paramètres modifiés lors de l'ajout des solutions ont été mesurées. Pour les sols humidifiés avec de l'eau déminéralisée, il faut ajuster le taux d'humidité, le pH, et la résistivité du sol.

Pour les sols humidifiés avec la solution de Na_2SO_4, il faut de plus ajouter la concentration en sulfates apportés par la solution. Pour cela la démarche suivante est effectuée :

On calcule premièrement la quantité de mmol de SO_4^{2-} ajoutée par kg de sol humide selon :

$$N_{a,SO_4^{2-}} = \frac{C_{Na_2SO_4} * \%(Na_2SO_4)}{M_{Na_2SO_4}} * 1000 \qquad \text{(II-1)}$$

Avec

$N_{a,SO_4^{2-}}$, le nombre de mmol de SO_4^{2-} ajoutée par kg de sol humide à X% en masse d'humidité

$C_{Na_2SO_4}$, la concentration en solution de Na_2SO_4 en $g.L^{-1}$, dans notre étude on a choisit la concentration de 5 $g.L^{-1}$

$\%(Na_2SO_4)$, le pourcentage en masse de solution de Na_2SO_4 dans 1 kg de sol humide à X% en masse d'humidité, qui équivaut au pourcentage en masse de la teneur en eau

$M_{Na_2SO_4}$, la masse molaire de Na_2SO_4, en $g.mol^{-1}$. $M_{Na_2SO_4}$ = 140 $g.mol^{-1}$

Cette quantité est ensuite ajoutée à la quantité de sulfate extractible à l'eau déminéralisée déterminée par le laboratoire d'analyse, le tout ramené à un kg de sol humide.

$$N_{T,SO_4^{2-}} = N_{a,SO_4^{2-}} + N_{L,SO_4^{2-}} * \left(\frac{100 - X\%}{100} \right) \quad \text{(II-2)}$$

Avec

$N_{T,SO_4^{2-}}$, le nombre de mmol de SO_4^{2-} total

$N_{a,SO_4^{2-}}$, le nombre de mmol de SO_4^{2-} ajoutée par kg de sol humide à X% en masse d'humidité

$N_{L,SO_4^{2-}}$, le nombre de mmol de SO_4^{2-} mesuré par le laboratoire sur sol sec

2.4. La détermination de la vitesse de corrosion par perte de masse

Pour déterminer la perte de métal du coupon en fin d'essai, il faut éliminer les produits de corrosion formés sur la surface sans enlever de métal supplémentaire pour ensuite peser le coupon sans produit de corrosion. Sa masse finale étant connue, elle est soustraite à la masse initiale avant essai.

Le protocole pour déterminer la perte de masse relative aux produits de corrosion est décrit dans la norme ISO 8407 : 2010.

La méthode choisie dans notre cas est la méthode chimique avec la solution (C.3.5) constituée de 500 ml d'acide chlorhydrique (1,19 g/l), de 3,5 g d'hexaméthylène-tétramine (un inhibiteur de corrosion) et de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un litre de solution.

La balance utilisée est une balance de précision (± 10^{-4} g) de marque SARTORIUS. Celle-ci est vérifiée et étalonnée annuellement par le constructeur. Une calibration est obligatoire avant d'entreprendre une mesure.

La procédure appliquée se décompose en plusieurs étapes :

1) Décapage des échantillons dans la solution au bain à ultrasons, à température ambiante, pendant 5 minutes puis rinçage à l'éthanol.
2) Séchage 15 min au four à 35°C
3) Refroidissement 15 min au dessiccateur, pour équilibrage à température ambiante
4) Pesée des échantillons : on note la masse résultante de l'échantillon.

Ces étapes sont répétées jusqu'à la disparition complète des produits de corrosion, de 6 à 7 fois dans notre cas.

Dans le cas où la procédure de décapage ne peut pas être réalisée dès l'arrêt des essais, les échantillons sont protégés de l'humidité dans un dessiccateur tout en étant distinctement repérés.

Après l'élimination complète des produits formés à la surface des échantillons, la masse de l'échantillon est reportée sur un graphique X-Y en fonction du nombre de cycles de décapage (Fig. II-7). À l'aide de ce graphique, la masse nette de l'échantillon sans produit de corrosion est déterminée par extrapolation de la droite BC sur l'axe des ordonnées. Il est ainsi possible de déduire la masse de métal perdue Δm, qui permettra le calcul de la vitesse de corrosion, en soustrayant la masse de l'échantillon sans produit de corrosion déterminée graphiquement (point D), à la masse initiale pesée avant l'essai.

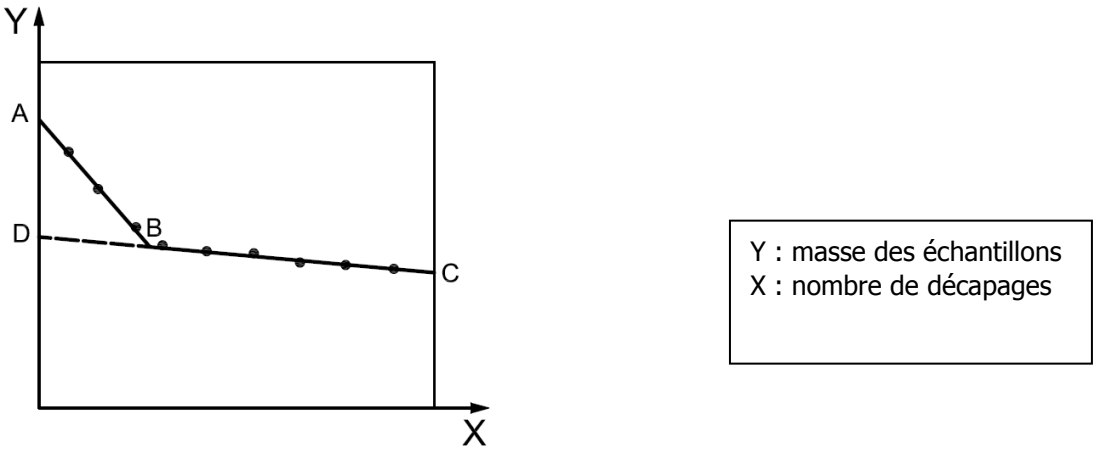


Figure II-7: Masse des éprouvettes corrodées à l'issue de plusieurs cycles de nettoyage [ISO 8407 : 2010]

Dans le cas d'une perte de masse Δm pour une durée d'exposition Δt, la vitesse moyenne équivalente de corrosion généralisée uniforme, V_{corr} est exprimée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho * S * \Delta t} \qquad \text{(II-3)}$$

Avec

V_{corr} : vitesse de corrosion ($cm.an^{-1}$)
$\Delta m/\Delta t$: perte de masse des produits de corrosion par unité de temps ($g.an^{-1}$)
ρ : masse volumique de l'acier X70 = 7,87 $g.cm^{-3}$
S : surface de l'échantillon en contact avec le milieu = 5 cm^2 pour les coupons étudiés ici.

2.5. Les paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques suivis et mesurés au cours des essais sont :

- La résistivité du milieu.

1 dm^3 de terre est prélevé et introduit dans une cellule de résistivité qui correspond à un cube de 10 cm de côté à l'intérieur duquel deux plaques d'acier inoxydable de 10 cm^2 se font face (Fig. II-8). Un ohmmètre MIC-4070D de la marque LCR Meter est ensuite branché à chacune des 2 plaques et la valeur de résistance lue sur l'ohmmètre est directement une valeur de résistivité exprimée en ohm.dm. Cette valeur est ensuite divisée par 10 pour avoir la valeur en Ω.m.

Notons que cette mesure n'est qu'indicative et qu'elle n'a été utilisée que pour suivre grossièrement l'évolution de ce paramètre (la mesure de la conductivité d'un conducteur ionique nécessite un courant alternatif permettant d'éviter la polarisation des électrodes). Les mesures précises de résistance d'électrolyte, utilisées pour déterminer la chute ohmique, ont été effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique, comme décrit plus loin.

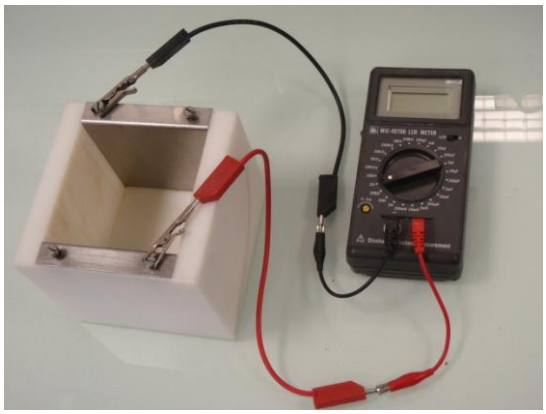


Figure II-8 : Photographie de la cellule de résistivité reliée à l'ohmmètre

- La teneur en eau.

Un prélèvement minimum de 0,2 g environ est nécessaire pour utiliser l'analyseur d'humidité, aussi appelé « balance chauffante » de référence MA 35 de Sartorius. La balance mesure la masse de départ, m_{humide} puis chauffe l'échantillon à 105°C. Une fois que l'échantillon est sec, c'est-à-dire que la masse ne varie plus, et que l'on obtient la masse sèche, $m_{sèche}$, la balance affiche le taux d'humidité absolu par la formule suivante :

$$\%H_2O_{abs} = \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{humide}} * 100 \qquad \text{(II-4)}$$

Pour comparer les sols entre eux, la teneur en eau s'exprime plutôt en « % par rapport à la saturation », la saturation étant l'état du sol où 100% des sites laissées vacants par la matière sont occupés par de l'eau. Cette valeur sert ensuite de référence pour exprimer les différentes teneurs en eau de chaque sol. Toutes les teneurs en eau seront donc exprimées ainsi dans la suite de ce mémoire.

De plus, les résultats mesurés par une sonde commerciale Hydra Probe de la marque Stevens© sont comparés avec les résultats de teneur en eau absolue. Cette sonde ne nécessite pas de prélèvement et est introduite directement dans le milieu à analyser. Pour un type de sol donné, il existe une relation, en principe biunivoque, entre la teneur en eau et la permittivité diélectrique relative du milieu. La sonde Hydra Probe mesure une capacité, laquelle est proportionnelle à la permittivité diélectrique. Cette permittivité est dépendante de la teneur en eau. Des courbes de calibration internes à l'appareil et correspondant à chaque type de sol (sable, limon, argile) permettent d'associer la permittivité électrique à la teneur en eau [SEY-2004].

- Le pH.

En accord avec la norme A05-250 :1995, on dilue au 2/3 l'échantillon de terre avec de l'eau distillée et on plonge la sonde de pH directement dans le surnageant. La sonde de pH est une électrode à fritté de verre du type MC 3051 de Radiometer Analytical. Elle est reliée au pH-mètre PHM 240 de marque MeterLab.

- L'aération.

Elle est appréciée par la mesure du potentiel redox mesuré entre une électrode de platine de 25 mm² du type M 241 de chez Radiometer Analytical et une électrode de référence $Cu/CuSO_4$.

Dans un premier temps, l'électrode était introduite périodiquement dans la cellule et la valeur du potentiel était mesurée après 1 heure. Mais l'introduction de la sonde entraînait un apport d'air dans le milieu et faussait la mesure. Pour les essais réalisés en sol des Landes les sondes ont été introduites dans le milieu et laissées à proximité des coupons tout le long de l'essai. Un enregistrement est réalisé toutes les demi-heures par la centrale d'acquisition, pour un meilleur suivi.

- La température

Elle est mesurée avec un thermocouple HI 145 de la marque HANNA, qui se présente comme une pointe d'acier de 15 cm aisément insérable dans le sol.

2.6. Les mesures électrochimiques

Toutes les mesures électrochimiques de cette étude sont réalisées avec un femtostat PC 4 de chez Gamry, piloté par le logiciel Framework 4.35. Les courbes déterminant la résistance de polarisation et les spectres d'impédance sont analysées avec le logiciel Echem Analyst 5.5. Les courbes de polarisation sont traitées avec le logiciel Microsoft Excel.

2.6.1. Les processus anodique et cathodique uniquement contrôlés par le transfert de charges

Le contrôle par transfert de charges est aussi appelé contrôle par activation, et la surtension correspondante est parfois dénommée « polarisation d'activation ». La réaction de transfert de charges est thermiquement active, c'est-à-dire que sa vitesse dépend de l'énergie d'activation correspondant à la rupture des liaisons atomiques en suivant la loi d'Arrhenius. À température constante, il en résulte une variation exponentielle du courant faradique avec le potentiel électrochimique.

Dans le cas de la dissolution anodique du fer :

$$\mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+}{}_{\text{solution}} + 2\mathrm{e}^{-}{}_{\text{métal}} \qquad \text{(II-5)}$$

$$I_a = I_{corr,a} \exp\left\{\frac{(E - E_{Corr})}{\beta_a}\right\} \qquad \text{(II-6)}$$

avec $\beta_a = \frac{RT}{n\alpha_a F}$, le coefficient de Tafel anodique, qui est nécessairement positif.

Cette équation peut également s'écrire sous les formes suivantes :

$E = E_{corr} + b_a \times \log_{10}(\frac{I_a}{I_{corr,a}})$, expression qui correspond à la loi de Tafel

avec $b_a = \ln 10 \times \beta_a = 2{,}3\beta_a$, pente de la droite $E = f(\log I)$ dans le domaine anodique. Ce coefficient est lui aussi positif.

De même, si la cinétique de la réaction cathodique est contrôlée par le transfert de charges, on a :

$E = E_{corr} - b_c \times \log_{10}\left(\frac{I_c}{I_{corr,c}}\right)$ avec $b_c = \ln 10 \times \beta_c = 2{,}3\beta_c$, pente de la droite $E = f(\log I)$ dans le domaine cathodique. Ces coefficients, b_c et β_c sont aussi positifs.

La réaction globale implique simultanément la dissolution du fer et la réduction de l'agent oxydant. Elle s'écrit :

$$\mathrm{nFe} + 2\left(\mathrm{Ox}^{q+}\right)_{\mathrm{solution}} \rightarrow \mathrm{nFe}^{2+}{}_{\mathrm{solution}} + 2\left(\mathrm{Red}^{(q-n)+}\right)_{\mathrm{solution}}$$

L'expression du courant faradique I du processus global de corrosion (i.e. du courant qui contribue à l'échange interfacial de charges électriques entre le métal et l'électrolyte) s'écrit :

$$\mathrm{I} = \mathrm{I_a} + \mathrm{I_c} = I_{corr,a} \exp\left\{\frac{(E - E_{corr})}{\beta_a}\right\} + I_{Corr,c} \exp\left\{-\frac{(E - E_{corr})}{\beta_c}\right\} \qquad \text{(II-7)}$$

Or : $I_{corr,a} = -I_{corr,c} = I_{corr}$.

On obtient donc :

$$\mathrm{I} = I_{Corr}\left[\exp\left\{\frac{(E - E_{corr})}{\beta_a}\right\} - \exp\left\{-\frac{(E - E_{corr})}{\beta_c}\right\}\right] \qquad \text{(II-8)}$$

Avec

E	le potentiel appliqué (V)
E_{corr}	le potentiel de corrosion (V)
I	le courant faradique (A)
i_{corr}	la densité de courant de corrosion totale (A/cm²) (>0)
β_a	le coefficient de Tafel anodique (V)
β_c	le coefficient de Tafel cathodique (V)

La relation II-8 sera utilisée pour la détermination de la résistance de polarisation présentée dans le paragraphe 2.

2.6.2. La résistance de polarisation

Une méthode électrochimique envisageable pour évaluer la vitesse de corrosion libre en milieu sol est la mesure in-situ de la résistance de polarisation R_p. Sa détermination est possible uniquement lorsque le processus global électrochimique est purement tafélien. Elle correspond à la dérivée en potentiel de l'expression du courant faradique total I au potentiel de corrosion libre. On obtient en dérivant la relation (II-8) :

$$R_p = \frac{\mathrm{dI}}{\mathrm{dE}} = I_{Corr}\left[\frac{1}{\beta_a}\exp\left\{\frac{(E-E_{Corr})}{\beta_a}\right\} + \frac{1}{\beta_c}\exp\left\{-\frac{(E-E_{Corr})}{\beta_c}\right\}\right] \quad \text{(II-9)}$$

Au potentiel de corrosion, $(E-E_{corr}) = 0$ et donc :

$$\mathrm{R_p} = I_{Corr}\left[\frac{\beta_c + \beta_a}{\beta_a \times \beta_c}\right] \quad \text{(II-10)}$$

On peut écrire cette même expression en utilisant les pentes de Tafel b_a et b_c , puis exprimer I_{corr} en fonction de R_p, ce qui donne :

$$\mathrm{I_{corr}} = \frac{1}{\mathrm{R_p}} \times \frac{b_a.b_c}{Ln10 \times (b_a + b_c)} = \frac{B}{R_p} \quad \text{(II-11)}$$

Avec :

I_{corr}	le courant de corrosion (A)
R_p	la résistance de polarisation (Ω)
b_a, b_c	la valeur absolue des pentes anodique et cathodique de Tafel (en V/décade)
B	le coefficient de proportionnalité (V)

Cette dernière relation est classiquement appelée la relation de Stern et Geary, du nom de ceux qui l'ont démontrée pour la première fois [STE-1957].

La loi de Faraday permet ensuite d'obtenir la vitesse de corrosion résultante V_{corr} :

$$V_{corr} = i_{corr}\frac{M}{n * \rho * F} \quad \text{(II-12)}$$

Avec :

i_{corr}	la densité de courant de corrosion (A/cm²) : Rappelons que $i_{cor} = I_{corr}/A$, où A est la surface de l'électrode.
M	la masse molaire (g/mol) (56 pour le fer)
F	la constante de Faraday (96485 C/mol)
n	le nombre d'électrons (2 pour le fer)
ρ	la masse volumique (g/cm^3) (7,87 pour l'acier)
V_{corr}	la vitesse de corrosion en m/s

Lorsque le processus global électrochimique est sous le contrôle des réactions de transfert de charges, les coefficients de Tafel peuvent être obtenus en utilisant la courbe de polarisation de l'acier dans l'électrolyte considéré, tracée sous la forme $E = f(\log i)$.

Les paramètres choisis pour la détermination de R_p ont été :

Intervalle de balayage : [ΔE_{ab}-15 mV ; ΔE_{ab}+15 mV]

Vitesse de balayage : 5 mV.sec^{-1}

La courbe est ensuite corrigée de la chute ohmique avec la résistance d'électrolyte déterminée par la spectroscopie d'impédance électrochimique. La pente déterminée à E_{corr} est la résistance de polarisation.

2.6.3. La mesure de la chute ohmique

Pour connaître le potentiel l'échantillon corrigé de la chute ohmique, il faut mesurer soit la résistance de l'électrolyte R_e et le courant I, soit directement le produit $I.R_e$. Différentes méthodes sont appliquées et comparées :

- Une méthode couramment utilisée en laboratoire : la spectroscopie d'impédance. Les spectres d'impédance permettent de déterminer la valeur de résistance d'électrolyte qui est ensuite multipliée par la valeur du courant circulant vers le coupon.
- Une première méthode utilisée par les opérateurs du terrain : la mesure du potentiel à courant coupé sur un coupon témoin réalisée avec un Coucou 4 voies qui permet une lecture directe des potentiels E_{on} (potentiel à courant enclenché, donc non corrigé de la chute ohmique), E_{off} (potentiel à courant coupé) et du courant du coupon.
- Une deuxième méthode de terrain : l'oscilloscope, qui permet de visionner les courbes de dépolarisation obtenues par l'intermédiaire du Coucou 4 voies et de mesurer la différence entre E_{on} et E_{off}.

Ces trois méthodes sont décrites dans les paragraphes suivants.

Dans l'annexe I, est présentée la justification de la correspondance théorique entre la chute ohmique calculée avec la spectroscopie d'impédance et celle déterminée avec le Coucou 4 voies et l'oscilloscope.

Dans la suite, nous désignerons indifféremment par « E_{off} » le potentiel corrigé de la chute ohmique ou le potentiel mesuré directement après la coupure de courant de PC.

2.6.3.1.a) La spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure et l'analyse de la réponse de l'électrode face à une modulation temporelle sinusoïdale de fréquence pouvant varier dans un large domaine (par exemple 1mHz à 10 kHz) de faible amplitude du potentiel électrochimique en fonction de la fréquence. On peut soit réaliser ce type de mesure et d'analyse au voisinage du potentiel libre de corrosion, soit superposer une telle modulation à une valeur constante de potentiel anodique ou cathodique imposé.

Cette méthode peut être utilisée entre autres pour l'étude des mécanismes réactionnels, la caractérisation de couches superficielles, la mesure de vitesses de corrosion. Dans cette étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour la caractérisation de la résistance d'électrolyte entre le coupon et l'électrode afin de corriger les valeurs de potentiel de la chute ohmique.

Dans la spectroscopie d'impédance électrochimique, une modulation temporelle sinusoïdale de faible amplitude $\Delta E = E - E_{st}$ de pulsation ω est superposée au potentiel stationnaire E_{st} d'une électrode :

$$\Delta E = |\Delta E| \cos(\omega t) \qquad \text{(II-13)}$$

Avec

ΔE	l'amplitude de la perturbation du potentiel électrochimique en mV
$\omega = 2\pi f$	sa pulsation en rad/s
f	sa fréquence en Hz.

Pour conserver une réponse linéaire de l'électrode, l'amplitude de la modulation est limitée à de faibles valeurs, typiquement inférieures à 10 mV. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI, superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\begin{aligned} \Delta I &= |\Delta I|\cos(\omega t') = |\Delta I|\cos(\omega t - \varphi) \\ \varphi &= \omega(t - t') \end{aligned} \qquad \text{(II-14)}$$

Il est utile d'introduire ici la notation en nombres complexes. Les fonctions ΔE et ΔI, qui sont fonctions du temps, sont des nombres réels. Elles peuvent néanmoins être considérées comme la partie réelle de nombres complexes, c'est-à-dire :

$$\Delta E = |\Delta E|\,\mathrm{Re}\{\exp(j\omega t)\} \qquad \text{(II-15)}$$

$$\Delta I = |\Delta I|\,\mathrm{Re}\{\exp(j(\omega t - \varphi)\} \qquad \text{(II-16)}$$

Les équations 15 et 16 peuvent aussi s'écrire :

$\Delta E = Re\{\tilde{E}\, exp(\ j\omega t)\}$ avec $\tilde{E} = |\Delta E|$, où $\tilde{E}$ est donc considéré ici comme une valeur pouvant être complexe, et :

$$\Delta I = Re\{\tilde{I}\ exp(\ j(\omega t))\} \text{ avec } \tilde{I} = |\Delta I|\exp(-j\phi)$$

L'impédance complexe Z n'est pas une fonction du temps et ne peut pas être le rapport de deux grandeurs temporelles. On doit considérer la définition :

$$Z = \frac{\tilde{E}}{\tilde{I}} \qquad \text{(II-17)}$$

En posant $|Z| = \dfrac{|\Delta E|}{|\Delta I|}$ on obtient

$$Z = |Z|\exp(j\varphi) \qquad \text{(II-18)}$$

Dans le plan complexe, l'impédance Z représente un vecteur, caractérisé par le module |Z| et l'angle de déphasage φ. Cet angle vaut : $\varphi = \arctan(Z_{im} / Z_{\mathrm{Re}})$, où Z_{im} et Z_{Re} sont respectivement la partie imaginaire et la partie réelle de Z.

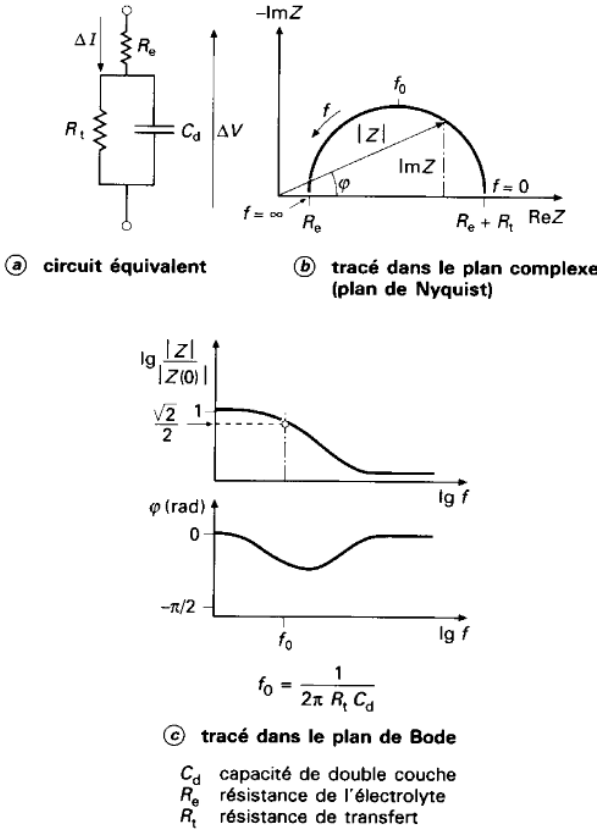


Figure II-9 : Diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c) correspondant au circuit équivalent (a) [GAB-1994].

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de **Nyquist**. Dans le cas simple du circuit équivalent présenté sur la figure 9a, l'impédance décrit un demi-cercle de rayon $R_t/2$ dont le centre se situe sur l'axe des réels, à une distance $R_e + 1/2R_t$ de l'origine. En électrochimie, on préfère représenter $-Z_{im}$ plutôt que Z_{im}. Le demi-cercle s'inscrit alors dans le quadrant supérieur du système de coordonnées (Fig. II-9b).

L'impédance d'une électrode se représente aussi dans un diagramme de **Bode**, représentant le logarithme de |Z| sur Z(0), Z(0) étant le module à fréquence nulle, et l'angle de déphasage ϕ en fonction du logarithme de la fréquence f (Fig. II-9c) [LAN-1997].

Un système électrochimique peut toujours, en première approximation, être représenté par un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Sous certaines conditions, le circuit équivalent composé d'une capacité C_d et d'une résistance R_t branchées en parallèle décrit le comportement électrique de l'interface électrode – solution. Lorsqu'un courant circule dans l'électrolyte, il faut ajouter la résistance de cet électrolyte R_e en série, qui, multipliée par le courant, permet de calculer la chute ohmique entre les électrodes de référence et de travail.

Les paramètres d'enregistrement utilisés en SIE ont été les suivants :

- Fréquence initiale : 10 000 Hz
- Fréquence finale : 0,01 Hz
- Amplitude de perturbation a.c. (pic à pic) : 10 mV

Potentiel à partir duquel est réalisée la mesure :

- E_{ab}, dans le cas d'un coupon en corrosion libre ;

- $E_{polarisation}$, dans le cas où le coupon est sous protection cathodique.

L'interprétation des spectres d'impédance peut être réalisée avec un circuit de type Randles (Fig. II-10) où la valeur de R_e correspond à la résistance de l'électrolyte.

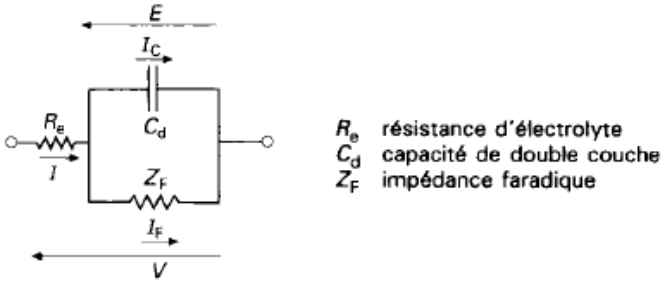


Figure II-10 : Schéma électrique d'une interface électrochimique simple, dit circuit de Randles [GAB-1994]

Dans certains cas pour mieux correspondre au spectre expérimental, il est nécessaire de remplacer la capacité C_d par un élément de phase constante, ou en anglais « constante phase element » aussi abrégé en « CPE ». L'impédance d'un CPE[7] est de la forme [ORA-2008]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \times (j\omega)^{\alpha}} \qquad \text{(II-19)}$$

Le CPE modélise la présence d'une distribution des constantes de temps à l'interface acier/sol. Cette distribution est causée par une dispersion des constantes de temps due à la variation le long de la surface de la réactivité de l'électrode et/ou des potentiels et des courants. Cette variation peut s'expliquer par le fait qu'une surface d'électrode n'est pas uniformément active de part l'aspect très hétérogène du milieu sol [ORA-2008].

2.6.3.1.b) Le Coucou 4 voies

Le Coucou (i.e. Coupeur Coupon). 4 voies (Fig. II-11) a été fabriqué par ADCA Electronique spécifiquement pour cette thèse, sur la base d'un appareil existant chez ce fournisseur.

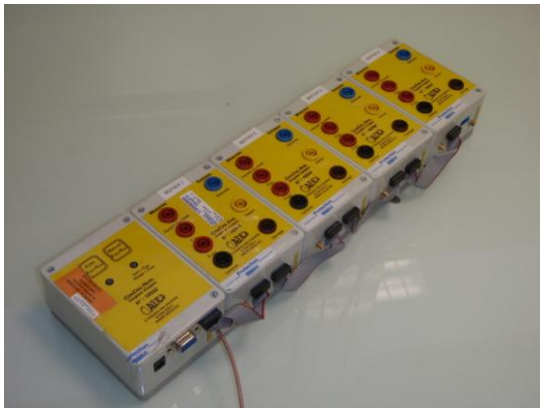


Figure II-1119 : Photographie du Coucou 4 voies

[7] (i) Parfois le facteur Q est noté Y_0^{-1} (ii) Parfois le coefficient α est pris égal à 1-n

Cet appareil permet d'isoler électriquement les coupons soumis à la protection cathodique, durant un temps très court pour éviter la dépolarisation. Durant le cycle de coupure (6 ms toute les 3 s.), le potentiel off, E_{off}, présent sur l'une des bornes de sortie, correspond à la valeur de potentiel mesuré pendant 1 ms, et ce après 3 ms suivant la coupure de courant (Fig. II-12). La différence entre le potentiel on, E_{on}, à courant enclenché, et le potentiel off, à courant déclenché, représente la chute ohmique. Il y a 4 « Coucou » réalisant simultanément la coupure sur les 4 témoins ceci pour éviter des phénomènes de compensation de courant par influence entre les différents témoins en place.

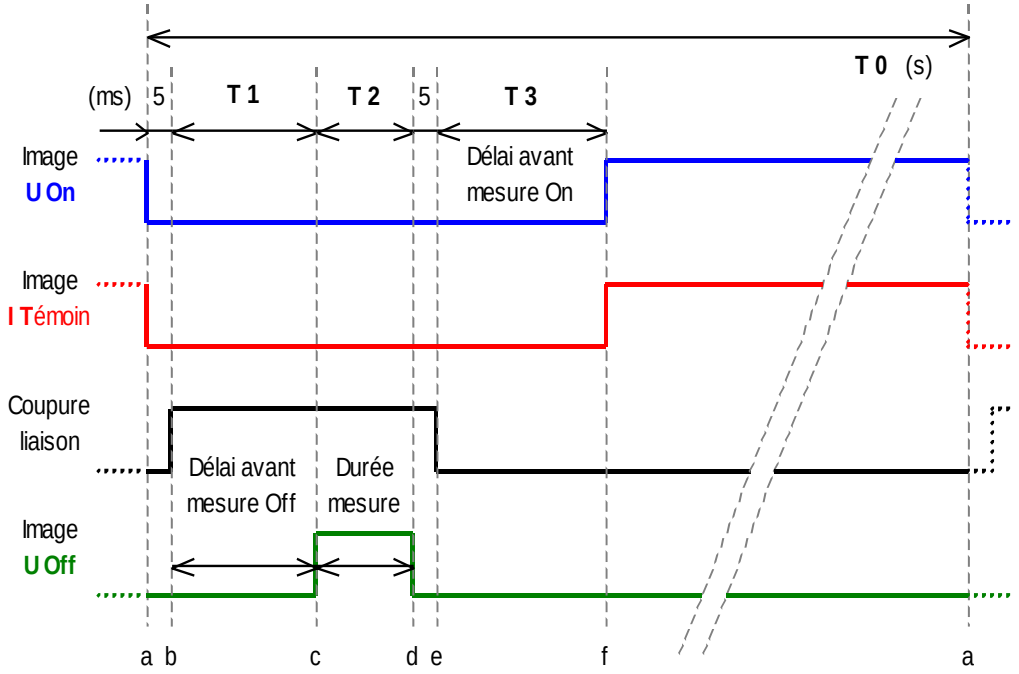


Figure II-1220: Cycle de coupure réalisé par le Coucou. Dans notre cas, T1 = T2 = T3 = 2 ms

2.6.3.1.c) L'oscilloscope

Le Coucou 4 voies peut aussi être relié à un oscilloscope Textronik TPS 2012 (Fig. II-13) pour visualiser les courbes de dépolarisation. Ces courbes sont ensuite transférées vers un ordinateur avec le logiciel TexVisa.

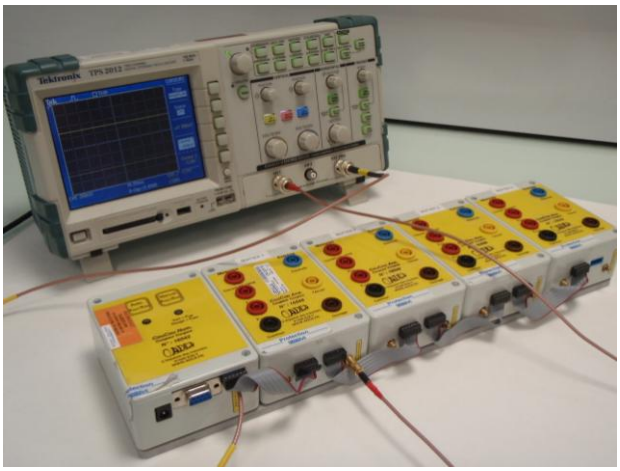


Figure II-13 : Photographie de l'oscilloscope relié au Coucou 4 voies

Le ΔV de potentiel, soit la chute ohmique, est lu directement sur l'oscilloscope avec la fonction « Curseur ». Dans un deuxième temps, les courbes sont traitées avec le logiciel Origin 8.1 pour déterminer une valeur moyenne et un intervalle d'erreur. Un exemple de mise en œuvre de la méthode de lecture est représenté sur la figure II-14 : on définit une valeur minimale ΔE_1, correspondant à l'intersection de la courbe $\Delta E=f(t)$ avec la pente de la courbe à l'instant origine, et une valeur maximale ΔE_2 de chute ohmique.

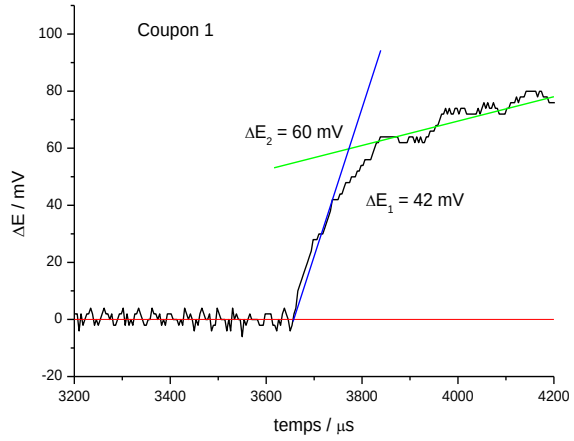


Figure II-14: Exemple d'interprétation des courbes de dépolarisation avec le logiciel Origin 8.1

2.6.4. Les courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation a été mis en œuvre à plusieurs reprises, le plus souvent pour apprécier le comportement électrochimique des interfaces testées. Il a été également utilisé dans le cadre de la mise en œuvre de différentes techniques électrochimiques appropriées pour l'évaluation de vitesses de corrosion par technique électrochimique, comme par exemple la détermination de la résistance de polarisation par tracé d'une courbe « restreinte » de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion.

L'enregistrement des courbes de polarisation se fait selon un schéma de polarisation cyclique par méthode potentiodynamique. Le potentiel de départ de l'enregistrement correspond:

- soit au potentiel d'abandon,
- soit au potentiel de protection du coupon.

Le potentiel est ensuite abaissé à – 1,2 V off/Cu/$CuSO_4$ et le balayage se poursuit dans le sens inverse jusqu'à E_{ab} + 0,2 V ou jusqu'à une valeur comprise entre -0,4 et -0,3 V off/Cu/$CuSO_4$ pour les coupons ayant subi une pré-polarisation.

La question de la vitesse optimale de balayage en potentiel se pose tant pour la détermination des courbes de polarisation que pour les tracés des courbes de polarisation dans un domaine restreint, destinés à déterminer la résistance de polarisation.

Il n'y a pas de réponse immédiate et unique à cette question. En toute rigueur ce sont les courbes de polarisation « stationnaires » qui, fondamentalement, sont nécessaires lorsque l'on cherche à ajuster les courbes de polarisation à un modèle de comportement dont on a établi l'équation i=f(E), afin de déterminer les paramètres caractéristiques du modèle pour le système étudié, par exemple aux fins d'évaluation de la vitesse « instantanée » de corrosion par méthode électrochimique.

Une campagne d'essais préliminaires concernant cette vitesse de corrosion a été réalisée afin de déterminer les paramètres caractéristiques de l'interface occurrents dans différentes situations correspondant aux sols étudiés, de sorte à vérifier que les valeurs des vitesses de balayage adoptées, tant dans les essais de mesure de résistance de polarisation que dans les tracés de courbes de polarisation, minimisent bien l'impact de la vitesse de balayage sur les phénomènes interfaciaux de façon à ne pas »corrompre » les résultats de ces essais électrochimiques.

Les démarches d'établissement de la relation mathématique de calcul de la vitesse de balayage théorique maximale sont présentés en annexe II.

Cette étude a montré que la vitesse de balayage théorique maximale ainsi déterminée est en règle générale, compte tenu des paramètres électrochimiques typiques des interfaces acier/sol étudiées, supérieure à 1 mV/sec sauf toutefois pour une certain nombre de cas particuliers pour lesquels la constante apparente de temps est très élevée.

Suite à ces essais, en ce qui concerne les tracés des courbes de polarisation, et pour une meilleure comparaison des courbes entre elles, la vitesse de balayage a été fixée à 1 $mV.sec^{-1}$.

Ce choix a été dicté autant par le résultat de l'analyse ci-dessus que par le souci d'adopter une vitesse de balayage « réaliste » c'est-à-dire conduisant à des temps de mises en œuvre des tracés des courbes de polarisation qui ne soient pas déraisonnablement longs.

2.6.4.1.a) La mesure du courant de corrosion libre

L'extrapolation de la droite de Tafel cathodique au potentiel de corrosion donne la vitesse de la réaction cathodique, et comme au potentiel de corrosion, on a $-I_c = I_a$, elle donne aussi la vitesse de la réaction anodique, soit celle de la dissolution du fer [McC-2005]. Pour déterminer I_{corr}, il n'est donc pas nécessaire de définir la droite correspondant à la réaction anodique. Cette option peut être avantageuse ainsi que l'a souligné McCaffertty [McC-2005], car il est fréquent que la polarisation anodique :

- produise, à la paroi, des gradients de concentration d'espèces électro-actives,
- ou bien modifie les conditions d'accessibilité des espèces électro-actives à la surface par déposition de films poreux et épais de produits de corrosion, ce qui peut rendre difficile la mise en évidence de la cinétique du processus anodique de transfert de charge survenant au potentiel de corrosion,
- ou encore créé une rugosité de surface pouvant quant à elle modifier la pente de la droite de Tafel anodique, par rapport à la pente représentative du processus au potentiel de corrosion

Landolt préconise également d'adopter cette technique chaque fois que la courbe de polarisation cathodique met en évidence une droite de TAFEL bien nette sur au moins une décade de courant car « *une polarisation cathodique ne corrode pas l'échantillon, ce qui rend l'extrapolation d'une droite de Tafel cathodique préférable à l'extrapolation d'une droite de Tafel anodique* » [LAN-1997].

L'interprétation, en particulier en termes de corrosion, des courbes de polarisation tracées pour mettre en œuvre la méthode d'extrapolation se déroule en plusieurs étapes (cf. Fig. II-15)

- Mise en évidence des droites y = E_{corr} et y= E_{ab}
- Mise en évidence des parties linéaires sur les branches cathodiques, descendantes et montantes respectivement, et obtention des droites cathodiques (1) et (2) avec leurs coefficients directeurs b_c (1) et b_c (2)
- Le courant de corrosion (1) est obtenu au point d'intersection entre la droite cathodique (1) et la droite y = E_{ab} . Il s'agit là, a priori, de la valeur du courant de corrosion tel qu'identifié par la méthodologie d'évaluation par extrapolation
- Le courant de corrosion (2) est obtenu au point d'intersection entre la droite cathodique (2) et la droite y = E_{corr} .

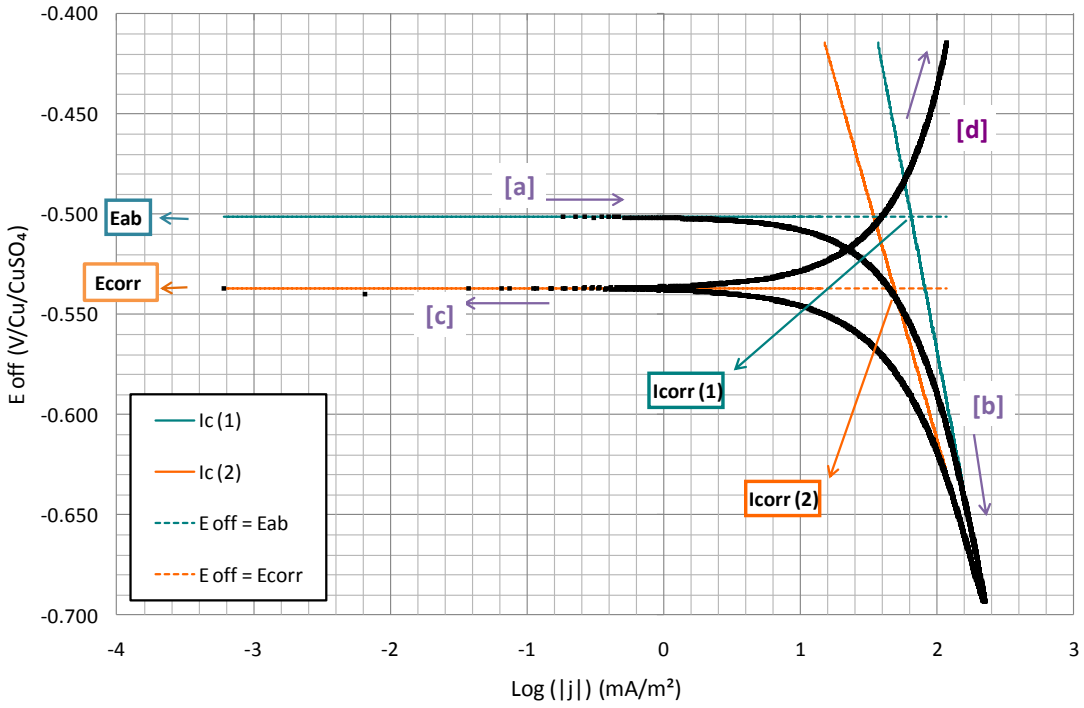


Figure II-15 : Exemple d'interprétation d'une courbe de polarisation obtenue sur un coupon après 2 mois de corrosion libre en sol La-84, R_e = 3665 Ω, $V_{balayage}$ = 1 mV.s^{-1}

2.6.4.1.b) L'extrapolation du courant résiduel de corrosion

Lorsque le potentiel réel E d'une électrode mixte diffère de son potentiel de corrosion (surtension appliquée), un courant électrique net (globalement non nul) traverse l'interface métal électrolyte. Les deux courants

interfaciaux correspondant aux demi-réactions ne sont plus égaux en valeur absolue. Si E est supérieur à E_{cor}, un courant global anodique traverse la surface :

$$I_{global} = I_{anodique} + I_{cathodique} > 0$$

Si $E<E_{corr}$, le courant global est cathodique (cas de la protection cathodique) :

$$I_{global} = I_{anodique} + I_{cathodique} < 0$$

Dans ce dernier cas, il est donc possible de calculer la composante anodique du courant global via l'équation :

$$I_{anodique} = I_{global} - I_{cathodique}$$

Pour évaluer des vitesses de corrosion résiduelles sous PC, les échantillons sont polarisés au potentiel de protection et, dans un temps relativement court par rapport à leur temps de dépolarisation complète naturelle dans le sol d'essai, un enregistrement de courbe de polarisation cathodique est lancé. On obtient ainsi la réponse au balayage en potentiel de la surface ayant subi une polarisation, à une vitesse de balayage adéquate, de telle sorte que la surface reste toujours exposée à un milieu relativement représentatif de l'état de l'interface vers laquelle le système s'était stabilisé au cours de l'essai de pré-polarisation cathodique.

Pour les courbes « cycliques » de polarisation réalisées après une pré-polarisation de l'échantillon, la valeur du I_{corr} que l'on peut obtenir, au niveau du potentiel E_{Corr} de courant externe nul observé sur la courbe montante de « dé-polarisation » cathodique, est difficilement interprétable, ainsi que la valeur du potentiel E_{corr} : ces courant et potentiel dits « de corrosion libre » ne peuvent pas en fait être interprétés comme tels car ils ne correspondent pas à une situation stable de corrosion libre de l'échantillon. Ces valeurs ne seront donc pas prises en compte pour la suite de l'interprétation, qui est tout autre (cf. Fig. II-17) et qui consiste en les étapes suivantes :

- Identification de la partie linéaire de la branche cathodique descendante et obtention de la droite de Tafel cathodique caractérisant la cinétique cathodique $i_c = f(E)$
- Calcul de la branche anodique par la formule $i_a = i_t - i_c$, avec i_a le courant anodique, i_t le courant externe total mesuré et i_c le courant cathodique calculé par l'équation de droite cathodique. Ce calcul n'est effectué a priori que jusqu'à la limite du domaine cathodique observé sur la courbe montante de de « dépolarisation cathodique »
- Extrapolation de la portion de droite de la courbe de cinétique anodique $i_a = f(E)$ dans le domaine cathodique
- Identification du courant résiduel de corrosion sous protection cathodique à l'intersection de la courbe de cinétique anodique et de la droite $y = E_{protection\ appliquée}$.

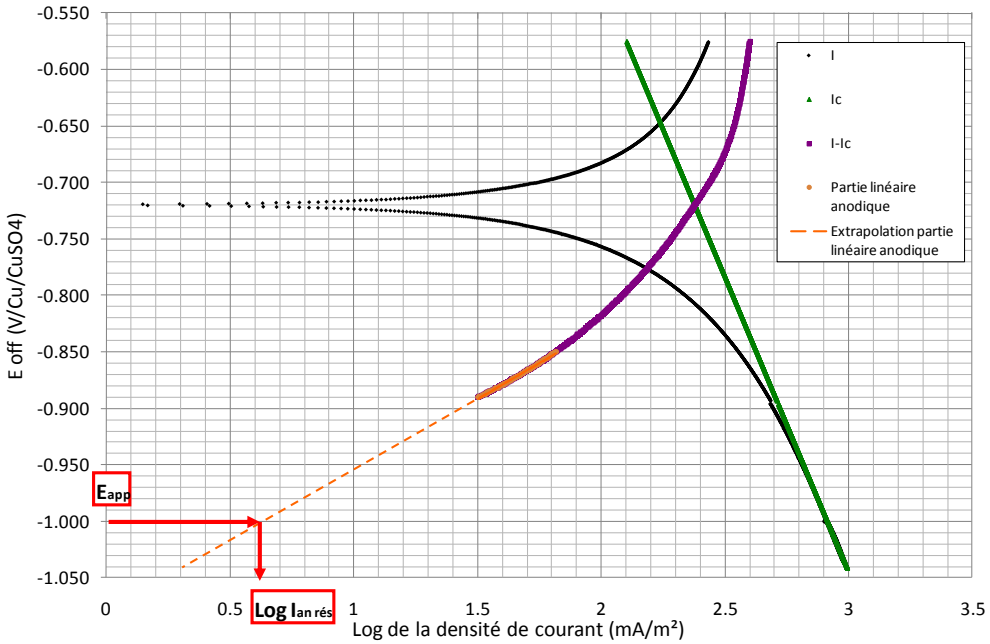


Figure II-16 : Détermination de la densité de courant anodique résiduel à partir d'une courbe de polarisation obtenue sur un coupon sous PC depuis 4 jours, E_{pc} = -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$, R_s= 2751 Ω, $V_{balayage}$ = 1 $mV.s^{-1}$

La figure II-17, issue des travaux de Jones, montre une courbe de polarisation obtenue sur un acier doux enterré et présente la méthode pour obtenir des valeurs de β_a.

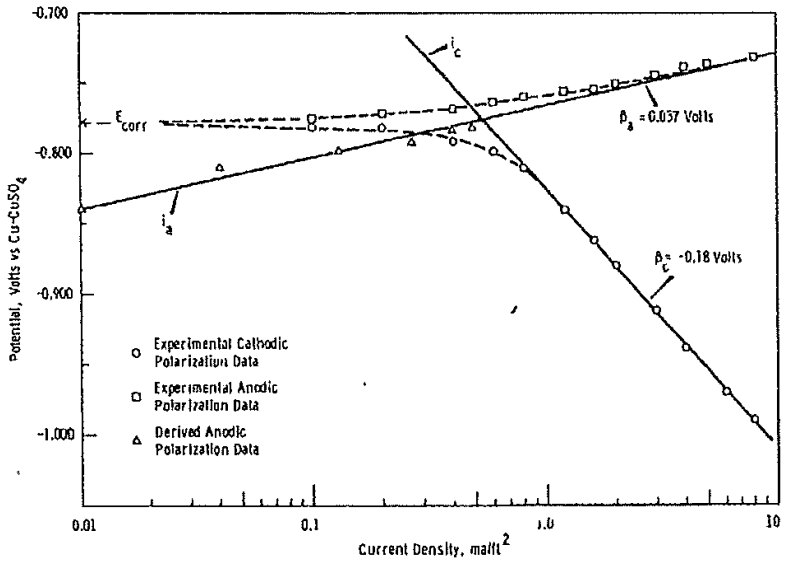


Figure II-17: Exemple d'application par Jones [JON-1972]

Les résultats du calcul de $i_{anodique}$ sont représentés sous la forme de petits triangles. La droite ainsi tracée représente la réaction de dissolution anodique [JON-1972].

La figure II-18 présente un exemple d'application de cette méthode sur un coupon d'acier enterré dans un sol de résistivité comprise entre 35 et 45 Ω.m, de taux d'humidité entre 26 et 35 % massique et d'un pH = 6,45.

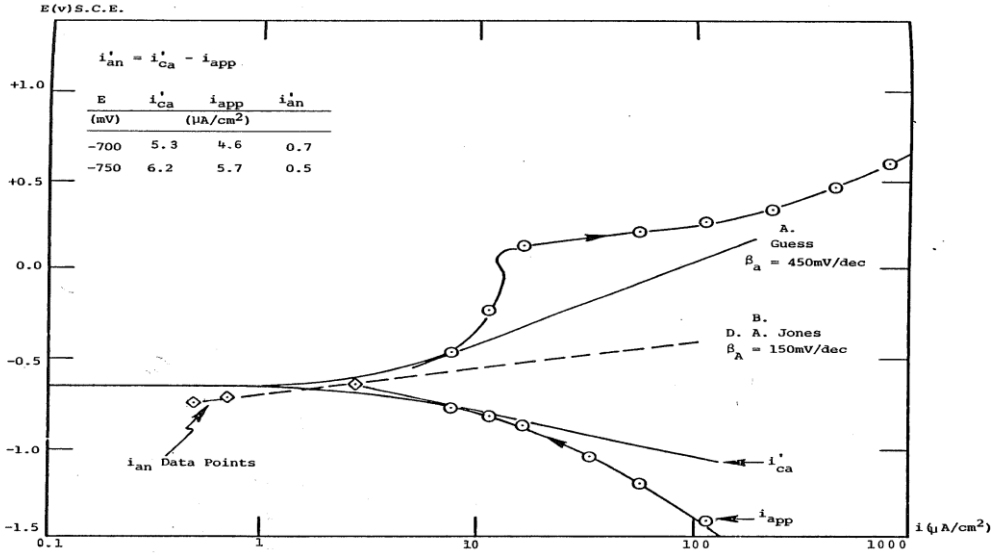


Figure II-18 : Exemple d'application par Scully [SCU-1982]

La courbe anodique calculée à partir des valeurs cathodique donne une valeur de β_a = 150 mV, contrairement à la valeur estimée graphiquement égale à 450 mV. Cette différence est probablement due à la formation de films surfaciques anodiques qui cache le vrai comportement anodique à E_{corr}.

2.6.4.1.c) Détermination du potentiel de protection

On remarquera que la technique spécifique d'extrapolation présentée à la section précédente peut être utilisée pour effectuer, en première approche, une évaluation du potentiel requis pour atteindre un niveau de protection cathodique de l'acier satisfaisant le critère de vitesse maximale d'attaque défini dans la norme EN 12954 : 2001. Celui-ci peut être identifié comme l'intersection de la courbe anodique extrapolée ainsi tracée avec la droite correspondant à une vitesse de 10 µm.an^{-1}, soit un courant de 8,5 mA.m^{-2} selon la loi de Faraday décrite par l'équation (II-12) (Fig. II-19).

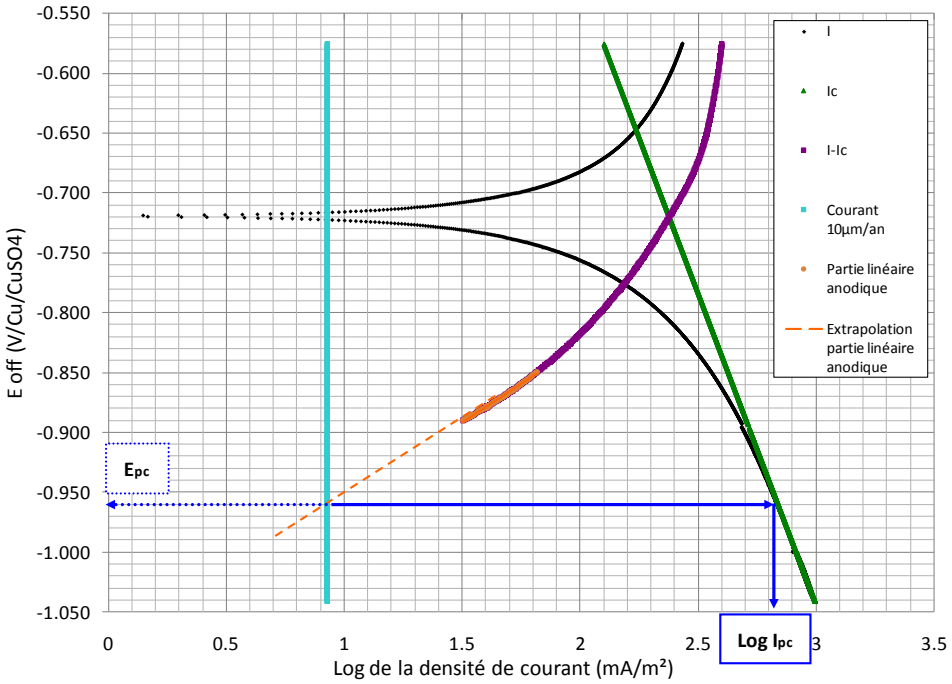
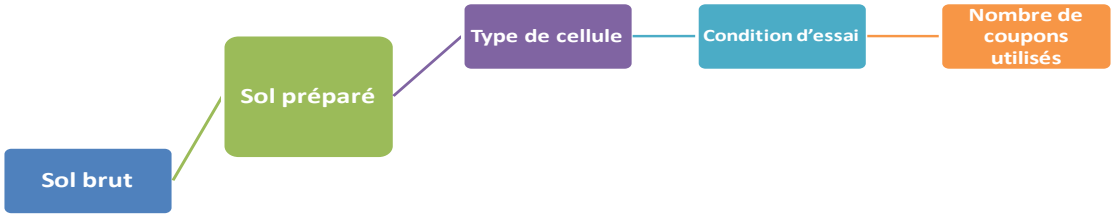


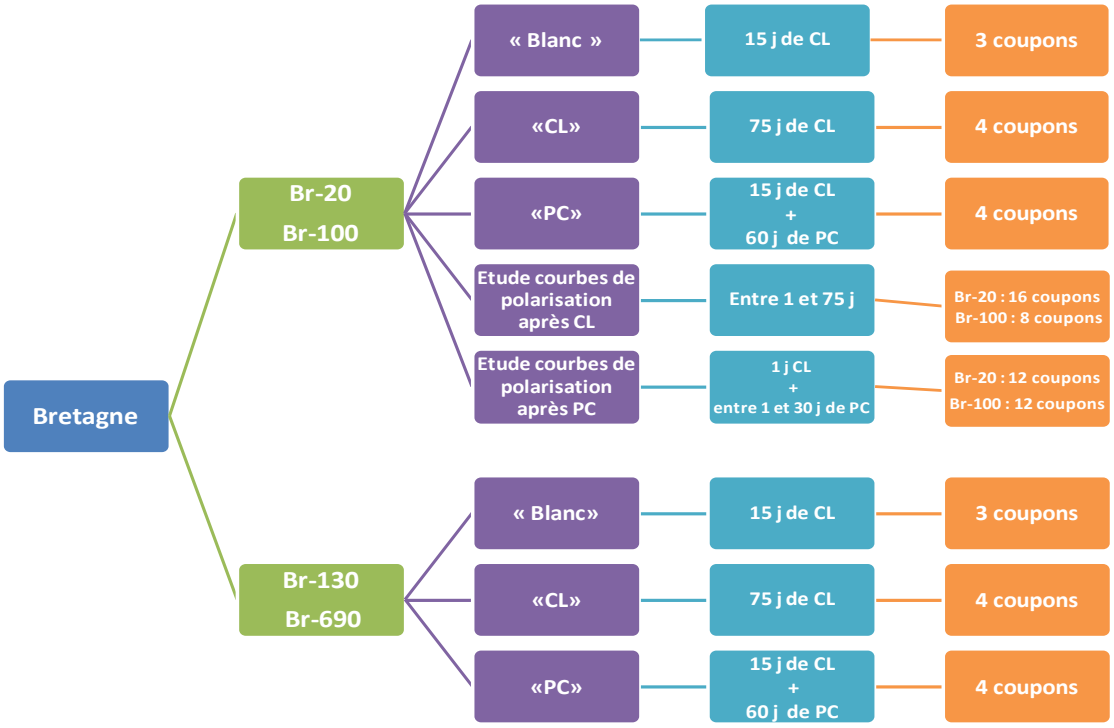
Figure II-19 : Détermination du potentiel et du courant de protection à partir d'une courbe de polarisation obtenue avec un coupon sous PC depuis 4 jours, E_{pc} = -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$, R_e= 2751 Ω, $V_{balayage}$ = 1 mV.s ^{1}

2.7. Présentation des essais

Afin de visualiser les conditions expérimentales des différentes séries d'essais réalisés dans les cellules présentées plus haut, les diagrammes de la figure II-20 résument les conditions expérimentales pour les 2 sols.

Légende :





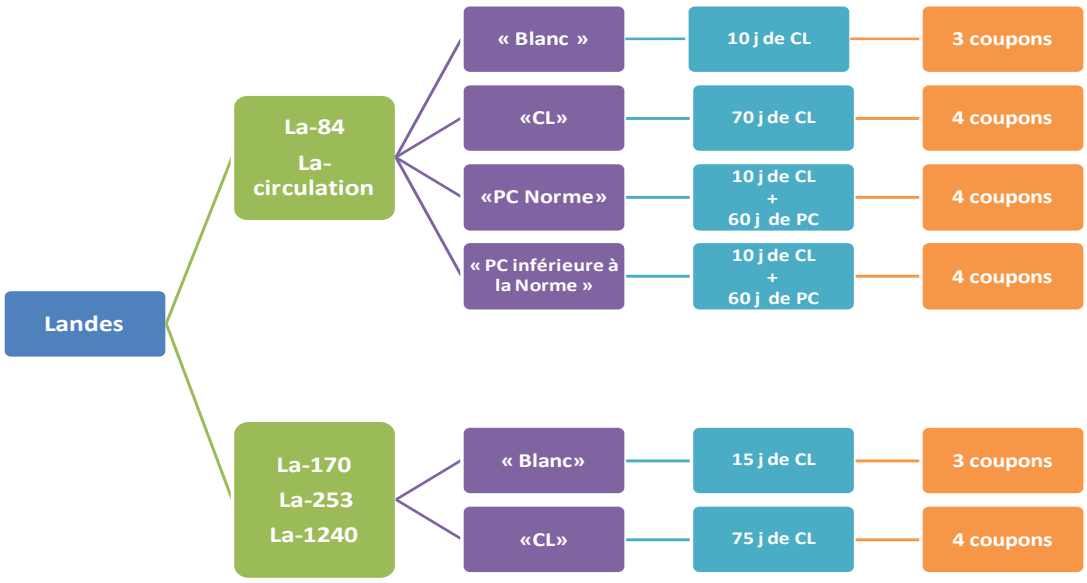


Figure II-20 : Présentation des essais pour les sols de Bretagne et des Landes

Les coupons des cellules « PC » sont laissés 10-15 jours en corrosion libre afin que les conditions à l'interface métal/milieu, et donc le potentiel d'abandon, se stabilisent. Rappelons que la connaissance de la valeur du potentiel d'abandon est nécessaire pour déterminer le niveau de PC recommandé par la norme EN 12954 : 2001. Une nouvelle cellule est donc montée afin de calculer la moyenne de masse perdue sur 3 coupons laissés 10/15 jours en CL dans un même type de milieu. Cette moyenne est ensuite retranchée à la perte de masse totale des coupons sous PC. Il était nécessaire de monter une cellule supplémentaire car une fois une cellule fermée, il n'est pas possible de l'ouvrir à nouveau afin d'en sortir des coupons après 10/15 jours de CL. Une ouverture et une extraction des coupons provoqueraient une perturbation des conditions de sol des autres coupons : arrivée d'air importante, compactage modifié...

Sur chaque cellule, les mesures physico-chimiques sont réalisées en parallèle selon les périodicités présentées dans le tableau II-3.

Paramètre mesuré	Périodicité	Matériel utilisé
ρ	Début et fin d'essai	Cellule de résistivité + ohmmètre
E_{redox}	Une fois par semaine et sonde à demeure pour la série Landes	Electrode métallique de Pt de 25 mm² + électrode $Cu/CuSO_4$
pH	Début, milieu, fin	Sonde pH
Teneur en eau	Une fois par semaine	Analyseur d'humidité et sonde Hydraprobe
Température	Une fois par semaine	Thermocouple

Tableau II-3 : Paramètres physico-chimiques mesurés au cours de l'essai

Pour les cellules en CL, les mesures électrochimiques sont réalisées selon le tableau II-4.

Paramètre mesuré	Périodicité	Matériel utilisé
E_{ab}	Toutes les 30 min	Coupon + électrode Cu/$CuSO_4$ + centrale d'acquisition
R_p	Une fois par semaine	Potentiostat
I_{corr}	Tous les 2 jours la première semaine, puis une fois tous les 15 jours en sol des Landes	Courbe de polarisation : Potentiostat
Perte de masse	En fin d'essai	Solution de décapage + bain à ultrasons

Tableau II-4 : Paramètres électrochimiques mesurés au cours d'un essai en CL

Pour les cellules sous PC, les mesures électrochimiques sont présentées dans le tableau II-5.

Paramètre mesuré	Périodicité	Matériel utilisé
E_{ab}/E_{on}	Toutes les 30 min	Coupon + électrode Cu/$CuSO_4$ + centrale d'acquisition
$I_{pc\ appliqué}$	Toutes les 30 min	Convertisseur courant/tension + Centrale d'acquisition
Chute ohmique	Une fois par semaine	SIE : Potentiostat, Coucou 4 voies, Oscilloscope
$I_{an\ rés}$	Tous les 2 jours la première semaine, puis une fois tous les 15 jours en sol des Landes	Courbe de polarisation : Potentiostat
Perte de masse	En fin d'essai	Solution de décapage + bain à ultrasons

Tableau II-5 : Paramètres électrochimiques mesurés au cours d'un essai sous PC

3. CHAPITRE III. AGRESSIVITE DE SOL ET COTATION DE CORROSIVITE

Avant de proposer une nouvelle cotation de corrosivité d'un sol, nous avons évalué la pertinence d'une des cotations existantes : la norme DIN 50929 : 1985. Cette norme est notamment dédiée à la cotation de l'agressivité de sols vis à vis de matériels enterrés de plus ou moins grandes dimensions, incluant des canalisations enterrées. Elle prend en compte la mesure de nombreux paramètres et se présente donc comme la norme la plus complète et la plus pertinente. En revanche, beaucoup de paramètres ne sont pas directement mesurables sur le terrain et nécessitent des prélèvements pour analyses en laboratoire, analyses chronophages et coûteuses. Ces analyses ne peuvent donc pas être systématisées pour chaque fouille. Dans l'idée d'un protocole d'évaluation de la corrosivité sur site, il nous faut définir les paramètres les plus pertinents et directement mesurables sur le terrain en nous basant sur cette norme.

Dans ce chapitre, le premier paragraphe présentera le classement des sols en fonction de leur corrosivité déterminée avec cette norme. Le second paragraphe, après étude des influences de certains paramètres de sol sur les vitesses de corrosion obtenues par perte de masse, proposera une nouvelle cotation de corrosivité.

3.1. Cotations de corrosivité des sols étudiés par la norme DIN 50929 : 1985

La norme DIN EN 50929 : 1985 est une norme utilisée pour estimer la probabilité de corrosion externe des canalisations métalliques en acier ordinaire (les cas d'autres métaux sont également traités dans la norme) dont les surfaces extérieures sont en contact avec le sol ou immergées en milieu aqueux. Il s'agit d'une méthode semi-quantitative d'évaluation de la corrosivité au moyen d'un système de points cumulés.

3.1.1. Exposé de la norme DIN

Cette norme liste 12 paramètres. Pour chaque paramètre plusieurs notes ont été données en fonction des caractéristiques observées sur le terrain ou des valeurs résultant de l'analyse de nombreux cas concrets. La démarche consiste à additionner la valeur pondérée de chaque paramètre et à comparer le résultat à des seuils permettant de :

- Classer, à l'aide de 8 facteurs parmi les 12, les sols d'un point de vue de leur corrosivité intrinsèque (sol homogène), qui ne dépend pas de la longueur de l'ouvrage et n'incorpore donc pas les effets de couplages galvaniques macroscopiques sur de « longues » distances imputables à l'hétérogénéité des milieux traversés,
- Coter également l'ouvrage quant à sa susceptibilité à subir des couplages galvaniques macroscopiques à « longue distance » grâce à l'incorporation de 4 facteurs de cotation additionnels (prise en compte de l'hétérogénéité longitudinale et en profondeur des milieux traversés, prise en compte des couplages galvaniques macroscopiques avec des zones de cathode de grandes dimensions).

Les 12 paramètres sont les suivants :

- type de sol (granulométrie, degré de pollution),
- résistivité,
- teneur en eau du sol,
- pH,
- pouvoir tampon (alcalin et acide),
- teneur en sulfure,
- teneur en chlorure additionnée à 2 fois la teneur en sulfate,
- teneur en sulfate,
- présence ou non d'une nappe phréatique et position par rapport à la nappe,
- homogénéité horizontale,
- homogénéité verticale,
- potentiel structure/sol (zones de cathodes de grandes dimensions).

Dans notre étude, les 4 derniers paramètres ne seront pas pris en compte : ils concernent des paramètres « terrain » qui ne sont pas simulés dans notre étude en laboratoire. Les sols étudiés sont préparés de façon à être totalement homogènes et à éviter au maximum toutes les disparités.

Le tableau III-1 associe les notes obtenues à chacune des 4 classes d'agressivité de sol résultantes : « Théoriquement pas agressif », « Faiblement agressif », « Agressif » et « Fortement agressif ». A chaque classe, sont associées 2 probabilités de corrosion, une pour la corrosion localisée, l'autre pour la corrosion généralisée.

Note totale	Catégorie de sol	Agressivité de sol	Probabilité de corrosion	
			localisée	généralisée
≥ 0	I a	Théoriquement pas agressif	Très faible	Très faible
Entre -1 et -4	I b	Faiblement agressif	Faible	Très faible
Entre -5 et -10	II	Agressif	Moyenne	Faible
< -10	III	Fortement agressif	Elevée	Moyenne

Tableau III-1 : Classes de corrosivité de sol selon la norme DIN EN 50929 : 1985

La norme DIN EN 50929 : 1985 propose en complément un tableau de valeurs moyennes de vitesse de corrosion généralisée (Tab. III-2) : il s'inspire des valeurs d'une étude menée par le NBS[8] [BAE-1997]. On peut y apprécier les vitesses de corrosion libre moyennes obtenues après 4 années d'enfouissement d'échantillons d'acier, intervalle de temps au bout duquel, la vitesse d'attaque peut être considérée, en moyenne, comme stable.

[8] National Bureau of Standard

Classe de sol		I	II	III
Vitesse d'attaque (Norme DIN 50929 : 1985) ($\mu m.an^{-1}$)		De 5 à 10	20	60
Etude menée par le NBS	Nombre de sols étudiés dans la classe	21	30	27
	Vitesse d'attaque après 4 années d'exposition ($\mu m.an^{-1}$)	6 ± 3	16 ± 9	55 ± 38

Tableau III-2 : Vitesses de corrosion libre [BAE-1997]

Les sols de la classe I, qui correspond à une probabilité de corrosion généralisée très faible, se caractérisent, en situation de corrosion libre, par des vitesses de corrosion comprises entre 5 et 10 $\mu m.an^{-1}$, c'est-à-dire très faibles grâce à la formation de couches relativement protectrices. Ceux de la classe II se caractérisent par une vitesse moyenne de corrosion généralisée de l'ordre de 20 $\mu m.an^{-1}$. Pour les sols de la classe III, la vitesse moyenne d'attaque généralisée est relativement élevée, de l'ordre de 60 $\mu m.an^{-1}$.

On notera cependant que pour les sols cotés comme appartenant à la classe III, les résultats expérimentaux montrent une assez large dispersion des valeurs de vitesse.

3.1.2. Application aux sols étudiés

Pour chaque sol, une cotation de corrosivité est réalisée selon cette norme DIN EN 50929 :1985. Les résultats sont détaillés dans les tableaux AI-1 et AI-2 de l'annexe III tandis que le tableau III-3 résume les notes de corrosivité des différents sols.

Sols	Note de corrosivité	Cotation avec la norme DIN EN 50929 : 1985		
		Agressivité de sol	Probabilité de corrosion localisée	Probabilité de corrosion généralisée
Br-20	-8	Agressif	Moyenne	Faible
Br-100	-2	Faiblement agressif	Faible	Très faible
Br-130	-4	Faiblement agressif	Faible	Très faible
Br-690	3	Théoriquement pas agressif	Très faible	Très faible
La-84	-3	Faiblement agressif	Faible	Très faible
La-170	-2	Faiblement agressif	Faible	Très faible
La-253	-1	Faiblement agressif	Faible	Très faible
La-1240	2	Théoriquement pas agressif	Très faible	Très faible
La-circulation	-7	Agressif	Moyenne	Faible

Tableau III-3 : Cotations de corrosivité selon la norme DIN EN 50929 :1985 pour les sols de Bretagne et de Landes

Ainsi la norme DIN considère les sols Br-20 et La-circulation comme les sols les plus agressifs, avec des notes de -8 et -7, respectivement. Les sols Br-100, Br-130, La-84, La-170 et La-253 ont une agressivité de sol faible avec une très faible probabilité de corrosion généralisée. Enfin, les sols Br-690 et La-1240 sont considérés comme des sols théoriquement non agressifs, avec des notes positives de 3 et 2 respectivement. On observe aussi que les probabilités de corrosion généralisée sont dans tous les cas notées entre « faibles » et « très faibles ». Il en est de même pour la probabilité de corrosion localisée, à l'exception de celle des sols Br-20 et La-circulation, qui est cotée comme étant « moyenne ».

3.1.3. Classement des sols

Dans ce paragraphe, les sols sont classés en fonction des vitesses de corrosion libre (CL) déduites des pertes de masse sur 3 coupons après 10 ou 15 jours de CL et sur 4 coupons après 70 ou 75 jours de CL. Les pertes de masses sur 10 jours ont été ramenées à 15 pour une meilleure comparaison. Les vitesses obtenues après 70 jours de CL n'ont pas été ramenées à 75 jours tant la différence entre les 2 valeurs est minime. Ces ajustements concernent les sols La-84, La-170, La-253 et La-1240. Toutes les vitesses de corrosion sont résumées dans le tableau AII-1 et reprises dans les graphiques des figures III-1 et III-2, où les classes de corrosivité déterminées par la norme DIN 50 929 : 1985 ont été rajoutées pour chaque sol.

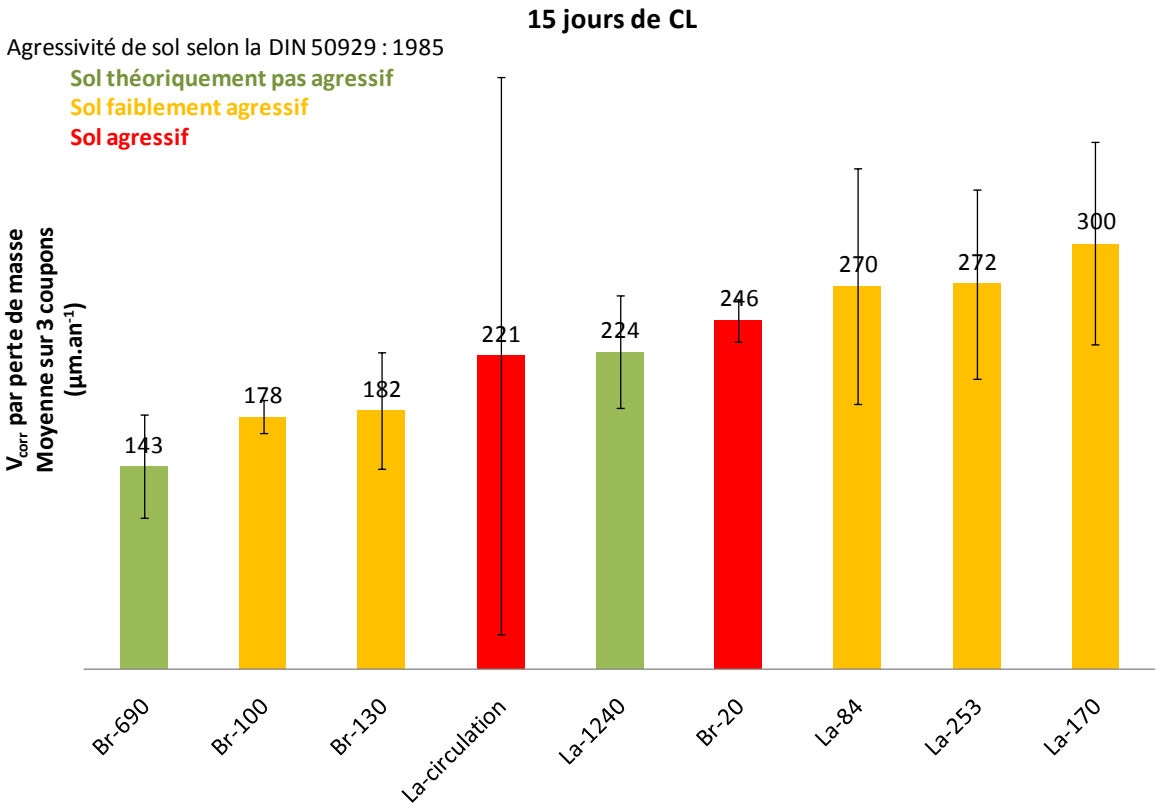


Figure III-1 : Classement des sols en fonction de la vitesse de corrosion moyenne déduite des pertes de masse sur 3 coupons après 15 jours de corrosion libre

Au bout de 15 jours d'exposition, les sols La-circulation et Br-20 ne présentent pas les vitesses les plus élevées alors qu'ils sont considérés comme agressifs par la norme. Inversement, le sol La-1240 considéré comme théoriquement pas agressif ne présente pas la vitesse de corrosion la plus faible : 224 µm.an^{-1} (Fig. III-1). Le classement des sols en fonction des vitesses de corrosion obtenues dans les essais en soil boxes et sur des échéances de temps courtes ne correspond pas à l'échelle d'agressivité déterminée par la norme DIN. Il est cependant important de noter que les vitesses moyennes sont toutes comprises entre 143 et 300 µm.an^{-1} et peuvent donc difficilement être qualifiées de faibles vitesses de corrosion.

Il convient malgré tout aussi de remarquer que les vitesses de corrosion généralisée de référence indiquées par la norme réfèrent à des échéances de temps longues (4 ans) très différentes de l'échéance considérée dans les essais de laboratoire analysés ici. L'écart-type mesuré sur le sol La-circulation est très supérieur aux autres : 196 µm.an^{-1} contre un intervalle compris entre 12 et 68 sur les 8 autres sols. Cette différence peut venir du fait qu'après 15 jours de CL, le sol La-circulation n'est pas encore totalement homogène et que les conditions d'humidité peuvent être différentes d'un coupon à un autre.

La figure III-2 compare les vitesses de corrosion libre obtenues après 70/75 jours de CL avec l'agressivité du sol déterminée par la norme DIN.

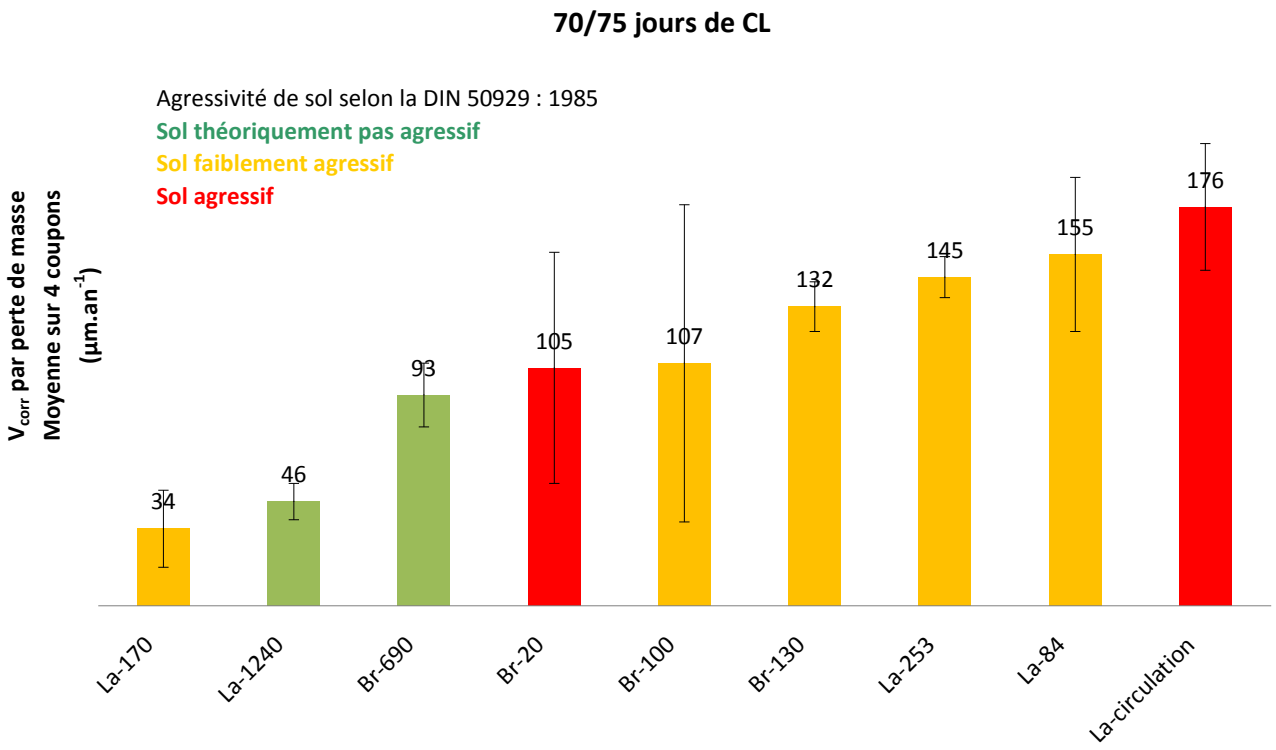


Figure III-2 : Classement des sols en fonction de la vitesse de corrosion moyenne déduite des pertes de masse sur 4 coupons après 70/75 jours de corrosion libre

Au bout de 70/75 jours d'exposition, le sol Br-20, déterminé comme agressif par la norme DIN, présente une vitesse moyenne parmi les plus faibles (105 ± 51 µm.an^{-1}) tandis que le sol La-84, avec une vitesse moyenne de corrosion de 155 ± 34 µm.an^{-1} est considéré comme faiblement agressif par la DIN (Fig. III-2). Le sol La-170 présente la plus faible vitesse moyenne de corrosion observée sur les 9 sols avec 34 ± 17 µm.an^{-1}. Ce sol est pourtant considéré par la DIN comme un sol faiblement agressif. L'écart-type en sol La-circulation est passé de 196 µm.an^{-1} après 15 jours de CL à 28 µm.an^{-1} après 75 jours de CL. Cette diminution pourrait signifier une tendance vers une plus grande homogénéité du milieu. Les sols Br-20 et Br-100 présentent eux des écart-types plus élevés après 75 jours de CL qu'après 15 jours : respectivement, 51 et 70 contre 15 et 12. Ceci peut être dû à des différences d'humidité qui se créent à la surface de l'échantillon au cours du temps de l'essai.

On remarquera qu'après 70/75 jours de CL, les vitesses de corrosion sont systématiquement plus faibles que celles obtenues après 10/15 jours, avec des taux de réduction de la vitesse variables selon les situations, pouvant aller de moins de 1,5 (moins de 1,4 pour Br-130) à plus de 8,8 (pour La-170), en passant par une valeur intermédiaire de 4,9 (pour La-1240). La corrosion est plus active en début d'essai lorsque le métal n'est pas encore recouvert d'une couche de produits de corrosion. Les vitesses de corrosion initiales sont en théorie plus élevées que celles caractérisant les stades ultérieures du phénomène. En effet, la couche de rouille qui se forme progressivement à la surface de l'acier, même si elle ne peut être qualifiée de protectrice, contribue, a priori, à diminuer la cinétique de la corrosion et ce d'autant plus que le temps d'exposition augmente dans la plage des temps d'essais adoptés.

On notera un point intéressant à savoir que le sol La-170, pour lequel le taux de réduction de la vitesse d'attaque entre 15 jours et 75 jours d'exposition apparaît le plus élevé, correspond en fait par ailleurs au sol pour lequel la vitesse d'attaque généralisée mesurée à 10/15 jours est la plus élevée. Il est possible que les conditions expérimentales correspondantes à ce sol (teneur en eau et aération notamment) aient été favorables au développement de films de corrosion relativement compacts et plus protecteurs. On notera cependant que,

dans l'ensemble des sols préparés sur une base de sol des Landes, le sol La-170 n'est pas le sol le plus « sec » confectionné. Les deux sols les plus « secs », i.e. préparés avec une teneur relative en eau égale à 15% par rapport à la teneur à saturation sont le sol La-1240 (confectionné avec de l'eau déminéralisée) et le sol La-253 (confectionné avec la solution aqueuse à 5g.L^{-1} de Na_2SO_4). Le sol La-1240 arrive cependant en second, derrière le sol La-170, en ce qui concerne l'importance de l'effet de réduction de la vitesse d'entre 15 jours et 75 jours d'exposition (ratio égal à 4,9). Quant au sol La-253, le ratio de réduction est faible puisqu'il s'élève à 1,9 seulement. Il est possible que la teneur élevée en chlorure dans la phase aqueuse rende l'effet de protection des films protecteurs plus difficile à se manifester, comparativement à un sol de même teneur en eau mais humidifié avec de l'eau déminéralisée.

On note par ailleurs que l'on ne retrouve pas, sur les sols confectionnés sur une base de sol de Bretagne, d'effet de réduction de la vitesse d'attaque entre 10/15 jours d'exposition et 70/75 jours d'exposition aussi significatifs que sur le jeu de sols confectionnés sur une base de sol des Landes. Il est possible que cela soit lié au fait que la plage de teneur en eau étudiée dans le cas du sol de Bretagne, qui est plus restreinte que pour le sol des Landes, ne conduise pas à explorer des sols propices à des effets marqués de formation de couches de produits de corrosion protectrices.

Même si le classement relatif des différents sols sur la base des vitesses d'attaque généralisée mesurées paraît, mis à part le sol La-170 (mais sans doute pour la raison invoquée ci-dessus) et mis à part aussi le Br-20 (mais pour lequel une dispersion importante des résultats est observée), bien meilleur en regard de la cotation DIN que celui obtenue sur 15 jours seulement d'essai. Il reste que les vitesses de corrosion généralisée obtenues sont encore relativement élevées comparativement aux vitesses de corrosion généralisée sur le long terme (plusieurs années) attendues pour des sols a priori « ordinaires » et non pollués. Ceci peut sans doute s'interpréter comme dû en partie au fait que les régimes d'attaque stable de long terme ne sont pas encore atteints au bout de cette échéance de temps, malgré sa durée importante.

La cotation selon la norme DIN ne permet en tout état de cause pas un classement correct de nos sols en fonction de leur vitesse de corrosion obtenue dans le cadre de nos essais.

De plus, on remarque que les sols typiques sont tous dans la même fourchette de corrosivité, de Br-100 à La-84 (Fig. III-2), et que les paramètres retenus et leur pondération ne permettent pas une bonne discrimination des corrosivités intrinsèques de ces sols.

Il apparaît donc intéressant de tenter de revoir les paramètres environnementaux à prendre en compte dans le calcul de la note ainsi que les pondérations associées à chaque paramètre dans un souci d'améliorer le caractère discriminatoire de ce système de cotation de la corrosivité. A cet effet, un nouveau polynôme de calcul est proposé dans la suite de ce chapitre.

3.2. Vitesses de corrosion libre et paramètres environnementaux

Le tableau III-4 présente les valeurs des vitesses de corrosion moyennes déduites des pertes de masse, en parallèle avec les paramètres moyennés mesurés au cours des essais longs (70-75 jours) de corrosion libre dans les 9 sols (4 en Bretagne et 5 en Landes) et qui sont :

- la résistivité de sol,
- la teneur en eau,
- le potentiel redox,
- le potentiel d'abandon.

Le pH et la température ont aussi été suivis mais permettent simplement de s'assurer des conditions stables et non atypiques (pas de pH ni de températures extrêmes). Les valeurs de ces deux paramètres sont données en annexe V.

	V_{corr} déduites des pertes de masse ($\mu m.an^{-1}$)	Paramètres moyennés sur 70/75 jours d'essai			
	70/75 jours CL	ρ (Ω.m)	Teneur en eau (%/saturation)	E_{ab} ($V/Cu/CuSO_4$)	E_{redox} ($V/Cu/CuSO_4$)
Sols	**Moyenne ± σ**	**Moyenne ± σ**	**Moyenne ± σ**	**Moyenne ± σ**	**Moyenne ± σ**
Br-20	**105** ± 51	**22** ± 1	**39** ± 6	**-0,75** ± 0,05	**0,36** ± 0,04
Br-100	**107** ± 70	**98** ± 8	**40** ± 2	**-0,72** ± 0,02	**0,30** ± 0,10
Br-130	**132** ± 11	**130** ± 15	**37** ± 2	**-0,61** ± 0,04	**0,24** ± 0,03
Br-690	**93** ± 14	**690** ± 25	**34** ± 2	**-0,59** ± 0,04	**0,29** ± 0,03
La-84	**155** ± 34	**84** ± 15	**24** ± 2	**-0,51** ± 0,07	**0,32** ± 0,05
La-170	**34** ± 17	**170** ± 15	**25** ± 3	**-0,41** ± 0,04	**0,39** ± 0,02
La-253	**145** ± 9	**253** ± 20	**13** ± 1	**-0,44** ± 0,04	**0,27** ± 0,03
La-1240	**46** ± 8	**1240** ± 45	**15** ± 1	**-0,31** ± 0,05	**0,03** ± 0,08
La-circulation	**176** ± 28	**46** ± 4	**41** ± 11	**-0,54** ± 0,08	**0,36** ± 0,03

Tableau III-4 : Vitesses de corrosion déduites des pertes de masse et paramètres mesurés au cours des essais longs sur les 9 sols étudiés

Afin de repérer des corrélations entre les différentes grandeurs mesurées, deux séries de graphiques sont construites. La première concerne les effets des paramètres sur les vitesses de corrosion, présentée dans la section 3.2.1 et la deuxième série est dédiée aux effets des paramètres les uns sur les autres, décrits dans la section 3.2.2.

3.2.1. Influence des paramètres environnementaux sur la vitesse de corrosion

3.2.1.1.a) La résistivité

Le graphique de la figure III-3 présente la variation de la résistivité moyenne de sol avec la vitesse de corrosion déduite des pertes de masse à 70/75 jours de CL.

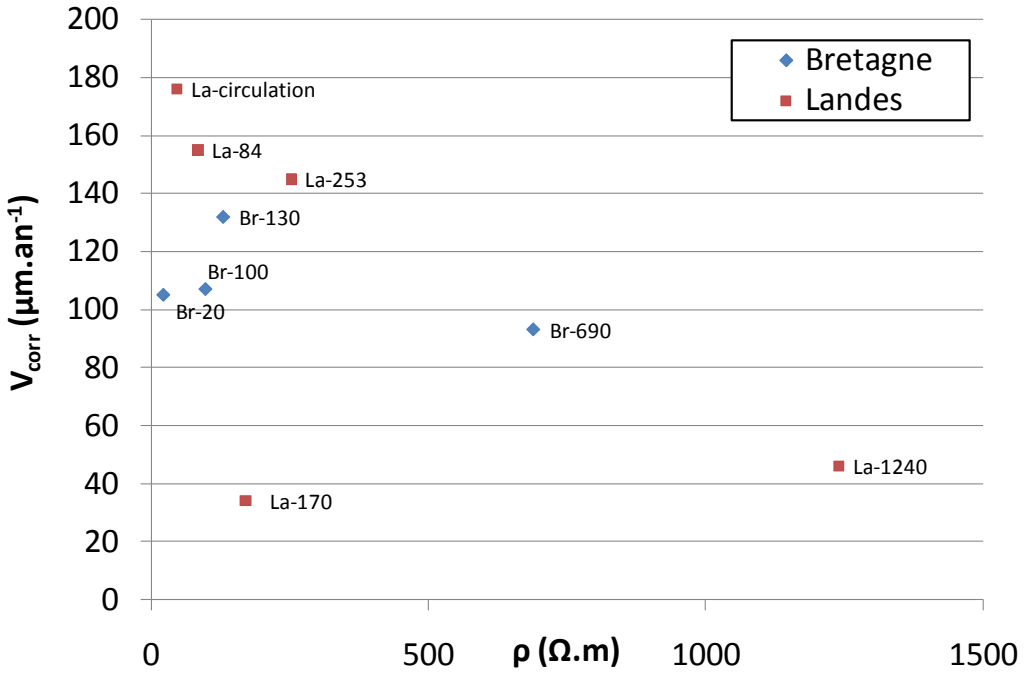


Figure III-3 : Relation observée entre la résistivité moyenne de sol et les vitesses de corrosion déduites des pertes de masse sur coupons (4 échantillons), essais de 75 jours

Le tableau III-5 rassemble tous les résultats des régressions linéaires attenantes aux résultats de la figure III-3.

		Bretagne		Landes		Tous les sols	
		Avec Br-690	Sans Br-690	Avec La-170	Sans La-170	Tous	Sans La-170 et Br-690
$V_{corr} = f(\rho)$	Regression	-0,03 x + 116,4	0,2 x + 97,2	-0,1 x + 139,5	-0,1 x + 177,8	-0,07 x + 130,4	-0,1 x + 144,2
	Coefficient	0,3	0,6	0,4	1,0	0,3	0,6

Tableau III-5 : Régressions linéaires et coefficients de corrélation entre la vitesse de corrosion à 75 jours et la résistivité

Pour les sols de Bretagne, le meilleur coefficient de corrélation est obtenu en ne prenant en compte que les 3 sols les moins résistifs. La tendance de la régression linéaire montre que la vitesse de corrosion moyenne augmente avec la résistivité, le sol Br-690 semblant être une exception (Tab. III-5). Cette observation est contraire à l'idée, généralement rapportée dans la littérature, selon laquelle « plus un sol est résistif, moins il est corrosif ». Cependant, comme mentionné dans la revue bibliographique, cette idée ne doit être considérée que comme une « tendance approximative ». Cette tendance est plus marquée lorsque l'on considère l'attaque de corrosion localisée que lorsque l'on considère l'attaque de corrosion généralisée. Certains travaux du PRCI ont même conclu à une tendance inverse dans certains types de sol [BAR-1983]. En tout état de cause la tendance inverse mentionnée sur le sol de Bretagne peut être nuancée par les valeurs très proches des vitesses de corrosion : entre 93 et 132 µm.an^{-1} pour des résistivités qui sont multipliées jusqu'à 30 entre Br-20 et Br-690.

Pour le sol des Landes, en excluant le sol La-170, le coefficient de corrélation est égal à 1 et la régression linéaire montre la tendance attendue : la vitesse de corrosion généralisée diminue quand la résistivité augmente (Tab. III-5). En ce qui concerne le sol La-170, il est possible que les conditions expérimentales correspondantes à ce sol (teneur en eau notamment) aient été favorables au développement précoce de films de corrosion relativement compacts et protecteurs. Ces dépôts ralentiraient significativement la cinétique de la corrosion observée à 75 jours d'exposition, comme observé par King [KIN-2001].

L'ensemble des points sans les sols Br-690 et La-170, présente une bonne adéquation (coefficient de corrélation de 0,6) avec la tendance générale « approximative » d'évolution décroissante de la vitesse de corrosion généralisée lorsque croît la résistivité électrique. Tous les sols, sauf le Br-20, ont une résistivité, aux conditions d'essais, supérieure à 24 Ω.m, critère, qui, si l'on se réfère à l'échelle de corrosivité de Petrocokino [PET-1972] (Tab. I-10), place ces sols dans la catégorie des sols les moins agressifs c'est-à-dire «peu ou pas corrosifs ». Or il est possible d'observer un effet significatif de la résistivité sur la vitesse de corrosion libre mesurée dans nos essais. L'échelle de corrosivité de Petrocokino étant seulement qualitative, elle a nécessairement un caractère exclusivement relatif. Ainsi le qualificatif « peu ou pas corrosif » dépend du matériel concerné, de sa durée de vie attendue et de la réserve d'attaque dont on dispose sur la paroi avant mise en cause de l'intégrité ou la fonctionnalité du matériel. Il est donc possible que l'échelle de Petrocokino, en fonction de son contexte d'établissement, ne discrimine pas les sols de résistivité supérieure à 24 Ω.m, et les range dans une classe unique de faible corrosivité, par rapport à l'échelle de valeur qualitative considérée par son auteur.

De même le graphique de la figure III-3 n'est en apparence pas cohérent avec la valeur de 20 Ω.m proposée par Booth, seuil au-dessous duquel un sol est considéré comme agressif [BOO-1967]. Un simple contre-exemple serait le sol Br-130, qui, avec une résistivité 6 fois supérieure à 20 Ω.m, apparaît dans nos essais légèrement plus corrosif que le sol Br-20 : la vitesse de corrosion y est de 132 ± 11 µm.an^{-1} contre 105 ± 51 µm.an^{-1} en sol Br-20, même si les incertitudes de mesures incitent à relativiser cette assertion.

Cette analyse suffit à conclure par une affirmation, clairement établie depuis plusieurs décennies en milieu sol, et rappelée dans l'analyse bibliographique : la résistivité électrique du sol n'est pas un facteur suffisant pour permettre de qualifier et quantifier la corrosivité intrinsèque d'un sol.

3.2.1.1.b) La teneur en eau

La figure III-4 présente la variation de la vitesse de corrosion avec la teneur moyenne en eau exprimée par rapport à la saturation.

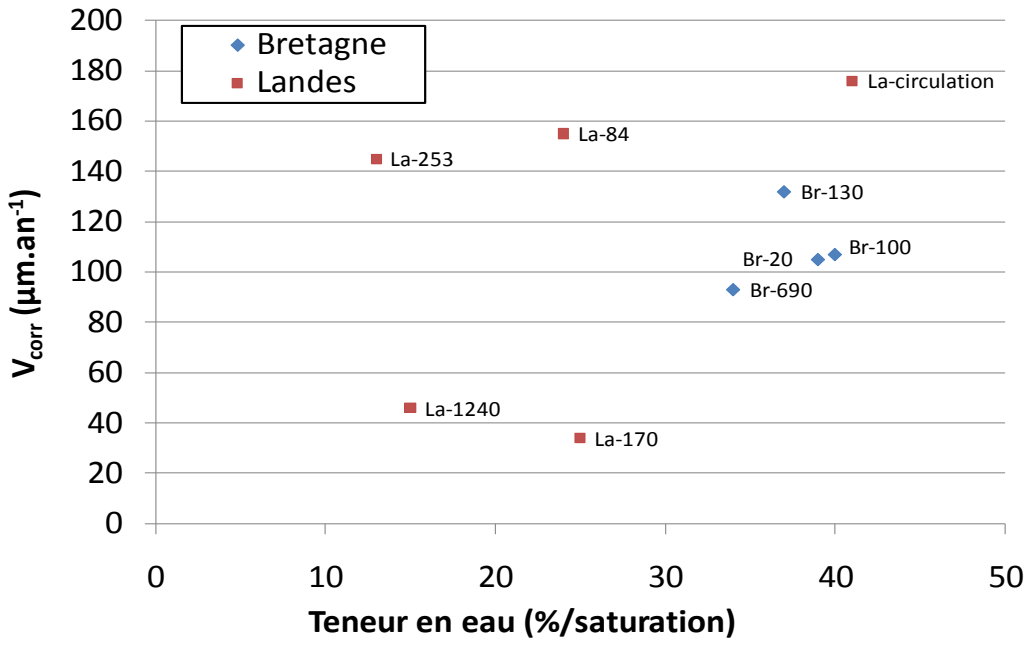


Figure III-4: Relation observée entre la teneur en eau et les vitesses de corrosion mesurées à 75 jours déduites des pertes de masse de 4 coupons.

Pour les sols de Bretagne, il n'y a pas de tendance évolutive marquée de la vitesse de corrosion en fonction de la teneur en eau, avec plutôt une allure du graphe en forme de « nuage de points ». Toutefois, le sol Br-130 présente la vitesse de corrosion maximale parmi les sols de Bretagne, et ce pour une teneur en eau comprise entre les 3 autres. Cette évolution semble rejoindre l'idée proposée par Gupta d'une teneur en eau intermédiaire (≈ 35 %/saturation) correspondant à une corrosivité de sol maximale. Mais la largeur de la plage de teneur en eau testée est relativement étroite pour garantir qu'il s'agit bien là du phénomène mis en évidence par cet auteur [GUP-1979].

Pour les points correspondant au sol des Landes, aucune tendance générale n'est définissable même en excluant le sol La-170. Néanmoins, les sols humidifiés avec la solution de Na_2SO_4, La-253, La-84 et La-circulation sont alignés avec un coefficient de corrélation de 0,99. L'équation associée est la suivante :

$$V_{corr} = 1{,}1 * \%H_2O + 130 \qquad \text{(III-1)}$$

Avec V_{corr}, la vitesse de corrosion en µm.an^{-1} et $\%H_2O$, la teneur en eau par rapport à la saturation

Il convient malgré tout de souligner que l'adjonction du sol « La circulation » dans cette corrélation introduit une variable supplémentaire, comparativement aux deux autres essais réalisés sous condition de phase aqueuse statique. Pour cette raison, il est préférable de ne pas considérer cette corrélation comme utilisable pour la prédiction de la corrosivité, en fonction de la teneur en eau, du sol des Landes humidifié avec la solution de sulfate de sodium, ce, même dans la plage de teneurs en eau correspondant au domaine d'étude.

Pour ces sols, plus la teneur en eau est élevée, plus la vitesse de corrosion est forte, passant de 145 ± 9 à 176 ± 28 µm.an^{-1}. Cette tendance est en bon accord avec les résultats de Ismail [ISM-2009] et les normes de cotation : plus la teneur en eau du sol est élevée, plus les réactions à l'interface peuvent se faire rapidement et donc, plus le sol est corrosif.

D'une manière plus globale, ce résultat est aussi en accord avec les conclusions des études du PRCI, analysées dans le chapitre dédié à la bibliographie ; différents types de sol présentent des évolutions différentes de leur vitesse de corrosion en fonction de la teneur en eau, principalement du fait de textures différentes [BAR-1983].

3.2.1.1.c) Le potentiel redox

La figure III-5 présente la relation observée entre potentiel redox et vitesse de corrosion mesurée au bout de 75 jours d'exposition.

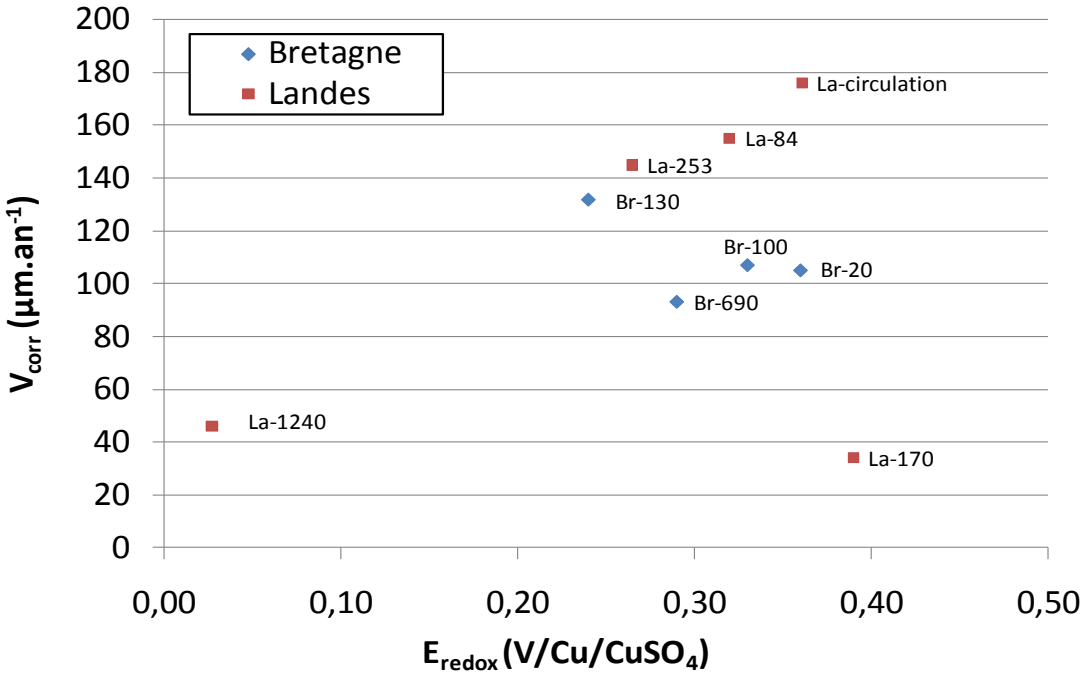


Figure III-5 : Relation observée entre potentiel redox et vitesse de corrosion. Les vitesses de corrosion sont celles déduites des pertes de masse de 4 coupons

Le tableau III-6 présente les corrélations possibles entre la vitesse de corrosion et le potentiel redox.

		Bretagne		Landes		Tous les sols	
		Avec Br-690	Sans Br-690	Avec La-170	Sans La-170	Tous	Sans La-170 et Br-690
V_{corr}= f (E_{redox})	Regression	-188,3 x + 166,7	-237,2 x +188,2	172,1 x + 64,3	385,5 x + 36,7	135,6 x + 71,4	268,9 x + 50,6
	Coefficient	0,4	1,0	0,1	1,0	0,1	0,5

Tableau III-6 : Régressions linéaires et coefficients de corrélation entre la vitesse de corrosion et le potentiel redox

Pour le sol de Bretagne, en excluant une nouvelle fois le sol Br 690, la régression linéaire indique un coefficient de corrélation de 1 entre la vitesse de corrosion et le potentiel redox (Tab. III-6). La vitesse de corrosion diminue lorsque le potentiel redox augmente. Ce résultat va dans le même sens que les résultats obtenus par King et Jack [KIN-2001] sur un des sols que ces auteurs ont étudié, et avec la tendance générale annoncée par ces auteurs dans des sols globalement homogènes et ne subissant pas d'effet marqué de battement de nappe.

Les sols des Landes en excluant le sol La-170, présentent également un coefficient de corrélation de 1 mais pour une observation inverse à celle faite sur les sols de Bretagne, la vitesse de corrosion augmente lorsque le potentiel redox augmente.

On note aussi que le sol La-170 se caractérise par le potentiel redox le plus élevé, 0,39 V/Cu/CuSO$_4$ (cf. Tab. III-4), ce qui peut effectivement justifier l'effet de formation précoce (entre 15 jours et 75 jours d'essais) de films compacts à caractère relativement protecteur, phénomène désigné par King et Jack [KIN-2001] sous le terme « pseudo-passivation » et discuté plus haut à la section 3.1.3. Nos résultats confirment que le phénomène de pseudo-passivation n'apparaît qu'au-delà d'un certain seuil de potentiel redox, c'est-à-dire d'un certain seuil d'oxygénation. Le seul point observé et probablement au-delà de ce seuil est celui qui correspond au sol La-170. Ce phénomène de pseudo-passivation nécessite par ailleurs un taux d'humidité relative

suffisamment faible, au maximum 25 %/saturation dans le cas du sol des Landes, qui implique que les pores du sol ne sont que très partiellement remplis d'électrolyte, et qui favorise le maintien d'une phase gazeuse totalement aérée et l'occurrence d'une phase aqueuse en forme de fin film d'adsorption à la surface du métal .

Tous les sols sauf le sol La-1240, présentent un potentiel redox compris entre 0,24 et 0,39 V/Cu/$CuSO_4$, ce qui correspond à une gamme de valeurs comprises entre 0,56 et 0,71 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Cette conversion nous permet de comparer nos valeurs avec la cotation de corrosivité de Starkey et Wight (Tab. I-11) [STA-1945]. Ces 8 sols ont des potentiels redox supérieurs à 400 mV/ENH et sont donc considérés, dans cette échelle assez spécifique, comme des sols non corrosifs, car non favorables au développement des métabolismes bactériens anaérobies. Ce qui confirme la non pertinence de cette cotation dans le cadre de notre étude, c'est-à-dire pour des sols « sains ».

3.2.1.1.d) Le potentiel d'abandon

La figure III-6 présente la relation observée entre vitesse de corrosion et potentiel d'abandon moyen.

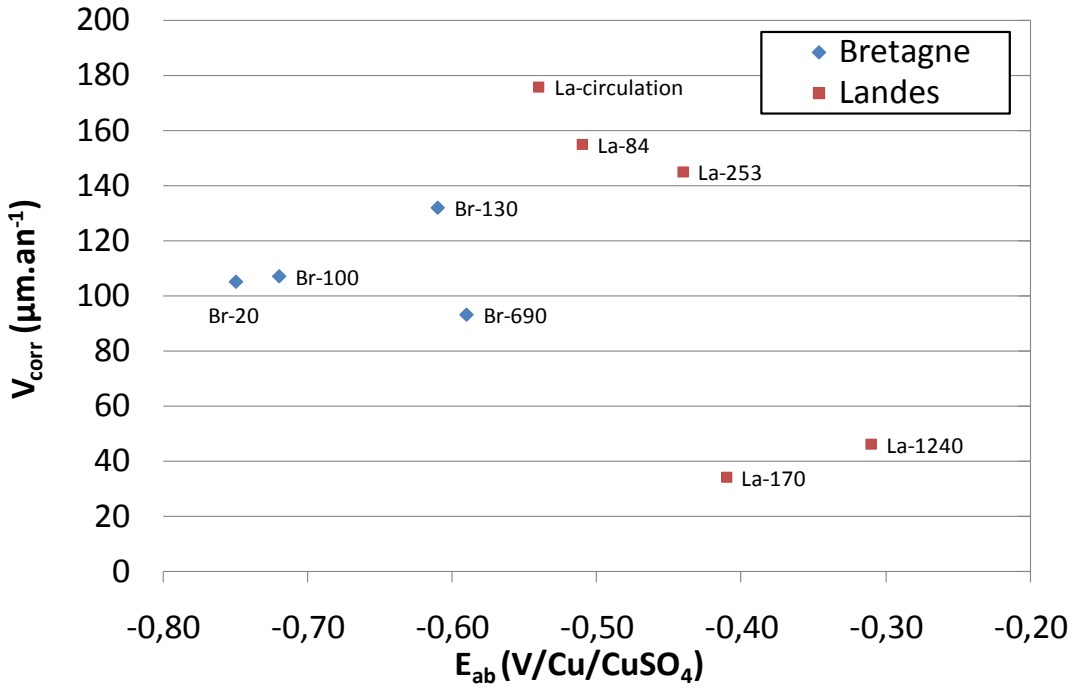


Figure III-6 : Relation observée entre potentiel d'abandon et vitesse de corrosion. Les vitesses de corrosion sont celles déduites des pertes de masse de 4 coupons. Le potentiel d'abandon est également une moyenne déduite de plusieurs mesures

Le tableau III-7 présente les corrélations possibles entre la vitesse de corrosion et le potentiel d'abandon.

		Bretagne		Landes		Tous les sols	
		Avec Br-690	Sans Br-690	Avec La-170	Sans La-170	Tous	Sans La-170 et Br-690
V_{corr}= f (E_{ab})	Regression	27,4 x + 127,6	202,1 x +254,8	-622,3 x - 163,9	-549,4 x -116,7	-114,5 x + 48,2	-58,8 x + 91,1
	Coefficient	0,02	0,98	0,7	0,9	0,1	0,05

Tableau III-7 : Régressions linéaires et coefficients de corrélation entre vitesse de corrosion et potentiel d'abandon

En sol de Bretagne, si l'on exclut le sol Br-690, la régression indique un fort coefficient de corrélation, 0,98, entre la vitesse de corrosion et le potentiel d'abandon : la vitesse de corrosion augmente lorsque le potentiel d'abandon E_{ab} augmente (Tab. III-7). Ces résultats sont en accord avec la tendance observée dans les travaux de King et Jack [KIN-2001].

En sol des Landes, en excluant La-170, la régression linéaire indique un fort coefficient de corrélation, 0,9, mais pour un effet inverse à celui observé dans les sols de Bretagne : plus le potentiel d'abandon augmente, plus la vitesse diminue.

De manière plus générale, pour les 9 sols, deux évolutions sont visibles :

-pour des potentiels entre -0,75 et -0,54 V/Cu/$CuSO_4$, la vitesse augmente quand le potentiel d'abandon augmente,

-pour les potentiels entre -0,51 et -0,31 V/Cu/$CuSO_4$, la vitesse de corrosion chute alors que le potentiel d'abandon augmente.

Cette évolution pourrait s'expliquer en premier lieu par le fait, évident, et bien connu notamment en milieu sol et rappelé dans le chapitre bibliographique, que plus la disponibilité en oxygène est élevée, plus les réactions d'oxydation du fer vont être rapides, le processus global de corrosion étant sous contrôle cathodique. En revanche, à partir, d'un certain taux d'oxygène, il peut se développer à la surface des couches protectrices pseudo-passivantes, et les réactions anodiques et cathodiques sont fortement ralenties.

Cette évolution est en accord avec les résultats obtenus par King et Jack, [KIN-2001] : la vitesse de corrosion augmente jusqu'à une certaine valeur de potentiel d'abandon et diminue ensuite fortement. Dans le cas des travaux de King et Jack, cette valeur est de ≈-0,40 V/calomel saturé ≈-0.48 V/Cu/$CuSO_4$, et dans notre cas ce potentiel est égal à -0,54 V/Cu/$CuSO_4$.

3.2.2. Corrélation entre les différents paramètres environnementaux

Les 4 graphiques ont été construits afin de mettre en évidence les principales relations existant entre les différents paramètres considérés.

Le premier graphique (Fig. III-7) présente la relation observée entre la teneur en eau et la résistivité du sol.

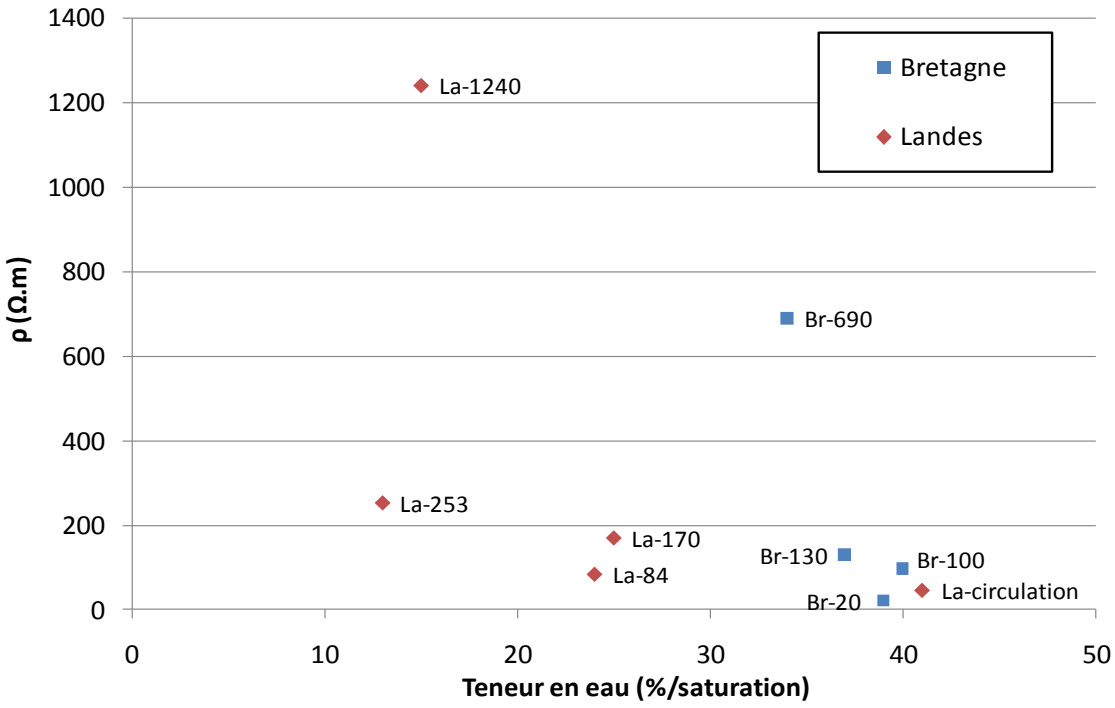


Figure III-7 : Relation observée entre la teneur en eau et la résistivité du sol

Les 2 sols présentent les tendances classiques d'évolution de la résistivité en fonction de la teneur en eau [BAR-1983], [ROM-1957], [GUP-1979] : une valeur élevée de résistivité pour des teneurs en eau faibles puis une diminution de cette résistivité avec l'augmentation de la teneur en eau.

On remarque aussi un alignement des 7 points du graphe associés aux résistivités inférieures à 300 Ω.m. Une régression linéaire est effectuée avec un coefficient de corrélation de 0,6 et l'équation obtenue est :

$$\rho = -5.6 * \%H_2O + 300 \qquad \text{(III-4)}$$

Avec ρ, la résistivité de sol en Ω.m et $\%H_2O$, la teneur en eau par rapport à la saturation.

Certes la teneur en eau n'est pas directement reliée à la vitesse de corrosion, mais son impact peut être inclus dans celui de la résistivité, qui peut être considérée, elle, comme plus directement reliée à la vitesse de corrosion, du fait de l'influence directe de la résistivité sur l'intensité des couplages anodes-cathodes (Fig. III-3)

Les sols La-1240 et Br-690 sont exclus de cette corrélation, de par leur écart par rapport à la tendance donnée par les autres sols. On notera que ces 2 sols sont humidifiés avec de l'eau déminéralisée. Dans une première approche, les différences de minéralisation de la phase aqueuse (eau déminéralisée ou solution de sulfate de sodium) entre les différents sols n'ont pas été prises en compte dans l'analyse des corrélations faites dans ce paragraphe. En effet, l'analyse des corrélations linéaires n'aurait plus eu de sens si les sols testés étaient distingués également par rapport à ce paramètre : nombre de sols testés, en conditions statiques, pour chaque sol de base et chaque type de solution d'humidification égal à 2. Mais il est clair que ce facteur joue nécessairement un rôle important sur la corrosivité des sols testés, ainsi que l'on peut le constater en observant les décalages importants pour les sols La-1240 et Br-690 par rapport aux autres sols, sur ce graphique global, établi pour permettre la prise en compte de tous les types de sol.

Si l'on tente d'examiner la corrélation entre les valeurs de potentiels d'abandon et celles du potentiel redox, on obtient la figure III-8.

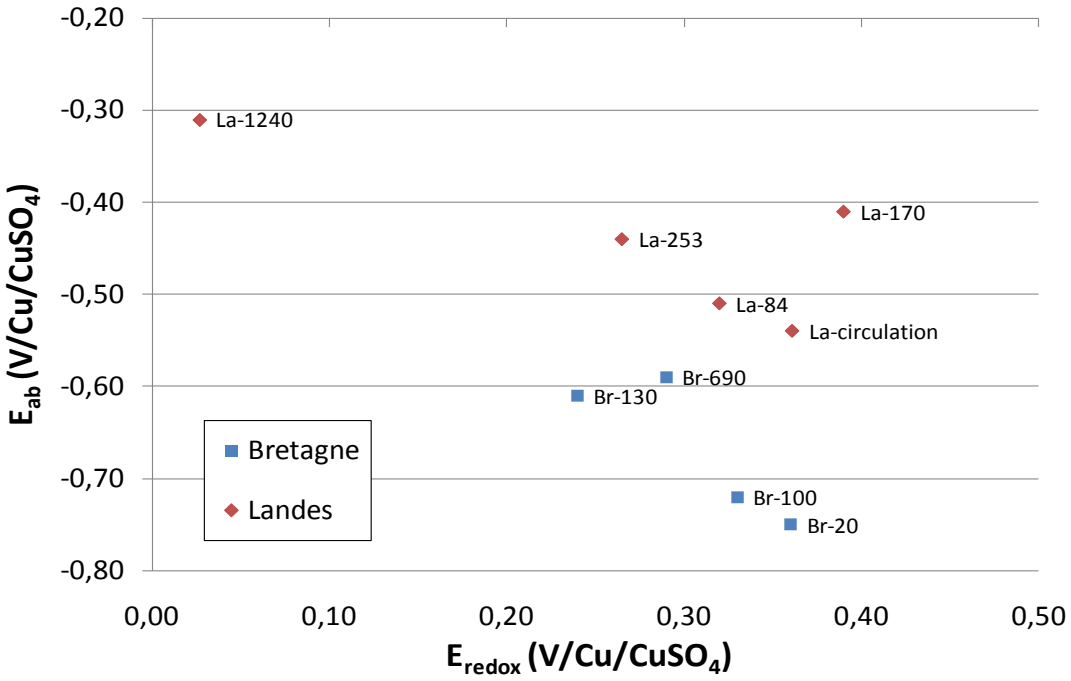


Figure III-8 : Relation entre potentiel d'abandon et potentiel redox

En prenant en compte les résultats pour l'ensemble des sols de base étudiés, la régression linéaire indique un faible coefficient de corrélation de 0,3. En revanche, sol de base par sol de base, le coefficient est plus élevé :

-en sol de Bretagne, sans Br-690, le coefficient est de 1,0 pour l'équation (III-5) :

$$E_{ab} = -1.2 * E_{redox} - 0.3 \qquad \text{(III-5)}$$

-en sol des Landes, sans La-170, le coefficient est similaire (1,0) pour l'équation (III-6)

$$E_{ab} = -0.7 * E_{redox} - 0.3 \qquad \text{(III-6)}$$

On note que l'on observe d'une manière générale une tendance à la diminution du potentiel d'abandon lorsque le potentiel redox augmente.

Cette diminution est contraire à celle qui est normalement attendue : en effet il est clair que, si le potentiel Red-Ox reflète bien le pouvoir oxydant du milieu alors en principe la corrosivité du milieu vis-à-vis de l'acier croît avec le pouvoir oxydant du milieu. Cette assertion n'est pas valable, comme mentionné précédement, en situation de relatif déficit en eau, telle que le flux d'oxygène dissous pouvant parvenir à la surface du métal devient suffisamment élevé pour permettre le développement de couches de produits de corrosion protectrices (« pseudo-passivantes »).

En tout état de cause, dans les deux types de situations, et même lorsque l'oxygène dissous n'est pas l'oxydant dominant, le potentiel d'abandon augmente a priori avec le pouvoir oxydant du milieu et donc, logiquement, avec le potentiel Red-Ox du milieu. Cette tendance est celle décrite notamment par King et Jack [KIN-2001], avec les expressions établies par ces auteurs mentionnées dans l'analyse bibliographique (cf. équation I.18).

Pour expliquer cette apparente contradiction, les différents points suivants peuvent être avancés :

- en premier lieu, ainsi que rappelé dans l'étude bibliographique, la mesure du redox est délicate et il a été observé, particulièrement en milieu sol, qu'elle peut parfois donner des valeurs très éloignées des véritables potentiels thermodynamiques réversibles caractéristiques de la concentration des espèces électro-actives présentes dans le milieu

- ensuite les coefficients « constants » et les paramètres apparaissant dans les relations entre potentiel d'abandon et potentiel redox sont nécessairement spécifiques au type de sol considéré et même plus précisément, pour un même type de sol, à l'état physico-chimique local du sol (par exemple état de « compacité », niveau de teneur en eau)
- une autre raison, sans doute principale, la sonde redox et le coupon d'acier étant nécessairement placés en des lieux différents de la cellule d'essai (même dans le cas où le redox est mesuré avec une sonde « au plus près » du coupon) il est difficile de garantir que l'état « local » du milieu sol dans la zone d'enfouissement de la sonde redox soit représentatif de l'état local du sol dans la zone d'enfouissement du coupon.

Cette discussion conduit à réaffirmer ici que, dans les conditions expérimentales propres aux essais de corrosion réalisés dans cette étude, les mesures de redox doivent être considérées seulement comme une indication du niveau (i.e. des concentrations), local, des agents oxydants et réducteurs actifs à la surface de l'électrode de mesure.

La figure III-9 présente les relations observées entre d'une part la résistivité ou la teneur en eau et d'autre part le potentiel d'abandon.

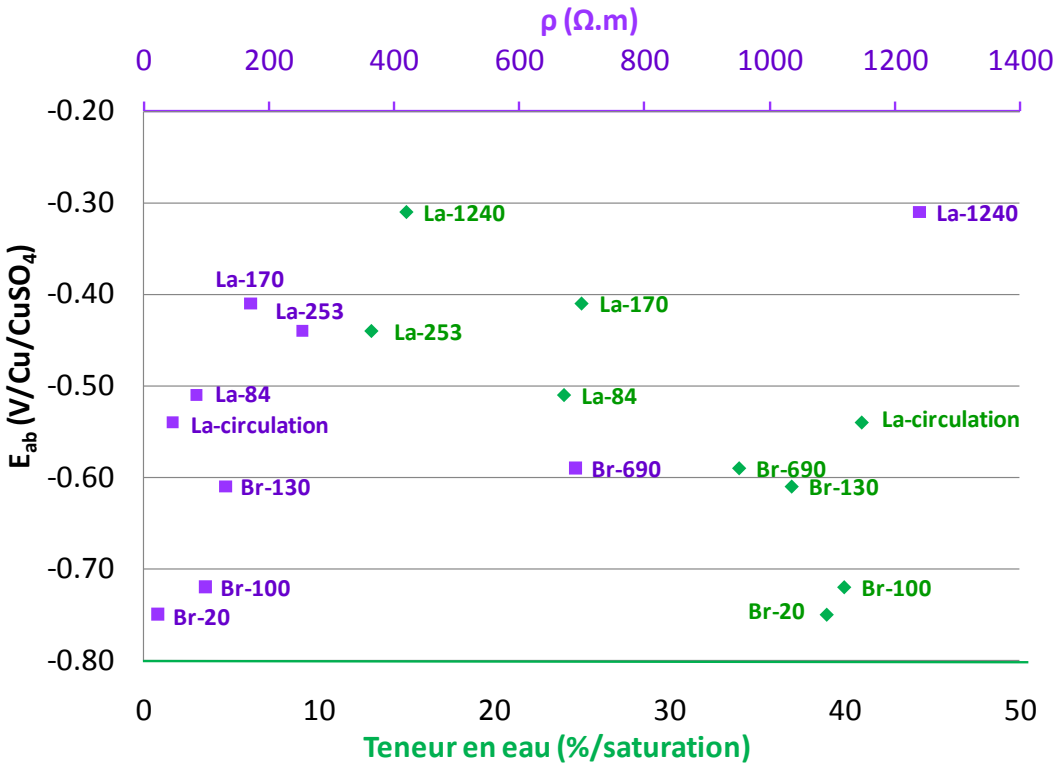


Figure III-9 : Relation observée entre la résistivité (axe violet) ou la teneur en eau (axe vert) et le potentiel d'abandon

Le potentiel d'abandon n'est pas corrélé de manière claire avec la résistivité de sol. En revanche, la tendance est plus claire avec la teneur en eau : en règle générale, plus la teneur en eau augmente, plus le potentiel d'abandon est bas, tendance également observée dans les travaux de Ken Han [KEN HAN-1988] et de King et Jack [KIN-2001]. On peut considérer que moins il y a d'eau, plus il y a d'air entre les particules du sol, et que cet air circule facilement dans les pores du sol quand ceux-ci ne sont que partiellement remplis. Par conséquent, globalement, le potentiel d'abandon du métal augmente quand la teneur en eau diminue et donc quand l'aération du système augmente.

La figure III-10 présente l'évolution du potentiel redox en fonction d'une part de la teneur en eau et d'autre part de la résistivité.

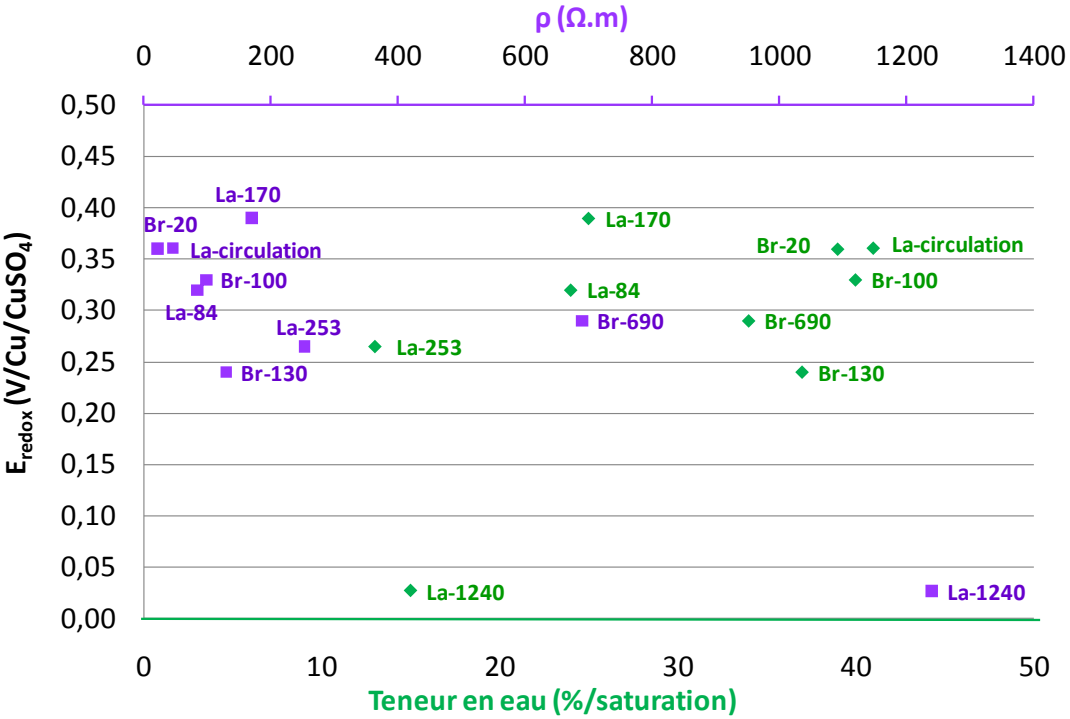


Figure III-10 : Influences de la résistivité (axe violet) et de la teneur en eau (axe vert) sur le potentiel redox

Les valeurs de potentiel redox varient peu avec la résistivité et la teneur en eau. Ce paramètre semble faiblement dépendant des variations des 2 autres. Les travaux de King et Jack présentent des résultats variables selon les types de sols étudiés, avec, en milieu sol aéré ou subissant des variations cycliques de phases aérobies et anaérobies, une relative indépendance similaire entre le potentiel redox et le taux d'humidité. En revanche, en sol anaérobie une dépendance inverse très nette entre le redox et la teneur en eau est observée [KIN-2001].

3.2.3. Synthèse

Le tableau III-8 rassemble les coefficients de corrélation obtenus sur les régressions linéaires réalisées entre la vitesse de corrosion et les différents paramètres caractéristiques présentées dans les paragraphes précédents, en excluant les sols Br-690 et La-170. La tendance d'évolution de la vitesse de corrosion libre en fonction des paramètres environnementaux est aussi notée par le rappel de la direction de la pente de la régression linéaire.

	Bretagne (sans Br-690)		Landes (sans La-170)		Tous les sols (sans Br-690 ni La-170)	
Paramètre	**Coefficient de corrélation**	**Pente entre V_{corr} et le paramètre**	**Coefficient de corrélation**	**Pente entre V_{corr} et le paramètre**	**Coefficient de corrélation**	**Pente entre V_{corr} et le paramètre**
Résistivité	0,6	Positive	1,0	Négative	0,6	Négative
Teneur en eau	Pas de linéarité	Positive jusqu'à 37% puis négative	0,99	Positive pour les sols de même composition chimique	Pas de linéarité	Pas de tendance d'évolution
Potentiel redox	1,0	Négative	1,0	Positive	0,5	Pas de tendance d'évolution
Potentiel d'abandon	0,98	Positive	0,9	Négative	Pas de linéarité	Positive jusqu'à -0,54 puis négative

Tableau III-8 : Synthèse des corrélations linéaires et des évolutions observées de la vitesse de corrosion libre en fonction des paramètres environnementaux

Ainsi les trois paramètres qui semblent avoir un impact plus fort et plus aisément repérable sur la vitesse de corrosion sont :

- la résistivité,
- le potentiel redox et
- le potentiel d'abandon.

L'impact de la teneur en eau n'est pas du tout négligeable, bien au contraire mais il est dépendant du type de sol. Ce facteur doit en fait être considéré comme un facteur « primaire » qui impacte par différents aspects le comportement en corrosion d'un sol (influence sur la résistivité électrique, sur l'aération, sur les cinétiques des réactions électrochimiques interfaciales...). L'influence de la teneur en eau sur des grandeurs telles que la résistivité du sol, mais aussi l'aération dépend beaucoup de la texture, la structure du sol ainsi que la composition chimique des eaux du sol. La teneur en eau est apparue bien corrélée à l'évolution de la vitesse de corrosion pour les sols des Landes de même composition chimique (i.e humidifiés avec la même phase aqueuse). Mais de manière générale l'influence, pourtant réelle et significative, de la teneur en eau sur la vitesse de corrosion ne se traduit pas par une corrélation claire (Fig. III-4). En revanche, la teneur en eau peut dans certains cas être plus facilement mise en corrélation avec ces grandeurs secondaires. C'est ainsi que la teneur en eau est fortement corrélée à la résistivité (Fig. III-7) et peut donc être pris en compte dans la mesure de celle-ci.

3.3. Proposition d'une nouvelle cotation de corrosivité

Ayant analysé les évolutions des vitesses de corrosion en fonction de ces 4 paramètres, une nouvelle cotation de corrosivité des sols est proposée sur le modèle des nomes DIN 50929 : 1985 et A05-250, à la différence que

cette classification est évidemment fondée d'une part sur la prise en compte d'un nombre restreint de facteurs, exclusivement « locaux » et d'autre part sur des résultats de vitesse de corrosion généralisée de court-moyen terme sur des échantillons de petites dimensions.

La démarche a été la suivante : à partir des 9 sols, 3 classes de corrosivité ont été définies selon le tableau III-9, à partir des vitesses moyennes de corrosion mesurée à 70-75 jours d'exposition.

Classe de corrosivité	Vitesses de corrosion associées	Sols considérés
Sol très agressif	> 150 µm.an^{-1}	La-84 et La-circulation
Sol agressif	entre 50 et 150 µm.an^{-1}	Br-20, Br-100, Br-130, (Br-690) et La-253
Sol peu ou pas agressif	< 50 µm.an^{-1}	La-1240 (La-170)

Tableau III-9 : Classes de corrosivité et vitesses de corrosion associées

Ensuite, chaque valeur de paramètre a été affectée d'un coefficient de pondération en fonction de son classement dans l'une des 3 classes de corrosivité. Par exemple, les résistivités de sols inférieures à 100 Ω.m sont affectées du facteur 6, car dans cette classe, les 2 sols les plus corrosifs, La-84 et La-circulation présentent des vitesses supérieures à 150 µm.an^{-1}. Les sols de résistivité comprise entre 100 et 1000 Ω.m recevront la note de 3 et les sols de résistivité supérieure à 1000 Ω.m la note de 2. Certes, les sols Br-20 et Br-100 recevront la note de 6 alors qu'ils sont considérés comme « Sols agressifs » mais ne seront pas considérés, au final, comme « Sols très agressifs » car certains de leurs autres paramètres ne recevront pas la note maximale de corrosivité. Le tableau III-10 présente les notes affectées au paramètre « Résistivité ».

Paramètre	Gamme	Note
ρ (Ω.m)	< 100	6
	Entre 100 et 1000	4
	> 1000	2

Tableau III-10 : Cotations du paramètre « Résistivité »

Le paramètre « Résistivité » a reçu les notes de 6, 4 et 2 car c'est un paramètre qui englobe plusieurs autres paramètres, comme la teneur en eau (Fig. III-7) mais aussi la concentration ionique des solutions interstitielles, comme discuté par Durr [DUR-1998] (cf. § C_1_b) du chapitre I). Le graphique III-7 qui présente l'évolution de la résistivité en fonction de la teneur en eau nous conforte dans l'idée de prendre en compte cette minéralité dans la cotation par l'attribution de notes élevées à la résistivité.

Les paramètres « Potentiel redox » et « Potentiel d'abandon » présentent des évolutions inverses en fonction des sols : par exemple la vitesse de corrosion augmente lorsque le potentiel redox augmente en sol des Landes, alors que l'effet inverse est observé pour les sols de Bretagne (Fig. III-6). Il a donc été décidé d'affecter des notes différentes à ces 2 paramètres et cela en fonction de la texture du sol. Les notes affectées sont rassemblées dans le tableau III-11.

Paramètre	Gamme	Note sol "argilo-sableux"	Gamme	Note sol "sable"
E_{ab} (V/Cu/$CuSO_4$)	< -0,65	1	< -0,50	3
	De -0,65 à -0,45	2	De -0,50 à -0,45	2
	> -0,45	3	> -0,45	1
E_{redox} (V/Cu/$CuSO_4$)	< 0,2	3	< 0,2	1
	De 0,2 à 0,3	2	De 0,2 à 0,30	2
	> 0,3	1	> 0,30	3

Tableau III-11 : Cotations des paramètres « Potentiel d'abandon» et « Potentiel redox » en fonction de la texture de sol

Ainsi pour un sol argilo-sableux, comme le sol de Bretagne, les notes maximales de corrosivité ont été affectées aux valeurs de potentiels d'abandon supérieures à –0,45 V/Cu/$CuSO_4$ tandis que pour un sol de type « sable », comme celui des Landes, le coefficient maximum est affecté aux potentiels d'abandon inférieurs à -0,50 V/Cu/$CuSO_4$.

La démarche est identique pour le potentiel redox : chaque texture de sol présente des comportements inverses à l'autre. Pour un sol de type « argilo-sableux », la note maximale de corrosivité est donnée pour un potentiel redox inférieur à 0,2 V/Cu/$CuSO_4$ tandis que pour un sable, cette même valeur de potentiel recevra la note minimale de 1.

Ensuite, l'ensemble des sols a été classé selon cette cotation. Le tableau de l'annexe VI détaille le calcul de la note finale. Le classement est présenté dans le tableau III-12.

Sols	Note finale	Classement du plus au moins agressif
La-circulation	**11**	**1**
La-84	**10**	**2**
Br-20	**8**	**3**
Br-690	**8**	**3**
La-170	**8**	**3**
Br-130	**8**	**5**
La-253	**7**	**5**
Br-100	**6**	**4**
La-1240	**4**	**6**

Tableau III-12 : Classement des sols avec la nouvelle cotation

Les sols La-84 et La-circulation sont considérés comme les sols les plus agressifs, ce qui correspond bien aux vitesses de corrosion déterminées dans ces 2 sols qui sont les vitesses maximales.

Les sols Br-20 et Br-130, ainsi que les exceptions Br-690 et La-170 sont considérés comme ayant une corrosivité similaire. En effet, les sols Br-20 et Br-130 conduisent à des vitesses de corrosion similaires: respectivement 105 et 132 µm.an^{-1}. Le sol Br-690 a une note de corrosivité similaire à ces 2 sols, qui correspond bien à une vitesse de corrosion de 93 µm.an^{-1}.

En revanche, le sol La-253 obtient une note de corrosivité plus faible que celle attendue au regard de sa vitesse de corrosion : 145 µm.an^{-1}. Cette faible note est due à un E_{ab} faible et une résistivité supérieure à 100 Ω.m. Ce sol a été humidifié avec une solution de Na_2SO_4, ce qui a modifié chimiquement sa résistivité par ajout d'ions. Le sol La-253 est physiquement identique au sol La-1240 : ils ont des teneurs en eau et des potentiels redox équivalents. Mais pour un même état physique de sol, les résistivités sont différentes. Elle est quasiment 5 fois plus faible en La-253, ce qui explique la vitesse de corrosion plus élevée dans ce sol qu'en La-1240. La corrosivité du sol La-253 a donc été artificiellement augmentée par l'ajout de Na_2SO_4. Il est donc normal que ce sol ne soit pas tout à fait bien pris en compte dans le classement de corrosivité. On retrouve ici l'importance de la mesure de la concentration ionique des ions présents dans la solution interstitielle pour une évaluation encore plus juste de la corrosivité des sols en fonction de paramètres environnementaux.

En bas de l'échelle, se trouve le sol La-1240, comme attendu par sa valeur de vitesse : 46 µm.an^{-1}.

Enfin, notons que le sol La-170 est coté comme plutôt agressif. Or ce sol se caractérise par des vitesses de corrosion très faibles probablement liées à un phénomène de pseudo-passivation. Ce phénomène se produit au-delà d'un certain seuil d'oxygénation, à l'instar de la passivation qui se produit au-delà d'un certain seuil de potentiel et de densité de courant. Un tel phénomène est donc difficile à intégrer dans une cotation. En effet, la vitesse de corrosion d'un sol augmente avec le taux d'oxygénation, puis chute brutalement lorsque le seuil permettant la pseudo-passivation est atteint. Pour certains sols il sera donc difficile de savoir si l'acier sera situé en deçà du seuil (corrosion active) ou au-delà du seuil (corrosion ralentie par le phénomène de pseudo-passivation).

En conclusion, plutôt que de se focaliser sur la valeur exacte de la note finale, il faut se limiter à la classe de corrosivité, qui doit être, en vertu de nos résultats, définie de la manière suivante (Tab. III-13) :

Note totale	Agressivité
≥ 10	Sol très agressif
5 < X ≤ 9	Sol agressif
≤ 5	Sol peu agressif

Tableau III-13 : attribution de la classe de corrosivité de sol en fonction de la note totale

La figure III-11 présente l'attribution des classes d'agressivité sur les 9 sols de l'étude, classés par vitesse moyenne de corrosion libre croissante. Cette figure est à comparer avec le classement fait avec la norme DIN 50929 : 1985 de la figure III-2.

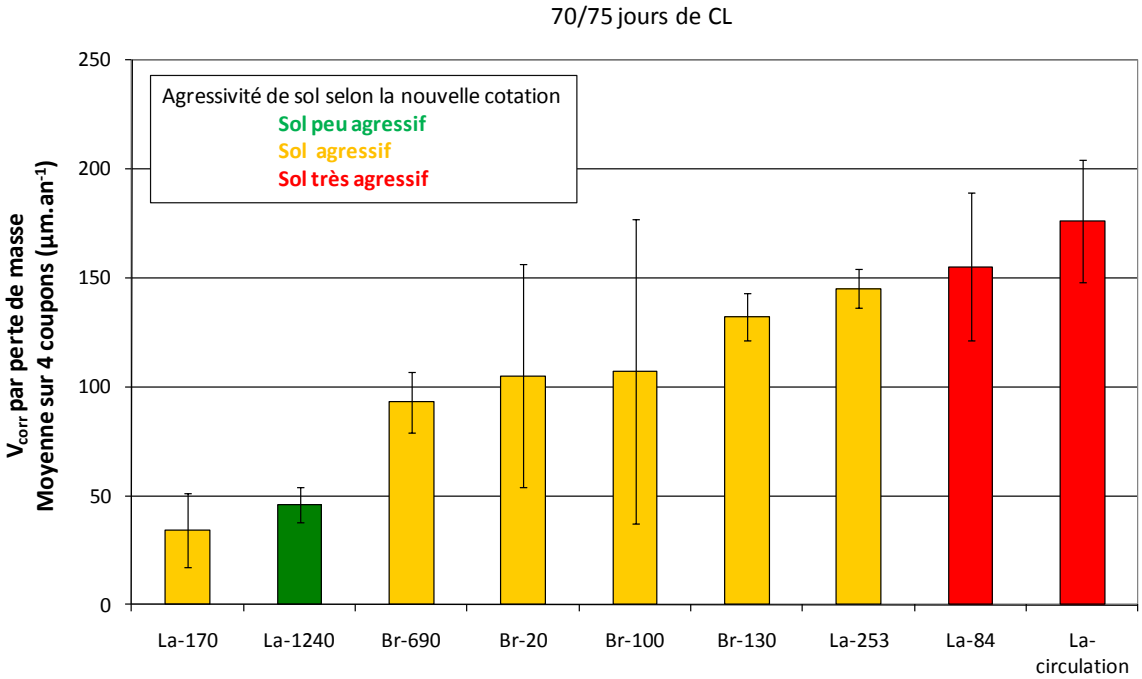


Figure III-11 : Classement des sols en fonction de leur vitesse de corrosion libre après 70/75 jours d'essai et définition de leur agressivité de sol par la nouvelle cotation.

Avec la nouvelle cotation, les sols dont les vitesses sont supérieures à 150 µm.an^{-1} sont bien considérés comme des sols très agressifs, comme le sol La-84 et La-circulation, en rouge. Les sols en jaunes sur le graphique (Fig. III-11) sont considérés comme des sols agressifs par la nouvelle cotation, et non plus comme des sols « faiblement agressifs » par la norme DIN : leurs vitesses de corrosion sont comprises entre 50 et 150 µm.an^{-1}, ce qui représente des vitesses de corrosion non négligeables, tout en relativisant bien entendu cette valeur, dans la mesure où il s'agit de vitesses de corrosion obtenues sur des essais de corrosion de court moyen-terme, qui ne sont pas représentatives des vitesses effectives de corrosion libre sur des échéances de plus long terme. Ces dernières sont inférieures aux vitesses obtenues dans ces essais. Et pour finir, les sols dont les vitesses sont inférieures à 50 µm.an^{-1} sont considérés comme faiblement agressifs, comme le sol La-1240, en vert sur le graphique (Fig. III-11). On retrouve l'exception du sol La-170, qui considéré comme un sol agressif, présente la vitesse de corrosion la plus faible pour les raisons déjà expliquées plus haut.

Il est important de rappeler que cette proposition de cotation ne s'applique qu'à des sols « sains » c'est-à-dire homogènes, sans bactérie, sans pollution chimique, dans des gammes de pH comprises entre 5 et 9 et où l'influence des cycles humide/sec n'est pas trop marquée, puisque non prise en compte dans cette étude. Elle peut cependant constituer une première approche permettant de prédire une corrosivité de sol de manière rapide et immédiate sur le terrain, avec un nombre limité de paramètres. Le paragraphe suivant propose des méthodes pouvant être appliquées sur le terrain pour mesurer ces paramètres.

3.4. Méthodes applicables sur le terrain

Dans l'idée de réaliser des mesures des paramètres discutés plus haut sur le terrain, les méthodes seraient les suivantes :

- Pour la résistivité du milieu, l'utilisation de la « boîte de résistivité » pourrait tout à fait convenir mais il faut savoir que sur le terrain, la méthode Wenner entre 4 points est couramment et facilement appliquée. Selon la norme A05-250 : 1990, la méthode est la suivante : 4 piquets métalliques (longueur

50 cm, diamètre 1 cm) sont placés en ligne droite de façon équidistante à la surface du sol. Ils sont ensuite raccordés à un pont de résistance quadripolaire en courant alternatif (Fig. III-12).

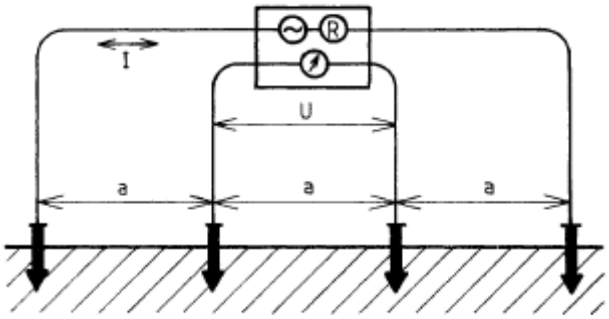


Figure III-12 : Schéma de la méthode « Wenner » [A05-250 : 1990]

La profondeur englobée par la mesure correspond approximativement à l'écartement entre les piquets. La résistance apparente du sol peut être calculée par la formule (III-8) :

$$\rho = 2\pi * a * R \qquad \text{(III-8)}$$

Avec ρ, la résistivité en Ω.cm, a, l'écartement entre les piquets en cm et R la résistance mesurée entre les piquets centraux en Ω.

Afin de valider l'emploi de cette technique de mesure, il conviendrait d'examiner la corrélation entre la mesure de la résistivité par la méthode des 4 terres et la mesure de la résistivité par la technique adoptée dans cette étude, en boite de résistivité.

- Pour réaliser la mesure du potentiel d'abandon, un coupon de même type que ceux utilisés dans cette étude relié par un voltmètre à une électrode au cuivre-sulfate de cuivre saturée de type terrain peuvent être utilisés. Cette mesure requiert en revanche, de nombreuses précautions :

  - il faut s'assurer que le potentiel de l'électrode de référence n'a pas dérivé et que le poreux est en bon état (pas de fissure et pas de trace de pollution). Pour cela, on vérifiera son potentiel par rapport à une électrode étalon avant chaque série de mesures,

  - le coupon doit être manipulé avec précaution pour éviter tout dépôt de saleté, graisse, ainsi que les griffures,

  - le temps d'attente pour une bonne stabilisation du potentiel d'abandon doit être au minimum de 24 h.

- Pour réaliser la mesure du potentiel redox, on pourra utiliser une électrode de platine du même type que celui utilisé dans la thèse, ainsi qu'une électrode de référence adaptée au milieu sol. Avant toute mesure, la sonde sera nettoyée et dégraissée avec soin, en utilisant notamment de l'acétone et un bain à ultra-sons.

En ce qui concerne la mesure de l'oxygénation du milieu, on peut certes considérer, comme cela a été fait ici, qu'elle est « prise en compte » dans la mesure du potentiel d'abandon et du potentiel redox mais il est important de préciser qu'il existe des sondes de mesure de l'oxygène[9]. Cependant, dans nos essais, faute de temps, il n'a pas été possible de comparer les résultats de cette sonde avec les mesures du potentiel redox. Il

[9] Sondes Fibox® de chez PreSens® : http://www.presens.de

pourra être en revanche envisagé, dans des essais futurs, de placer à proximité du coupon cette sonde ainsi qu'une électrode de platine pour suivre l'évolution du taux d'oxygène, dans un premier temps en corrosion libre et dans un second temps dans des conditions de PC.

3.5. Conclusion du chapitre III

Bien que très complète, la norme DIN ne nous permet pas d'évaluer la corrosivité de nos sols : certains voient leur agressivité sous-estimée, le sol La-84 par exemple, tandis que d'autres, comme le sol Br-20, sont considérés comme très agressifs alors que les vitesses de corrosion n'y sont pas très élevées.

Nous avons donc étudié les valeurs des 4 paramètres choisis d'après l'étude bibliographique en fonction des vitesses de corrosion obtenues dans les sols. Malgré une petite incohérence en ce qui concerne l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du potentiel redox, l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de chacun de ces paramètres ou l'influence d'un paramètre sur un autre sont cohérentes avec les résultats présentés dans la littérature. Ceci confirme que notre protocole d'essais permet une bonne analyse de la corrosivité des sols et peut être représentatif de conditions réelles de terrain.

Ensuite, il a été établi que la résistivité, le potentiel redox et le potentiel d'abandon sont des paramètres représentatifs de la corrosivité des sols, la teneur en eau étant incluse notamment dans la mesure de la résistivité, pour une chimie de sol donnée. A ces paramètres ont été associés des notes en fonction des gammes de valeurs. La note finale permet ensuite de définir trois agressivités de sol : sol très agressif, sol agressif et sol peu agressif. Cette cotation classe alors nos sols dans un ordre correspondant aux valeurs des vitesses de corrosion, à quelques exceptions près.

A travers les quelques exceptions, nous avons vu que la mesure de la concentration ionique des solutions interstitielles pourrait permettre une meilleure appréciation de la corrosivité de chaque type de sol, à condition que ces mesures puissent être effectivement réalisées directement sur le terrain.

Ainsi cette proposition de cotation est certes très restrictive, puisqu'elle n'est destinée qu'aux sols sans bactéries et sans pollution chimique ou électrique mais elle permet un premier pas vers une cotation rapide et applicable directement sur site.

4. CHAPITRE IV. CINETIQUES DE CORROSION LIBRE DANS 2 SOLS CARACTERISTIQUES DE PASSAGE DE CANALISATIONS

Dans le chapitre III, la corrosivité des sols a été analysée par la mesure de différents paramètres physico-chimiques. Il est maintenant important de s'intéresser plus précisément à l'interface acier/sol, interface où se déroulent les mécanismes de corrosion. Ces mécanismes, et surtout leur vitesse, peuvent être approchés par la mise en place de techniques électrochimiques : comme la spectroscopie d'impédance, la voltamétrie autour de E_{corr} et la voltamétrie cyclique. Ces méthodes ont été appliquées sur des coupons en situation de corrosion libre pour analyser leur faisabilité ainsi que leur pertinence pour classer les sols en fonction de leur agressivité vis-à-vis du métal. Les résultats référant à ces essais, incluant les vitesses « théoriques » de corrosion déterminées indirectement par la mise en œuvre de ces méthodes électrochimiques, sont présentés dans ce chapitre IV. Ces valeurs, « théoriques », de vitesse de corrosion sont également comparées avec celles déduites des pertes de masse.

4.1. Vitesses de corrosion déduites des pertes de masse

4.1.1. Sol de Bretagne

Les vitesses moyennes présentées dans ce paragraphe sont identiques à celles utilisées dans le chapitre III. Les paramètres statistiques caractéristiques des valeurs de vitesses mesurées sur le sol de Bretagne sont présentés dans le tableau IV-1.

	15 jours de CL			75 jours de CL		
	Vmin	Vmax	**Vmoy** ± σ	Vmin	Vmax	**Vmoy** ± σ
Br-20	236	263	**246** ± 15	71	181	**105** ± 51
Br-100	165	190	**178** ± 12	33	201	**107** ± 70
Br-130	151	228	**182** ± 41	120	141	**132** ± 11
Br-690	115	184	**143** ± 36	84	109	**93** ± 14

Tableau IV-1 : Vitesses de corrosion libre obtenues par mesure de perte de masse après 15 et 75 jours d'essai. Moyenne sur 3 pions pour les vitesses à 15 jours et moyenne sur 4 pions pour les vitesses sur 75 jours.

Statistiquement, pour une condition de sol donnée, les vitesses de corrosion libre mesurées à 75 jours sont inférieures aux vitesses de corrosion libre mesurées à 15 jours (Tab IV-1). On observe également qu'à 15 jours d'exposition la vitesse augmente lorsque la résistivité du sol diminue, cette observation allant dans le sens attendu.

A 75 jours, la variation des vitesses de corrosion observées en fonction de la résistivité du sol s'est beaucoup atténuée, comparativement à la variation observée à 15 jours d'exposition. Une interprétation simple à cette observation est qu'au bout de 75 jours l'épaisseur de la couche de produits de corrosion poreux développée à la surface de l'acier exerce un effet limitant significatif sur la cinétique de l'une ou l'autre des réactions électrochimiques inhérentes à la corrosion. Dans de telles conditions il est cohérent, si cet effet de limitation des cinétiques interfaciales est important, que l'effet de la résistivité de l'électrolyte, qui joue sur l'intensité des

couplages anodes cathodes, devienne moins important. A 75 jours d'exposition, le sol Br-690 reste le sol statistiquement le moins agressif avec une vitesse moyenne de 93 µm.an^{-1} et le sol Br-130, le sol le plus corrosif avec la vitesse moyenne la plus élevée de 132 µm.an^{-1}. Les sols Br-20 et Br-100 présentent en revanche une vitesse similaires autour de 100 µm.an^{-1}, avec toujours des écart-types élevés, 51 et 70 respectivement.

4.1.2. Sol des Landes

Les paramètres statistiques caractéristiques des valeurs de vitesses mesurées en sol des Landes sont rassemblés dans le tableau IV-2.

	10/15 jours de CL			70/75 jours de CL		
	Vmin	Vmax	**Vmoy** ± σ	Vmin	Vmax	**Vmoy** ± σ
La-84	147	258	**180** ± 68	116	180	**155** ± 34
La-170	160	255	**200** ± 49	22	58	**34** ± 17
La-253	136	225	**181** ± 45	133	152	**145** ± 9
La-1240	115	168	**149** ± 30	37	55	**46** ± 8
La-circulation	103	447	**221** ± 196	159	209	**176** ± 28

Tableau IV-2 : Vitesses de corrosion libre obtenues par mesure de perte de masse après 10/15 et 70/75 jours d'essai. Moyenne sur 3 pions pour les vitesses à 10/15 jours et moyenne sur 4 pions pour les vitesses sur 70/75 jours.

Après 10/15 jours de CL, les vitesses sont comprises entre 103 et 447 µm.an^{-1}. Le sol le plus résistif et le plus sec, La-1240, présente la plus faible vitesse moyenne, 149 ± 30 µm.an^{-1}, tandis que le sol avec circulation de solution permet d'obtenir une vitesse moyenne de 221 µm.an^{-1} avec des fortes variations puisque l'écart-type est de 196 µm.an^{-1}.
On observe là encore que les vitesses moyennes après 70/75 jours de CL sont systématiquement plus faibles que celles obtenues après 10/15 jours de CL, comme vu en sol de Bretagne : l'acier s'est probablement progressivement recouvert d'une couche de produits de corrosion qui conduit à une diminution de la cinétique de la dégradation. Cependant l'on observe, ainsi qu'il a déjà été mentionné au chapitre précédent, que l'effet de réduction de la vitesse moyenne (temporelle) de corrosion entre 15 jours et 75 jours d'exposition est très variable selon les sols et qu'il est notoirement plus marqué pour les sols La-170 et La-1240 confectionnés avec de l'eau déminéralisée. Le sol La-circulation reste le sol le plus corrosif avec la vitesse moyenne la plus élevée : 176 ± 28 µm.an^{-1} contre 34 ± 17 µm.an^{-1} en sol La-170. La vitesse de corrosion dans le sol La-170 est particulièrement faible. Comme expliqué dans le chapitre précédent, cela est probablement dû à l'occurrence de conditions propices à la formation d'un film de produits de corrosion compacts et relativement protecteurs.

4.1.3. Discussion

Il est intéressant de comparer les valeurs de vitesses de corrosion libre obtenues dans cette étude à celles obtenues dans l'étude de N. Larché et al. [LAR-2011]. Ces auteurs ont étudié en cellules de laboratoire, sur des durées d'exposition allant de deux mois à un an l'attaque de corrosion d'échantillons d'acier en forme de tôles planes de 50x40 mm, dans un sol homogène reconstitué dont la composition est définie par le standard ISO 11268 : 1993, dont la texture est de type « terreau » sablonneux (« sandy-loam »), pour deux niveaux d'humidification (teneurs « absolues » en eau respectivement égales à 30 % et 50% en masse par rapport à la masse de sol sec) correspondant à deux niveaux d'aération très différents. Ces essais ont été réalisés avec des ajouts contrôlés de chlorures (sous forme de chlorure de sodium) dans l'eau d'humification (entre 100 ppm et 20 000 ppm). Les conditions de sol, d'humidité et de teneurs en chlorures étudiées correspondent à un pH d'extrait aqueux de l'ordre de 7 dans tous les cas, et à une résistivité, mesurée sur le sol lui-même, peu

dépendante de la teneur en eau (dans la gamme 30 à 50 % en teneur absolue en masse) respectivement de l'ordre de 15 Ω.m pour la teneur en chlorures de 100 ppm et de 1 à 1,5 Ω.m pour la teneur en chlorures égale à 20 000 ppm.
Pour les échantillons d'acier grenaillés, les vitesses moyennes correspondant à l'attaque totale (obtenues par mesure de perte de masse), après **2 mois d'exposition** en corrosion libre sont de

- pour la teneur en chlorure de 100 ppm : 89 µm.an^{-1} ± 3 µm.an^{-1}, pour la teneur absolue en eau de 50 %, et 109 µm.an^{-1} ± 5 µm.an^{-1}, pour la teneur absolue en eau de 30 %,
- pour la teneur en chlorure de 20 000 ppm : 118 µm.an^{-1} ± 14 µm.an^{-1}, pour la teneur absolue en eau de 50 %, et 161 µm.an^{-1} ± 6 µm.an^{-1}, pour la teneur absolue en eau de 30 %.

Ainsi malgré des taux de chlorures élevés (100 ppm dans l'eau d'humidification, soit un taux de chlorure total de 30 à 50 ppm par rapport au poids de sol sec) à très élevés (20 000 ppm dans l'eau d'humidification, soit un taux de chlorure total de 6000 à 10 000 ppm par rapport au poids de sol sec) comparativement aux sols étudiés dans notre étude, où la teneur en chlorure est de 11,7 ppm pour le sol de Bretagne et de 7,8 ppm pour le sol des Landes (Tab. II-2), **les vitesses moyennes uniformes d'attaque sont relativement du même ordre de grandeur que celles obtenues dans nos essais**.

On soulignera que les vitesses d'attaque obtenues par N. Larché et al. [LAR-2001] dans le même type d'essais mais sur une durée d'exposition **d'un an** sont sensiblement inférieures à celles obtenues au bout de deux mois d'essais :

- pour la teneur en chlorure de 100 ppm : 33 µm.an^{-1} ± 3 µm.an^{-1}, pour la teneur absolue en eau de 50 % à 100 µm.an^{-1} ± 5 µm.an^{-1}, pour la teneur absolue en eau de 30 %,
- pour la teneur en chlorure de 20 000 ppm : 29 µm.an^{-1} ± 6 µm.an^{-1}, pour la teneur absolue en eau de 50 % à 103 µm.an^{-1} ± 6 µm.an^{-1}, pour la teneur absolue en eau de 30 %.

En revanche, les valeurs de vitesses moyennes d'attaque équivalente uniforme obtenues dans notre étude, de même que celles de l'étude de N. Larché et al., au bout de deux mois d'essais très supérieures à celles obtenues après 4 ans d'exposition par le NBS (Tab. III-2) [BAE-1997]. Les valeurs de vitesse obtenues dans l'étude de N. Larché et al., au bout d'un an d'essai d'exposition, sont plus faibles mais restent encore supérieures à celles obtenues après 4 ans d'exposition par le NBS.

Ces différences s'expliquent par les différences de temps d'exposition. Les travaux antérieurs, notamment ceux du NBS, ayant montré que, du fait du développement progressif, en milieu sol, des couches de produits de corrosion, les vitesses moyennes d'attaque, attaque globale ou attaques localisées ralentissent progressivement jusqu'à atteindre des valeurs stables, mais seulement au bout de plusieurs années d'exposition, de l'ordre de quatre années.

4.2. Résistance de polarisation

4.2.1.1. Rappel : définition et hypothèses d'utilisation

La relation de Stern et Geary, décrite par l'équation (II-11) et rappelée ici, relie le courant de corrosion avec la résistance de polarisation par l'intermédiaire d'un coefficient B.

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p} \times \frac{b_a . b_c}{Ln10 \times (b_a + b_c)} = \frac{B}{R_p} \qquad \text{(II-11)}$$

Avec :

I_{corr} le courant de corrosion (A)
R_p la résistance de polarisation (Ω)
b_a, b_c la valeur absolue des pentes anodique et cathodique de Tafel (V)
B le coefficient de proportionnalité (V)

La mise en œuvre de la technique exige donc :

- la mesure de la grandeur R_P
- la mesure des grandeurs b_a, b_c ou bien le choix de valeurs forfaitaires de ces grandeurs, jugées représentatives de l'interface testée
- l'application de la formule II-11 et la conversion de la valeur de I_{Corr} obtenue par la loi de Faraday

Rappelons ici les principales conditions requises, inventoriées par Oldham pour que, théoriquement, la méthode soit applicable :

- Processus cathodique et anodique « uniques » et contrôlés par l'étape de transfert de charge interfacial,
- Absence de chute ohmique ou sa compensation, tant dans la mesure de R_P que dans les mesures électrochimiques dédiées à l'évaluation des pentes de Tafel
- Absence de polarisation de concentration (absence de limitation même partielle par le transport de masse),
- Attaque de corrosion uniforme : surface totale de l'électrode simultanément anode et cathode, potentiel électrochimique uniforme sur l'électrode, homogénéité de constitution du milieu électrolytique interfacial, absence de tout couplage galvanique « macroscopique » entre zones spatialement séparées et individualisées
- Absence de réaction électrochimique secondaire intervenant dans les différentes mesures électrochimiques
- Absence de déposition d'un film poreux épais.
- Potentiel de corrosion E_{Corr} et domaine de potentiel E exploré autour de E_{Corr} suffisamment éloignés de chacun des potentiels d'équilibre thermodynamique réversible propres à chacune des deux demi-réactions électrochimiques interfaciales d'oxydation anodique et de réduction cathodique, de façon à ce que pour chaque demi-réaction, la cinétique de la demi-réaction « inverse » puisse être négligée.

4.2.1.2. Les sondes commerciales

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse est fait dans le but d'obtenir des techniques fiables utilisables directement sur le terrain. Il nous apparaît donc important de donner ici des indications sur les sondes LPR existants déjà sur le marché.

Les sondes « LPR » proposées sur le marché ne sont souvent utilisables qu'en milieu liquide et non pas dans les sols, en premier lieu pour des raisons d'inadaptabilité de la géométrie et de la résistance mécanique de la sonde vis-à-vis de son introduction dans le milieu solide constitutif du sol. Seule la sonde Corrater®[10] est configurée pour être utilisée dans les milieux sols par sa forme et sa robustesse.

Dans ce type de sondes, la vitesse de corrosion est en principe déterminée par calcul à partir de la mesure de la résistance de polarisation et grâce au choix d'une valeur « forfaitaire » du coefficient B. Gonzalez et al. [GON-1996] ont quant à eux étudié les vitesses globales d'attaque de corrosion de petits échantillons plans d'acier ordinaires dans différentes solutions aqueuses aérées stagnantes (eau distillée, eau du robinet, solution à 3% en poids de NaCl, solution de NaOH 10^{-3} N, solution de HCL 10^{-3} N) sur des durées totales d'exposition de 7

[10] Site internet de Rohrback Cosasco Systems, Inc : http://www.cosasco.com/soil-corrosion-monitor.html

jours. Les auteurs ont d'une part mesuré les vitesses d'attaque par gravimétrie au bout de 7 jours d'exposition et d'autre part déterminé les résistances de polarisation ainsi que les pentes de Tafelpar tracé des courbes de polarisation à 1 heure, 1 jour et 7 jours d'exposition. Les résultats gravimétriques ont permis d'évaluer une valeur empirique du coefficient B.

Les auteurs ont comparé les valeurs du coefficient B obtenues empiriquement par gravimétrie avec celles obtenues à partir des pentes de Tafel observées sur les tracés des courbes de polarisation.

Ils observent que les tracés des courbes de polarisation aboutissent à des valeurs calculées du coefficient B très dispersées selon les essais. Cependant dans la majorité des cas et même dans des cas pour lesquels les conditions nécessaires pour l'applicabilité de la relation de Stern et Geary ne sont pas réunies, ils parviennent malgré tout à mettre en évidence sur les tracés des courbes de polarisation, des pentes de Tafel conduisant à des valeurs de B calculées qui restent dans la majeure partie des cas **supérieures** aux valeurs B empiriques obtenues par gravimétrie. Les auteurs considèrent ces valeurs comme conservatives (puisqu'elles conduisent à prédire des vitesses de corrosion supérieures aux vitesses réelles observées par gravimétrie), à l'exception toutefois de quelques cas.
Dans le canevas pour l'enseignement édité par le Cefracor[11], il est mentionné, en cohérence avec les développements ci-dessus, qu'on ne commet pas de fortes erreurs en prenant une valeur « conventionnelle » de B égale à 0,020 V [CEF-2001].

En tout état de cause, il est clair que si l'on adopte pour le coefficient B une valeur conventionnelle, alors, en ce cas, l'évaluation de la vitesse de corrosion par mesure de la résistance de polarisation linéaire reste une technique approximative.

Le paragraphe suivant présente la technique utilisée pour mesurer cette résistance de polarisation, la voltamétrie cyclique. Cette technique est comparée avec la spectroscopie d'impédance.

4.2.1. Comparaison spectroscopie d'impédance/voltamétrie autour de E_{corr}

L'évolution dans le temps de la résistance de polarisation, R_p, a été suivie sur un coupon enterré dans chaque type de sol. R_p est déduite du coefficient directeur de la droite obtenue après un balayage de 30 mV autour du potentiel d'abandon E_{ab} à une vitesse de 5 $mV.sec^{-1}$ (c'est-à-dire par polarisation linéaire au voisinage E_{ab}).
LA spectroscopie d'impédance permet d'obtenir un spectre, qui, une fois analysé avec un circuit électrique représentatif de l'interface acier/sol, permet de déterminer une résistance de transfert de charge, R_{tc} (cf. §F_3_a du chapitre II).

R_p et R_{tc} sont équivalentes dans le cas où le processus de corrosion est uniquement sous contrôle bi-tafélien pour les réactions anodiques et cathodiques selon le tableau IV-3 ci-dessous. Dans ce cas, la relation de Stern et Geary peut être utilisée pour relier R_p à I_{corr}. Les valeurs de R_p et de R_{tc} sont toutes les deux inversement proportionnelles au courant de corrosion comme l'indique le tableau IV-3, et il est donc possible de comparer les valeurs de $1/R_p$ ou de $1/R_{tc}$ au courant de corrosion. Les valeurs de $1/R_p$ ou $1/R_{tc}$ permettent donc de classer les différents sols entre eux. Ce classement sera ensuite comparé aux résultats obtenus par mesure de perte de masse, exprimés sous la forme d'une densité de courant de corrosion calculée à partir de la loi de Faraday.

[11] Centre Français de l'Anticorrosion

Contrôle cinétique de la		Relation avec le courant de corrosion I_{corr}	
réaction anodique	réaction cathodique	Résistance de polarisation R_p	Résistance de transfert R_t
Transfert électronique tafélien en une étape	Transfert électronique tafélien en une étape	$\frac{b_a b_c}{2{,}303\,(b_a - b_c)\,I_{corr}}$	$\frac{b_a b_c}{2{,}303\,(b_a - b_c)\,I_{corr}}$
Transfert électronique tafélien en une étape	Purement diffusionnel	$\frac{b_a}{2{,}303\,I_{corr}}$	$\frac{b_a b_c}{2{,}303\,(b_a - b_c)\,I_{corr}}$
Transfert électronique tafélien en une étape	Contrôle mixte partiellement diffusionnel	Équation compliquée, dépend du degré de contrôle par la diffusion	$\frac{b_a b_c}{2{,}303\,(b_a - b_c)\,I_{corr}}$
n_a étapes irréversibles consécutives tafféliennes (b_a^i)	n_c étapes irréversibles consécutives tafféliennes (b_c^i)	Équation compliquée, dépend de l'ensemble des vitesses de réaction	$\frac{1}{2{,}303\left(\frac{1}{n_a}\sum_{i=1}^{n_a}\frac{1}{b_a^i} - \frac{1}{n_c}\sum_{j=1}^{n_c}\frac{1}{b_c^j}\right) I_{corr}}$
Dissolution passive	Un seul transfert tafélien irréversible sur la surface passive	$\frac{b_c}{2{,}303\,I_{corr}}$	Équation compliquée, dépend des cinétiques de dissolution et de passivation

Tableau IV-3 : Relation entre le courant de corrosion et les R_p et R_{tc} en fonction du contrôle cinétique des réactions anodique et cathodique [GAB-1994]

L'interprétation des spectres d'impédance indique si les réactions sont limitées par le transfert de charge ou par la diffusion des espèces à l'interface. Ainsi, par exemple, la présence, aux basses fréquences, d'une branche linéaire sur le diagramme de Nyquist témoigne en principe de l'occurrence d'une étape dont la cinétique est contrôlée par un processus diffusionnel. Souvent il s'agit d'un contrôle diffusionnel de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. En présence d'une telle situation, comme de toute situation pour laquelle il n'y a pas de relation simple entre I_{corr} et R_P, l'erreur à ne pas commettre serait de calculer le courant de corrosion à partir de R_p en utilisant la relation de Stern et Geary.

Il convient cependant de souligner qu'en spectroscopie d'impédance, l'on accède expérimentalement non pas à l'impédance faradique en tant que telle mais à l'impédance « totale » de l'interface c'est-à-dire à la fonction de transfert entre le courant total et la différence de potentiel appliquée (incluant le terme de chute ohmique). Dans ces conditions, il n'est pas toujours évident de bien « déconvoluer » le diagramme d'impédance pour pouvoir accéder à la résistance au transfert de charge.

Les valeurs de $1/R_p$ (lorsque le paramètre déterminé est équivalent en fait à une valeur de $1/ R_{tc}$) ou $1/R_{tc}$ permettent dans ces conditions, a priori, de classer les différents sols entre eux. Ce classement sera ensuite comparé aux résultats obtenus par mesure de perte de masse, exprimés sous la forme d'une densité de courant de corrosion calculés à partir de la loi de Faraday.

Le détail des calculs et des interprétations des spectres d'impédance est décrit dans l'annexe VII via l'exemple du sol Br-20.

Les valeurs de R_p et de R_{tc} mesurées par les 2 méthodes sont comparées après 15 et 75 jours de corrosion libre dans les 4 sols de Bretagne. Dans les 3 sols les plus résistifs des Landes, La-170, La-253 et La-1240, les spectres d'impédance obtenus ne présentent pas de boucle et ne peuvent pas être ajustés avec les caractéristiques d'un circuit électrique de Randles. Compte tenu de la complexité du système, nous n'avons pu exploiter les résultats obtenus. Ainsi pour ces sols, aucune R_{tc} n'a pu être déterminée.
En revanche, les coupons enterrés dans les sols La-84 et La-circulation donnent des spectres d'impédance qui peuvent être interprétés, et qui laissent entendre que la cinétique est contrôlée par le transfert de charge. Le tableau IV-4 indique les valeurs de R_{tc} et R_p obtenues sur les 4 sols de Bretagne et les 2 sols des Landes.

	Spectroscopie d'impédance		Voltamétrie autour de E_{corr}	
	R_{tc} à 15 jours (Ω)	R_{tc} à 75 jours (Ω)	R_p à 15 jours (Ω)	R_p à 75 jours (Ω)
La-circulation	491	554	291	247
La-84	2020	3260	1343	1075
Br-20	467	426	397	119
Br-100	976	764	846	420
Br-130	3260	2186	1600	932
Br-690	2186	4454	1090	3130

Tableau IV-4 : Valeurs de R_{tc} et R_p après 15 et 75 jours de corrosion libre, pour un échantillon de 5 cm²

Les valeurs du tableau IV-4 sont représentées sur les histogrammes des figures IV-1 et IV-2. La vitesse de corrosion étant fortement lié à la résistivité du sol, (Fig. III-3), les sols sont classés par résistivité de sol croissante tous sols et toutes conditions d'humidification confondus.

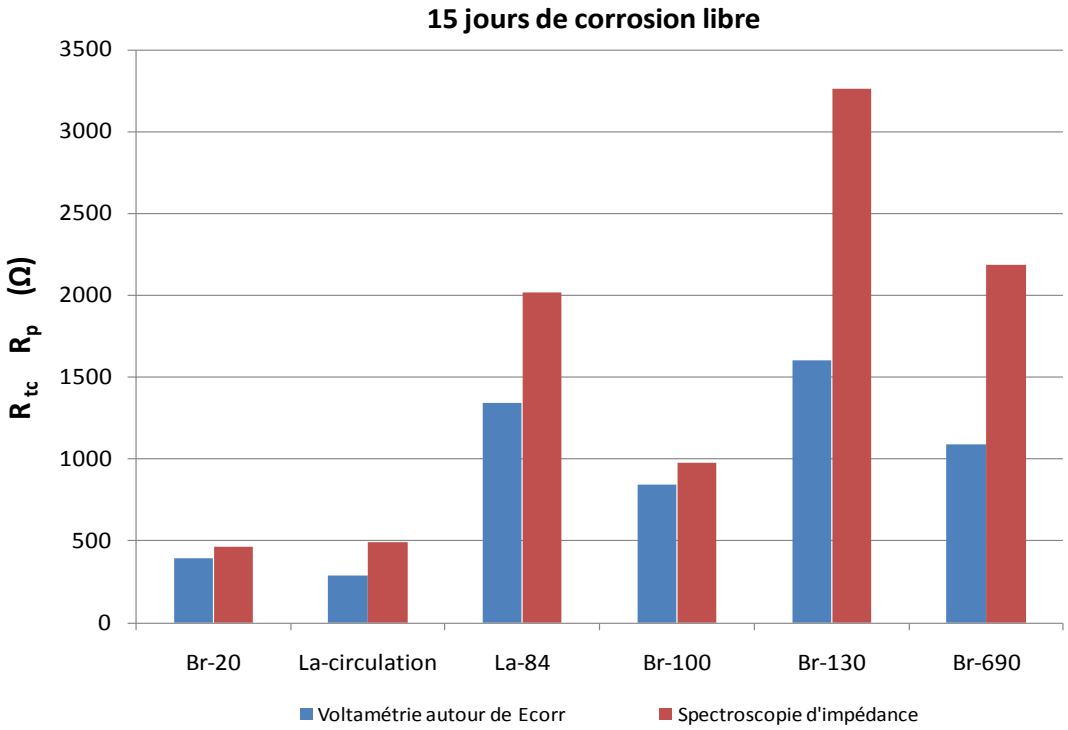


Figure IV-1 : R_p et R_{tc} après 15 jours de CL sur les sols de Bretagne et de Landes

Les valeurs obtenues avec la voltamétrie autour de E_{corr} diffèrent de celles obtenues avec la spectroscopie d'impédance. Pour les sols Br-130 et Br-690, il existe un facteur 2 entre les valeurs obtenues par les 2 méthodes. Pour les sols La-84 et La-circulation, la différence entre les 2 méthodes est moindre, le facteur est de 1,5 et 1,7 respectivement. Cette constatation n'est cependant pas surprenante dans la mesure où, comme la littérature a permis de la mettre en évidence, les deux grandeurs $1/R_P$ et $1/R_{tc}$ ne sont pas équivalentes, sauf pour des interfaces sous contrôle global d'une polarisation d'activation (transfert de charge pur).Ce n'est que dans les sols Br-20 et Br-100 que les 2 méthodes conduisent à des résultats cohérents.

Les écarts entre les 2 méthodes peuvent avoir plusieurs origines. Tout d'abord, $R_p = R_{tc}$ uniquement si les réactions anodique et cathodique sont contrôlées par le transfert de charge (Tab. IV-3). D'autre part, la détermination de R_{tc} implique une modélisation des spectres d'impédance qui peut être erronée.

Le graphique de la figure IV-2 présente les résultats obtenus après 75 jours de corrosion libre.

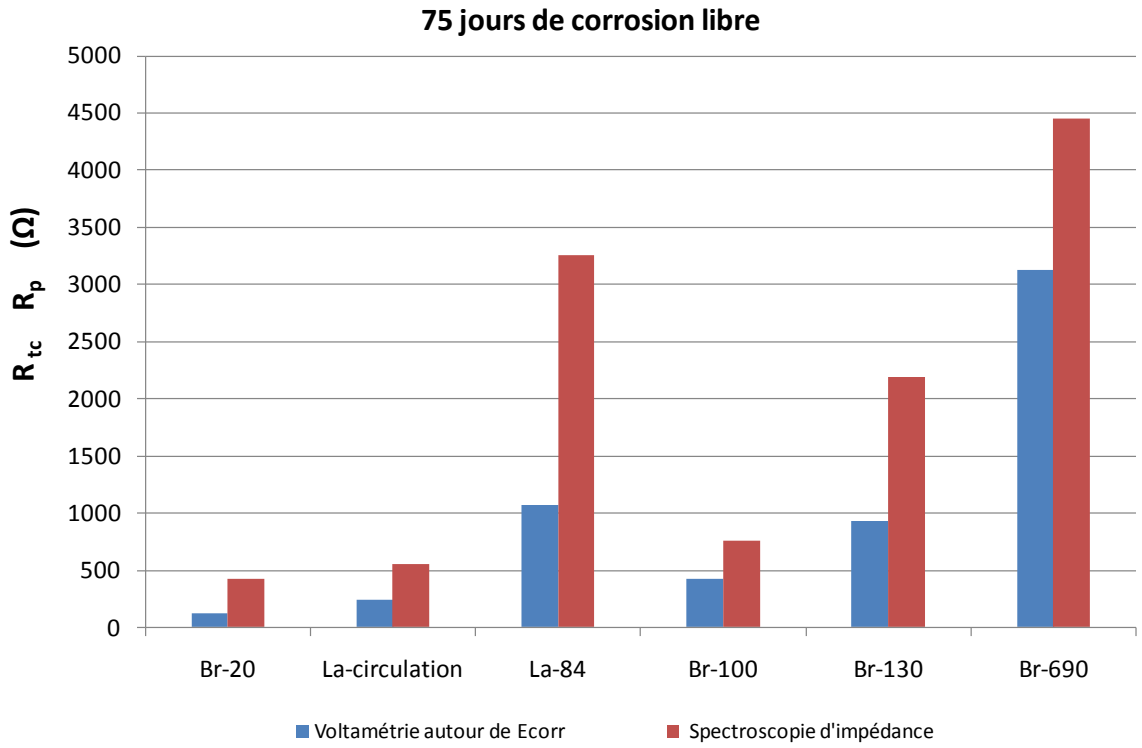


Figure IV-2 : R_p et R_{tc} après 75 jours de CL sur les sols de Bretagne et de Landes

Après 75 jours de corrosion libre, les valeurs de voltamétrie autour de E_{corr} et la spectroscopie d'impédance ne sont pas cohérentes pour les sols Br-20 et La-84 : il existe un facteur de plus de 3 entre les valeurs obtenues avec les 2 méthodes. Les valeurs obtenues en sol Br-130, Br-690 et La-circulation présentent aussi des écarts non négligeables, pour un facteur proche de 2 (1,8 et 2,3 et 2,2 respectivement).

Ceci pourrait confirmer l'idée que, dans les sols et situations testées, la réaction interfaciale globale n'est pas sous contrôle par une polarisation d'activation pure (transfert de charge pur) et que l'interprétation du spectre devient plus complexe qu'un simple circuit de Randles à partir d'un grand nombre de jours d'essai. Une des raisons possibles pourrait, dans ce type de situation de corrosion libre en milieu sol, être liée à la formation progressive d'un film poreux et épais de produits de corrosion à l'interface. La formation de couches de produits de corrosion poreuses et épaisses est une des raisons, citée dans la littérature et rapportée plus haut dans ce mémoire, pouvant conduire à la non applicabilité de la relation de Stern et Geary.

4.2.2. Comparaison avec les résultats déduits des mesures de perte de masse

Les valeurs des inverses de R_p et R_{tc} sont maintenant comparées avec les valeurs de densité de courant de corrosion calculées à partir de la mesure de perte de masse selon la loi de Faraday. La loi de Faraday est décrite par l'équation (II-12) au chapitre II.

	Spectroscopie d'impédance		Voltamétrie autour de E_{corr}		Densité de courant calculée à partir de la perte de masse	
	$1/R_{tc}$ à 15 jours (Ω^{-1})	$1/R_{tc}$ à 75 jours (Ω^{-1})	$1/R_p$ à 15 jours (Ω^{-1})	$1/R_p$ à 75 jours (Ω^{-1})	Après 15 jours de CL ($mA.m^{-2}$)	Après 75 jours de CL ($mA.m^{-2}$)
Br-20	2.1E-03	2.3E-03	2.5E-03	8.4E-03	210	90
Br-100	1.0E-03	1.3E-03	1.2E-03	2.4E-03	152	91
Br-130	3.1E-04	4.6E-04	6.3E-04	1.1E-03	156	113
Br-690	4.6E-04	2.2E-04	9.2E-04	3.2E-04	122	79
La-84	5.0E-04	3.1E-04	7.4E-04	9.3E-04	231	132
La-circulation	2.0E-03	1.8E-03	3.4E-03	4.0E-03	189	150

Tableau IV-5 : Valeurs de $1/R_p$ et $1/R_{tc}$ comparées à la densité de courant calculée à partir de la perte de masse

Les figures IV-3 et IV-4 permettent d'apprécier les différences entre les mesures de $1/R_p$ et $1/R_{tc}$ et les densités de courant de corrosion calculées à partir des pertes de masse. Les sols sont classés par densités de courant de corrosion croissantes.

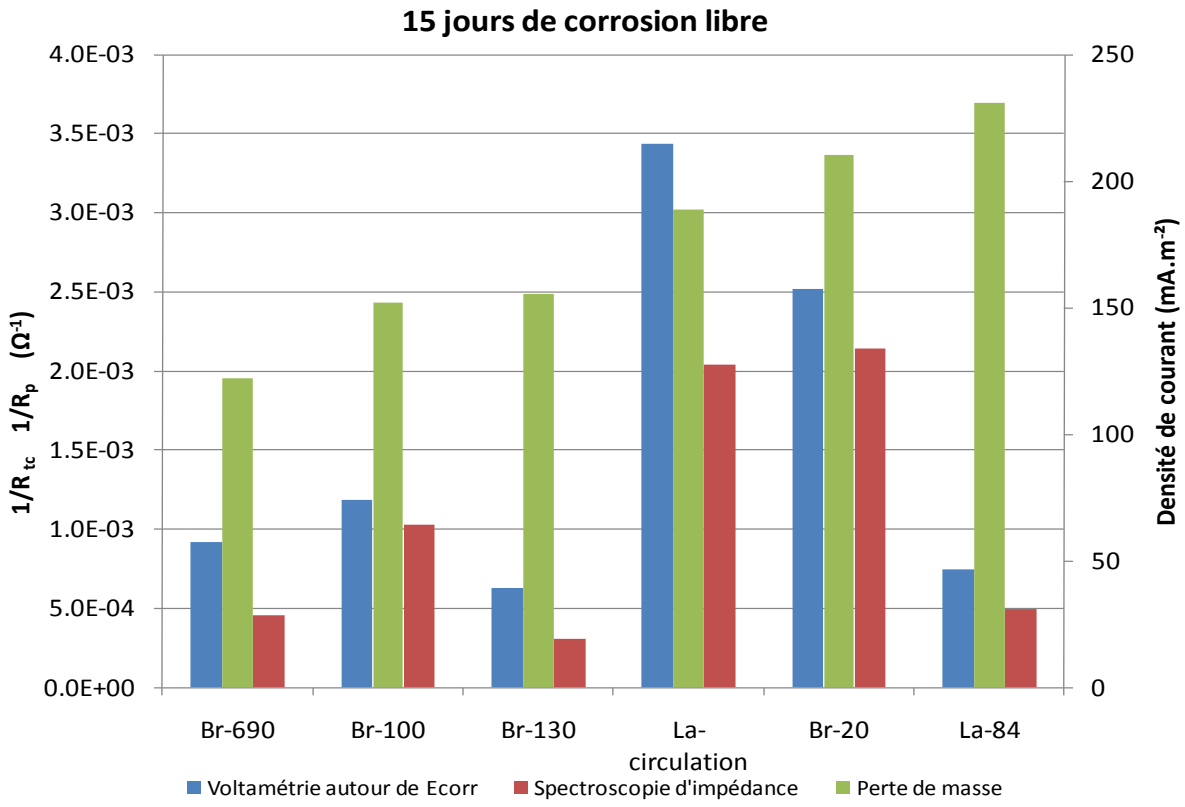


Figure IV-3 : Comparaison entre $1/R_p$ et $1/R_{tc}$ et les densités de courant de corrosion calculées à partir des pertes de masse après 15 jours de corrosion libre

Après 15 jours, aucune corrélation n'apparaît entre $1/R_p$ ou $1/R_{tc}$ et la densité de courant de corrosion. Regardons maintenant les résultats comparés après 75 jours de corrosion libre sur la figure IV-4.

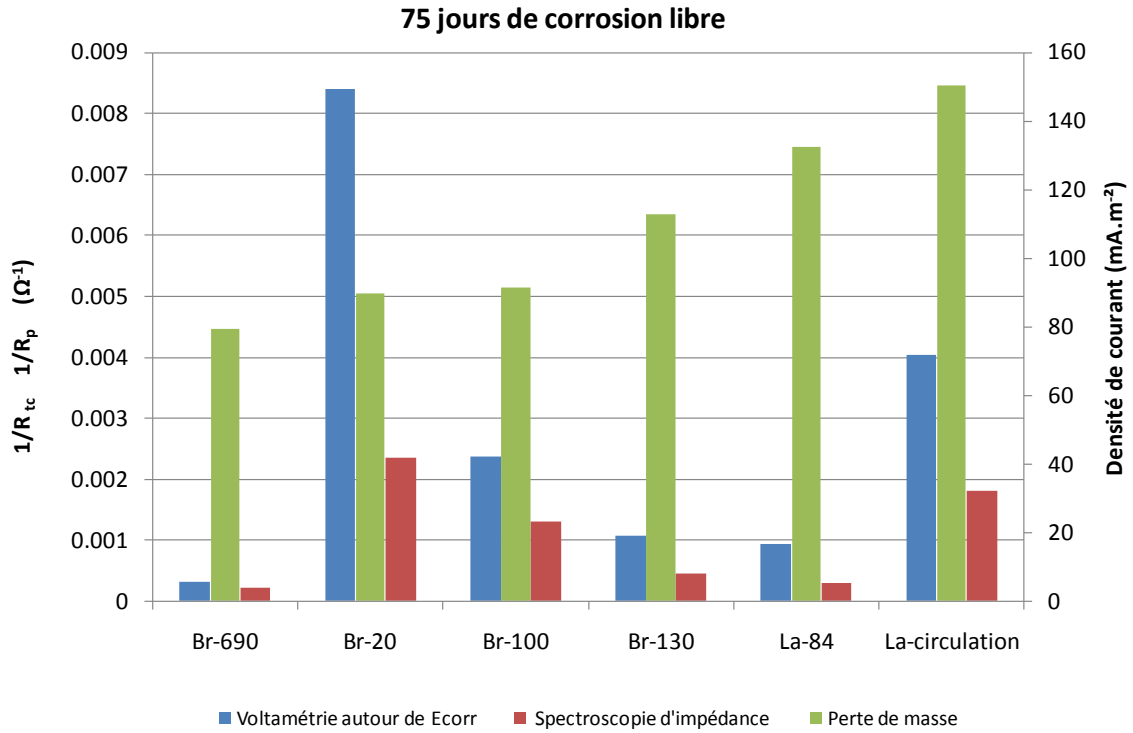


Figure IV-4 : Comparaison entre $1/R_p$ et $1/R_{tc}$ et les densités de courant de corrosion calculées à partir des pertes de masse après 15 jours de corrosion libre

Après 75 jours, les valeurs obtenues par les 2 méthodes diminuent entre les sols Br-20 et La-84, alors que les densités de courant de corrosion augmentent de 90 à 132 $mA.m^{-2}$.
Ainsi, que ce soit après 15 ou 75 jours de corrosion libre, les mesures des inverses $1/R_p$ et $1/R_{tc}$ ne suivent pas les mêmes évolutions que celles déterminées par les densités de courant de corrosion calculées à partir des pertes de masse.
L'Institut de la Corrosion a réalisé des mesures de R_p sur différents métaux, dont un acier à tube de même nuance API X70 que l'acier utilisé dans ce mémoire, en état de surface initial sablé similaire à celui adopté dans ce mémoire, dans des sols artificiels [LAR-2011]. Sur la figure IV-5, dans les libellés en abscisse, les valeurs en ppm correspondent à la concentration en masse des ions chlorures dans l'eau d'humidification ajoutée au prélèvement de sol sec lors de la préparation du sol, et le pourcentage à la teneur massique en eau, absolue en % par rapport à la masse de sol sec.

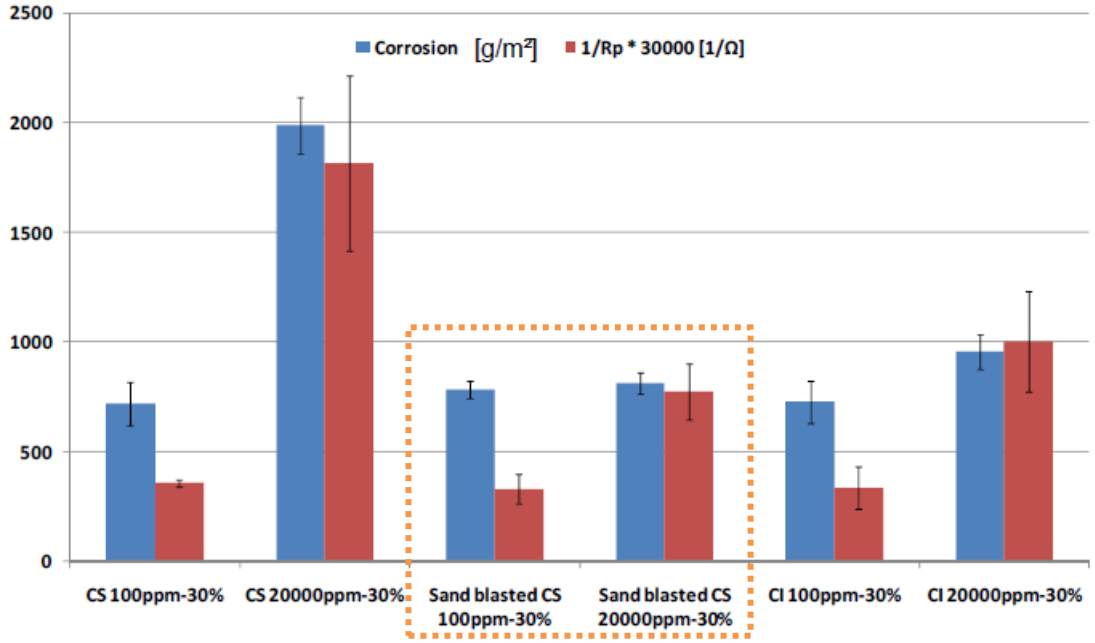


Figure IV-5 : Résultats obtenus par l'Institut de la Corrosion au bout d'un an d'essai [LAR-2011]. La R_p est mesurée par voltamétrie de 10 mV autour de E_{corr} à une vitesse de 0,125 mV.sec^{-1}. La chute ohmique est mesurée en multipliant l'impédance à 10 kHz et le courant envoyé sur l'échantillon. Dans l'encadré en pointillé orange, les résultats obtenus sur des échantillons en acier X70 sablé, de composition et d'état initial de surface similaires à nos échantillons.

Les auteurs expliquent que l'inverse de la R_p suit la même tendance que la corrosivité du sol : dans le sol où la concentration en chlorures est plus élevée (20 000 ppm), l'inverse de la R_p est toujours plus élevée que dans le sol où la concentration en chlorures n'est que de 100 ppm : pour notre acier, appelé Sand blasted CS (Fig. IV-5), la valeur de $1/R_p$ est doublée entre le sol de concentration 100 ppm et celui à 20 000 ppm.

Ainsi les auteurs précisent que la technique de mesure de R_p par voltamétrie autour de E_{corr} pourrait être utilisée pour classer les agressivités des conditions d'exposition d'un métal donné. Cette conclusion est moins tranchée sur nos sols et pour cause, il faut préciser que les résultats de l'Institut de la Corrosion ont été obtenus sur 2 sols dont la concentration en chlorures est multipliée par 20 entre les 2. Il est probable que dans ces conditions la mesure de R_p permette de traduire cette différence, tandis que dans des sols plutôt proches en termes de corrosivité, comme les 4 sols de Bretagne, la mesure de R_p n'est pas assez sensible pour retranscrire ces différences de corrosivité.

En revanche, les auteurs indiquent que cette technique ne devrait pas être utilisée pour prédire des vitesses réelles effectives de corrosion, essentiellement parce que le lien entre la valeur de R_P mesurée et la vitesse réelle de corrosion, qu'elle soit instantanée, ou, a fortiori, intégrée sur une longue durée d'exposition comme c'est le cas pour la vitesse moyenne d'attaque obtenue par gravimétrie, ne peut pas être établi a priori de manière simple précise et univoque pour une interface « réelle » en milieu sol.

Pour ces auteurs, même s'il existe un lien entre les deux grandeurs (R_P et V_{Corr}), ce lien est approximatif et ne permet d'effectuer qu'un classement grossier de corrosivité entre différents sols. Ainsi, pour les échantillons d'acier testés similaires aux échantillons testés dans ce mémoire, l'inverse de la R_p est doublé entre les 2 sols tandis que la perte de masse est identique (encadré en pointillés orange, fig. IV-5). Ceci confirme nos observations faites dans nos sols. Cependant, pour les autres catégories de métaux testés (CS = carbon steel : acier bas carbone poli, CI = cast iron : fonte), il semblerait qu'il existe une meilleure correspondance entre la perte de masse et $1/R_p$ (Fig. IV-5).

4.2.3. Synthèse

Avec les protocoles expérimentaux adoptés, la R_p déterminée par la voltamétrie autour de E_{corr} et la R_{tc} déterminée par la spectroscopie d'impédance ne sont pas équivalentes dans la plupart des sols et ne permettent pas de classer les sols en fonction de leur corrosivité vis-à-vis des aciers.

De plus, les inverses de R_p et de R_{tc} ne suivent pas la même tendance que celle donnée par les vitesses de corrosion libre. En réalité, la relation entre $1/R_p$ et I_{corr} dépend d'une part des phénomènes contrôlant les cinétiques anodiques et cathodiques et, dans le cas où la relation de Stern et Geary s'applique, des coefficients de Tafel anodique et cathodique. Il est donc probable que d'un sol à l'autre cette relation change. Ainsi, il devient difficile de relier la variation de $1/R_p$ à celle de I_{corr} au moyen d'un coefficient de transfert B unique pour l'ensemble des situations testées.

L'analyse des données de la bibliographie a mis en évidence que, notamment dans le cas d'une interface dont le processus anodique est sous contrôle d'une polarisation d'activation et le processus cathodique est sous contrôle mixte partiellement diffusionnel, il n'existe pas de relation simple entre la résistance de polarisation et le courant de corrosion. Il existe en revanche, dans ce type de situation, une relation de type Stern et Geary entre la résistance au transfert de charge et le courant de corrosion, mais la mesure de la résistance au transfert de charge est alors délicate car elle exige une adaptation de la technique de mesure à la dynamique d'évolution de l'interface sous l'action de la perturbation de l'interface mise en œuvre pour effectuer la mesure.

En ce qui concerne les travaux expérimentaux réalisés dans ce mémoire, il faut donc dresser le même constat pour les 2 sols : les protocoles expérimentaux adoptés pour la mesure de R_p par polarisation linéaire au voisinage de E_{corr} ou de la R_{tc} par spectroscopie d'impédance ne sont pas des protocoles qui permettent d'effectuer un diagnostic fiable de la corrosivité des sols étudiés.

Il est probable qu'une étude complète et détaillée par spectroscopie d'impédance en laboratoire permette d'améliorer la compréhension des phénomènes et de déduire une valeur fiable de R_{tc} et donc de la vitesse de corrosion. Nous n'avons pas développé plus avant cette idée, d'une part par manque de temps, et d'autre part car une telle étude est difficile à envisager sur site. Il est aussi probable qu'une méthode temporelle de type créneau de courant permette d'évaluer plus finement le rapport entre $1/R_p$ et I_{corr} avec une relation de type Stern et Geary [FEL-1995], [FEL-1998] et [FEL-1998i].

4.3. Voltamétrie cyclique

Les techniques adoptées pour la mesure de R_p ou de R_{tc} ne nous ayant pas apporté d'information suffisamment précise sur la vitesse de corrosion, il a été décidé d'analyser la faisabilité de la voltamétrie cyclique en milieu sol. Ces courbes de polarisation nous permettent d'évaluer un courant de corrosion.
Le courant de corrosion est obtenu par l'application du protocole d'interprétation des courbes présenté au paragraphe 2.6.4 a) chapitre II. Il est relié à la vitesse anodique de corrosion selon la loi de Faraday (équation (II-12) du chapitre II). Dans le cas du fer, cette équation devient

$$V_{corr} = 1{,}17 * I_{corr} \qquad \text{(IV-1)}$$

Avec V_{corr} en µm.an^{-1} et I_{corr} en mA.m^{-2}

La figure IV-6 présente une courbe de polarisation caractéristique d'un coupon en corrosion libre, c'est-à-dire placé initialement au potentiel d'abandon E_{ab}.

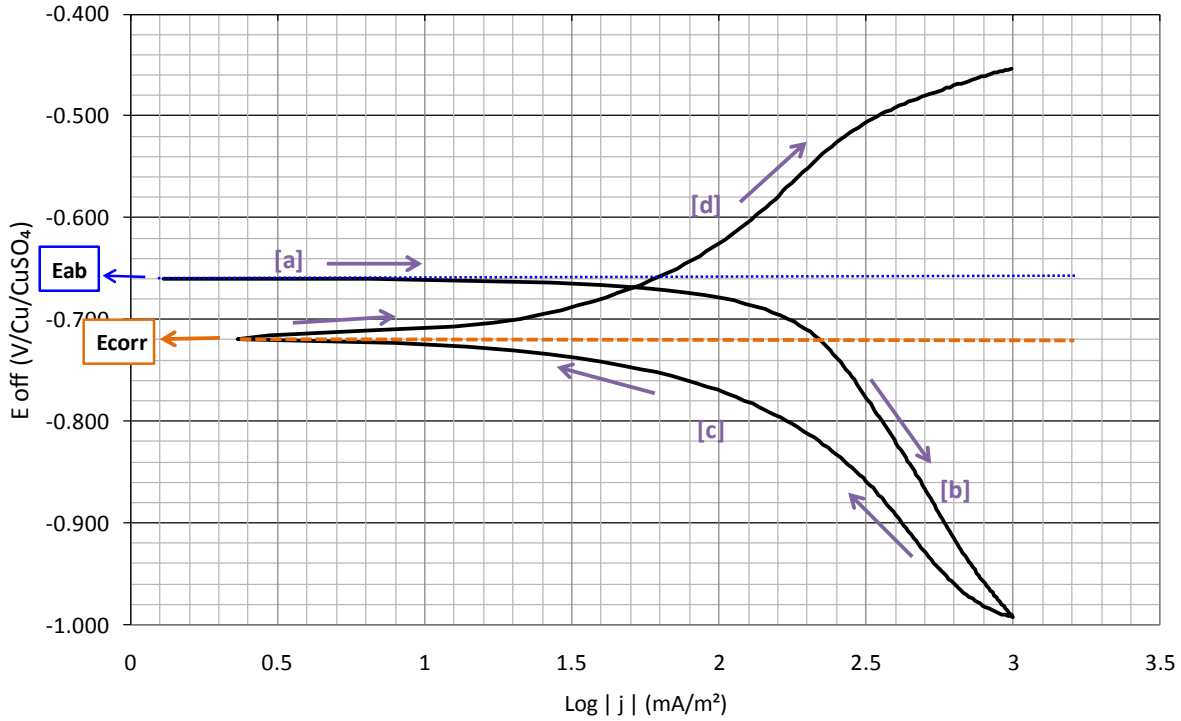


Figure IV-6 : Courbe de polarisation obtenue pour un coupon après 1 jour de corrosion libre en sol Br-20, R_e = 415 Ω, $V_{balayage}$ = 5 mV.s^{-1}

On observe que la polarisation cyclique engendre dans la plupart des cas un phénomène d'hystérésis qui se traduit par la présence de deux branches cathodiques. Le potentiel de corrosion défini par la seconde branche cathodique, qui sera noté ici E_{corr}, est le plus souvent inférieur au potentiel d'abandon de départ, noté E_{ab}. Le phénomène d'hystérésis peut s'expliquer par le fait que lors de la descente vers les potentiels cathodiques, la réaction cathodique devient majoritaire. Qu'elle implique la réduction de l'oxygène ou celle de l'eau, elle se traduit toujours par la production d'ions HO^- :

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,HO^- \qquad \text{(IV-2)}$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,HO^- \qquad \text{(IV-3)}$$

Ces réactions provoquent nécessairement une augmentation du pH interfacial et donc une modification de l'état de surface. Ainsi, lors de la remontée vers le potentiel d'abandon, les conditions à l'interface sont différentes de ce qu'elles étaient au préalable. E_{corr} peut donc être différent de E_{ab} comme l'explique également Gonzalez [GON-1985]. Ainsi, l'interface ayant été modifiée, il est logique que les deux branches cathodiques ne se superposent pas.

Des courbes de polarisations ont donc été enregistrées sur différents coupons à différents temps de corrosion libre en sol Br-20 et Br-100. Ensuite, pour une meilleure comparaison avec les pertes de masse, une série de courbes a été réalisée sur un unique coupon en sol Br-20.

4.3.1. Etude des variations de V_{corr} pour différents coupons en sol Br-20

Les résultats suivants concernent les courbes obtenues sur différents coupons en sol Br-20. La figure IV-7 présente des courbes tracées après 1 et 12 jours de CL sur 2 coupons différents.

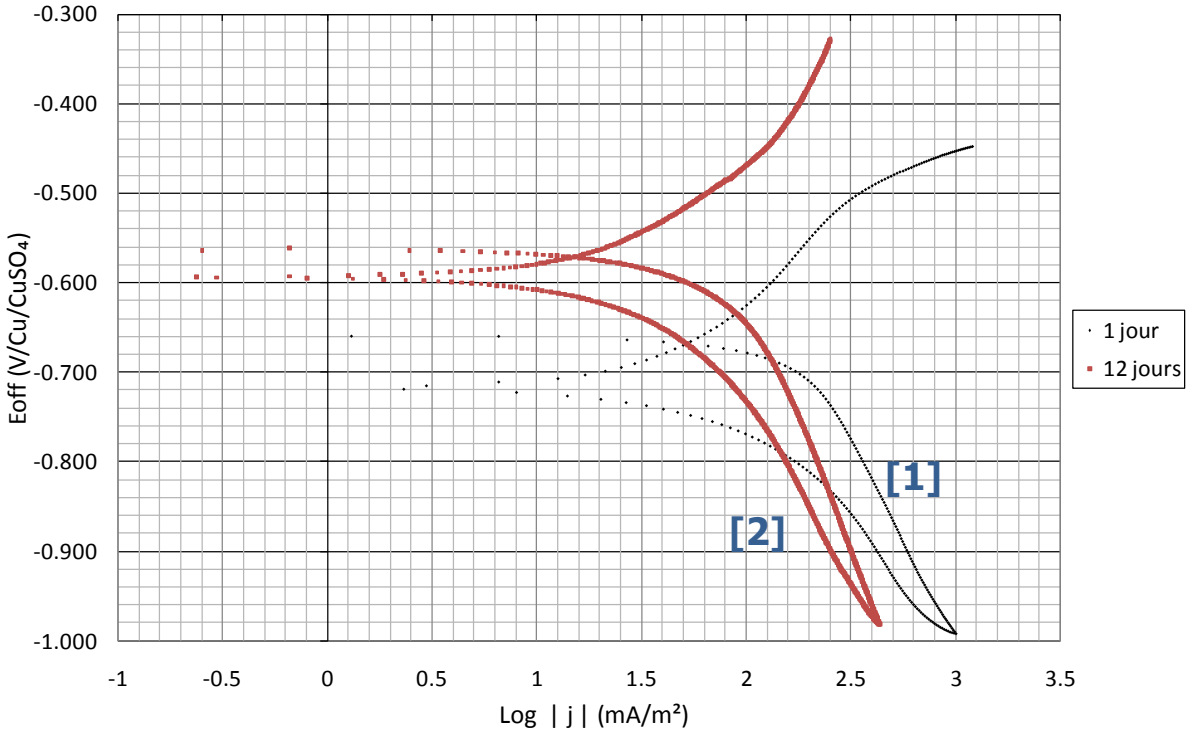


Figure IV-7 : Courbes de polarisation obtenues après 1 jour (R_e = 415 Ω, $V_{balayage}$ = 5 mV.s^{-1}) et 12 jours de corrosion libre (R_e = 1010 Ω, $V_{balayage}$ = 1 mV.s^{-1}) en sol Br-20

La partie anodique des courbes E_{off} vs. log |j| ne présente généralement pas de partie linéaire et seules les régions cathodiques peuvent être utilisées pour estimer la densité de courant de corrosion, en utilisant la technique dite d'extrapolation des courbes de polarisation présentée dans le paragraphe 2.6.6 du chapitre II en référence aux travaux de Landolt [LAN-1997] et McCafferty [McC-2005].
Dans notre cas, la densité de courant de corrosion est donc estimée par l'extrapolation d'une droite de Tafel cathodique jusqu'à l'ordonnée correspondant au potentiel de corrosion. Les hypothèses de départ pour l'application de cette méthode sont :

- la cinétique de la réaction cathodique doit être contrôlée uniquement par le transfert de charge
- l'interface acier/sol ne doit pas être modifiée par la polarisation.

Dans certains cas, le comportement des courbes montre clairement que l'une des hypothèses n'est pas vérifiée, notamment celle relative à la conservation de l'état de surface initial avant et après la polarisation. La présence d'une hystérésis dans la partie cathodique indique très nettement une modification des conditions à l'interface. Partant de ce constat, **seule l'interprétation de la première branche cathodique, appelée « branche (1) » est conservée pour la suite de ce chapitre.** (Néanmoins, dans l'optique de calculer le coefficient B, nous déterminerons la pente de la branche anodique de la même manière que celle définie pour les courbes réalisées sous PC, en appliquant la formule $i_a = i_t - i_c$, avec i_a le courant anodique, i_t le courant total mesuré et i_c le courant cathodique calculé en simulant la seconde branche cathodique par une droite de Tafel (cf. § F_4_e) du chapitre II)).

Le choix du cycle de balayage nous permet dans la plupart des cas de descendre suffisamment bas dans le domaine cathodique pour observer nettement la partie linéaire de la courbe de polarisation cathodique, qui s'étend sur un domaine de potentiel large de 100 à 200 mV. Il est ensuite possible d'en extraire une droite de Tafel cathodique. L'intersection de cette droite avec la droite horizontale $E_{off} = E_{ab}$, nous donne une estimation de la densité de courant de corrosion. Les valeurs déduites des courbes de la figure IV-7 sont de 182 mA.m^{-2} après 1 jour dans le sol et 90 mA.m^{-2} après 12 jours d'exposition.

Il est aussi possible de voir sur la figure IV-7 l'effet de la durée d'exposition de l'acier au milieu sol sur les courbes de polarisation : E_{ab} évolue vers les potentiels plus élevés avec le temps tandis que la densité de courant de corrosion déterminé par la technique d'extrapolation diminue. Ce phénomène peut être attribué à la formation de couches de produits de corrosion à la surface de l'acier. Cette couche freine les réactions cathodiques et anodiques et donc la densité de courant de corrosion diminue. La variation de E_{ab} indique qu'une de ces réactions est plus ralentie que l'autre. Dans notre cas E_{ab} se déplace vers les potentiels plus élevés, ce qui implique que la réaction anodique est plus fortement ralentie par la croissance des produits de corrosion que la réaction cathodique.
Le tableau IV-6 récapitule les différentes valeurs de vitesses instantanées de corrosion estimées à partir des courbes de polarisation obtenues sur différents coupons et indique en regard les valeurs des vitesses cumulées de corrosion obtenues par perte de masse[12].

Br-20		V_{corr} (µm.an^{-1})		
		Minimum	Maximum	Moyenne
Nombre de courbes de polarisation effectuées entre 1 et 15 jours de CL	10	32	281	153
Nombre de courbes de polarisation effectuées entre 15 et 75 jours de CL	6	32	117	49
Perte de masse effectuée sur 3 coupons après 15 jours de CL		236	263	246
Perte de masse effectuée sur 4 coupons après 75 jours de CL		71	181	105

Tableau IV-6 : Vitesses instantannées de corrosion libre (en µm.an^{-1}) obtenues via la branche cathodique (1) des courbes de polarisation réalisées en sol Br-20 et vitesses moyennes cumulées de corrosion libre déduites de la perte de masse

On note tout d'abord que les vitesses de corrosion moyennes ainsi estimées sont, comme attendu, plus élevées aux temps d'exposition les plus courts. La valeur moyenne aux temps d'exposition longs (15-75 jours), 49 µm.an^{-1}, est 2 fois plus faible que celle déduite des pertes de masse à 75 jours, soit 105 µm.an^{-1} (Tab. IV-6). Les deux méthodes conduisent aussi à des dispersions importantes autour de cette valeur moyenne. Les résultats à 15 jours donnés par les deux méthodes diffèrent, probablement dû au fait qu'un nombre plus important d'échantillons a été étudié par polarisation (10 contre 3).

Sur ce même sol, un seul coupon est ensuite utilisé pour réaliser l'ensemble des courbes de polarisation. La perte de masse réalisée sur ce coupon est ensuite comparée aux résultats donnés par les courbes. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

[12] Pour les vitesses de corrosion instantanée, mesurées par technique électrochimique, des valeurs de vitesse « moyenne » ont été données mais seulement à titre indicatif. Il s'agit d'une moyenne globale de mesures effectuées à différentes échéances de temps et sur un ensemble d'échantillons, ces valeurs ne sont pas comparables avec la valeur moyenne des vitesses moyennes cumulées à une échéance de temps donnée (15 jours ou 75 jours) obtenues sur différents échantillons. Dans le premier cas, chaque valeur individuelle de vitesse considérée porte sur une vitesse instantanée de corrosion obtenue à un temps donné et sur un échantillon donné, tandis que dans le second cas chaque valeur individuelle de vitesse considérée porte sur une vitesse moyenne cumulée, pour un échantillon donné et pour une durée d'essai donnée et constante.

4.3.2. Etude des variations temporelles de V_{corr} sur un coupon en sol Br-20

Les résultats suivants concernent un coupon enfoui en sol Br-20 pendant 75 jours auquel les méthodes d'impédance électrochimique, de polarisation linéaire autour de E_{corr} et de voltamétrie ont été appliquées à différents temps, après 2, 5, 15, 21, 30, 60 et 75 jours de corrosion libre. Le protocole d'interprétation des courbes de polarisation est appliqué comme décrit précédemment. La perte de masse finale subie par ce même coupon est ensuite comparée aux vitesses de corrosion libre déduites de ces courbes.
Les spectres d'impédance réalisés préalablement aux courbes de polarisation après 2, 15, 30 et 75 jours sont représentés sur la figure IV-8.

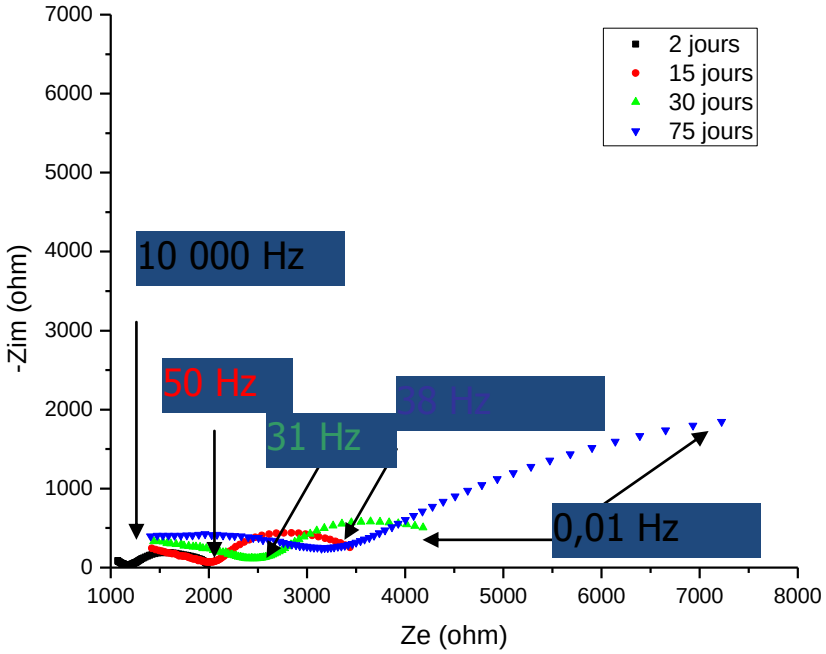


Figure IV-8 : spectres d'impédance obtenus sur le coupon en sol Br-20

On remarque un décalage des spectres vers la droite, synonyme d'une augmentation de la résistance d'électrolyte. R_e est mesurée à 1181 Ω après 2 jours d'essai et à 3332 Ω après 75 jours. Mais en réalité, deux boucles capacitives très écrasées semblent se dessiner. Ceci pourrait traduire le comportement d'une électrode recouverte d'un film poreux. En effet, n'oublions pas que les coupons d'acier ne sont pas simplement immergés dans un électrolyte liquide et qu'en réalité la solution n'atteint la surface métallique que par le réseau poral formé au sein du sol. Ainsi, nous pourrions proposer que l'électrode est au contact d'un film poreux, constitué des particules minérales au contact du métal et des pores remplis d'électrolyte. Le paramètre R_e serait alors plutôt la somme (R_s + R_{po}) où R_s serait la résistance de l'électrolyte et R_{po} la résistance ohmique des pores. C'est ce dernier paramètre qui pourrait alors être affecté par les réactions électrochimiques se produisant à la surface du métal.
De plus le spectre à 75 jours semble tendre vers une droite pour les basses fréquences et donc se rapprocher d'un contrôle diffusionnel de la réaction. Ceci signifie que l'interprétation de la courbe de polarisation, qui suppose un contrôle par transfert de charges, pourrait être erronée.
Le tableau IV-7 résume les conditions expérimentales et les mesures de résistance de polarisation préalables au tracé de chaque courbe de polarisation.

Conditions expérimentales		Paramètres mesurés avant la courbe		
		Spectroscopie d'impédance		Balayage autour de E_{corr}
Temps de corrosion libre (jours)	Vitesse de balayage (mV/sec)	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω)	R_p (Ω)
2	1	1181	851	704
5		1772	1377	975
15		2030	1629	1020
21		2187	2015	835
30		2487	2535	966
60		2763	5836	2260
75		3332		1927

Tableau IV-9 : Conditions expérimentales et résultats préliminaires à l'étude voltamétrique

La valeur de R_{tc} obtenue avec la spectroscopie d'impédance augmente au cours du temps : la valeur initiale est 851 Ω et la valeur finale 5836 Ω. Cette augmentation traduirait la diminution de I_{corr} consécutive à la formation d'une couche de produits de corrosion sur la surface de l'acier. En revanche, les valeurs de R_p obtenues par polarisation linéaire autour de E_{corr} ne donnent pas la même tendance : elles augmentent jusqu'au 15ème jour, diminuent au 21ème pour retomber quasiment sur la valeur de départ et ré-augmentent jusqu'au 60ème jour pour diminuer ensuite au 75ème jour. On retrouve ici les différences observées dans le paragraphe précédent : la R_p et la R_{tc} ne sont pas équivalentes.

Les courbes de polarisation obtenues après 2, 15, 30 et 75 jours sont présentées sur la figure IV-9. Pour plus de clarté, les courbes obtenues après 5, 21 et 60 jours de corrosion libre ne sont pas représentées.

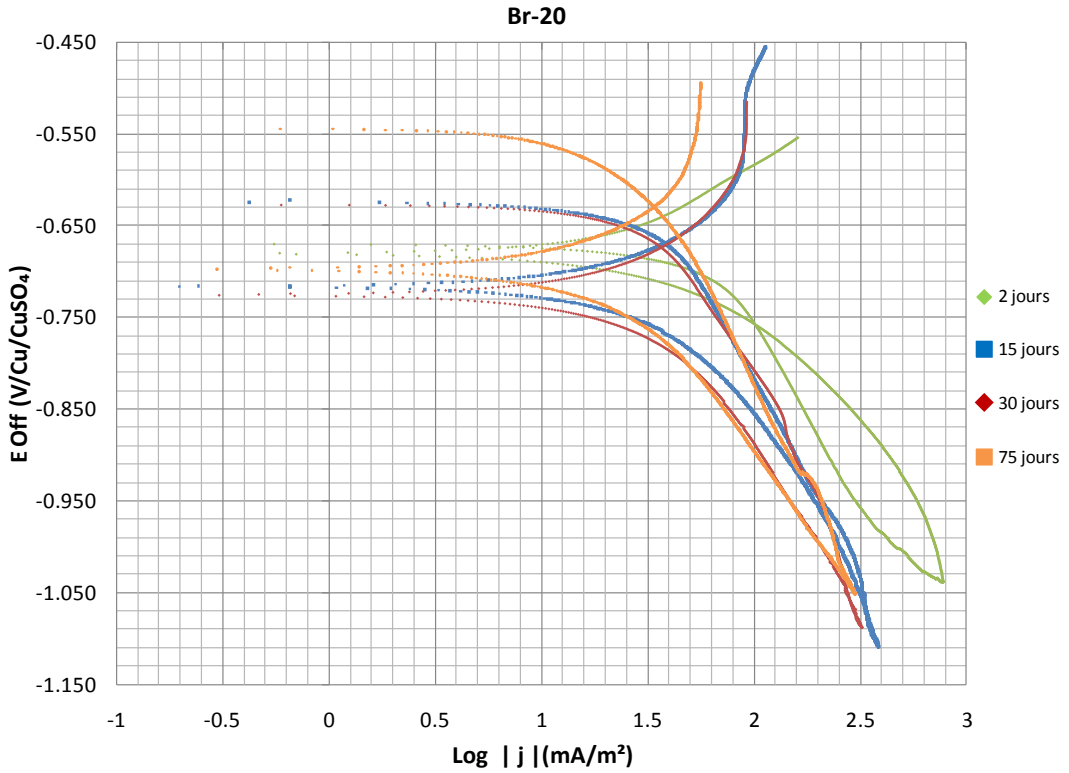


Figure IV-10 : Courbes de polarisation obtenues avec un unique coupon en sol Br-20. $V_{balayage}$ =1mV.sec^{-1}

La courbe à 2 jours présente un profil différent de celui couramment observé : elle forme une boucle dans la partie cathodique et E_{ab} est inférieur à E_{corr}. Ce phénomène, qui montre que le courant cathodique est plus important au balayage retour qu'au balayage aller, pourrait traduire une augmentation de la surface active de l'électrode suite à une dissolution, au moins partielle, d'un film d'oxyde pré-existant formé à l'air avant enfouissement dans la cellule d'essai. Les courbes à 15 et 30 jours sont quand elles très similaires, avec des valeurs de E_{ab} très proches, -0,624 et -0,628 V/Cu/$CuSO_4$ respectivement, et des valeurs de E_{corr} similaires, -0,717 et -0,726 V/Cu/$CuSO_4$ respectivement (Tab. IV-8). La courbe à 75 jours présente elle aussi une valeur similaire pour E_{corr}, -0,697 V/Cu/$CuSO_4$ mais la valeur de E_{ab}, -0,545 V/Cu/$CuSO_4$, est très supérieure à celle de toutes les autres courbes (Tab. IV-8). Ceci pourrait traduire une modification importante de l'interface.

Le tableau IV-8 rassemble les résultats extraits des traitements opérés sur les courbes de polarisation.

Conditions expérimentales	Paramètres déterminés sur la courbe de polarisation					
	Branche (1)					
Temps de corrosion libre (jours)	E_{ab} (V/Cu/$CuSO_4$)	j_{corr} ($mA.m^{-2}$)	V_{corr} ($\mu m.an^{-1}$)	b_c (V)	b_a* (V)	B (V)
2	-0.670	64.6	76	0.425	0.059	0.023
5	-0.637	42.5	50	0.457	0.059	0.023
15	-0.624	34.7	41	0.417	0.056	0.021
21	-0.623	33.8	40	0.379	0.056	0.021
30	-0.628	28.6	33	0.333	0.050	0.019
60	-0.611	27.3	32	0.362	0.063	0.023
75	-0.545	27.3	32	0.493	0.153	0.051

Tableau IV-8 : Données extraites des courbes de polarisation obtenues sur un unique coupon en sol Br-20.
*** Comme expliqué plus haut, la détermination de b_a implique l'utilisation de la seconde branche cathodique.**

Le potentiel d'abandon augmente de -0,670 à -0,545 V/Cu/$CuSO_4$ au cours du temps de l'essai ce qui est cohérent avec l'hypothèse de la formation à la surface de l'acier d'un film de produits de corrosion à base d'oxydes. La présence d'un tel film a en effet, tendance à « ennoblir » relativement la surface du métal et ce d'autant plus que l'épaisseur et la « protectivité relative » de ce film ont tendance à croître lorsque le temps d'exposition progresse (Tab. IV-8).

Les valeurs du coefficient B, déterminées à partir des valeurs identifiées, par le tracé des courbes de polarisation et la technique d'extrapolation de celles-ci, sont comprises entre 0,016 et 0,051 V et sont relativement cohérentes avec les intervalles de valeurs donnés dans la littérature [CEF-2001], [GON-1996]. Dans tous les cas la pente de Tafel cathodique est très élevée par rapport à la gamme de référence des valeurs des pentes de Tafel mentionnée par Stern et Weisert : 0,060 et 120 V, pour des interfaces métal/solutions aqueuses en conditions de corrosion active non limitée par des effets de transfert de masse [STE-1959].
En outre, la valeur du B après 75 jours de CL est 2 fois supérieure aux précédentes : 0,051 V contre un intervalle entre 0.016 et 0.023 V sur les 60 premiers jours de l'essai (Tab. IV-8). Cette valeur plus élevée provient essentiellement de la pente b_a nettement plus élevée à 75 jours que sur les 60 premiers jours de l'essai, pente de Tafel anodique qui est la seule à aller au-delà de la gamme de référence indiquée par Stern et Weisert et rapportée ci-dessus. Cette valeur de pente de Tafel anodique est relativement suspecte car il est probable que la réaction d'oxydation anodique du fer ou de l'acier dans la plupart des milieux aqueux « ordinaires », y compris le sol, sauf bien entendu en présence d'effets de pseudo-passivation, est sous contrôle d'une polarisation d'activation pure [NAG-1986], [KIN-2001].
La détermination du courant de corrosion par la technique d'extrapolation des courbes de polarisation (et donc sans faire appel au coefficient B) ne révèle, au final, pas d'augmentation du I_{corr}, lorsque l'on considère la valeur obtenue à 75 j comparativement aux valeurs obtenues aux temps antérieurs.
La vitesse de corrosion libre diminue au cours du temps. Après 2 jours de CL, elle est de 76 $\mu m.an^{-1}$ et après 75 jours de 32 $\mu m.\ an^{-1}$ (Tab. IV-8).

La figure IV-10 présente l'évolution typique observée tout au cours du déroulement de ces essais d'une part du potentiel d'abandon (i.e. le potentiel de corrosion libre) de l'acier testé, et d'autre part des potentiels redox mesurés près de la surface libre du sol dans la cellule ainsi que près de la surface du coupon d'acier testé.

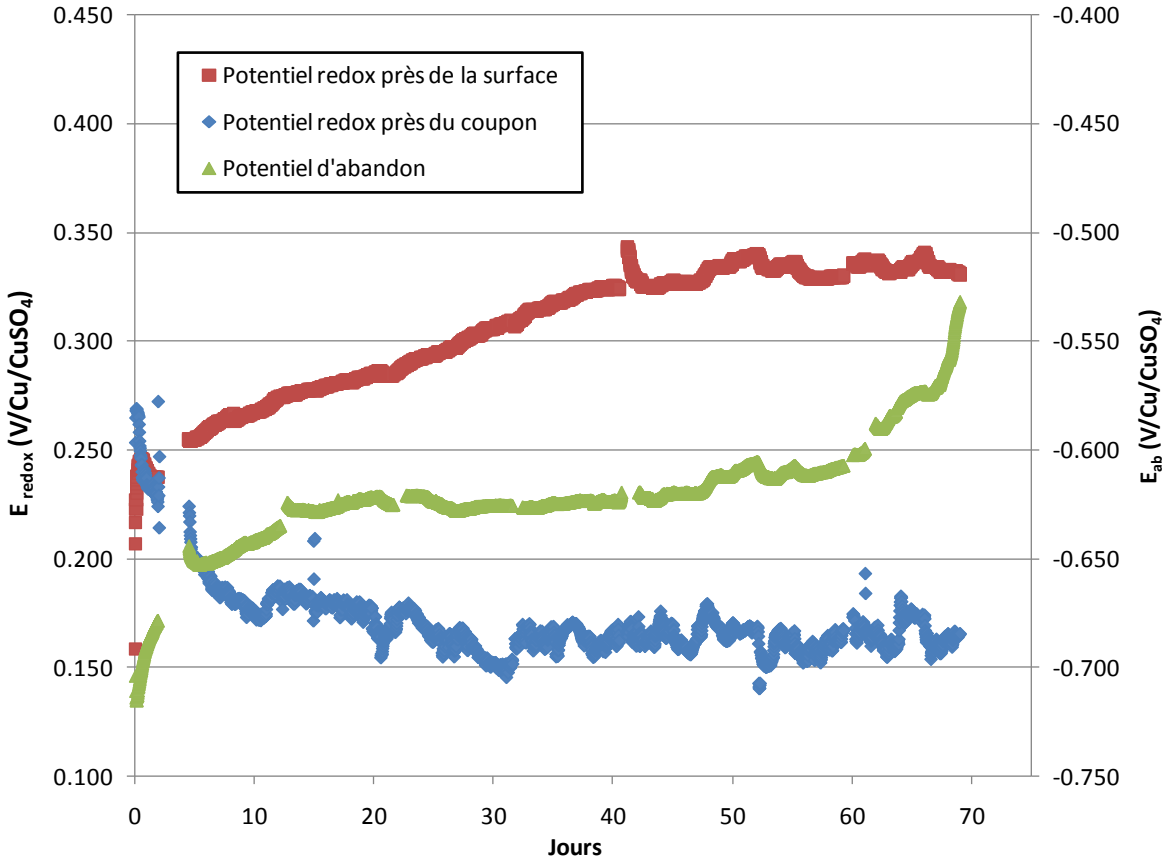
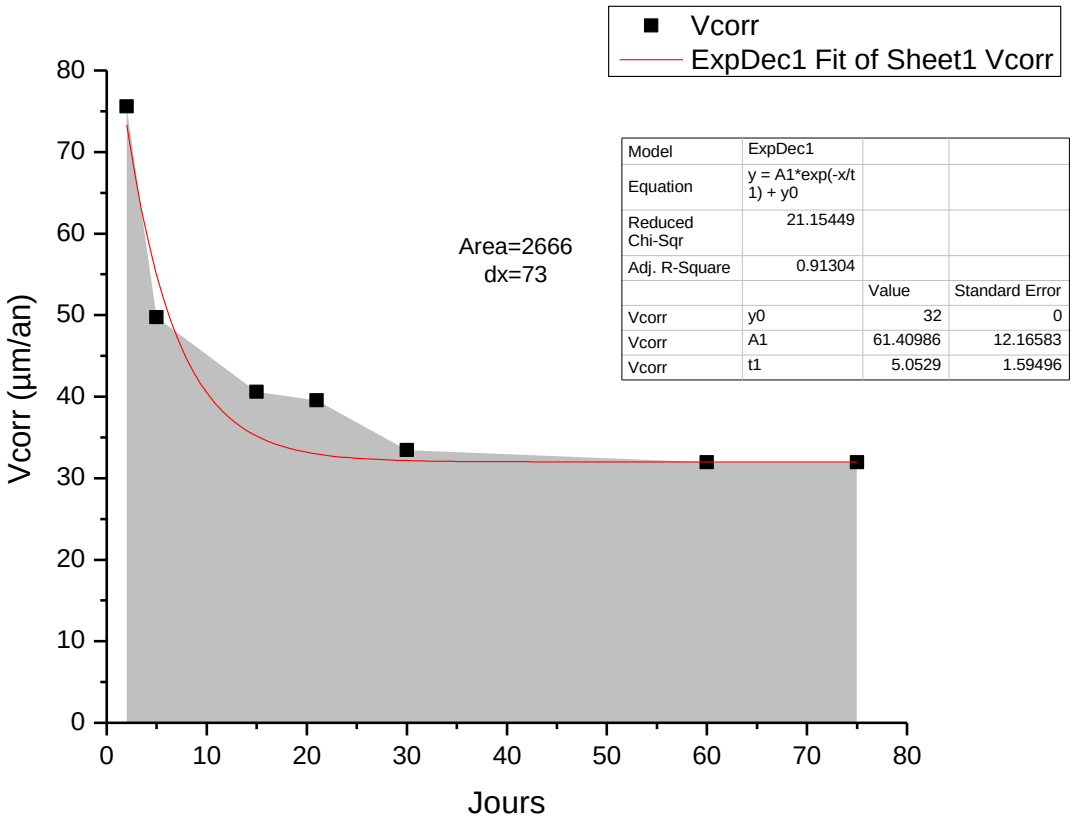


Figure IV-10 : Evolution des potentiels d'abandon (courbe verte), redox proche du coupon (courbe bleu) et redox près de la surface (courbe rouge)

Le potentiel redox près du coupon diminue de 0,250 jusqu'à 0,160 V/Cu/$CuSO_4$, dans le même temps le potentiel d'abandon augmente de -0,720 à -0,540 V/Cu/$CuSO_4$. L'augmentation très significative du potentiel d'abandon pourrait signifier une grande modification de l'interface acier/sol, et la diminution du potentiel redox une diminution du pouvoir oxydant du sol de par la consommation de l'oxygène.
On observe que l'évolution, au cours des essais, du potentiel redox sur la sonde de redox placée près de la surface du coupon d'acier est inverse de celle du redox observé sur la sonde redox placée près de la surface libre du sol au loin du coupon d'acier (Fig IV-10). L'évolution du redox près du coupon pourrait provenir du fait que cette sonde redox près du coupon se situe au sein même de la couche limite de diffusion de l'oxygène (relativement épaisse a priori en milieu sol) créée à la surface du coupon d'acier par la consommation de l'oxygène par les processus cathodiques à la surface de l'acier. Ainsi le redox mesuré par cette sonde traduirait le déficit en oxygène local, et il semble logique que plus le potentiel d'abandon s'élève, autrement dit plus le pouvoir oxydant du milieu sol s'élève, alors plus le flux d'oxygène vers la surface de l'acier est élevé et plus le déficit relatif en oxygène au sein de la couche de diffusion près de la surface soit grand.

Par ailleurs, en fin d'essai, après 75 jours d'exposition, une mesure de **perte de masse** a été réalisée sur ce coupon et la vitesse de corrosion moyenne sur les 75 jours qui en a été déduite est de **40 ± 5 µm. an^{-1}**.
La moyenne des vitesses de corrosion obtenues à partir des 7 courbes de polarisation est de **43 ± 16 µm.an^{-1}**.
Il y a donc une bonne corrélation entre la mesure de la vitesse moyenne de corrosion obtenue à partir de la perte de masse cumulée sur 75 jours et l'évaluation de la vitesse à partir de la détermination du courant de corrosion par la technique d'extrapolation des courbes de polarisation.
On peut cependant déduire de façon plus fiable une vitesse moyenne de corrosion à partir des courbes de polarisation. Il faut pour ce faire intégrer la courbe V_{corr} = f (t) où V_{corr} est la vitesse de corrosion libre déterminée par les courbes de polarisation et t, le temps de corrosion libre (Fig. IV-11).



Model	ExpDec1		
Equation	y = A1*exp(-x/t1) + y0		
Reduced Chi-Sqr	21.15449		
Adj. R-Square	0.91304		
		Value	Standard Error
Vcorr	y0	32	0
Vcorr	A1	61.40986	12.16583
Vcorr	t1	5.0529	1.59496

Figure IV-11 : Intégration de la courbe V_{corr} = f(t) avec le logiciel Origin 8.1. Relevés ponctuels de V_{corr} à différents temps d'exposition par la technique d'identification de i_{corr} par extrapolation des courbes de polarisation. Cas de l'échantillon exposé pendant 75 jours en situation de corrosion libre dans le sol Br-20

L'intégration est réalisée sur 73 jours puisque la première courbe n'a été enregistrée qu'à partir du 2ème jour. Le résultat de l'intégration sur 73 jours donne 2 666 µm.an^{-1}.jour, soit si l'on divise par 73, **V_{corr} = 36 µm.an^{-1}**. Soit dans ce cas aussi, une excellente adéquation entre la valeur de vitesse moyenne d'attaque intégrée obtenue à partir des courbes de polarisation et la perte de masse cumulée observée sur le coupon.

Une étude sur différents coupons en sol Br-100 est présentée dans le paragraphe suivant.

4.3.3. Etude des variations de V_{corr} sur différents coupons en sol Br-100

La figure IV-12 présente les courbes obtenues après 1 et 12 jours de CL sur 2 coupons différents en sol Br-100.

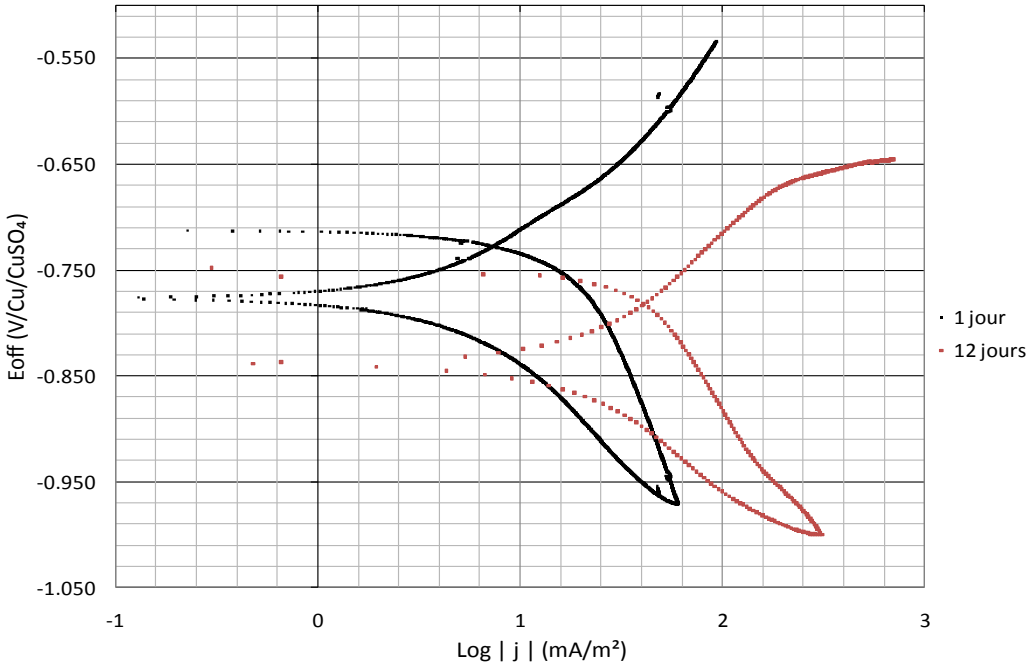


Figure IV-12 : Courbes de polarisation obtenues après 1 jour de corrosion libre (R_e = 4742 Ω) et 12 jours de corrosion libre (R_e = 1279 Ω) en sol Br-100, $V_{balayage}$ = 5 mV.s^{-1}

Dans le cas du sol Br-100, la forme et l'évolution au cours de chaque balayage potentiodynamique des courbes sont similaires à celles observées précédemment pour les essais en sol Br-20, et traduit probablement le même type de changement de milieu à l'interface lors de la polarisation cathodique.

Néanmoins, l'évolution des courbes au cours du temps est différente : E_{ab} évolue vers les potentiels moins élevés alors que le courant augmente dans le domaine anodique comme dans le domaine cathodique. Il est difficile de donner une explication sûre à cette observation. On soulignera que la vitesse de balayage adoptée ici est 5 fois supérieure à celle adoptée dans le cas des essais sur Br-20. En conséquence, il est possible que le courant total mesuré comporte une composante capacitive relativement plus importante que dans le cas des essais sur Br-20. Par ailleurs l'altération de la composition chimique de l'interface provenant de la limitation partielle des échanges par le transport diffusionnel dans l'électrolyte, est a priori moins importante que dans le cas d'une vitesse de balayage égale à 1 mV.sec^{-1}.
Cette évolution pourrait être due à la présence sur la surface de l'acier d'un film d'oxyde préexistant formé à l'air avant enfouissement de l'échantillon. Ce film aurait contribué à bloquer alors une partie de la surface de l'électrode au cours des premiers jours d'essais. Une dissolution lente se produirait ensuite dans le milieu sol, moins aéré, jusqu'à disparition complète de ce film. La surface de l'électrode ne serait alors pleinement active qu'après plusieurs jours.

Le tableau IV-9 regroupe les vitesses de corrosion extraites des courbes de polarisation. Comme pour le tableau IV-6, pour les vitesses de corrosion instantanée, mesurées par technique électrochimique, des valeurs de vitesse « moyenne » ont été données à titre indicatif. Il s'agit d'une moyenne globale de mesures effectuées à différentes échéances de temps et sur un ensemble d'échantillons, ces valeurs ne sont donc pas comparables avec la valeur moyenne des vitesses moyennes cumulées à une échéance de temps donnée.

Br-100		V_{corr} (µm.an^{-1})		
		Minimum	Maximum	Moyenne
Nombre de courbes de polarisation effectuées entre 1 et 12 jours de CL	6	13	42	23
Nombre de courbes de polarisation effectuées entre 12 et 30 jours de CL	2	40	304	172
Perte de masse effectuée sur 3 coupons après 15 jours de CL		165	190	178
Perte de masse effectuée sur 4 coupons après 75 jours de CL		33	201	107

Tableau IV-9 : Vitesses instantannéesde corrosion libre obtenues via la branche (1) des courbes de polarisation réalisées en sol Br-100 et vitesses moyennes cumulées de corrosion libre déduites des pertes de masse

Les vitesses instantanées de corrosion obtenues à partir de la technique d'extrapolation des courbes de polarisation tracées après 12 jours de corrosion libre sont largement supérieures à celles obtenues avec cette même technique après 1 jour d'exposition.

Le processus de pseudo-passivation de la surface d'acier préalablement à l'exposition en milieu sol a pu induire la grande dispersion des vitesses de corrosion obtenue dans ce sol. La stabilité de ce film d'oxyde préexistant formé à l'air est sensible aux conditions chimiques régnant à l'interface acier/sol et ce film peut persister plus ou moins longtemps dans certains cas. Par exemple la vitesse minimale de 33 µm.an^{-1} déduite de la perte de masse d'un coupon après 75 jours d'exposition (Tab IV-9) est peut être due à la persistance d'un film d'oxyde ayant fortement ralenti les réactions à l'interface.
En fin de compte, les vitesses de corrosion déduites des courbes de polarisation à 12 jours et celles déduites des pertes de masse sur 15 jours s'avèrent similaires. Une fois le film d'oxyde pré-existant dissous, la vitesse de corrosion atteint une valeur maximale de l'ordre de 200 µm.an^{-1} comme dans le sol Br-20. Dans un deuxième temps, la vitesse de corrosion diminue pour atteindre une valeur de nouveau similaire à celle obtenue en sol Br-20, c'est-à-dire environ 100 µm.an^{-1}.

En conclusion, dans le sol de Bretagne, l'évaluation de la vitesse moyenne temporelle de corrosion à partir de la mesure de la perte de masse cumulée donne dans l'ensemble des résultats « cohérents » avec les valeurs de vitesses instantanées de corrosion déterminées par la technique d'extrapolation des courbes de polarisations.

Comme obtenu dans le cas des essais en sol Br-20, l'évaluation de la vitesse moyenne temporelle de corrosion sur la durée totale d'essais, à partir de mesures ponctuelles, à des durées d'exposition échelonnées tout au cours de l'essai de corrosion, des courants de corrosion par la technique d'extrapolation des courbes de polarisation puis par intégration de la courbe d'évolution dans le temps des vitesses instantanées donne des résultats tout à fait comparables à la vitesse moyenne temporelle obtenue par la technique gravimétrique. Les tracés des courbes de polarisation et leur interprétation peuvent ainsi permettre, dans certains cas, d'estimer la vitesse de corrosion d'un coupon d'acier enterré.

Une démarche identique a été réalisée sur des coupons enfouis en sable des Landes afin de tester ce protocole dans un autre type de texture. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.3.4. Etude des variations temporelles de V_{corr} pour le sol La-84 et La-circulation

Des courbes de polarisation ont été enregistrées à différents temps de corrosion libre avec des coupons sur lesquels des mesures de perte de masse ont été réalisées en fin d'essai. Les données des courbes obtenues en sol La-84 sont comparées avec celles du sol La-circulation afin d'apprécier l'impact d'une plus grande aération sur des coupons en corrosion libre.

Le tableau IV-10 présente les valeurs de E_{ab} mesurées préalablement aux tracés des courbes de polarisation, ainsi que les valeurs de R_e mesurées par spectroscopie d'impédance sur un coupon en sol La-84.

Conditions expérimentales		Paramètres mesurés avant la courbe	
Temps de corrosion libre (jours)	Vitesse de balayage ($mV.sec^{-1}$)	R_e par spectroscopie d'impédance (Ω)	E_{ab} ($V/Cu/CuSO_4$)
10	5	4097	-0.569
45		3609	-0.490
70		4201	-0.501

Tableau IV-10 : Mesures préalables aux tracés des courbes de polarisation réalisées sur un coupon en sol La-84

On remarque que la valeur de la R_e reste relativement constante, entre 3 609 et 4 201 Ω, au cours du temps de l'essai, on ne retrouve pas l'augmentation importante de la R_e observée sur le coupon en sol de Bretagne Br-20. Ceci peut être dû au fait que la résistance d'électrolyte initiale au démarrage de l'essai est nettement plus faible, dans le cas du sol Br-20. En conséquence l'impact d'une déposition d'un film de produits de corrosion sur la résistance d'électrolyte est nettement moindre.
Il est possible aussi que, par suite de sa nature et sa structure, l'effet « géométrique » de recouvrement de la surface par le film déposé soit dans le cas du sol La-84 inférieur à celui occurrent pour le sol Br-20. La valeur de E_{ab} mesurée sur le coupon en sol La-84 est de -0,569 $V/Cu/CuSO_4$ après 10 jours de CL. Cette valeur augmente pour atteindre -0,501 $V/Cu/CuSO_4$, augmentation également observée en sol de Bretagne (Fig. IV-12).

La figure IV-13 présente les courbes de polarisations obtenues en sol La-84.

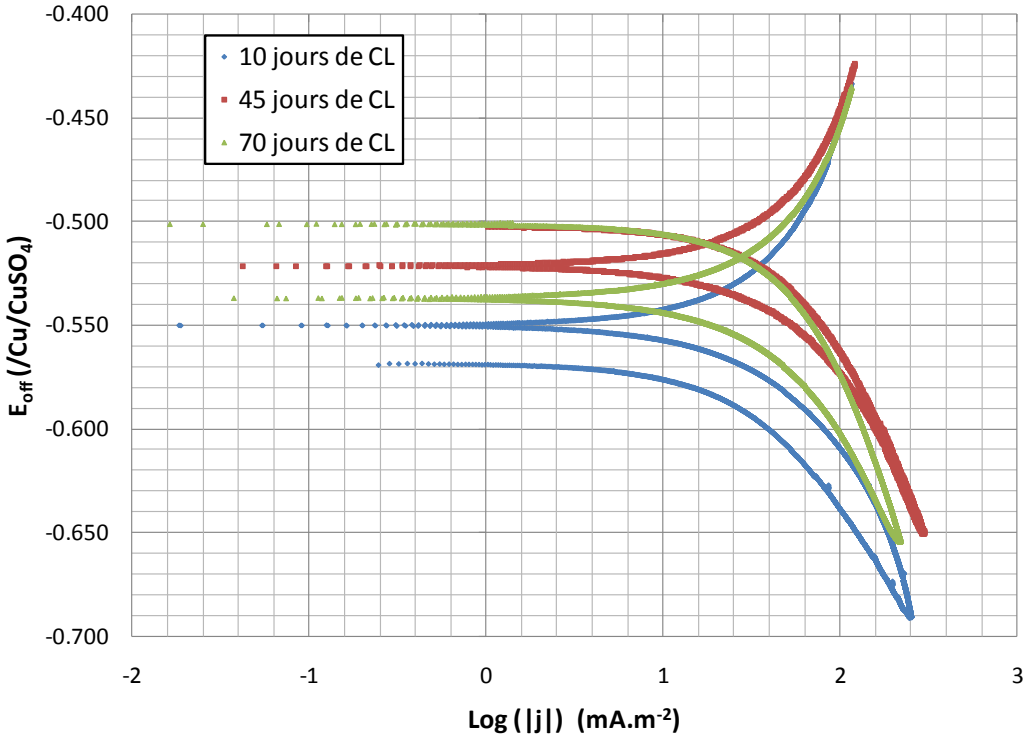


Figure IV-13 : Courbes de polarisation obtenues sur un coupon en sol La-84 après 10, 45 et 70 jours de CL
$V_{balayage}$ = 5 mV.sec^{-1}

Les courbes obtenues en sol La-84, à 45 et 70 jours d'exposition, présentent le même phénomène d'hystérésis que celui observé en sol de Bretagne : les densités de courant obtenues lors du balayage retour sont différentes de celles obtenues lors du balayage aller et le potentiel de courant nul obtenu est moins élevé que le potentiel de corrosion libre initial.

On observe, sans pouvoir en donner une interprétation, qu'à 10 jours d'exposition, la courbe de polarisation obtenue est d'allure différente, en ce sens que le courant obtenu lors de la remontée cathodique du potentiel est supérieur (à niveau de potentiel donné) à celui obtenu lors de la descente en potentiel et que le potentiel de courant nul est plus élevé que le potentiel de corrosion libre initial.

Le tableau IV-11 résume les résultats de l'interprétation de ces 3 courbes par la technique d'extrapolation présentée à la section 2.6.6.

Conditions expérimentales	Paramètres déterminés sur la courbe					
	Branche (1)					
Temps de corrosion libre (jours)	E_{ab} (V/Cu/CuSO$_4$)	j_{corr} (1) (mA.m^{-2})	V_{corr} (1) (µm.an^{-1})	b_c (1) (V)	b_a (1)* (V)	B (1) (V)
10	-0.569	27.5	32	0.115	0.066	0.018
45	-0.490	41.6	49	0.189	0.079	0.024
70	-0.501	44.1	52	0.180	0.052	0.018

Tableau IV-11 : Données extraites de courbes de polarisation pour le coupon du sol La-84.
*** Comme expliqué plus haut, la détermination de b_a implique l'utilisation de la seconde branche cathodique.**

Dans la majorité des cas, la pente de Tafel cathodique est très élevée par rapport à la gamme de référence des valeurs des pentes de Tafel mentionnée par Stern et Weisert [STE-1959], pour des interfaces métal/solutions aqueuses en conditions de corrosion active non limitée par des effets de transfert de masse, soit entre 0,060 et 0,120 V.

En sol La-84, les pentes des droites anodiques évoluent peu durant l'essai : entre 0,052 et 0,079 V, tandis que les pentes cathodiques augmentent de 0,115 après 10 jours de CL à 0,189 après 45 jours de corrosion libre et 0,180 en fin d'essai. Cependant les pentes cathodiques sont nettement inférieures à celles observées dans le sol Br-20 et ne s'écartent qu'assez peu de la gamme de référence des valeurs des pentes de Tafel mentionnée par Stern et Weisert soit entre 0,060 et 0,120 V [STE-1959].

De ce fait, la valeur du coefficient B de la relation de Stern et Geary reste comprise entre 0,018 et 0,024 V, soit très proche de la valeur « conventionnelle » de 0,020 V, et incluse dans la gamme des valeurs typiquement rencontrées pour ce coefficient en milieu aqueux ordinaires en situation de corrosion active non ou faiblement limitée par des effets de transfert de masse, soit entre 0,009 et 0,032 V/décade [CEF-2001].

En parallèle, les valeurs de I_{corr} oscillent autour de 40 mA.m^{-2} et celles de V_{corr} autour de 45 µm.an^{-1}. On note une légère augmentation de la vitesse de corrosion de 32 à 52 µm.an^{-1}, mais elle n'est guère significative.

Le tableau IV-12 rassemble les données préliminaires aux tracés des courbes de polarisation enregistrées dans le sol La-circulation.

Conditions expérimentales		Paramètres mesurés avant la courbe	
Temps de corrosion libre (jours)	Vitesse de balayage (mV.sec^{-1})	R_e par spectroscopie d'impédance (Ω)	E_{ab} (V/Cu/$CuSO_4$)
2	1	1981	-0.526
7		1171	-0.552
15		1148	-0.546
30		912	-0.542
45		915	-0.535
60		955	-0.545
75		736	-0.549

Tableau IV-12 : Mesures préalables aux courbes de polarisation réalisées sur un coupon en sol La-circulation

En sol La-circulation, la résistance d'électrolyte, déterminée au moyen de la spectroscopie d'impédance est, si l'on excepte la valeur au tout début de l'essai à 2 jours d'exposition, divisée par 1,5 entre le début et la fin de l'essai. La valeur de E_{ab} reste comprise entre -0,549 et -0,535 V/Cu/$CuSO_4$.

La figure IV-14 présente les courbes de polarisation obtenues en sol La-circulation après 15, 45 et 75 jours de CL. Des courbes à 2, 7, 30 et 60 jours de corrosion libre ont aussi été enregistrées sur ce coupon mais ne sont pas représentées sur le graphique pour des raisons de lisibilité.

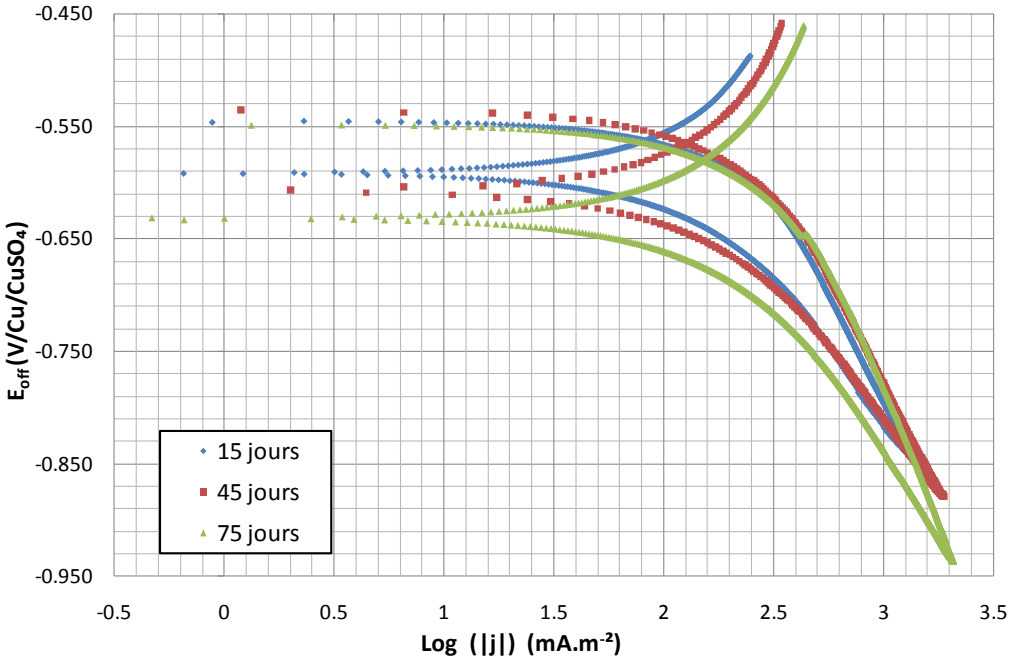


Figure IV-14 : Courbes de polarisation obtenues sur un coupon en sol La-circulation après 15, 45 et 75 jours de CL. $V_{balayage}$ = 1 mV.s^{-1}

Le phénomène d'hystérésis est toujours observé. Le tableau IV-13 résume les résultats d'interprétations des courbes réalisées en sol La-circulation.

Conditions expérimentales	Paramètres déterminés sur la courbe Branche (1)					
Temps de corrosion libre (jours)	E_{ab} (V/Cu/CuSO$_4$)	j_{corr} (1) (mA.m^{-2})	V_{corr} (1) (µm.an^{-1})	b_c (1) (V)	b_a (1) * (V)	B (1) (V)
2	-0.526	171.5	201	0.445	0.083	0.030
7	-0.552	243.8	285	0.414	0.094	0.033
15	-0.546	214.5	251	0.369	0.099	0.034
30	-0.542	218.2	255	0.343	0.098	0.033
45	-0.535	214.9	251	0.371	0.114	0.038
60	-0.545	243	284	0.405	0.13	0.043
75	-0.549	332.2	389	0.482	0.202	0.062

Tableau IV-1313 : Données extraites de courbes de polarisation pour le coupon du sol La-circulation.
*** Comme expliqué plus haut, la détermination de b_a implique l'utilisation de la seconde branche cathodique.**

Pour le sol avec circulation de solution, les pentes des droites de Tafel des branches anodique et cathodique sont de plus en plus importantes : le coefficient b_a voit par exemple sa valeur plus que doublée entre le début et la fin de l'essai : de 0,083 à 0,202 V. Les pentes de Tafel cathodiques sont également très élevées. La vitesse instantanée de corrosion déterminée par la technique d'extrapolation augmente de 201 µm.an^{-1} après 2 jours de corrosion libre à 389 µm.an^{-1} en fin d'essai. Cette augmentation est contraire à ce qui est observée dans les autres sols : il est possible que l'effet de ralentissement de la vitesse de corrosion observé dans ces autres sols, attribué au développement d'un film de produits de corrosion plus ou moins « protecteur », ne soit pas significatif dans le cas très particulier de cet essai pour lequel un terme de « convection forcé » de la phase aqueuse a été imposé.

Comme conséquence des valeurs élevées à très élevées des pentes des droites de Tafel, la valeur du coefficient B est plus élevée dans le sol avec circulation que dans le sol La-84 : entre 0,030 et 0,060 V contre une moyenne de 0,022 V pour La-84 (Tab. IV-11).

Cette différence est cohérente avec la différence d'agressivité du milieu constatée, notamment avec le sol La-84 (cf. Tab IV-2).

La figure IV-15 récapitule l'ensemble des vitesses de corrosion obtenues à partir des courbes de polarisation en sols La-84 et La-circulation. Elle permet de mettre en évidence l'augmentation de V_{corr} au cours du temps de l'essai pour le sol La-circulation.

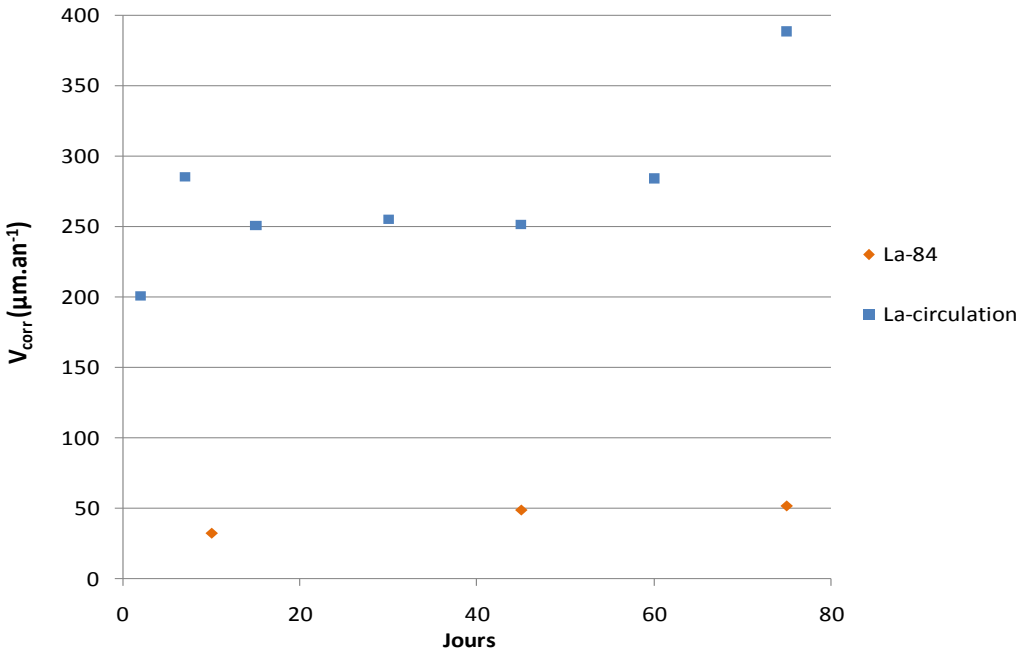


Figure IV-15 : Evolution des V_{corr} déterminées en utilisant la branche (1) des courbes de polarisation.

Ainsi, dans le sol La-circulation, les vitesses de corrosion restent comprises entre 200 et 280 µm.an^{-1} jusqu'au 45ème jour d'essai et augmentent fortement sur les 30 derniers jours d'essai. La figure IV-16, qui présente les évolutions des potentiels redox, ne permet pas d'expliquer ce phénomène par un changement significatif de niveau de pouvoir oxydant du milieu.

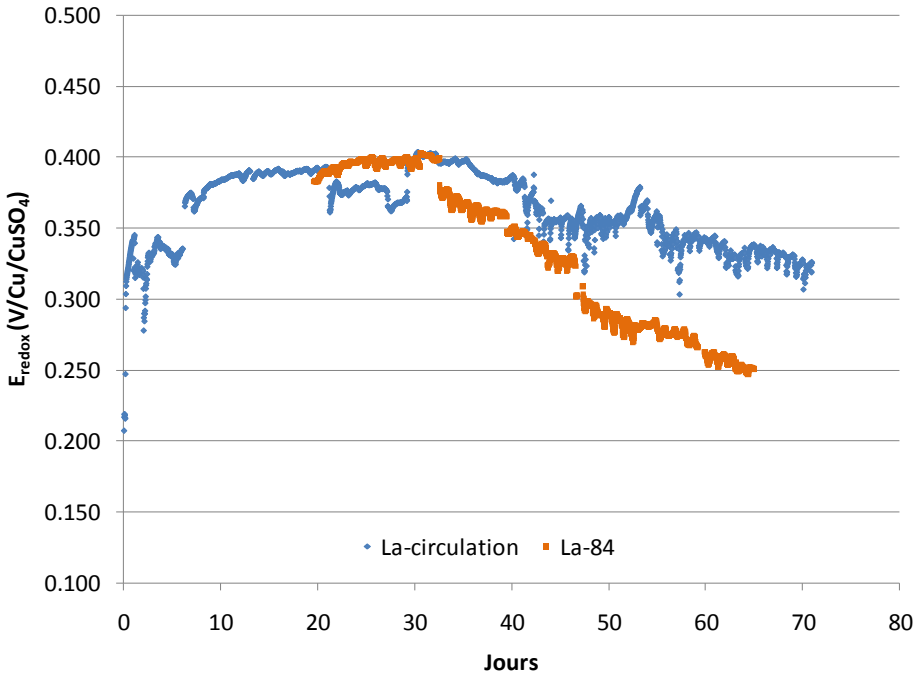


Figure IV-16 : Evolution des potentiels redox pour les 2 sols

Le tableau IV-14 permet de comparer les valeurs de V_{corr} déduites des pertes de masse et celles extraites des courbes de polarisation.

	Valeur de V_{corr} ($\mu m.an^{-1}$)	
	La-circulation	La-84
Perte de masse du coupon où sont réalisées les courbes de polarisation	207	168
Perte de masse moyenne sur les 4 coupons	176 ± 28	155 ± 34
Moyenne des V_{corr} des courbes de polarisation	297 ± 79	44 ± 11

Tableau IV-14 : Comparaison des V_{corr} déduites des pertes de masse et extraites des courbes de polarisation

En sol La-circulation, le traitement d'extrapolation des courbes de polarisation conduit à des valeurs de vitesses instantanées de corrosion assez sensiblement supérieures aux valeurs de vitesses moyennes temporelles de corrosion mesurées par la technique gravimétrique. On note cependant que les vitesses instantanées de corrosion déduites des courbes de polarisation sont, à l'exception de celle mesurée à 75 jours, comprises entre 200 et 280 $\mu m.an^{-1}$ (Tab. IV-13), avec une moyenne autour de 250 $\mu m.an^{-1}$ qui est bien du même ordre que celle déduite de la perte de masse du même coupon (207 $\mu m.an^{-1}$).

La cinétique électrochimique, ou tout au moins celle de la réaction cathodique, semble partiellement contrôlée par la diffusion de l'oxygène aux temps longs, notamment à 75 jours, ce qui explique, en cohérence avec l'effet attendu tel qu'identifié notamment par l'analyse de Z. Nagy [NAG-1986], que les valeurs de vitesse instantanées de corrosion déterminée via la méthode d'extrapolation des courbes de polarisation soient

sensiblement surévaluées en regard des vitesses réelles (même si celles-ci réfèrent à des vitesses moyennes temporelles). En effet, et en cohérence avec l'analyse de Z. Nagy, lorsque la cinétique cathodique est contrôlée par le transfert de charges, la branche cathodique de la courbe E vs. log |j| tend, aux valeurs suffisantes de polarisation cathodique, et dans un diagramme E=f(log(i)), vers une droite de pente b_c. Lorsque la cinétique est totalement contrôlée par la diffusion de l'oxygène, la branche cathodique devient une droite verticale dès les faibles valeurs de polarisation cathodique, le courant ayant atteint une valeur limite indépendante du potentiel. Par contre, sous contrôle mixte, la courbe de polarisation cathodique ne tend vers une droite verticale qu'aux valeurs élevées de polarisation cathodique. Aux faibles valeurs de polarisation cathodique la courbe de polarisation prend une forme incurvée avec une pente qui s'écarte progressivement, lorsque la polarisation cathodique croît, de la pente de Tafel caractéristique de l'activation par le potentiel du processus cathodique de transfert de charge (pente b_c) pour tendre aux valeurs élevées de polarisation cathodique vers une droite verticale.
Simuler une telle courbe avec une droite en coordonnées semi-logarithmiques conduit alors à un coefficient b_c' erroné car nécessairement supérieur à b_c. Extrapoler la cinétique cathodique vers le potentiel de corrosion au moyen de cette droite de pente b_c' vers E_{corr} conduit alors à une valeur de j_{corr} supérieure à la valeur réelle. Bien entendu, selon la portion de courbe cathodique sur laquelle on a assimilé la courbe à une droite en coordonnées semi-logarithmiques, et plus cette portion de courbe s'approche de la portion de polarisation cathodique extrême pour laquelle le courant cathodique s'approche du courant limite de diffusion, plus la valeur de b_c' s'écarte de celle de b_c. L'erreur commise en utilisant une droite de Tafel cathodique lorsque la cinétique est sous contrôle mixte peut donc être faible (si $b_c' \approx b_c$), comme observé ici aux temps courts, ou très importante (si $b_c' >> b_c$), ce qui est le cas après 75 jours dans le sol.

En sol La-84, au contraire, la vitesse instantanée de corrosion déterminée au moyen de la technique d'extrapolation des courbes de polarisation est sensiblement surévaluée en regard des vitesses moyennes temporelles réelles déterminée par gravimétrie : 44 ± 11 µm.an^{-1} avec les courbes de polarisation contre 155 ± 34 µm.an^{-1} en moyenne avec la perte de masse, et plus précisément 168 µm.an^{-1} pour le coupon objet des tests électrochimiques. Ceci indique que la droite de Tafel cathodique utilisée avait une pente b_c trop faible. On note par exemple une valeur b_c = 0,115 V pour la courbe de polarisation à 10 jours, très inférieure aux valeurs rencontrées dans le sol de Bretagne ($b_c \approx 0,4$). En examinant la courbe de polarisation correspondante, on note que la branche cathodique n'est tracée que sur une faible gamme de potentiel (de -550 à -680 mV). Il est alors vraisemblable que le domaine des potentiels cathodiques où la courbe de polarisation devient linéaire en coordonnées logarithmiques, et où la la composante anodique I_a devient négligeable ($I = I_a + I_k \approx I_k$) n'a pas été atteint : la composante anodique I_a restant importante.

4.4. Conclusion du chapitre IV

Différentes méthodes électrochimiques classiques permettant d'accéder à des valeurs théoriques de vitesse instantanée de corrosion, et dont l'utilisation pourrait être envisagée sur site, ont été testées. Leurs résultats ont été confrontés aux valeurs de vitesses moyennes temporelles obtenues par mesure des pertes de masse cumulée observées lors d'essais de corrosion conduits simultanément sur les mêmes coupons d'acier. Globalement, les mesures de résistance de polarisation (R_p) par voltamétrie au voisinage du potentiel de corrosion n'ont pas donné de résultats fiables en milieu sol. Les mesures de résistance de transfert de charge (R_{tc}) effectuées par spectrométrie d'impédance électrochimique ont révélé que R_p différait effectivement de R_{tc}., comme l'analyse théorique le prédit, dans le cas d'interfaces sous contrôle diffusionnel partiel.

Pour ce type d'interfaces, la relation de Stern et Geary ne peut, strictement parlant, pas être utilisée pour déterminer, conjointement avec la mesure de la résistance de polarisation, une valeur précise de la densité de courant de corrosion j_{corr}.

Cette relation pourrait cependant être utilisée conjointement avec la mesure de la résistance au transfert de charge. Toutefois, les essais réalisés dans la présente étude ont montré qu'en pratique la détermination d'une valeur pertinente de la résistance au transfert de charge au moyen des diagrammes d'impédance est délicate, car les spectres d'impédance ne sont pas toujours facilement interprétables. Les diagrammes d'impédance auraient pu être prolongés jusqu'à 30 mHz voir 10 mHz afin d'effectuer des déconvolutions plus claires des diagrammes à partir d'un circuit électrique équivalent de type CPE// (Rtc +Impédance de diffusion).

La voltamétrie a donné des résultats plus convaincants, notamment dans le sol de Bretagne. Cependant, l'utilisation d'une droite de Tafel cathodique pour la détermination de la densité de courant de corrosion j_{corr} implique que la méthode n'est fiable que pour des cinétiques cathodiques où l'influence de la diffusion de l'oxygène reste limitée. Ceci est évidemment bien connu. L'avantage de la voltamétrie, par rapport à la mesure de R_p, est que l'examen de la courbe, et notamment de la branche cathodique, permet en principe de savoir si les conditions permettant la détermination de j_{corr} sont applicables. La détermination de jcorr à partir d'une mesure de R_p et d'une valeur « conventionelle » du coefficient B, sans qu'il repose sur une détermination expérimentale, revient au contraire à effectuer une évaluation de vitesse instantanée de corrosion « en aveugle » et il n'est pas possible d'en évaluer la validité. Une des perspectives de travail serait de regarder la pertinence d'une technique d'ajustement de la courbe de polarisation tracée dans un domaine restreint autour du potentiel de corrosion.

En sol de Bretagne, la détermination de j_{corr} via les courbes de polarisation a permis de suivre l'évolution de la vitesse de corrosion instantanée des coupons enterrés au cours du temps. Comme attendu, cette vitesse diminue à mesure que la surface de l'acier se recouvre d'une couche de produits de corrosion et se stabilise au bout d'une durée estimée ici, dans les conditions expérimentales considérées, à une trentaine de jours. Des résultats trouvés dans la littérature ont montré, sur des essais d'une durée d'environ une année, que la durée de ce type de période de stabilisation peut être assez variable selon le type de sols considéré [KAS-1983].

5. CHAPITRE V. CINETIQUES DE CORROSION RESIDUELLE POUR UN ACIER BAS CARBONE SOUMIS A UNE PROTECTION CATHODIQUE DANS UN SOL DE BRETAGNE ET DES LANDES

Sur le terrain, au niveau des défauts de revêtements, les canalisations de transport de gaz sont protégées par l'application d'un courant cathodique entre une anode et la canalisation. Les transporteurs de gaz se doivent désormais de justifier que la vitesse résiduelle au niveau de ces défauts de revêtement est bien inférieure ou égale aux 10 µm.an^{-1} recommandés dans la norme EN 12954 : 2001. Après avoir étudié la pertinence des méthodes électrochimiques sur des coupons en corrosion libre au chapitre IV, il est maintenant nécessaire d'appliquer ces méthodes sur des coupons ayant été préalablement polarisés dans l'optique de pouvoir évaluer cette vitesse de corrosion résiduelle sous protection cathodique.

La méthode choisie est la voltamétrie cyclique associée à la spectroscopie d'impédance. Cette méthode nous permet de descendre vers les potentiels cathodiques et donc de travailler dans la zone de potentiel correspondant au potentiel imposé sur l'échantillon. En corrosion libre, l'étude s'est concentrée autour du potentiel d'abandon, sous protection cathodique, il nous faut travailler autour du potentiel de la polarisation cathodique imposée.

Le souci majeur associé avec des coupons sous PC est de pouvoir travailler avec des potentiels off, c'est-à-dire débarrassés de toute chute ohmique. Plusieurs méthodes de mesures ont donc été évaluées dans un premier temps.

Pour valider les estimations des vitesses de corrosion résiduelle obtenues par analyse des courbes de polarisation, ces valeurs de vitesses sont comparées avec les vitesses déduites des pertes de masse.

Les essais présentés dans ce chapitre correspondent aux essais de 75 jours (15 jours de CL + 60 jours de PC) sur les sols de Bretagne : Br-20, Br-100, Br-130 et Br-690, ainsi que sur les sols des Landes : La-84 et La-circulation. Dans chaque sol, la chute ohmique a été suivie au cours du temps et des pertes de masse ont été effectuées en fin d'essai. Le détail des courbes de polarisation enregistrées est présenté dans le tableau V-1.

Sol	Niveau de PC recommandé par la norme EN 12954 : 2001 ($V/Cu/CuSO_4$)	Voltamétrie sur plusieurs coupons	Voltamétrie sur un seul coupon sous PC recommandée + perte de masse	Voltamétrie sur un seul coupon sous PC inférieure + perte de masse
Br-20	-0,950	Oui	Oui un coupon à 7 jours de CL + 34 jours de PC et un à 15 jours de CL + 60 jours de PC	
Br-100	-0,950	Oui		
Br-130	-0,850			
Br-690	-0,850			
La-84	-0,850		Oui	Oui
La-circulation	-0,850		Oui	Oui

Tableau V-1 : Récapitulatif des courbes de polarisation enregistrées sur des coupons sous protection cathodique en sol de Bretagne et des Landes

Le premier paragraphe de ce chapitre présente les résultats obtenus dans le sol de Bretagne et le second paragraphe les résultats obtenus dans le sol des Landes.

5.1. Sol de Bretagne

En laboratoire, la méthode couramment utilisée pour corriger la chute ohmique est la spectroscopie d'impédance. Par lecture des spectres d'impédance, la résistance du milieu est définie et, après multiplication avec le courant, la valeur résultante, qui correspond à la chute ohmique, est soustraite au potentiel on. Sur le terrain, les opérateurs se basent plutôt sur l'enregistrement et l'interprétation des courbes de dépolarisation obtenues par des temps de coupures très courts (de l'ordre de la seconde). Ces méthodes donnent directement une valeur de E_{off} et, connaissant la valeur de E_{on} au départ, permettent de remonter à la chute ohmique. L'étude se déroulant en laboratoire mais se voulant représentative du terrain, il a paru important de tester la concordance de ces méthodes.

5.1.1. Mesure de la chute ohmique

La mesure de la chute ohmique a été réalisée une fois par semaine sur les 4 coupons au cours des essais de 75 jours qui comprenaient 15 jours de corrosion libre au départ puis 60 jours de protection cathodique via les 3 méthodes (voir chapitre II paragraphe F_3)):

- la mesure de la résistance d'électrolyte par SIE. Cette résistance, multipliée par le courant donné par le Coucou 4 voies, donne la chute ohmique
- la lecture directe du potentiel E_{off} sur le coucou 4 voies, 6 ms après la coupure de courant
- la mesure du ΔE avec l'oscilloscope relié au Coucou 4 voies.

Le potentiel E_{on} est ensuite corrigé selon la valeur maximale de chute ohmique déterminée sur les 4 coupons. Les graphiques des figures V-1 à V-4 présentent les évolutions de la valeur maximale de la chute ohmique sur les 4 types de sol de Bretagne pour les 3 techniques de mesure utilisées. Le potentiel de protection recommandé pour les coupons des sols Br-20 et Br-100 est de -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$ et pour les coupons des sols Br-130 et Br-690 de -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$.

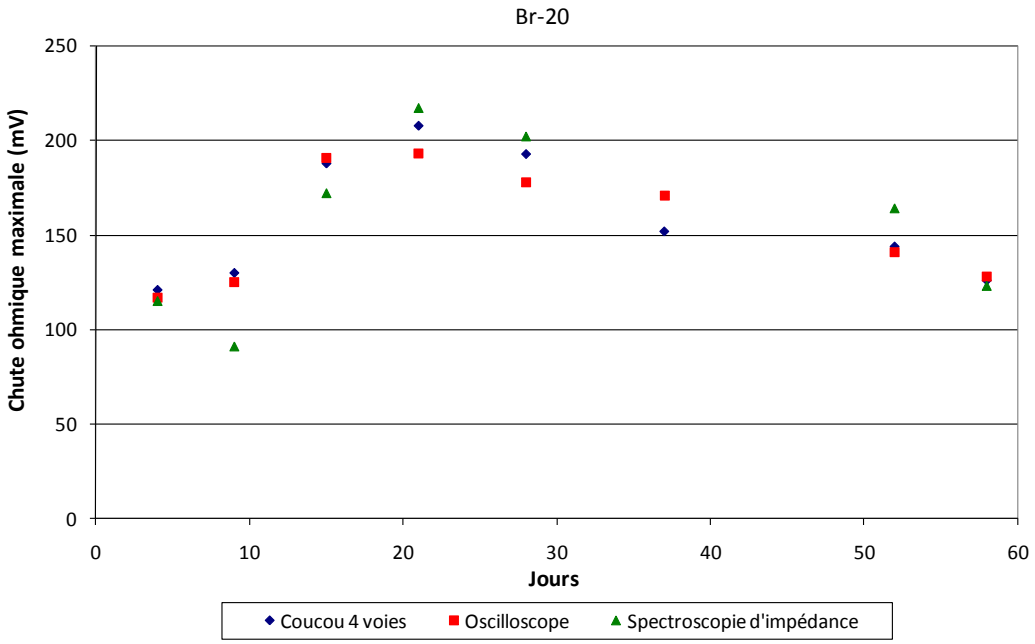


Figure V-1 : Chute ohmique maximale mesurée sur les 4 coupons en sol Br-20

Pour le sol Br-20, les valeurs de chute ohmique varient entre 110 mV au début de l'essai et 210 ± 10 mV après 21 jours de PC pour terminer à 120 mV en fin d'essai. Cette variation est identique pour les 3 techniques utilisées qui donnent donc des valeurs concordantes.

Le graphique V-2 concerne le sol Br-100.

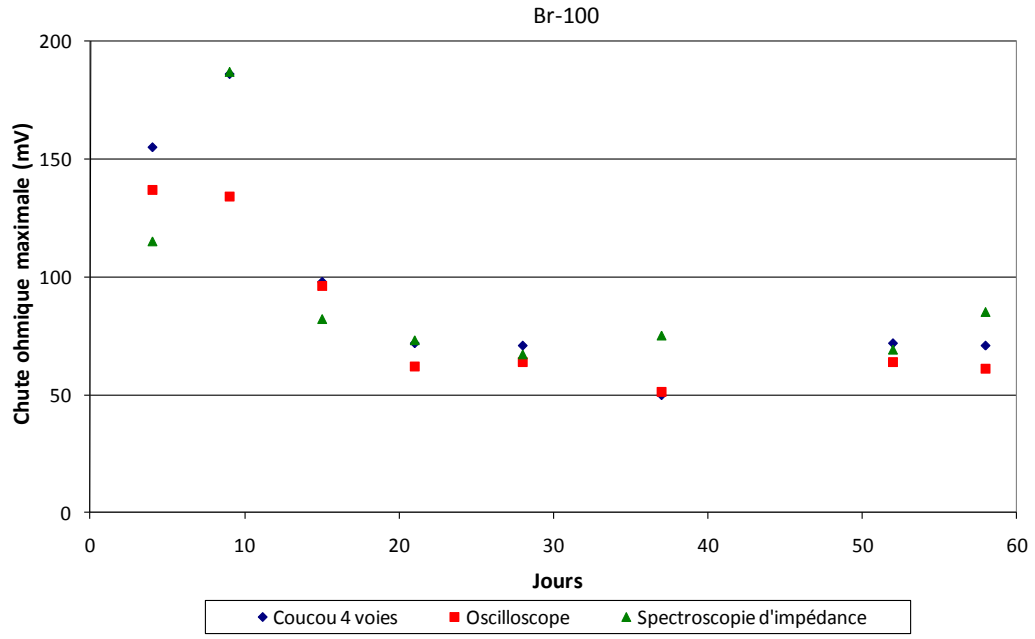


Figure V-2 : Chute ohmique maximale mesurée sur les 4 coupons en sol Br-100

Les valeurs de chute ohmique en sol Br-100 sont de 130 ± 25 mV au début de l'essai pour terminer à 60 ± 15 mV en fin d'essai. Comme observé en sol Br-20, les valeurs de chute ohmique données par les 3 techniques sont similaires.

Le graphique V-3 présente les résultats obtenus en sol Br-130.

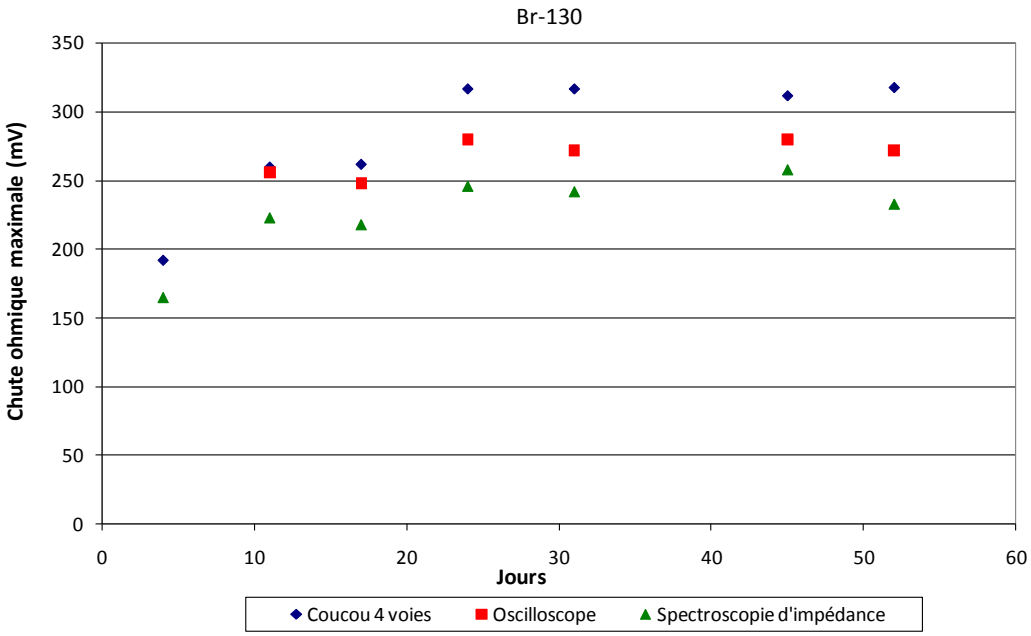


Figure V-3 : Chute ohmique maximale mesurée sur les 4 coupons en sol Br-130

Pour le sol Br-130, la chute ohmique augmente de 170 ± 15 mV jusqu'à 270 ± 15 mV après 21 jours de PC, pour rester ensuite constante. Les valeurs les plus élevées sont données par le Coucou, suivies par l'oscilloscope puis enfin la spectroscopie d'impédance. La valeur donnée par le Coucou 4 voies est très élevée. La valeur à 6 ms correspond peut-être à une prise de données trop tardive par rapport à la lecture de l'oscilloscope qui permet de se placer juste après la coupure de courant.

Le graphique suivant présente les valeurs de chute ohmique obtenues en sol Br-690.

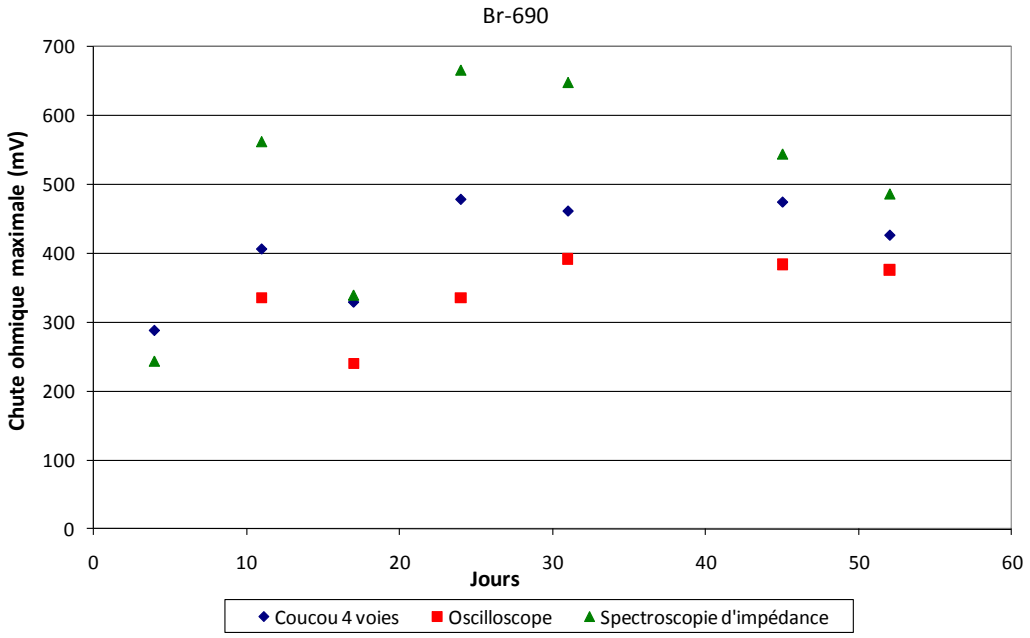


Figure V-4 : Chute ohmique maximale mesurée sur les 4 coupons en sol Br-690

Dans le sol Br-690, plus résistif, les spectres d'impédance sont parfois difficiles à exploiter et la valeur déterminée n'est pas toujours fiable. Ce problème de lecture pourrait expliquer les écarts importants entre les valeurs du coucou et celles données par l'impédance. De manière identique au sol Br-130, les valeurs données par le Coucou sont supérieures à celles mesurées avec l'oscilloscope.

Pour les 4 sols, les valeurs données par le Coucou et par l'oscilloscope restent dans des gammes de valeurs relativement proches : toujours moins de 100 mV entre les 2 valeurs, sauf cas extrêmes en sol Br-690. Ceci s'explique par le fait que les courbes de dépolarisation sont obtenues grâce à la coupure de courant opérée par le Coucou. L'intérêt de l'utilisation de l'oscilloscope réside dans la possibilité de voir les courbes de dépolarisation, d'évaluer la propreté du signal et de visualiser les perturbations parfois subies par les pions. Cette vision des courbes permet de valider les résultats lus directement avec le Coucou 4 voies.

Le tableau V-2 résume les valeurs moyennes maximales mesurées par les 3 techniques et obtenues dans les 4 sols de Bretagne.

		Br-20	Br-100	Br-130	Br-690
Chute ohmique maximale moyennée sur les 60 jours de PC (mV)	Coucou 4 voies	158 ± 34	97 ± 48	283 ± 48	409 ± 74
	Oscilloscope	156 ± 31	84 ± 35	268 ± 13	344 ± 56
	Spectroscopie d'impédance	155 ± 47	94 ± 40	226 ± 30	499 ± 157

Tableau V-2 : Récapitulatif des chutes ohmiques maximales moyennées sur 60 jours sur les sols de Bretagne

Puisque la minéralité d'un sol peut être un facteur caractéristique comme expliqué dans le chapitre III, les sols humidifiés avec une solution identique seront comparés entre eux. Ainsi pour les sols humidifiés avec la solution de Na_2SO_4, les sols Br-20 et Br-130, la chute ohmique est logiquement plus élevée dans le sol Br-130 que dans le sol Br-20: 400 mV contre 155 mV en moyenne. Idem pour les sols humidifiés avec de l'eau déminéralisée, le sol le plus résistif, Br-690 présente bien une chute ohmique plus élevée que celle mesurée en sol Br-100 : 350

mV contre 90 mV en moyenne. En revanche, la chute ohmique est plus élevée en sol Br-20 qu'en sol Br-100. La résistivité du sol Br-20 étant plus faible, il faut en déduire que la densité de courant appliquée est notablement plus élevée. Ceci sera confirmé plus loin.
Dans la suite pour les essais de longues durées, la correction de chute ohmique a été réalisée avec la valeur maximale donnée par le Coucou 4 voies.

5.1.2. Vitesses de corrosion résiduelle déduites des pertes de masse et valeurs de courants et potentiels de protection appliqués

La valeur du E_{off} est calculée en soustrayant la valeur de chute ohmique mesurée sur chaque coupon du E_{on}, une fois par semaine. Les graphiques suivants (Fig. V-5 et V-6) présentent les valeurs de E_{off} et de courant reçus individuellement par échantillon sur le sol Br-20.

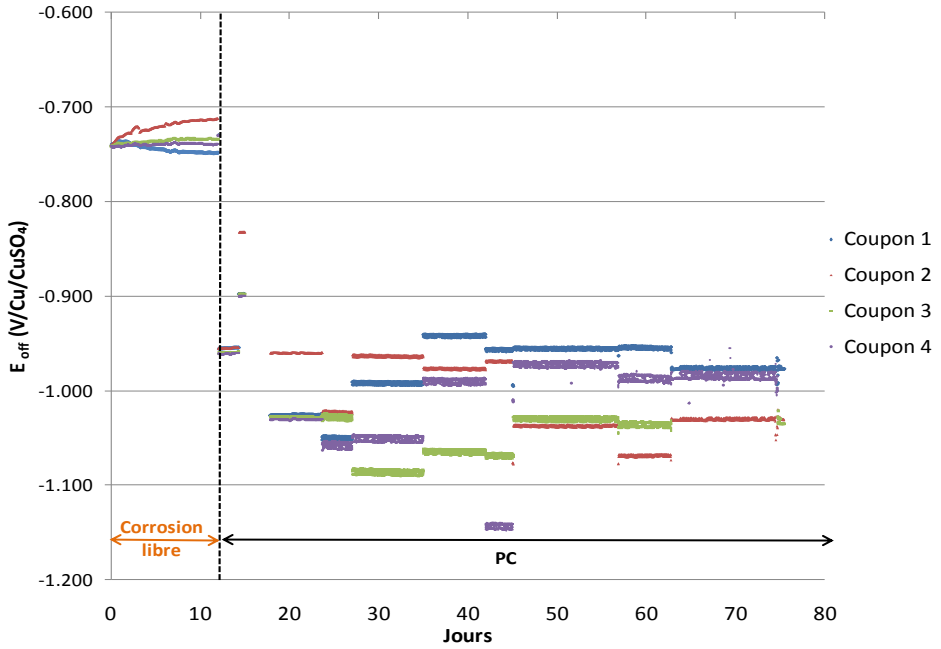


Figure V-5 : Valeurs de E_{off} mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-20

Pour le sol Br-20, les potentiels d'abandon après 15 jours de CL sont compris entre -0,750 et -0,710 V /Cu/$CuSO_4$. Le potentiel de protection recommandé selon la norme EN 12954 : 2001 est de -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$. Tous les coupons ont bien été polarisés à cette valeur, voire un peu plus dans le cas des coupons n° 2 et 3, qui ont été polarisés jusqu'à -1,090 V off/Cu/$CuSO_4$.

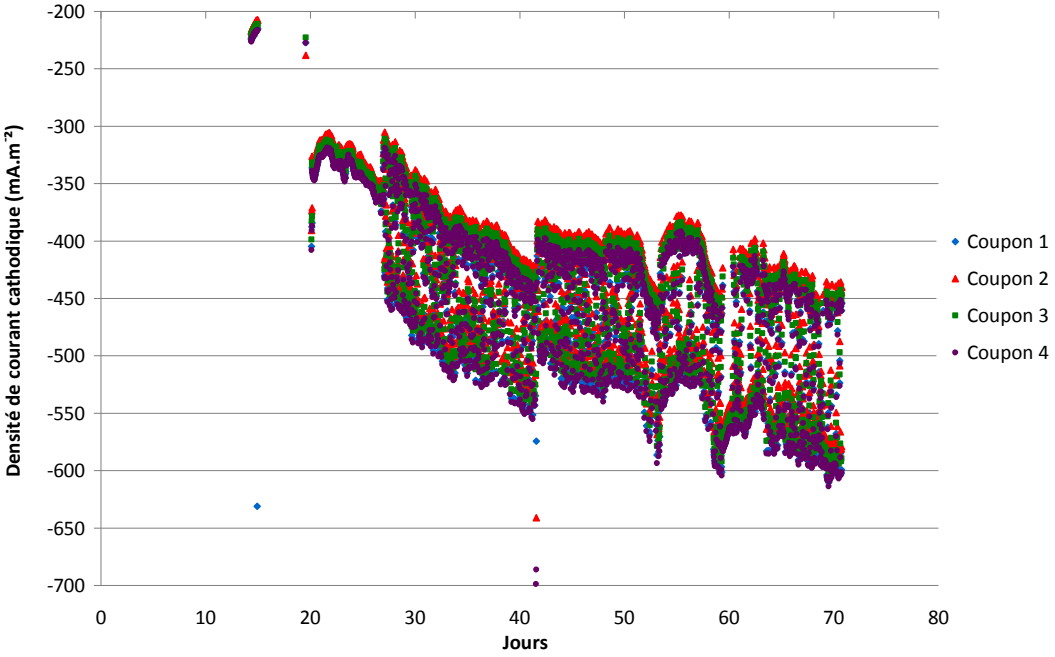


Figure V-6: Courants cathodiques mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-20

Les 4 coupons semblent avoir reçu la même densité de courant tout au long de l'essai mais le bruit très important, peut-être dû à des perturbations électriques externes, ne permet pas de noter de différence entre les coupons. La densité de courant moyenne sur les 4 coupons est de -340 mA.m^{-2} au début de l'essai et -520 ± 75 mA.m^{-2} en fin d'essai. Ces densités de courant augmentent donc (en valeur absolue) dans le temps. Or, bien souvent, notamment parce que des dépôts tendent à recouvrir l'électrode, une diminution du courant de protection est observée. Ces dépôts peuvent être constitués des produits de la corrosion résiduelle et/ou de minéraux calcomagnésiens dont la formation est favorisée par l'augmentation du pH interfacial. En revanche, ces densités de courant sont en accord avec les valeurs de densités de courant nécessaires pour protéger l'acier cathodiquement qui selon Uhlig sont comprises entre 10 et 500 mA.m^{-2} [UHL-1985].

Le tableau V-3 résume les valeurs de perte de masse de chaque coupon du sol Br-20, ainsi que les E_{off} et $j_{pc\ appliqué}$ moyennés sur les 60 jours de PC.

Br-20			
N° de coupon	**$V_{corr\ rés}$ déduite de la perte de masse avec correction des 15 premiers jours de CL (µm.an^{-1})**	**$E_{off\ pc\ appliqué}$ moyen sur 60 jours de PC (V off/Cu/CuSO$_4$)**	**$j_{pc\ appliqué}$ moyen sur 60 jours de PC (mA.m^{-2})**
1	14	-0,97 ± 0,05	-409 ± 159
2	58	-1,01 ± 0,07	-396 ± 154
3	5	-1,05 ± 0,05	-403 ± 156
4	18	-0,99 ± 0,11	-437 ± 125

Tableau V-3 : Vitesses déduites des pertes de masse, E_{off} et j_{pc} moyens mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-20

Le coupon n°2 présente une vitesse de corrosion résiduelle très supérieure à celles des autres coupons, 58 µm.an^{-1} contre 12 en moyenne pour les 3 autres, mais surtout très supérieure aux 10 µm.an^{-1} recommandés

dans la norme. Malgré une densité de courant un peu moins élevée que les 3 autres coupons, son potentiel de protection moyen est bien conforme à la norme : -1,01 ± 0,07 V off/Cu/$CuSO_4$. Il est donc difficile d'expliquer cette différence mais cette corrosion résiduelle excessive illustre de nouveau les disparités que l'on peut observer dans les milieux sol.

Les graphiques V-7 et V-8 concernent les résultats obtenus en sol Br-100.

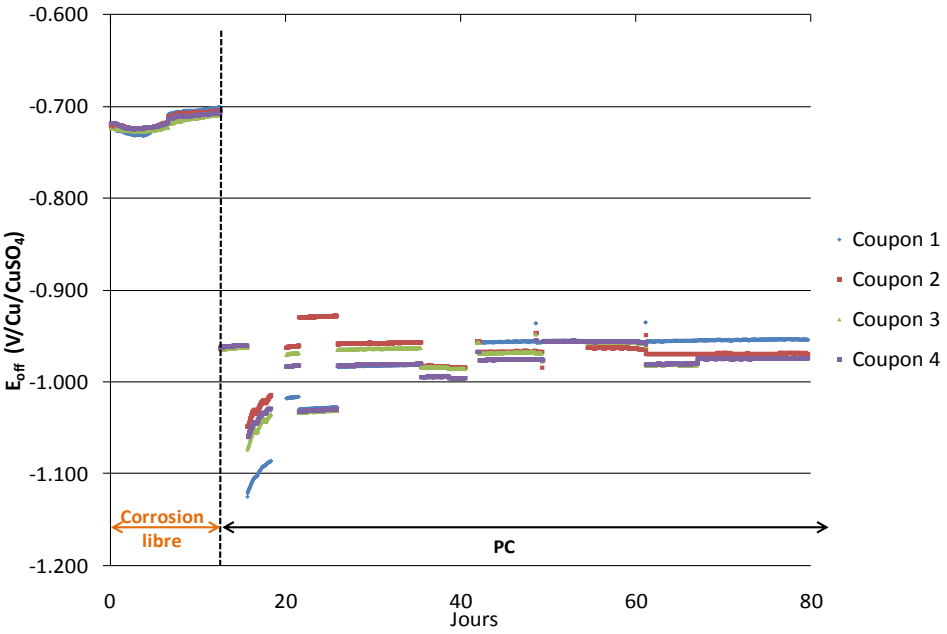


Figure V-7 : Valeurs de E_{off} mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-100

En sol Br-100, après 15 jours de corrosion libre, les potentiels d'abandon sont compris entre -0,710 et -0,700 V/Cu/$CuSO_4$. Comme pour le sol Br-20, le potentiel de protection recommandé est de -0,950 V off Cu/$CuSO_4$. La figure V-7 indique que tous les coupons ont bien été polarisés à cette valeur durant les 60 jours de PC, le potentiel appliqué ayant été compris entre -1,110 et -0,940 V/Cu/$CuSO_4$.

La figure V-8 présente l'évolution des densités de courants cathodiques envoyées sur les coupons du sol Br-100.

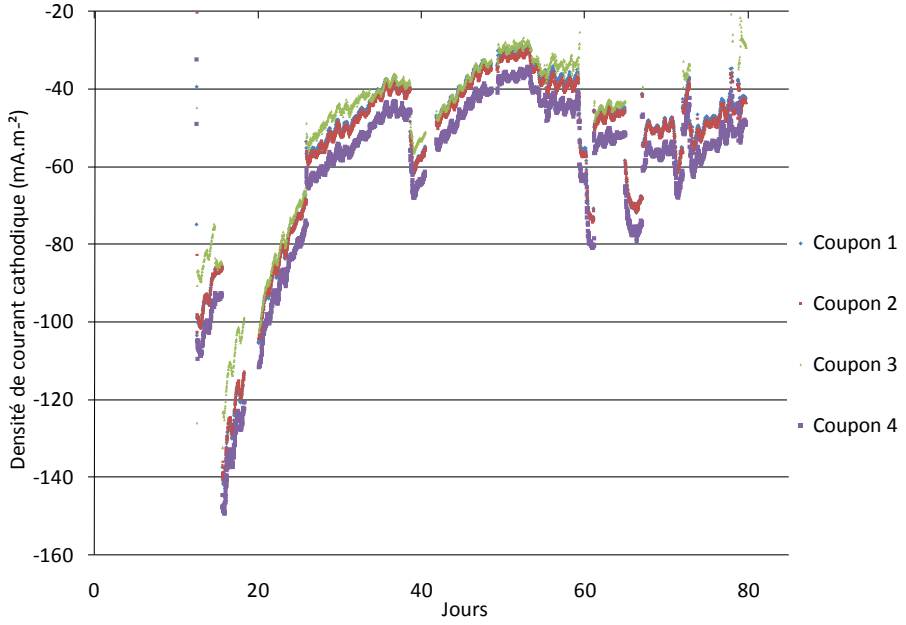


Figure V-8 : Courants cathodiques mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-100

Les valeurs de densités de courant sont comprises entre -140 mA.m^{-2} au début de l'essai et – 45 mA.m^{-2} en fin d'essai. La densité de courant diminue (en valeur absolue) au cours de l'essai, évolution probablement due à la formation de dépôts protecteurs à la surface des échantillons. Les valeurs ainsi atteintes sont 3 à 4 fois plus faibles que celles mesurées en sol Br-20. Les coupons du sol Br-20 reçoivent une densité de courant de protection plus élevée que le sol Br-100 alors que la valeur de potentiel de protection est la même. Cette différence est cohérente avec les valeurs de chute ohmique en sol Br-20 qui sont supérieures à celles du sol Br-100 alors que la résistivité de sol y est moindre (Tab. V-1).

Le tableau V-4 présente les valeurs de vitesses de corrosion résiduelle déduites des pertes de masse, ainsi que celles des potentiels et densités de courant cathodiques moyennées sur les 60 jours d'essai.

Br-100			
N° de coupon	$V_{corr\ rés}$ déduite de la perte de masse avec correction des 15 premiers jours de CL (µm.an^{-1})	$E_{off\ pc\ appliqué}$ moyen sur 60 jours de PC (V off/Cu/CuSO$_4$)	$j_{pc\ appliqué}$ moyen sur 60 jours de PC (mA.m^{-2})
1	5	-0,97 ± 0,07	-52 ± 21
2	12	-0,96 ± 0,09	-53 ± 21
3	11	-0,97 ± 0,09	-37 ± 28
4	2	-0,98 ± 0,07	-59 ± 21

Tableau V-4 : Vitesses déduites des pertes de masse, E_{off} et j_{pc} moyens mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-100

Dans le sol Br-100, les vitesses de corrosion résiduelle sont comprises entre 2 et 12 µm.an^{-1}, ces coupons peuvent être considérés comme bien protégés. Le coupon n°4 a reçu la densité de courant moyenne la plus forte des 4 coupons, (-59 mA.m^{-2}), et présente logiquement la vitesse de corrosion résiduelle la plus faible (2 µm.an^{-1}).

Les figures V-9 et V-10 concernent les résultats obtenus en sol Br-130.

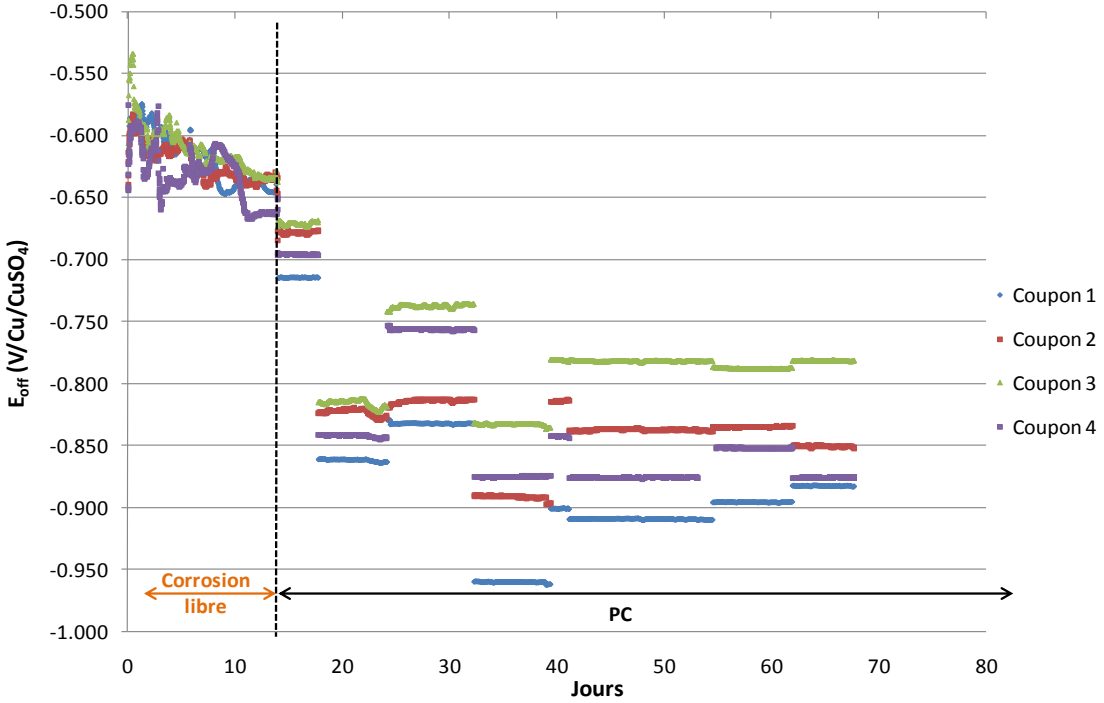


Figure V-9 : Valeurs de E_{off} mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-130

Pour le sol Br-130, les potentiels d'abandon au bout des 15 jours de CL sont compris entre -0,630 et -0,660 V/Cu/$CuSO_4$. Le potentiel de protection recommandé selon la norme EN 12954 :2001 est alors de -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$. Les coupons n° 1 et 2 ont bien été polarisés à ce potentiel, en revanche les coupons n° 3 et 4 présentent parfois des valeurs de E_{off} supérieures à -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$. Ceci est probablement dû à un mauvais contact entre le coupon et le sol qui ici n'est pas compacté.

La figure V-10 présente l'évolution des densités de courants cathodiques envoyées sur les coupons du sol Br-130.

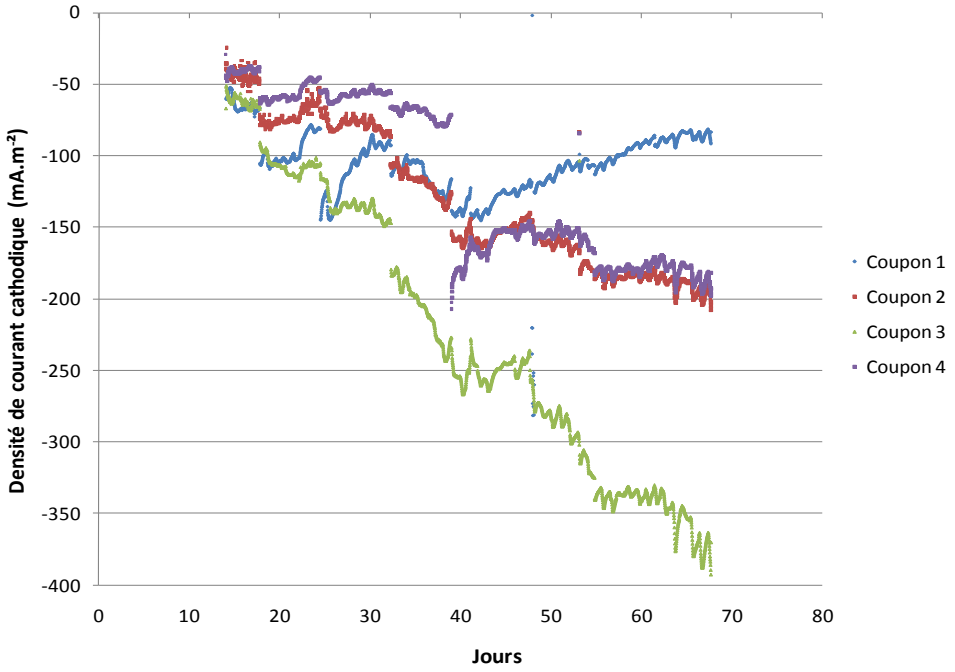


Figure V-10 : Courants cathodiques mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-130

Les densités de courant cathodiques sont comprises entre -50 mA.m^{-2} sur les 4 coupons en début d'essai pour terminer entre-390 pour le coupon n°3 et – 90 pour le coupon n°1. Les densités de courant augmentent au cours du temps, comme observé en sol Br-20. La densité de courant appliquée sur le coupon n° 3 est supérieure à celles des 3 autres coupons : jusqu'à – 350 mA.m^{-2} contre -200 mA.m^{-2} pour les coupons n° 2 et 3 et –90 mA.m^{-2} pour le coupon n° 1 en fin d'essai (Fig. V-10). Cette figure est un nouvel exemple de la dispersion de valeurs que l'on peut observer dans les milieux sol, même dans des conditions maîtrisées de laboratoire.

Le tableau V-5 présente les vitesses de corrosion résiduelle déduites des pertes de masse ainsi que le potentiel de protection moyen et la densité de courant cathodique moyenne envoyée pour chaque coupon du sol Br-130.

Br-130			
N° de coupon	**$V_{corr\ rés}$ déduite de la perte de masse avec correction des 15 premiers jours de CL ($\mu m.an^{-1}$)**	**$E_{off\ pc\ appliqué}$ moyen sur 60 jours de PC (V off/Cu/$CuSO_4$)**	**$j_{pc\ appliqué}$ moyen sur 60 jours de PC ($mA.m^{-2}$)**
1	5	-0,88 ± 0,10	-106 ± 23
2	5	-0,83 ± 0,09	-130 ± 49
3	20	-0,78 ± 0,07	-226 ± 96
4	Utilisé pour analyse	-0,80 ± 0,20	-117 ± 57

Tableau V-5 : Vitesses déduites des pertes de masse, E_{off} et j_{pc} moyens mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-130

Les vitesses de corrosion résiduelle mesurées pour les coupons n°1 et 2 (5 µm.an^{-1}) sont effectivement inférieures au seuil préconisé, bien que le potentiel appliqué au coupon n°2 ait été légèrement supérieur à -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$. La vitesse de corrosion résiduelle du coupon n°3 est par contre supérieure à 10 µm.an^{-1}. Le potentiel appliqué (-0,78 ± 0,07 V off/Cu/$CuSO_4$) est d'ailleurs significativement supérieur au potentiel de protection recommandé. On note également la forte densité de courant appliqué à ce coupon. Elle témoigne de conditions interfaciales favorables à la corrosion. Le coupon n°4 a été utilisé pour l'analyse DRX et Raman des dépôts formés en surface. Des produits de corrosion et des minéraux à base de magnésium ont été identifiés. Faute de temps, cette démarche analytique n'a pas été développée. Il est cependant clair que la nature et les propriétés des dépôts ainsi formés influent sur le comportement de l'électrode, c'est-à-dire de l'acier à protéger.

Les figures V-11 et V-12 présentent les résultats obtenus sur les coupons du sol Br-690.

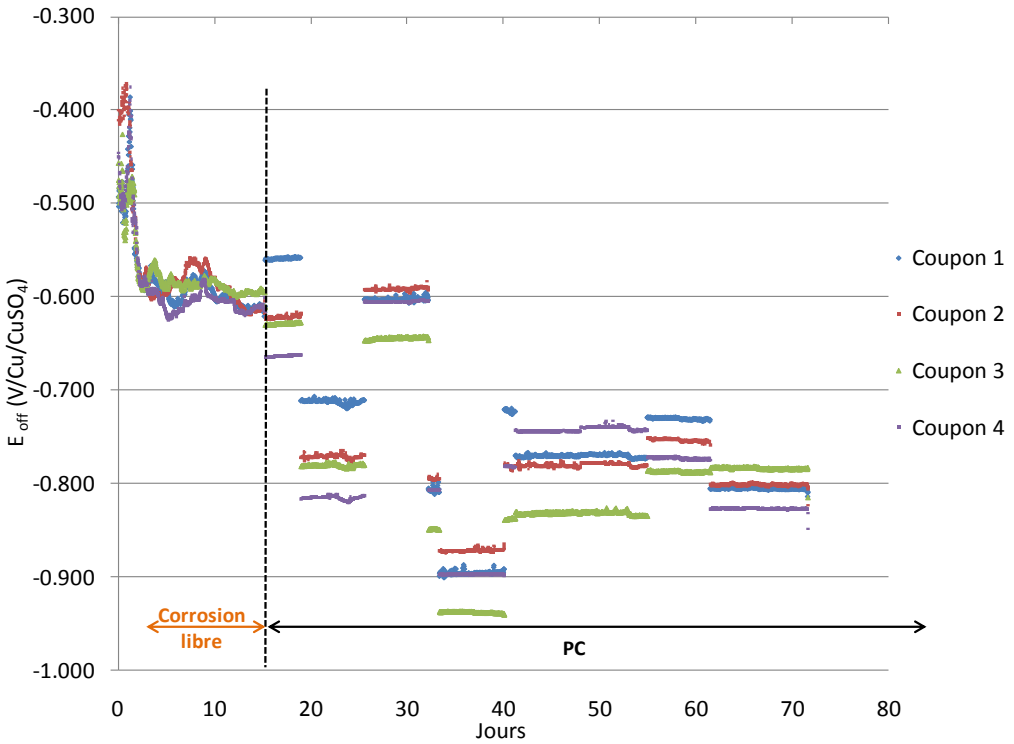


Figure V-11 : Valeurs de E_{off} mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-690

Pour le sol Br-690, les potentiels d'abandon au bout des 15 jours de CL sont compris entre -0,620 et - et -0,590 V/Cu/$CuSO_4$. Le potentiel de protection recommandé selon la norme EN 12954 :2001 est alors de -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$. On remarque une coupure intempestive de la PC entre le 21ème et le 28ème jour de l'essai. De plus, malgré des corrections régulières de la PC, il a été difficile de polariser les coupons au bon potentiel de protection à cause de la résistivité élevée du sol (690 Ω.m). Les E_{off} sont donc compris entre – 0,780 au début de l'essai et – 0,810 V off/Cu/$CuSO_4$ en fin d'essai.

La figure V-12 présente l'évolution des densités de courants cathodiques envoyées sur les coupons du sol Br-690.

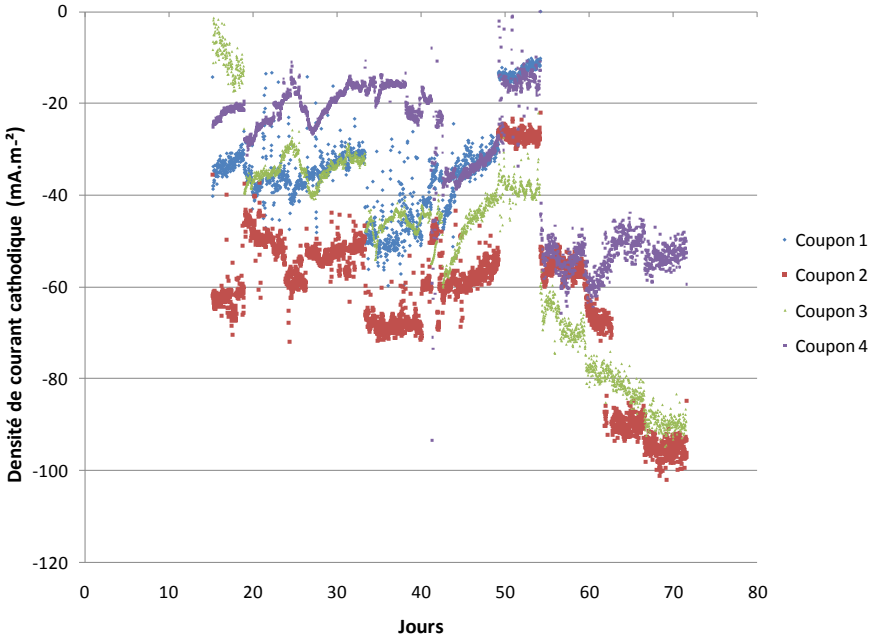


Figure V-12 : Courants cathodiques mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-690

Les densités de courant cathodiques varient du simple au triple entre le coupon n° 4 et le coupon n° 2, et reflètent, comme pour le coupon n°2 du sol Br-20, les disparités de comportement à l'interface que l'on peut observer en milieu sol. Sur le coupon n°1, la densité de courant n'a pas été enregistrée par la centrale durant les 20 derniers jours suite à un problème de branchement. Les densités de courant restent constantes pendant les 50 premiers jours et diminuent ensuite (en valeur absolue) sur les derniers jours de l'essai.

Le tableau V-6 présente les vitesses de corrosion résiduelle déduites des pertes de masse ainsi que le potentiel de protection moyen et la densité de courant cathodique moyenne envoyée pour chaque coupon du sol Br-690.

Br-690			
N° de coupon	$V_{corr\ rés}$ déduite de la perte de masse avec correction des 15 premiers jours de CL ($\mu m.an^{-1}$)	$E_{off\ pc\ appliqué}$ moyen sur 60 jours de PC (V off/Cu/$CuSO_4$)	$j_{pc\ appliqué}$ moyen sur 60 jours de PC ($mA.m^{-2}$)
1	9	-0,75 ± 0,11	-24 ± 18
2	21	-0,76 ± 0,08	-61 ± 18
3	Utilisé pour analyse	-0,79 ± 0,09	-50 ± 22
4	18	-0,77 ± 0,09	-32 ± 16

Tableau V-6 : Vitesses déduites des pertes de masse, E_{off} et j_{pc} moyens mesurés sur les coupons enfouis en sol Br-690

La vitesse de corrosion résiduelle du coupon n° 1 est de 9 $\mu m.an^{-1}$, donc conforme à la norme alors que son potentiel appliqué, $E_{off\ moyen}$, -0,75 ± 0,11 V off/Cu/$CuSO_4$, de 100 mV supérieur à celui recommandé par la norme, aurait laissée entendre des vitesses plus élevées. Les coupons n° 2 et 4 présentent des vitesses de corrosion résiduelle de 21 et 18 $\mu m.an^{-1}$, vitesses attendues vu qu'à aucun moment de l'essai leurs E_{off} n'ont été conformes à la norme. Le coupon n°3 a aussi été utilisé pour analyse, comme le coupon n°4 du sol Br-130.

Synthèse : Nous avons donc observé qu'à l'exception du sol Br-100, les densités de courants augmentent au cours du temps alors qu'il est plutôt attendu une diminution liée à la formation de dépôts qui viennent progressivement recouvrir la surface de l'acier. Les coupons enterrés en sol Br-20 présentent les densités de courant les plus élevées, entre -437 et -396 $mA.m^{-2}$ (Tab. V-3), suivis par les coupons du sol Br-130, entre -226 et -106 $mA.m^{-2}$ (Tab. V-5). Les densités de courant mesurées dans les sols Br-100 et Br-690 sont dans des gammes similaires. Elles sont comprises entre – 59 et – 37 pour le sol Br-100 (Tab V-4) et -61 et -24 pour le sol Br-690 (Tab. V-6). Toutes ces densités de courant sont en accord avec les gammes de valeurs définies par Uhlig, entre 10 et 500 $mA.m^{-2}$ [UHL-1985].

Rappelons ici, que les sols Br-20 et Br-130 sont humidifiés avec la solution de Na_2SO_4, tandis que les sols Br-100 et Br-690 sont humidifiés avec de l'eau déminéralisée. Le sol Br-20 a une teneur en eau plus élevée que le sol Br-130, 40%/saturation contre 30 %/saturation pour le sol Br-130, il y a donc plus de solution interstitielle, et donc plus de porteurs de charges dans les pores du sol Br-20 que dans ceux de Br-130.
Pour les sols humidifiés avec de l'eau déminéralisée, l'explication est un peu différente : certes le sol Br-100 est plus humide que le sol Br-690 (40 %/saturation contre 30%/saturation) mais l'ajout d'eau déminéralisée n'apporte pas d'éléments conducteurs supplémentaires dans la solution interstitielle. Cette hypothèse permettrait d'expliquer que les valeurs moyennes des densités de courant de protection soient similaires dans ces 2 sols, et inférieures à celles enregistrées dans les sols Br-20 et Br-130.

En ce qui concerne les vitesses de corrosion résiduelle, elles sont logiquement plus faibles que celles que l'on peut observer en corrosion libre et qui sont 105 ± 51 $\mu m.an^{-1}$ en sol Br-20, 107 ± 70 $\mu m.an^{-1}$ en sol Br-100, 132 ± 11 $\mu m.an^{-1}$ en sol Br-130 et 93 ± 14 $\mu m.an^{-1}$ en sol Br-690 (annexe IV). La protection cathodique a donc clairement diminué la vitesse de corrosion. Le tableau V-7 rassemble les vitesses de corrosion résiduelle moyennes obtenues sur les 4 sols de Bretagne.

	60 jours de PC			
	Vmin	Vmax	Vmoyenne	Ecartype
Br-20	5	58	24	20
Br-100	5	12	7	5
Br-130	5	20	10	9
Br-690	9	21	16	6

Tableau V-7 : Vitesses de corrosion résiduelle déduites des pertes de masse avec correction de la perte de masse subie pendant les 15 premiers jours de corrosion libre pour le sol de Bretagne

Les coupons du sol Br-20 présentent une vitesse de corrosion résiduelle moyenne très élevée par rapport à 10 µm.an^{-1}. Ceci est dû à un seul coupon, le n°2, qui, avec 58 µm.an^{-1} fait fortement augmenter la moyenne. Si l'on exclut ce coupon, la vitesse de corrosion résiduelle moyenne tombe à 12 µm.an^{-1}, valeur proche de celle préconisée. Les coupons des sols Br-100 et Br-130 présentent des vitesses de corrosion résiduelle moyennes inférieures aux 10 µm.an^{-1} recommandés par la norme. Le niveau de PC appliqué au sol Br-690, même s'il n'était pas forcément conforme à la norme tout au long de l'essai, permet de garantir une vitesse proche des 10 µm.an^{-1}, à savoir 16 ± 6 µm.an^{-1}. Ainsi, malgré quelques exceptions, les coupons dans les sols de Bretagne peuvent être considérés comme bien protégés.

5.1.3. Suivi de la corrosion résiduelle via les courbes de polarisation

Dans un premier temps, les vitesses de corrosion résiduelle présentées plus haut sont comparées avec les résultats obtenus sur un panel de courbes de polarisation en sol Br-20 et Br-100. Cet ensemble de courbes met en valeur la dispersion des résultats que l'on peut avoir pour un même acier dans un même sol, dispersion également observée avec les vitesses corrosion résiduelle moyennes déduites des pertes de masse. Dans un second temps, il a paru pertinent de réaliser les courbes de polarisation sur les coupons dont la perte de masse est mesurée en fin d'essai. Par l'interprétation des courbes de polarisation, la vitesse de corrosion résiduelle instantanée a donc été mesurée, en sol Br-20, tous les 15 jours environ sur 2 coupons distincts. L'ensemble des résultats a mis en valeur l'évolution de cette vitesse de corrosion résiduelle instantanée.
Le courant anodique résiduel est obtenu par l'application du protocole d'interprétation des courbes présenté au chapitre II. Il est relié à la vitesse de corrosion résiduelle selon la loi de Faraday :

$$V_{corrrés} = i_{anrés} \frac{M}{n * \rho * F} \quad \text{(V-1)}$$

Avec :

$i_{an\ rés}$	la densité de courant anodique résiduel (A.cm^{-2}) :
M	la masse molaire (g.mol^{-1}) (56 pour le fer)
F	la constante de Faraday 96485 C.mol^{-1}
n	le nombre d'électrons (2 pour le fer)
ρ	la masse volumique (g.cm^{-3}) (7,87 pour l'acier)
$V_{corr\ rés}$	la vitesse de corrosion résiduelle en m.s^{-1}

Dans le cas du fer, cette équation devient :

$$V_{corrrés} = 1{,}17 * I_{anrés} \quad \text{(V-2)}$$

Avec $V_{corr\ rés}$ en µm.an^{-1} et $I_{an\ rés}$ en mA.m^{-2}.

Le premier paragraphe concerne la série de courbes obtenues en sol Br-20, suivi des résultats de suivi de vitesses de corrosion résiduelle dans le même sol, sur un coupon après 7 jours de CL et 34 jours de PC, puis sur un autre dans les mêmes conditions que les résultats présentés au paragraphe 2, c'est-à-dire 15 jours de CL et 60 jours de PC. Le dernier paragraphe présente la série de courbes obtenues en sol Br-100.

5.1.3.1.a) Etude de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) déduites de différentes courbes obtenues en sol Br-20

Les résultats suivants concernent les courbes obtenues en sol Br-20. La figure V-13 présente des courbes tracées après 24 h de CL puis 1 jour (courbe noire) et 21 jours (courbe rouge) de PC sur 2 coupons différents.

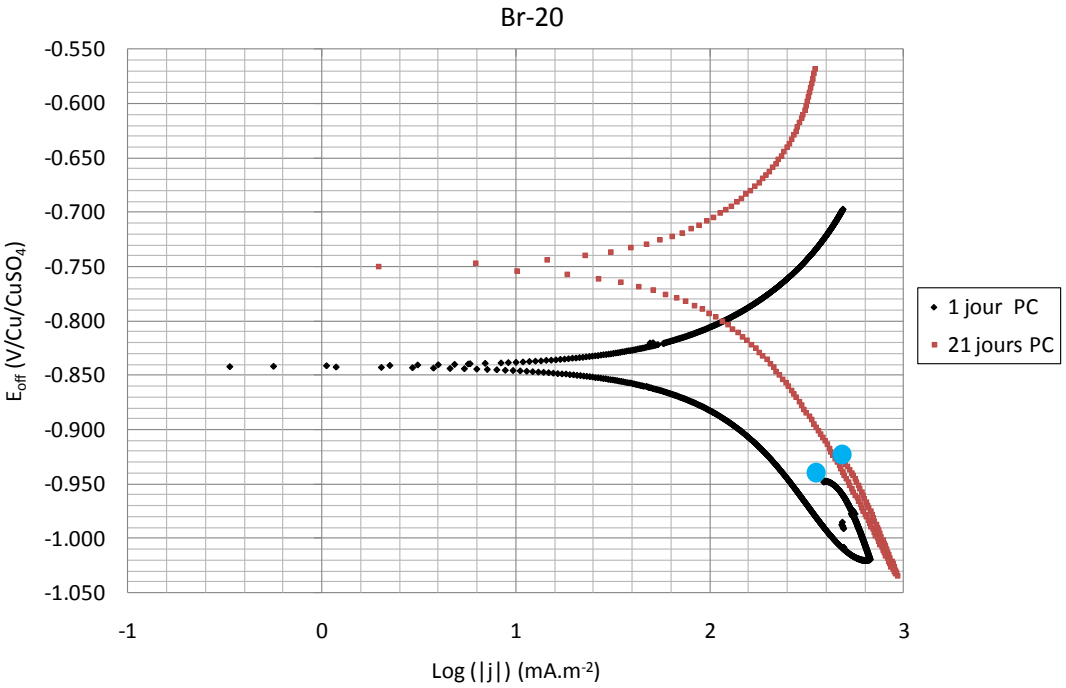


Figure V-13 : Courbes obtenues après pré-polarisation en sol Br-20.
Courbe à 1 jour de PC, E_{off} = -0,948 V off/Cu/$CuSO_4$, R_e = 396 Ω, courbe à 21 jours de PC, E_{off} = -0,931 V off/Cu/$CuSO_4$, R_e = 353 Ω. Pour les 2 courbes, $V_{balayage}$ = 5 mV.s^{-1}

Dans le cas de courbes obtenues après polarisation, le point de départ de la courbe (indiqué par un point bleu sur la figure V-13) renseigne sur la valeur de E_{off} et de la densité de courant appliquée sur ce coupon. Ces points de départ permettent de voir que la densité de courant cathodique a augmenté entre 1 jour et 21 jours de PC : la valeur est de -385 mA.m^{-2} après 1 jour de PC et de -513 mA.m^{-2} après 21 jours de PC. Ce phénomène d'augmentation est identique à celui observé dans le même sol pendant 60 jours de PC (Fig. V-6).

Sur ces 2 courbes, il est visible que le décalage entre le balayage aller et le balayage retour est plus faible après 21 jours qu'après 1 jour. En effet, on peut considérer qu'après un certain temps de PC, le fait de descendre dans des gammes de potentiels encore plus cathodiques ne perturbe plus la surface de l'échantillon.

On remarque également que le potentiel de corrosion E_{corr} a évolué suite à l'application de la PC. Il est plus élevé après 21 jours de PC, passant de -0,840 V/Cu/$CuSO_4$ à -0,750 V/ Cu/$CuSO_4$. Cette augmentation de E_{corr} peut être due à une évolution de la surface du métal. Même sous PC des produits de corrosion se forment [BAR-2009], [LAN-2005], en quantité certes limitée puisque la cinétique du phénomène est ralentie. Néanmoins, la présence de ce film solide influe nécessairement sur le comportement de l'interface métal/milieu.

Cependant, la variation de E_{corr} est difficilement interprétable en l'absence d'analyses de la surface du métal. En outre, des modifications du milieu au contact du métal peuvent également induire une variation de E_{corr}.

Le tableau V-8 résume les résultats extraits des courbes réalisées en sol Br-20 sur plusieurs coupons ayant été pré-polarisés pendant différentes durées de PC. Chaque coupon a été laissé 24 h en corrosion libre avant l'application du potentiel de PC.

Br-20		$V_{corr\ rés}$ ($\mu m.an^{-1}$)		
		V maximale	V minimale	V moyenne
Courbes de polarisation obtenues sur des coupons polarisés entre 1 h et 2 jours	Nombre de courbes : 5	48	0	**15**
Courbes de polarisation obtenues sur des coupons polarisés entre 3 et 10 jours	Nombre de courbes : 7	33	2	**12**
Perte de masse sur 4 coupons après 60 jours de PC (correction faite des 15 premiers jours de CL)		58	5	**24**

Tableau V-8 : Résultats issus des courbes obtenues sur des coupons enterrés en sol Br-20

Il est d'abord utile de rappeler que les courbes de polarisation n'ont pas été réalisées sur les coupons où la perte de masse a été effectuée, et ceci dans un souci de ne pas perturber les coupons mis sous PC durant 60 jours. Globalement, les valeurs de vitesse de corrosion résiduelle déduites des courbes de polarisation sont du même ordre de grandeur que celles déduites des mesures de perte de masse.

Les courbes de polarisation, qui permettent d'obtenir une vitesse à un temps donné, montrent que la vitesse de corrosion résiduelle tend à diminuer au cours du temps. Si l'on considère les courbes de la figure V-13, on déduit de la courbe obtenue après 1 jour de PC une vitesse de corrosion résiduelle de 25 ± 3 $\mu m.an^{-1}$, tandis que celle obtenue après 21 jours de PC donne une vitesse de 14 ± 2 $\mu m.an^{-1}$. Cette diminution de la vitesse de corrosion résiduelle pourrait être due au recouvrement progressif de la surface par les produits de la corrosion résiduelle et, éventuellement, par d'autres dépôts minéraux, dont la formation pourrait être favorisée par l'augmentation du pH interfacial selon les équations (IV-2) et (IV-3).

La vitesse de corrosion résiduelle moyenne déduite des mesures de perte de masse, soit 24 $\mu m.an^{-1}$, est sensiblement plus élevée que celle déduite des courbes de polarisation aux temps longs (12 $\mu m.an^{-1}$), à laquelle elle doit pouvoir être comparée. Rappelons qu'un des coupons utilisés pour les mesures de pertes de masse présentait une valeur anormalement élevée de 58 $\mu m.an^{-1}$. Si l'on exclut ce coupon, la vitesse moyenne tombe à 12 $\mu m.an^{-1}$, en excellent accord avec les valeurs déduites des courbes de polarisation.

5.1.3.1.b) Suivi de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) sur 2 coupons enterrés en sol Br-20

Coupon soumis à 7j de CL + 34 jours de PC

Le coupon considéré ici a été laissé 7 jours en CL avant de se voir appliquer un potentiel de PC de -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$. Des courbes de polarisation ont été réalisées après 7 jours de CL, puis après 2, 6, 9 et 34 jours de PC. Elles sont présentées sur la figure V-14.

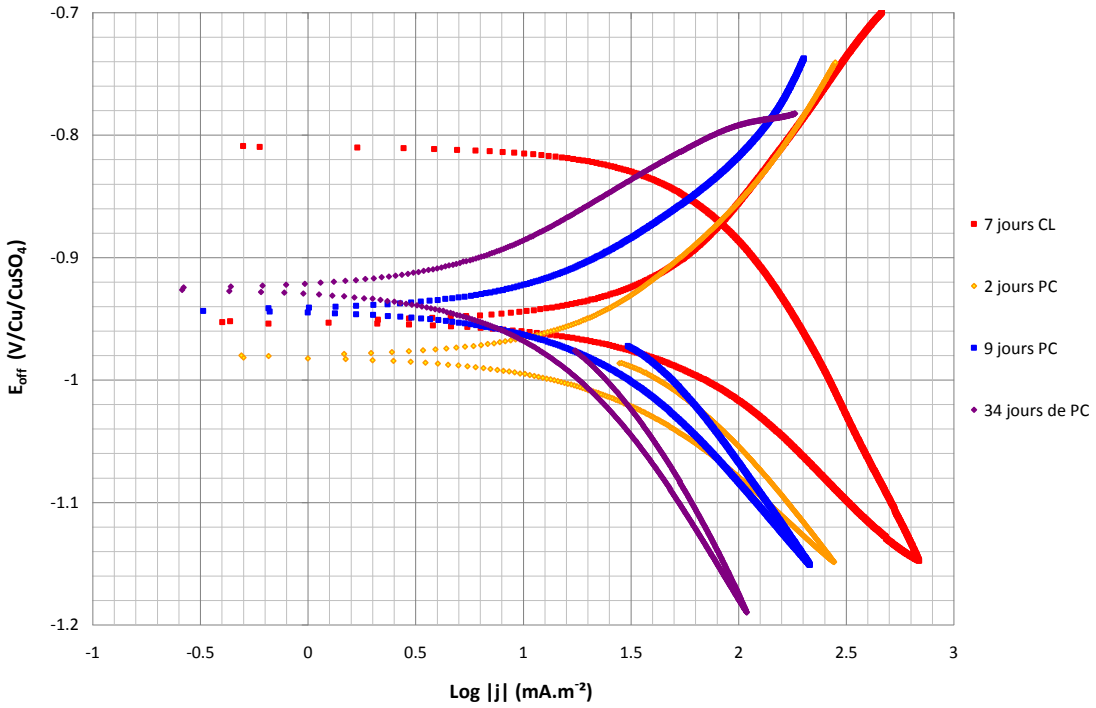


Figure V-14 : Courbes de polarisation obtenues avec un coupon placé sous PC pendant 34 jours en sol Br-20. Pour plus de clarté, la courbe à 6 jours de PC n'est pas représentée.

Le phénomène d'hystérésis, c'est-à-dire le décalage entre les deux branches cathodiques de chaque courbe, est moins marqué lorsque le coupon est sous PC (courbes jaune, bleue et violet par rapport à la corrosion libre : courbe rouge à 7 jours de CL. On remarque comme sur la figure V-13, que cette hystérésis diminue pour les courbes sous PC : il est de 20 mV après 2 jours de PC et n'est plus que de 8 après 34 jours. Ici aussi, on pourrait donc considérer que notre interface se stabilise au cours du temps de l'essai et devient de plus en plus représentative d'une interface réelle canalisation sous PC/sol. La courbe rouge après 7 jours de corrosion libre indique que le potentiel d'abandon est de -0,809 V/Cu/CuSO$_4$, ce qui est significatif de conditions anoxiques.

Dans un deuxième temps, il est possible de remarquer que les courbes du coupon sous PC changent avec le temps. Schématiquement, elles se décalent vers des densités de courant plus faibles au cours de l'essai, et cela dans les régions anodiques et cathodiques. Ce décalage pourrait indiquer une diminution du courant de corrosion résiduelle, ce que nous allons vérifier par la suite. Le tableau V-9 présente les paramètres mesurés avant l'acquisition des courbes.

Conditions expérimentales			Paramètres mesurés avant la courbe			
Temps de corrosion libre (jours)	Temps de PC (jours)	Vitesse de balayage (mV.sec^{-1})	E_{on} (V/Cu/CuSO$_4$)	R_e (Ω)	$I_{pc\ appliqué}$ (mA.m^{-2})	$E_{off} = E_{pc\ appliqué}$ (V/Cu/CuSO$_4$)
7	0	1	-0.809	734		
	2		-1.000	1089	-23.6	-0.986
	6		-1.001	1391	-25.6	-0.98
	9		-1.001	1860	-22.2	-0.972
	34		-1.002	2947	-15.8	-0.976

Tableau V-9 : Récapitulatif des conditions expérimentales et mesures préliminaires au tracé des courbes

Les valeurs de résistance d'électrolyte augmentent avec le temps, de 734 jusqu'à 2947 Ω, évolution peut-être due à la formation de dépôts protecteurs à l'interface. Cette hypothèse est confirmée par la diminution du courant cathodique envoyé, de -23,6 à -15,8 $mA.m^{-2}$, alors que le E_{off} reste stable entre -0,986 et -0,976 V off/Cu/$CuSO_4$: ainsi moins de courant est nécessaire pour maintenir le coupon à un même potentiel off.
Les résultats de l'interprétation des courbes sont résumés dans le tableau V-10.

Conditions expérimentales		Paramètres déterminés sur la courbe					
Temps de corrosion libre (jours)	Temps de PC (jours)	b_a (V)	b_c (V)	$I_{an\ rés}$ à $E_{pc\ appliqué}$ ($mA.m^{-2}$)	$V_{corr\ rés}$ à $E_{pc\ appliqué}$ ($\mu m.an^{-1}$)	$I_{pc\ théorique}$ ($mA.m^{-2}$)	$E_{pc\ théorique}$ (V/Cu/$CuSO_4$)
7	0	0.146	0.345	I_{corr} = 69.6	V_{corr} = 81		
	2	0.221	0.168	26.5	31	138	-1.10
	6	0.199	0.212	17.8	21	71	-1.04
	9	0.188	0.200	15.7	18	54	-1.02
	34	0.237	0.292	9	11	22	-0.98

Tableau V-10 : Données extraites des courbes de polarisation obtenues sur un coupon sous PC pendant 34 jours en sol Br-20

La vitesse de corrosion libre a été estimée à 81 $\mu m.an^{-1}$ au 7ème jour de CL. L'application de la PC fait dans un premier temps chuter cette vitesse à 31 $\mu m.an^{-1}$ (mesure après 2 jours de PC). Dans un deuxième temps, les vitesses de corrosion résiduelle diminuent pour atteindre 11 $\mu m.an^{-1}$. Le suivi effectué ici permet d'observer très clairement la diminution de la densité de courant anodique résiduelle au cours du temps, telle que déjà observée sur les courbes ponctuelles en sol Br-20 présentées dans le paragraphe précédent. Ce phénomène est certainement dû à l'évolution de l'interface acier/sol, et probablement, comme déjà mentionné, à la formation d'une fine couche de produits de corrosion et/ou de dépôts calcomagnésiens.

Les densités de courant théoriques à appliquer pour obtenir une vitesse de 10 $\mu m.an^{-1}$ diminuent au cours du temps, de 138 à 22 $mA.m^{-2}$ (Tab. V-10), et sont dans les gammes de valeurs appliquées sur le terrain par les opérateurs de transport. La valeur de potentiel de protection théorique déterminée à partir de la courbe de polarisation après 34 jours de PC est en accord avec celle recommandée par la norme EN 12954 : 2001 : -0,980 contre -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$ de la norme. Les valeurs plus élevées de potentiel de protection théorique déterminées sur les autres courbes, de -1,10 à -1,02 V off/Cu/$CuSO_4$ (Tab. V-10) peuvent indiquer que les processus à l'interface ne sont pas encore stabilisés.

Les vitesses de corrosion résiduelle présentant une diminution au cours du temps, l'intégration de la courbe $V_{corr\ rés}$= f(t) a été réalisée comme précédemment (chapitre IV) pour un coupon en CL (Fig. V-15).

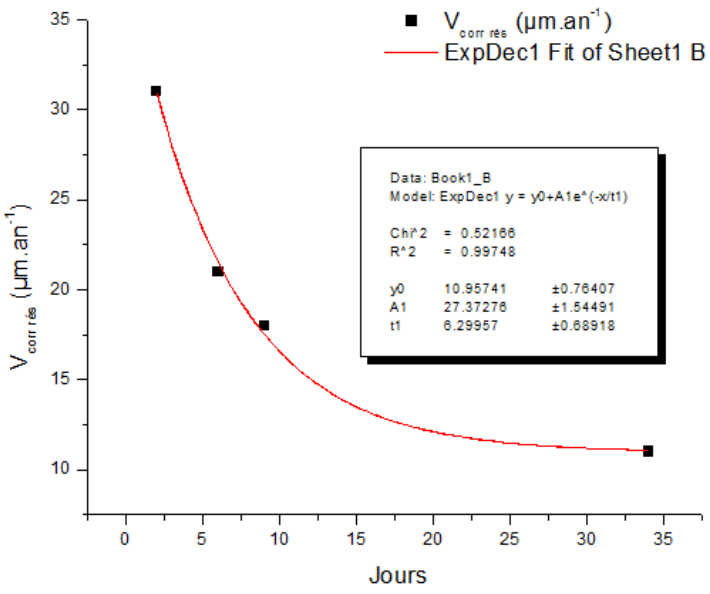


Figure V-15 : Intégration de la courbe $V_{corr\ rés}$ = f (t) avec le logiciel Origin 8.1

L'aire déterminée sous la courbe est de 525 µm.an^{-1}.jour sur 32 jours de PC, puisque les courbes de polarisation ont été réalisées entre 2 et 34 jours de PC. Si l'on ramène donc cette aire sur les 34 jours effectifs de PC, la vitesse de corrosion résiduelle est de 15 µm.an^{-1}, qui correspond à une perte d'épaisseur de 1,4 µm pendant les 34 jours de PC.
Cette valeur est comparée avec la mesure de perte de masse de ce même coupon réalisée en fin d'essai. La perte de masse totale est de 5,1 µm. Si l'on considère que 1,4 µm a été perdu pendant les 34 jours de PC, alors 3,7 µm ont été perdus pendant les 7 premiers jours lorsque le coupon était en CL. La perte de masse initiale correspondrait à une vitesse de corrosion initiale de 192 µm.an^{-1} environ, valeur similaire à celles observées en CL dans ce même sol qui était, en moyenne, de 105 µm.an^{-1} (Annexe IV).

Coupon soumis à 15j de Cl + 60 jours de PC

Les résultats suivants correspondent à un coupon laissé en sol Br-20 pendant 15 jours de CL puis 60 jours de PC. Dans ce cas aussi des courbes de polarisation ont été enregistrées à différents temps de l'essai. La figure V-16 montre l'évolution au cours du temps du potentiel E_{off} et de la densité de courant de ce coupon.

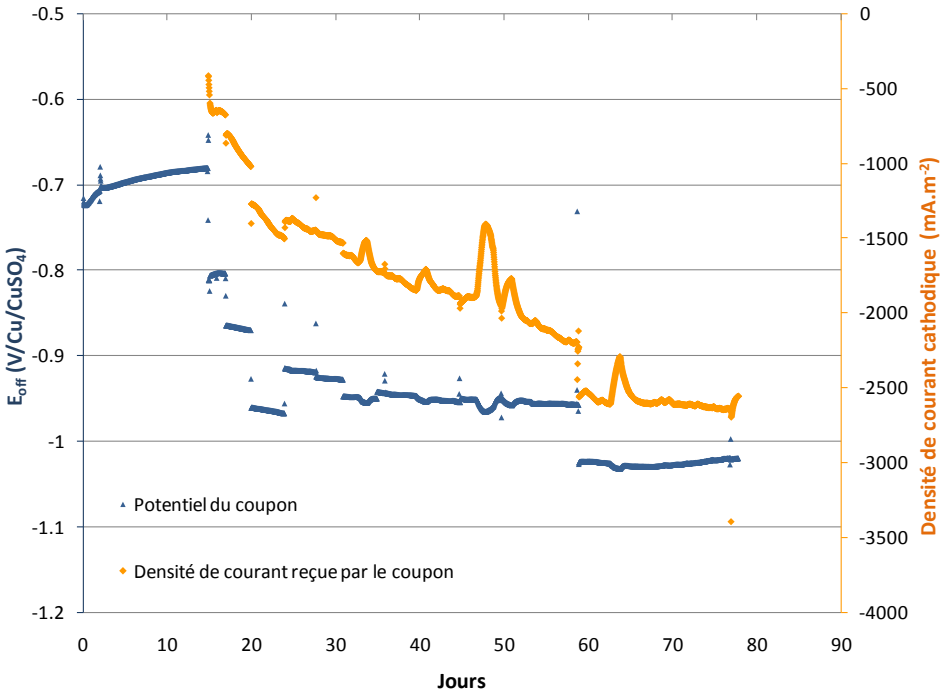


Figure V-16 : Potentiel et densité de courant cathodique du coupon en sol Br-20

La valeur du potentiel d'abandon est de -0,690 V/Cu/$CuSO_4$ après les 15 jours de CL. Dans ce cas, le potentiel de protection recommandé par la norme est de -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$. Le potentiel $E_{off\ appliqué}$ est compris entre -0,800 et -1,020 V off/Cu/$CuSO_4$, valeurs en accord avec la norme EN 12954 : 2001. La densité de courant cathodique est en constante augmentation (en valeur absolue), phénomène également observé sur les coupons laissées 60 jours sous PC en sol Br-20 (Fig. V-6).

Les courbes de polarisation obtenues sont présentées sur la figure V-17. Par souci de clarté, les courbes après 2 jours de CL, 4h, 1 jour, 2, 5, 44 jours de PC ne sont pas représentées.

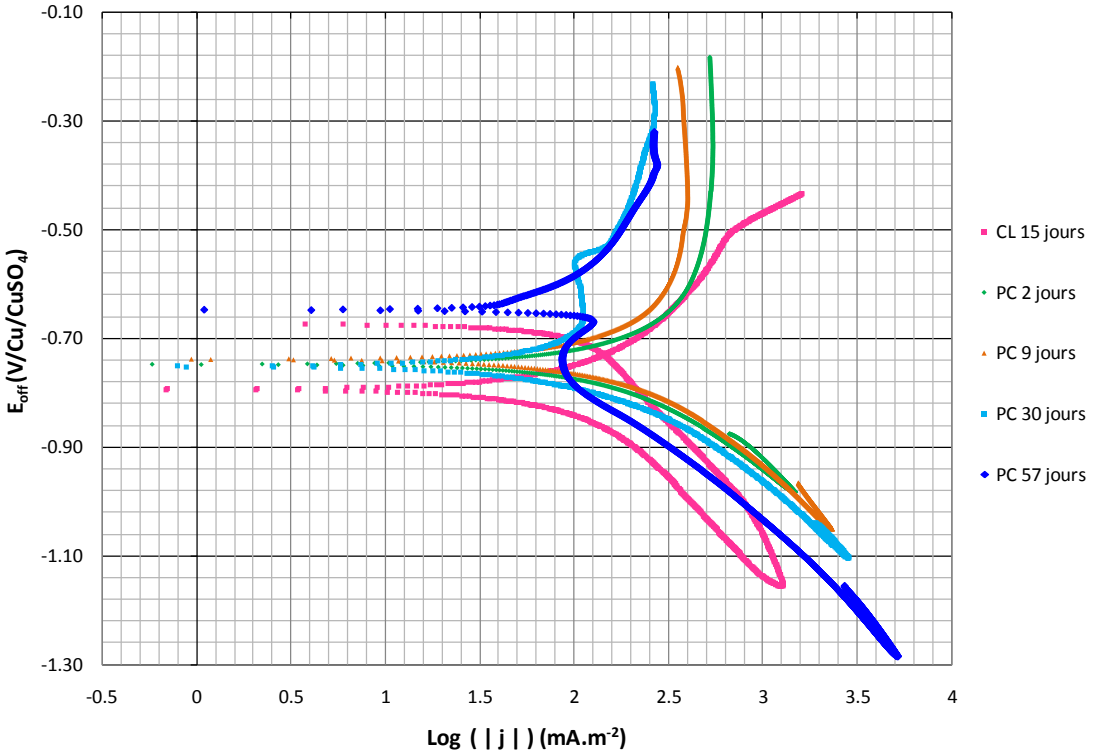


Figure V-17 : Courbes de polarisation obtenues sur le coupon sous PC pendant 60 jours en sol Br-20

Bien qu'ils soient moins marqués que dans l'essai précédent, les hystérésis semblent diminuer avec le temps. Au bout de 30 jours, le balayage retour se confond pratiquement avec le balayage aller. Contrairement à l'essai précédent, les parties cathodiques des courbes ne présentent pas de décalage vers les densités de courant plus faibles au cours de l'essai. Seule la branche cathodique de la courbe obtenue après 57 jours de PC est décalée vers des densités de courant plus faibles. Ceci pourrait traduire un appauvrissement en oxygène de l'interface. La mesure du potentiel redox via une électrode de platine située à proximité du coupon confirme cette hypothèse (Fig. V-18).

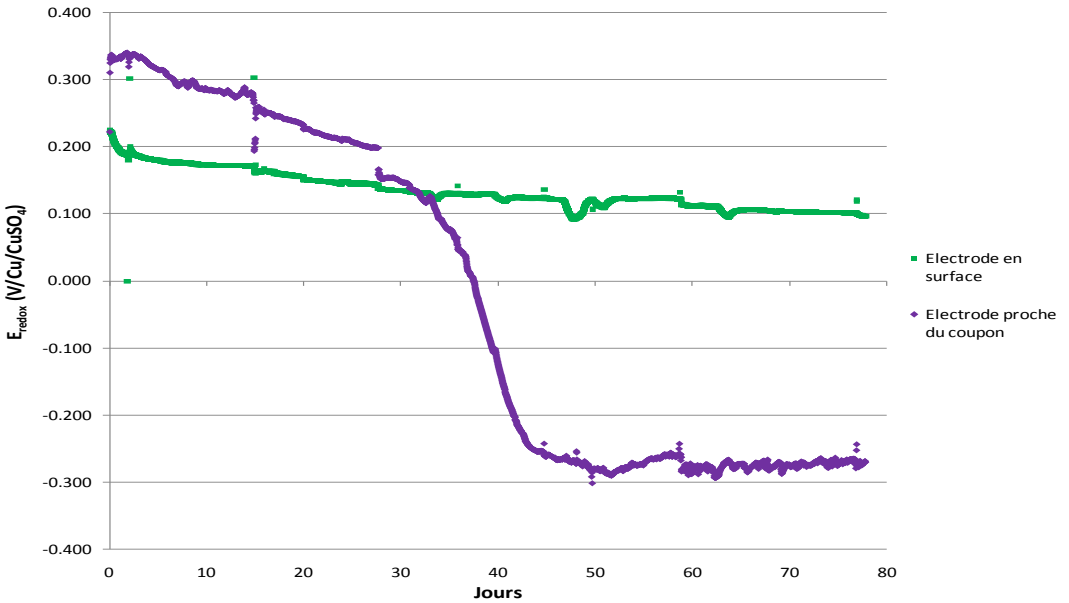


Figure V-18 : Potentiels redox mesurés entre une électrode de platine et une électrode Cu/CuSO$_4$, l'une enterrée à 5 cm de la surface et la 2nde proche du coupon.

On remarque que la diminution du potentiel redox n'est observée qu'au voisinage du coupon. Le potentiel chute de 0,300 à -0,290 V /Cu/$CuSO_4$. A l'inverse, l'électrode placée en surface affiche une valeur de potentiel redox quasi constante comprise entre +0,200 et +0,100 V/Cu/$CuSO_4$. Ainsi l'électrode proche du coupon est bien représentative d'une diminution locale du potentiel redox et pas d'un effet global mesuré sur l'ensemble de la cellule. Il y a donc bien un appauvrissement de l'oxygène dans l'environnement proche du coupon. Les conditions, déjà voisines de l'anoxie au départ, sont alors probablement réellement anoxiques. On note que la densité de courant à – 1 V off/Cu/$CuSO_4$ a décrue de $10^{+3,1}$ à $10^{+2,9}$. Ceci confirme que la composante cathodique est essentiellement due à la réduction de l'eau.

Le tableau V-11 récapitule les conditions expérimentales et les mesures préliminaires au tracé des courbes de polarisation.

Conditions expérimentales			Paramètres mesurés avant la courbe			
Temps de corrosion libre (jours)	Temps de PC (jours)	Vitesse de balayage ($mV.sec^{-1}$)	E_{ab}/E_{on} (V/Cu/$CuSO_4$)	R_e Spectroscopie d'impédance (Ω)	$I_{pc\ appliqué}$ ($mA.m^{-2}$)	$E_{off} = E_{pc\ appliqué}$ (V/Cu/$CuSO_4$)
2	0	1	-0.706	466		
15	0		-0.674	556		
15	4h		-1.116	586	-581.5	-0.945
	1		-1.101	700	-697.3	-0.857
	2		-1.106	688	-665.8	-0.857
	5		-1.116	493	-1179.7	-0.869
	9		-1.126	385	-1536.7	-0.967
	30		-1.268	242	-1892.3	-1.039
	44		-1.275	182	-2217.1	-1.073
	57		-1.345	140	-2735.3	-1.154

Tableau V-11 : Récapitulatif des conditions expérimentales et mesures préliminaires au tracé des courbes

Les valeurs de E_{off} définies par le point de départ des courbes de polarisation sont différentes de celles obtenues par correction de la chute ohmique avec le Coucou 4 voies (Fig. V-17) : -1;039 V off/Cu/$CuSO_4$ après 30 jours de PC soit 45 jours d'essai dans le tableau V-7 contre -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$ sur la figure V-17. Le problème d'interprétation des spectres d'impédance lorsque le système s'éloigne des processus taféliens pourrait expliquer cette différence entre les valeurs de chute ohmique mesurées avec le coucou et celles calculées à partir de la résistance d'électrolyte.

Le tableau V-12 résume les résultats extraits de l'interprétation de chaque courbe de polarisation de la figure V-18.

Conditions expérimentales		Paramètres déterminés sur la courbe								
Temps de corrosion libre (jours)	Temps de PC (jours)	E_{corr} (V/Cu/$CuSO_4$)	I_{corr} ($mA.m^{-2}$)	b_a (V)	b_c (V)	B (V)	$I_{an\ rés}$ à E_{pc} appliqué ($mA.m^{-2}$)	**$V_{corr\ rés}$ à E_{pc} appliqué ($\mu m.an^{-1}$)**	$\lvert I_{pc\ théorique} \rvert$ ($mA.m^{-2}$)	$E_{pc\ théorique}$ (V/Cu/$CuSO_4$)
2	0	-0.749	198.2	0.043	0.468	0.017				
15	0	-0.793	100.0	0.038	0.354	0.015				
15	4h			0.331	0.400		109	**128**	5882	-1.31
	1			0.273	0.260		104	**122**	6670	-1.15
	2			0.238	0.270		58	**68**	3294	-1.08
	5			0.232	0.290		47	**55**	1912	-1.01
	9			0.216	0.321		24	**28**	2545	-1.06
	30			0.253	0.310		22	**26**	4823	-1.14
	44			0.387	0.318		12	**14**	3169	-1.14
	57			0.302	0.318		18	**21**	4421	-1.25

Tableau V-12 : Données extraites des courbes de polarisation obtenues sur un coupon sous PC pendant 60 jours en sol Br-20

On observe de nouveau la décroissance des vitesses de corrosion résiduelle au cours du temps : les valeurs des vitesses de corrosion résiduelle diminuent de 128 $\mu m.an^{-1}$ après 4 h de PC à 21 $\mu m.an^{-1}$ en fin d'essai. Les valeurs des densités de courant à appliquer pour obtenir une vitesse anodique résiduelle de 10 $\mu m.an^{-1}$ sont comprises entre 5 882 et 1 912 $mA.m^{-2}$ (Tab. V-12). Ces valeurs sont très supérieures à celles proposées par Uhlig (entre 10 et 500 $mA.m^{-2}$) [UHL-1985]. Les valeurs de potentiels de protection déterminés avec les courbes de polarisation sont elles aussi très supérieures à celles recommandées par la norme : entre -1,31 et -1,01 V off/Cu/$CuSO_4$ (Tab. V-12). La méthode montre ici ces limites. Sa précision n'est pas assez importante pour définir des valeurs de densité de courant et/ou de potentiels de protection à appliquer. Pour définir ces valeurs avec précision, nous pouvons suggérer l'utilisation d'une procédure itérative permettant de se rapprocher pas à pas du potentiel $E_{pc\ théorique}$ recherché. A chaque itération, l'électrode sera ainsi polarisée à un potentiel plus proche de $E_{pc\ théorique}$ et l'extrapolation sera de moins en moins erronée. Par exemple, il faudrait se placer ici à la valeur moyenne préconisée ($E_{pc\ théorique}$ = -1,15 V off/Cu/$CuSO_4$), évaluer de nouveau la vitesse de corrosion résiduelle, en déduire le cas échéant une nouvelle valeur de $E_{pc\ théorique}$, etc.

En intégrant la courbe $V_{corr\ rés}$= f(t) comme précédemment (Fig. V-19), on obtient une aire sous la courbe de 1520 $\mu m.an^{-1}$.jour, ce qui correspond à une vitesse de 26 ± 5 $\mu m.an^{-1}$., soit une perte d'épaisseur de 4,3 µm. Le coupon a réellement perdu 11,4 µm pendant cet essai, ce qui correspondrait à une épaisseur perdue de 7,1 µm pendant la phase de corrosion libre. Cette perte d'épaisseur durant la corrosion libre représenterait une vitesse de corrosion de 173 $\mu m.an^{-1}$, valeur en accord avec les résultats obtenus avec les coupons décapés après 15 jours de CL qui est de 10,1 µm, soit 246 $\mu m.an^{-1}$ (Annexe IV). La valeur de 26 $\mu m.an^{-1}$ n'est pas concordante avec les mesures de pertes de masse effectuées sur ce même coupon, qui ont conduit à une vitesse de corrosion résiduelle de 8 ± 5 $\mu m.an^{-1}$. En revanche, elle reste cohérente avec les valeurs obtenues dans ce sol : de moins de 5 à 58 $\mu m.an^{-1}$ (Tab. V-2). Les courbes de polarisation donnent donc des résultats cohérents avec les pertes de masse.

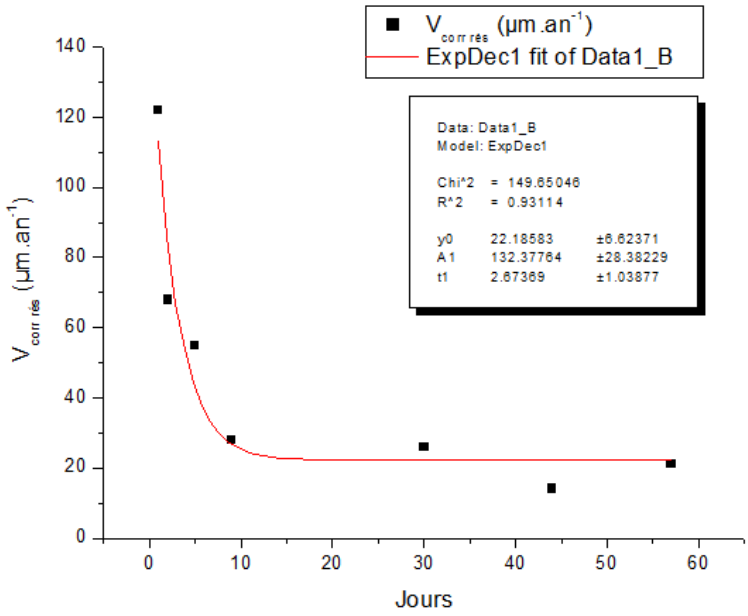


Figure V-1921 : Intégration de la courbe $V_{corr\ rés}$=f(t) avec le logiciel Origin 8.1

Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus par voltamétrie en sol Br-100.

5.1.3.1.c) Etude de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) sur différentes coupons en sol Br-100

La figure V-20 présente 2 courbes obtenues en sol Br-100 après 24 h de CL puis 1 h (courbe noire) et 10 jours (courbe rouge) de polarisation sur 2 coupons différents.

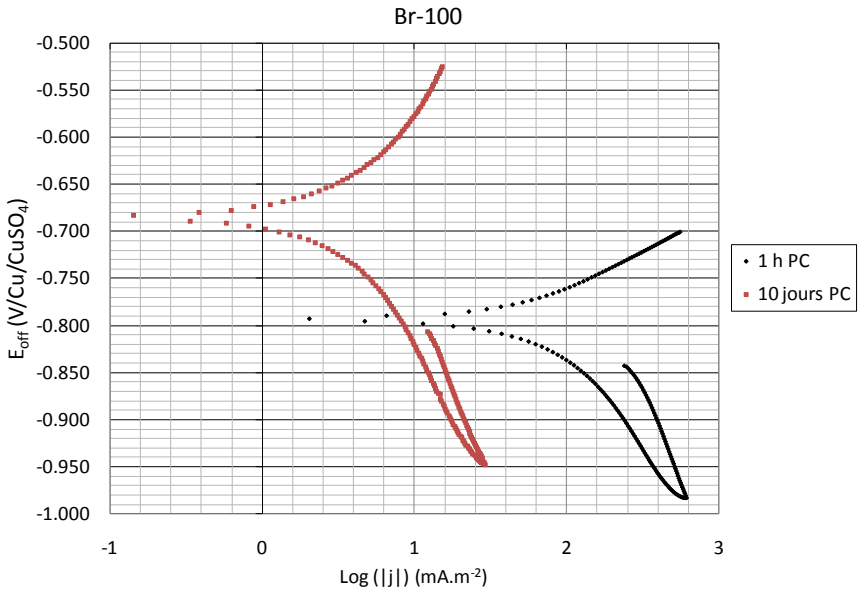


Figure V-20 : Courbes obtenues après pré-polarisation en sol Br-100.
Courbe à 1 h de PC, E_{off} = -0,843 V off/Cu/$CuSO_4$, R_e = 708 Ω, courbe à 10 jours de PC, E_{off} = -0,807 V off/Cu/$CuSO_4$, R_e = 17 394 Ω. Pour les 2 courbes, $V_{balayage}$ = 5 mV.s^{-1}

Les deux courbes présentent le même décalage que celles acquises en sol Br-20 : E_{corr} augmente avec le temps de polarisation : de -0,795 à -0,695 V off/Cu/$CuSO_4$ comme observé dans le sol Br-20. Cependant, cette augmentation de E_{corr} est ici associée à une forte diminution de la densité de courant : la valeur de densité de

courant est de -241 mA.m^{-2} après 1 h de PC et de -12 mA.m^{-2} après 10 jours de PC. Ainsi, au bout de 10 jours de PC, les courants appliqués sont près de 20 fois plus faibles qu'après 1 h de polarisation. Cette diminution du courant nécessaire pour protéger l'échantillon pourrait être due, comme évoqué plus haut, à la formation d'une couche de produits de corrosion et, éventuellement, de minéraux électro-déposés.

Le tableau V-13 compare les résultats de vitesses de corrosion résiduelle obtenues par mesure de la perte de masse et ceux obtenus par voltamétrie.

Br-100		$V_{corr\ rés}$ (µm.an^{-1})		
		V maximale	V minimale	V moyenne
Courbes de polarisation obtenues sur des coupons polarisés entre 1 h et 2 jours	Nombre de courbes : 8	48	0	12
Courbes de polarisation obtenues sur des coupons polarisés entre 3 et 10 jours	Nombre de courbes : 4	29	0	6
Perte de masse sur 4 coupons après 60 jours de PC (correction faite des 15 premiers jours de CL)		12	5	7

Tableau V-13 : Résultats issus des courbes obtenues sur des coupons enterrés en sol Br-100

De nouveau, les courbes réalisées après des temps de PC longs (entre 3 et 10 jours) permettent d'obtenir des valeurs de vitesses de corrosion résiduelle très proches de celles déduites des pertes de masse : 6 µm.an^{-1} avec les courbes de polarisation et 7 µm.an^{-1} en moyenne par perte de masse. On remarque encore que les vitesses de corrosion résiduelle diminuent avec le temps de PC, comme dans le sol Br-20. Si l'on considère les courbes de la figure V-14, la courbe obtenue après 1 h donne une vitesse anodique résiduelle de 35 ± 2 µm.an^{-1} tandis que celle obtenue après 10 jours de polarisation conduit à une valeur de 3 ± 2 µm.an^{-1}.

Synthèse : Les écarts entre la perte de masse et les résultats des courbes de polarisation doit nous rappeler que certains points devront être améliorés à l'avenir. La principale source d'erreur vient de la méthodologie utilisée pour obtenir les pertes de masse sous PC : les coupons restent sous CL pendant 7 à 15 jours avant l'application de la PC est la masse perdue sous PC est calculée en déduisant de la perte de masse totale **une estimation** de la perte de masse perdue pendant les 7 à 15 jours de CL. **Cependant, le bon accord général des résultats obtenus montre clairement l'intérêt de la méthodologie développée ici à partir des courbes de polarisation.**

Pour conforter ces résultats, le suivi de la corrosion résiduelle sous PC a été mis en place dans une autre texture de sol, le sol des Landes. Dans ce sol, une première série s'est réalisée en conditions statiques d'humidité et d'aération, le sol La-84 et une deuxième sous circulation d'une solution de Na_2SO_4, le sol La-circulation. Dans ces sols, deux valeurs de PC ont été appliquées aux coupons : l'une conforme à la norme EN 12954 : 2001, -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$ et l'autre inférieure à la valeur recommandée, -0,700 V off/Cu/$CuSO_4$. Le paragraphe suivant compare les résultats obtenus avec ces nouvelles conditions de polarisation.

5.2. Sol des Landes : évaluation du protocole d'interprétation des courbes de polarisation dans le cas d'une PC mal-dimensionnée

5.2.1. Mesure de la chute ohmique

La figure V-21 compare les valeurs de chute ohmique maximales mesurées sur les coupons sous PC conforme, -0,850 off/Cu/$CuSO_4$, en sol avec et sans circulation. Les techniques utilisées sont le Coucou 4 voies et la spectroscopie d'impédance. Les valeurs obtenues avec l'oscilloscope ne sont pas présentées sachant qu'elles sont très similaires à celles données par le Coucou, comme vu avec le sol de Bretagne.

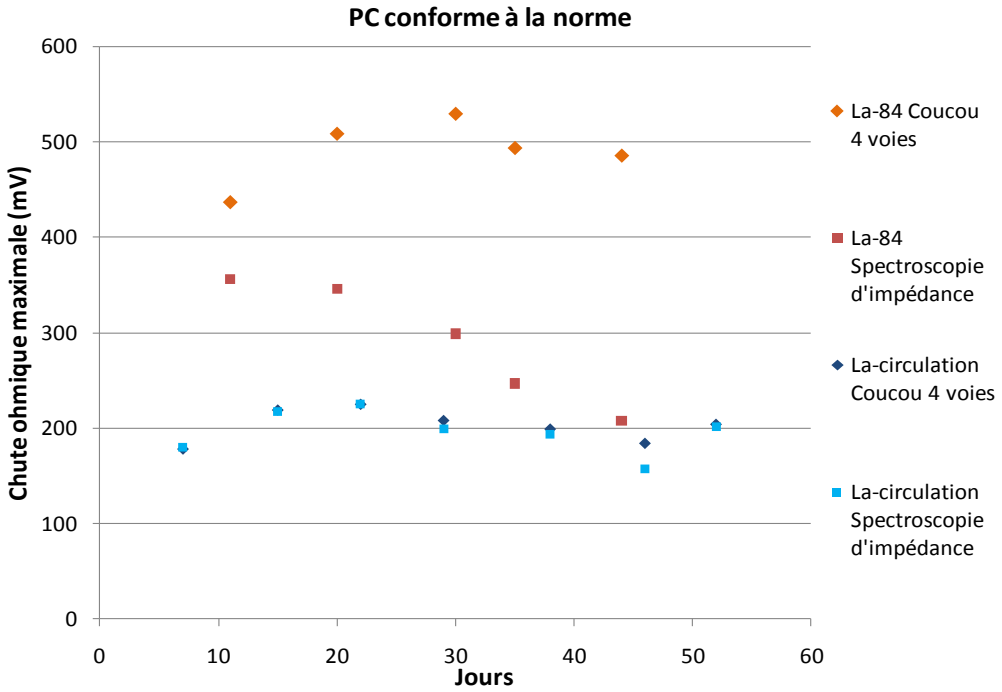


Figure V-21 : Valeur maximale de chute ohmique mesurée sur les coupons en sol La-84 et La-circulation, avec un niveau de PC conforme à la norme EN 12954 : 2001

Pour le sol La-84, les 2 techniques donnent des résultats différents : les valeurs données par le Coucou restent comprises entre 420 et 510 mV tandis que les valeurs calculées par spectroscopie d'impédance diminuent de 350 à 200 mV, écart déjà observé pour le coupon du sol Br-20. En sol La-circulation, les valeurs maximales de chute ohmique données par les 2 techniques sont similaires tout au long de l'essai.
La chute ohmique en sol La-circulation est logiquement inférieure à celle mesurée en sol La-84, en raison d'une plus faible résistivité. Pour le sol La-circulation la résistivité vaut 50 ± 5 Ω.m contre 84 Ω.m pour le sol La-84.

La figure V-22 présente les résultats pour les coupons sous PC inférieure à la norme.

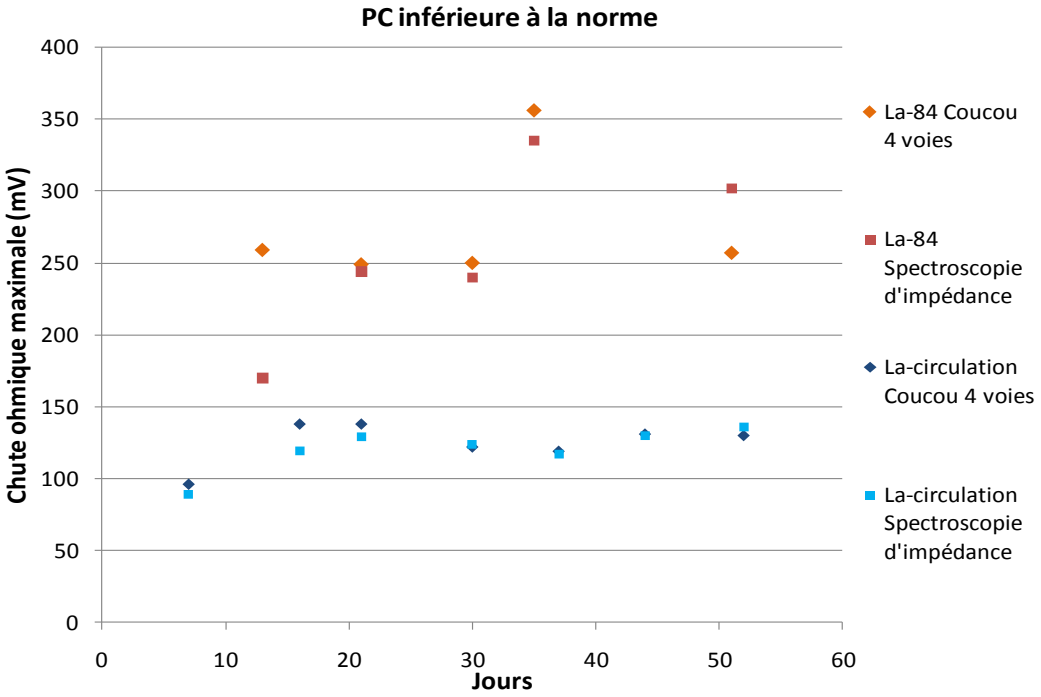


Figure V-22 : Valeur maximale de chute ohmique mesurée sur les coupons en sol La-84 et La-circulation, avec un niveau de PC inférieur à la norme EN 12954 : 2001

Les valeurs données ici par les deux techniques sont concordantes dans les 2 sols. Les valeurs de chute ohmique mesurées en sol La-circulation sont aussi, comme attendu, inférieures à celle du sol La-84.

Les valeurs de chute ohmique sont proportionnelles à la valeur de courant envoyée dans le sol (annexe I). Ainsi plus le courant envoyé est fort, plus la chute ohmique sera élevée. De manière logique, les valeurs de chute ohmique sont plus faibles que dans le cas d'une PC conforme à la norme que pour une PC inférieure à la norme : la valeur de potentiel à appliquer est plus faible, la densité de courant envoyée est plus faible également.

5.2.2. Vitesses de corrosion résiduelle déduites de pertes de masse, densités de courants, potentiels de protection appliqués et potentiels redox

Les potentiels d'abandon des coupons en sol La-84 sont compris entre -0,640 et -0,400 V/Cu/$CuSO_4$ (Tab AVIII-1 et AVIII-2). La norme EN 12954 : 2001 recommande donc un potentiel de protection off de -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$. Le potentiel de protection insuffisant a été choisi à la valeur de -0,700 V off/Cu/$CuSO_4$. Les coupons du sol La-circulation présentent les mêmes valeurs de potentiels d'abandon que ceux du sol La-84 : entre -0,750 et -0,510 V/Cu/$CuSO_4$ (Tab. AVIII-3 et AVIII-3) et sont donc soumis aux mêmes valeurs de potentiels de protection conformes et inférieures à la norme. Remarquons aussi que les valeurs des potentiels d'abandon sont significatives de milieux aérés et non anoxiques comme le sol de Bretagne.
Le graphique V-23 présente les valeurs moyennes du potentiel appliqué et de la densité de courant correspondante dans les 2 types de sol pour les coupons sous PC conforme.

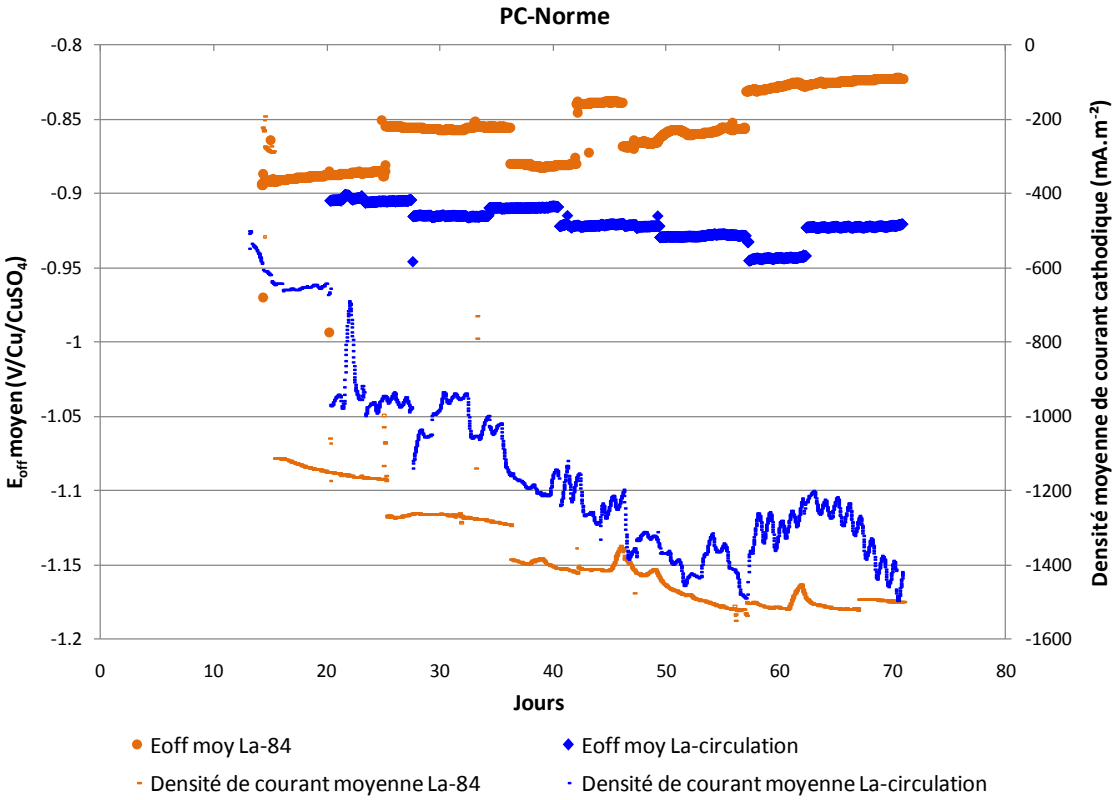


Figure V-23 : Potentiels appliqués E_{off} conformes à la norme EN 12954 : 2001 et densités de courant résultantes, moyennés sur 4 coupons, en sol La-84 et La-circulation

La densité de courant cathodique circulant dans les coupons en sol La-84 est légèrement supérieure, en valeur absolue, à celle circulant dans les coupons du sol avec circulation, alors que le potentiel appliqué est moins cathodique. En sol La-84, les coupons ont été polarisés à un potentiel off moyen compris entre -0,890 et -0,825 V off/Cu/CuSO$_4$, tandis que pour les coupons du sol avec circulation le potentiel off moyen est resté compris entre -0,900 et -0,945 V off/Cu/CuSO$_4$. Les coupons placés dans le sol La-circulation étaient donc mieux protégés, ce qui doit être confirmé avec l'analyse des pertes de masse. Notons cependant que le potentiel appliqué aux coupons du sol La-84 est conforme à la norme EN 12954 : 2001.

Le graphique V-24 présente les résultats associés aux coupons sous PC inférieure à la norme.

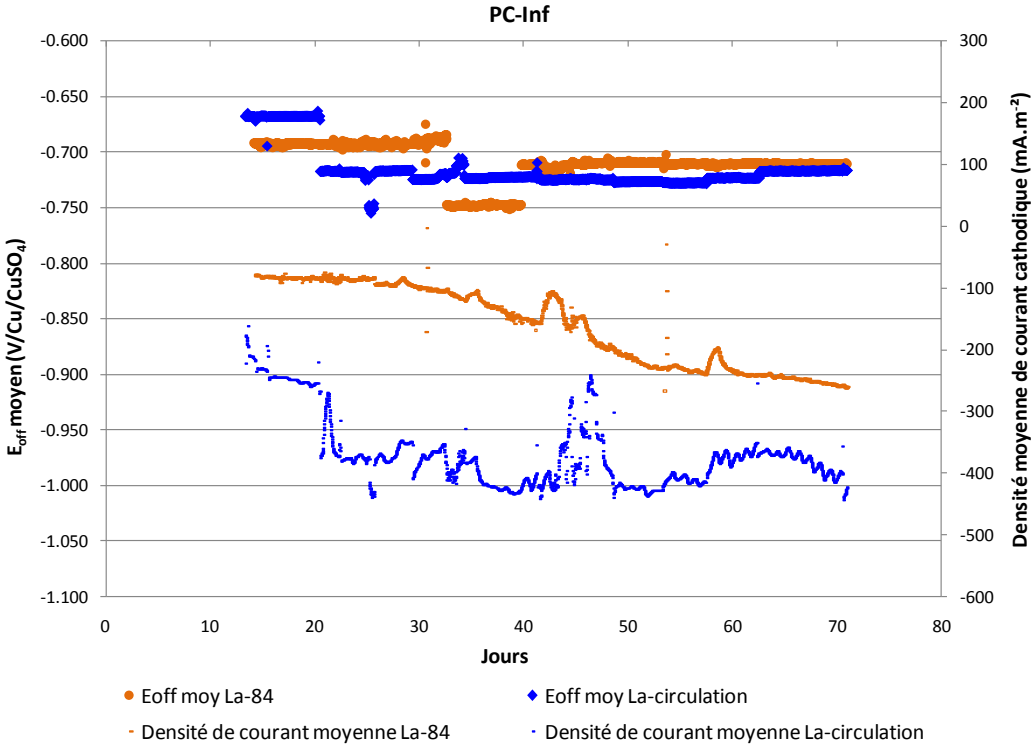


Figure V-24 : Potentiels appliqués E_{off} inférieurs à la norme EN 12954 : 2001et densités de courant résultantes, moyennés sur 4 coupons en sol La-84 et La-circulation

On note que ces coupons ont été polarisés à des valeurs de potentiel similaires dans les 2 sols (Fig. V-24).
La densité de courant circulant dans les coupons en sol La-circulation est plus cathodique : -400 mA.m^{-2} en moyenne contre des valeurs comprises entre –50 et -200 mA.m^{-2} pour le sol La-84. Cette observation peut s'expliquer par la plus faible résistivité du sol La-circulation (50 Ω.m contre 84 Ω.m). Ainsi pour un même potentiel appliqué, la densité de courant nécessaire est plus élevée.

Il est maintenant intéressant d'analyser les valeurs des potentiels redox mesurés entre une électrode de platine placée à proximité du coupon et une électrode de référence (Fig. V-25).

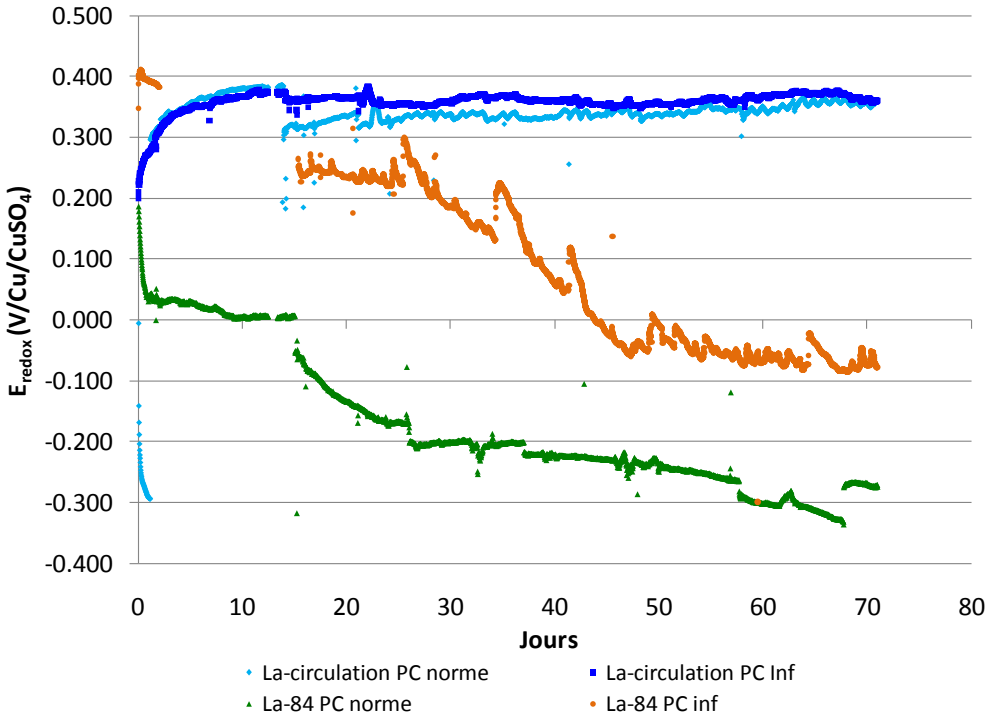


Figure V-25 : Evolution des potentiels redox des sols La-84 et La-circulation sous PC conforme et sous PC inférieure à la norme.

Pour les cellules des sols La-circulation, les potentiels redox mesurés dans les 10 premiers jours sont compris entre +0,200 et +0,360 V/Cu/CuSO$_4$ et ont ensuite une valeur constante de +0,360 V/Cu/CuSO$_4$ pour le coupon sous PC conforme (courbe bleu clair) et +0,350 V/Cu/CuSO$_4$ pour le coupon sous PC inférieure à la norme (courbe bleu foncé). De par la configuration de la cellule ouverte à l'air libre, le taux en oxygène est constant et facilement renouvelé, ce qui pourrait expliquer la valeur constante de ces potentiels.

Près du coupon sous PC conforme en sol La-84 (courbe verte), on note, à la mise en place de la PC, une chute de potentiel d'environ - 50 mV, qui correspond très probablement à la chute ohmique (Fig. V-26). Par la suite, le potentiel redox diminue : il passe de -0,050 à -0,200 V/Cu/CuSO$_4$ en une semaine pour terminer à -0,279 V/Cu/CuSO$_4$ en fin d'essai. Cela pourrait traduire une consommation d'oxygène du fait de l'application de la PC.

Dans la cellule sous PC insuffisante (courbe orange) en sol La-84, les valeurs de potentiels suivent une évolution similaire mais pour des valeurs plus élevées : la valeur finale est de -0,090 V/Cu/CuSO$_4$ contre -0,280 V/Cu/CuSO$_4$ pour une PC conforme. Le potentiel de PC est moins élevé dans le cas d'une PC non conforme, la consommation d'oxygène est alors moins grande que dans le cas d'une PC conforme, les potentiels redox de la cellule sous PC non conforme sont ainsi moins bas que ceux de la cellule sous PC conforme.

Le tableau V-14 présente les vitesses de corrosion résiduelle obtenues sur des coupons enfouis en sol des Landes, avec ou sans circulation d'électrolyte.

		60 jours de PC			
		Vmin	Vmax	Vmoyenne	Ecartype
La-84	PC Norme	30	93	51	29
	PC inf	39	96	71	24
La-circulation	PC Norme	1	22	8	12
	PC inf	35	71	52	18

Tableau V-14 : Vitesses de corrosion résiduelle déduites des pertes de masse pour le sol des Landes avec correction de la masse perdue pendant les 15 premiers jours de corrosion libre pour le sol des Landes

Dans le sol La-84, les vitesses de corrosion résiduelle des coupons avec une PC conforme restent élevées et très supérieures au seuil de 10 µm.an^{-1}, et s'échelonnent de 30 à 93 µm.an^{-1} pour une vitesse moyenne de 51 ± 29 µm.an^{-1}. Néanmoins, la vitesse de corrosion résiduelle moyenne est inférieure à celle des coupons placés sous une PC insuffisante, qui vaut 71 ± 24 µm.an^{-1}. Pour le sol La-circulation, la vitesse de corrosion résiduelle moyenne des coupons sous PC conforme est bien inférieure à la vitesse limite des 10 µm.an^{-1}. Les coupons sous PC insuffisante présentent, eux, des vitesses de corrosion résiduelle non négligeables entre 35 et 71 µm.an^{-1}.

5.2.3. Suivi de la corrosion résiduelle par voltamétrie

5.2.3.1.a) Suivi de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) des coupons placés sous PC conforme

Les courbes obtenues et les valeurs extraites de ces courbes sont comparées dans le cas d'une application conforme de la norme et dans le cas d'une PC sous dimensionnée. Le tableau V-15 présente les courbes de polarisation ainsi que les données préliminaires au tracé de ces courbes.

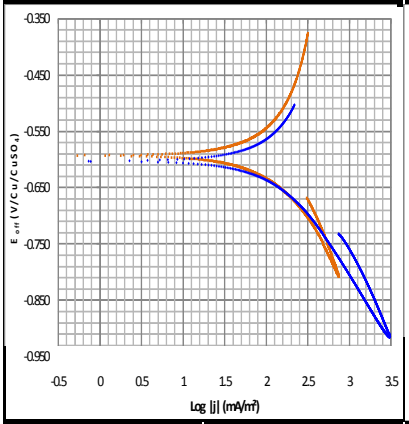
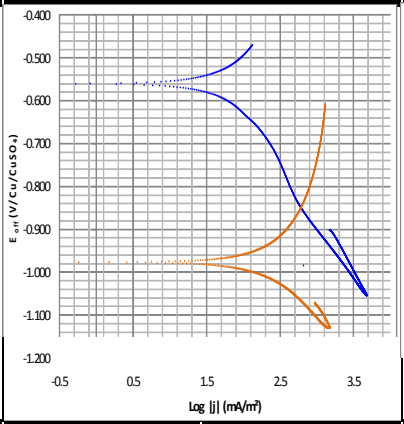
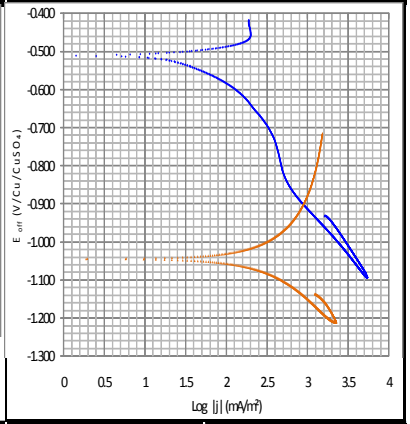
	PC conforme à la norme EN 12954 : 2001					
	1 jour de PC		30 jours de PC		60 jours de PC	
						
	La-84	La-circulation	La-84	La-circulation	La-84	La-circulation
E_{on} (V/Cu/$CuSO_4$)	-1.034	-0.91	-1.362	-1.066	-1.294	-1.083
E_{off} = $E_{pc\ appliqué}$ (V/Cu/$CuSO_4$)	-0.669	-0.733	-1.07	-0.9	-1.138	-0.933
$i_{pc\ appliqué}$ (mA/m²)	306.5	737.3	944.7	655.2	1225.7	1626.1
R_e (Ω)	2378	480	618	250	255	184

Tableau V-15 : Courbes de polarisation obtenues sur les sols La-84 (orange) et La-circulation (bleues).

Il existe un décalage en potentiel entre les différentes courbes : le point de départ des courbes réalisées en sol La-84 est plus bas après 30 et 60 jours de PC. Or, sur le graphique de la figure V-24, les potentiels off du sol

La-84 sont supérieurs à ceux du sol La-circulation. On retrouve ici la différence entre la chute ohmique mesurée avec le Coucou et celle déterminée avec la spectroscopie d'impédance.
Dans les 2 cas, la résistance d'électrolyte diminue au cours de l'essai : elle est divisée par environ 9 pour le sol La-84 et 3 pour le sol La-circulation.
Sur les courbes à 30 et 60 jours de PC du sol La-circulation, on observe deux pentes dans la partie cathodique. La partie linéaire entre -1,100 et -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$ pourrait correspondre à la réduction du proton, tandis que la seconde entre, -0,850 et -0,700 V off/Cu/$CuSO_4$, correspondrait à la réduction de l'oxygène. C'est cette partie de courbe qui a été utilisée pour définir la droite de Tafel cathodique et donc ensuite calculer la partie anodique du courant global.
Les résultats de l'interprétation de ces courbes sont rassemblés dans le tableau V-16.

	PC conforme à la norme EN 12954 : 2001					
	1 jour de PC		30 jours de PC		60 jours de PC	
	La-84	La-circulation	La-84	La-circulation	La-84	La-circulation
b_a (V)	0,327	0,165	0,099	0,341	0,133	0,348
b_c (V)	0,350	0,241	0,185	0,430	0,210	0,632
$I_{an\ res}$ ($mA.m^{-2}$)	98	27	30	7	75	12
$V_{corr\ res}$ ($\mu m.an^{-1}$)	113	32	35	8	87	14
$i_{pc\ théorique}$ ($mA.m^{-2}$)	1559	1118	1348	1006	3823	952
$E_{pc\ théorique}$ (V/Cu/$CuSO_4$)	-0,918	-0,816	-1,124	-0,953	-1,267	-0,981

Tableau V-16 : Données extraites des courbes de polarisation obtenues sur des coupons sous PC conforme

La partie cathodique interprétée devient de plus en plus verticale, comme le confirment les valeurs de pente b_c qui passent de 0,241 à 0,632 V (Tab. V-16). Ceci traduit que la cinétique cathodique passe d'un contrôle par transfert de charges à un contrôle partiellement diffusionnel au cours du temps (pente qui se rapproche de la verticale et donc du coefficient directeur de 1).
Les densités de courant théoriques sont dans ces 2 sols aussi très supérieures à celles plus communément appliquées sur le terrain : entre 952 et 1559 $mA.m^{-2}$ contre 10 à 500 $mA.m^{-2}$ selon Uhlig [UHL-1985]. De la même façon, les potentiels de protection théoriques déterminés à partir de ces courbes de polarisation sont très supérieurs à celui attendu pour ce type de sol, -0,850 V off/Cu/$CuSO_4$.
Les vitesses de corrosion résiduelle du sol La-84 oscillent aléatoirement entre 35 et 113 $\mu m.an^{-1}$ tout au long de l'essai, autour d'une valeur moyenne de 89 ± 36 $\mu m.an^{-1}$ (Tab. V-17). Dans le sol La-circulation, les valeurs débutent à 27 $\mu m.an^{-1}$ pour terminer autour de 12 $\mu m.an^{-1}$ en fin d'essai, et diminuent comme observé en sol de Bretagne. Dans ce cas, on peut donc intégrer l'aire sous la courbe $V_{corr\ rés} = f(t)$ pour obtenir la vitesse moyenne de corrosion résiduelle (Fig. V-26).

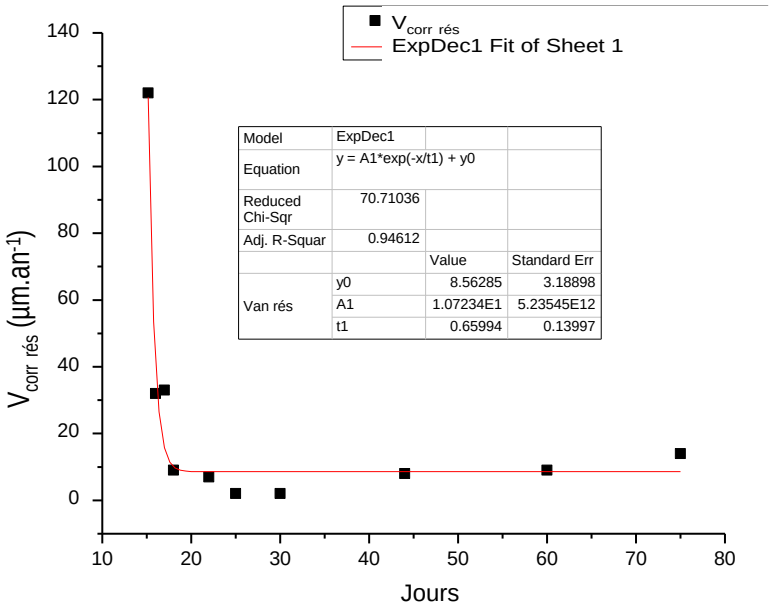


Figure V-26 : Intégration de la courbe $V_{corr\ rés}$=f(t) pour un coupon en sol La-circulation sous PC conforme

L'aire sous la courbe est de 552 µm.an^{-1}.jour, soit une vitesse de 9 µm.an^{-1}. Cette valeur est comparée avec l'ensemble des résultats obtenus, présenté sur le tableau V-17.

	Valeur de $V_{corr\ rés}$ pour une PC conforme à la norme EN 12954 : 2001 (µm.an^{-1})	
	La-circulation	La-84
Perte de masse du coupon où sont réalisées les courbes de polarisation	1	93
Perte de masse moyenne sur les 3/4 coupons	8 ± 12	51 ± 29
Moyenne des $V_{corr\ rés}$ des courbes de polarisation		89 ± 36
Intégration de la courbe $V_{corr\ rés}$ = f(t)	9	

Tableau V-17 : Valeurs de $V_{corr\ rés}$ obtenues par différentes méthodes pour les coupons sous PC conforme en sols La-84 et La-circulation

La perte de masse du coupon ayant fait l'objet, en sol La-84 d'un suivi via les courbes de polarisation, s'élève à 93 µm.an^{-1}. Elle est donc 10 fois supérieure à celle recommandée par les normes. On note d'autre part que la valeur obtenue en moyennant l'ensemble des vitesses déduites des courbes de polarisation est de 89 µm.an^{-1}, en très bon accord avec les mesures de perte de masse. En outre, l'étude de ce coupon confirme que le potentiel de -0.850 V off/Cu/$CuSO_4$ recommandé par la norme est insuffisant pour protéger efficacement le métal (moyenne de 51 µm.an^{-1} pour les coupons précédents).

En ce qui concerne le sol avec circulation, la vitesse de corrosion résiduelle moyenne déduite de l'intégration de la courbe $V_{corr\ rés}$ = f(t) est estimée à 9 µm.an^{-1}. Cette valeur est en accord avec la vitesse moyenne déduite de

l'ensemble des mesures de perte de masse, soit 8 ± 12 µm.an^{-1}. Elle est par contre supérieure à celle mesurée sur le coupon ayant fait l'objet de l'étude électrochimique, soit 1 µm.an^{-1} mais est bien inférieure aux 10 µm.an^{-1} de la norme. Cet écart est probablement dû à l'interprétation des courbes de polarisation. Nous avons ici, dans ce qui doit être considéré comme une première approche, estimé la composante cathodique du courant via une droite, alors que, manifestement, un contrôle partiel de la cinétique cathodique par la diffusion de l'oxygène apparaît, notamment aux temps longs de PC. La méthodologie devra donc être affinée.

5.2.3.1.b) Suivi de la vitesse de corrosion résiduelle ($V_{corr\ rés}$) des coupons placés sous une PC inférieure à la norme

Les résultats suivants concernent les coupons sous PC inférieure à la norme. Le tableau V-18 présente les courbes obtenues après 1, 30 et 60 jours de PC, ainsi que les valeurs des potentiels appliqués, de la densité de courant résultante et de la résistance d'électrolyte.

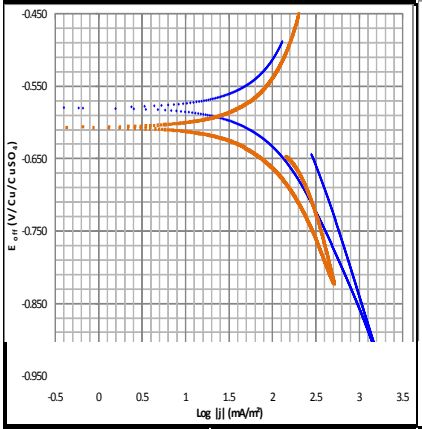
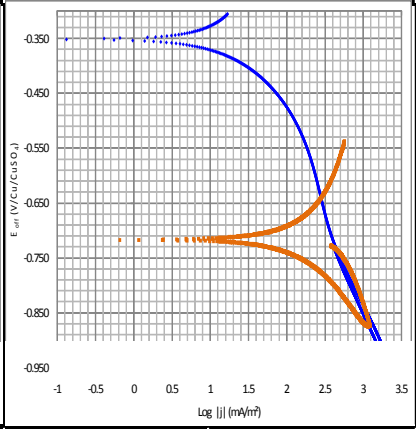
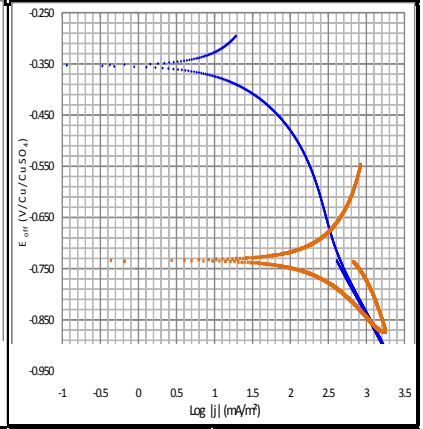
PC inférieure à la norme EN 12954 : 2001						
1 jour de PC		30 jours de PC		60 jours de PC		
						
La-84	La-circulation	La-84	La-circulation	La-84	La-circulation	
E_{on} (V/Cu/CuSO$_4$)	-0.886	-0.759	-0.951	-0.847	-0.934	-0.847
$E_{off} = E_{pc\ appliqué}$ (V/Cu/CuSO$_4$)	-0.648	-0.644	-0.728	-0.735	-0.737	-0.734
$i_{pc\ appliqué}$ (mA/m²)	141.1	280.6	375.7	416.7	670.3	409.5
R_e (Ω)	3372	819	1188	538	586	551

Tableau V-18 : Courbes de polarisation obtenues sur les sols La-84 (orange) et La-circulation (bleues)

On remarque une grande similarité entre les E_{off} mesurés dans les deux sols. La résistance d'électrolyte du sol La-84 diminue au cours du temps pour atteindre une valeur finale six fois plus faible que sa valeur initiale.
Le tableau V-19 résume les données extraites de l'interprétation de ces courbes.

	PC inférieure à la norme EN 12954 : 2001					
	1 jour de PC		30 jours de PC		60 jours de PC	
	La-84	La-circulation	La-84	La-circulation	La-84	La-circulation
b_a (V)	0.34	0.2	0.17	0.38	0.13	0.25
b_c (V)	0.33	0.28	0.19	0.53	0.17	0.38
$I_{an\ res}$ ($mA.m^{-2}$)	91	52	156	9	228	2
$V_{corr\ res}$ ($\mu m.an^{-1}$)	106	61	183	11	267	2
$i_{pc\ théorique}$ ($mA.m^{-2}$)	1849	626.0	2806	454	3266	217
$E_{pc\ théorique}$ ($V/Cu/CuSO_4$)	-1.00	-0.80	-0.95	-0.75	-0.93	-0.58

Tableau V-19 : Données extraites des courbes de polarisation obtenues avec des coupons placés sous PC inférieure à la norme

Les densités de courant théoriques sont très élevées pour le sol La-84 (entre 1848,7 et 3266,2 $mA.m^{-2}$) tandis que pour le sol La-circulation les valeurs sont dans la gamme attendue : entre 626 et 217 $mA.m^{-2}$ en fin d'essai. Les valeurs de potentiels de protection théoriques déterminées sur le coupon du sol La-84 sont bien inférieures à la valeur appliquée réellement : ils indiquent bien un manque de PC sur ce coupon et préconiseraient plutôt une valeur de l'ordre de -0,950 V off/Cu/$CuSO_4$ après 30 jours de PC. Dans le sol La-circulation, les valeurs de potentiels théoriques sont en revanche trop faibles par rapport à ceux recommandés : entre -0,80 et -0,75 V off/Cu/$CuSO_4$ après 30 jours de PC.

Les vitesses de corrosion résiduelle augmentent au cours du temps de PC pour le coupon en La-84, tandis qu'elles diminuent de 61 à 2 $\mu m.an^{-1}$ pour le coupon en sol avec circulation. Dans ce cas, nous avons intégré la courbe $V_{corr\ rés}$ = f(t) pour une comparaison avec la valeur déduite des pertes de masse (Fig. V-27).

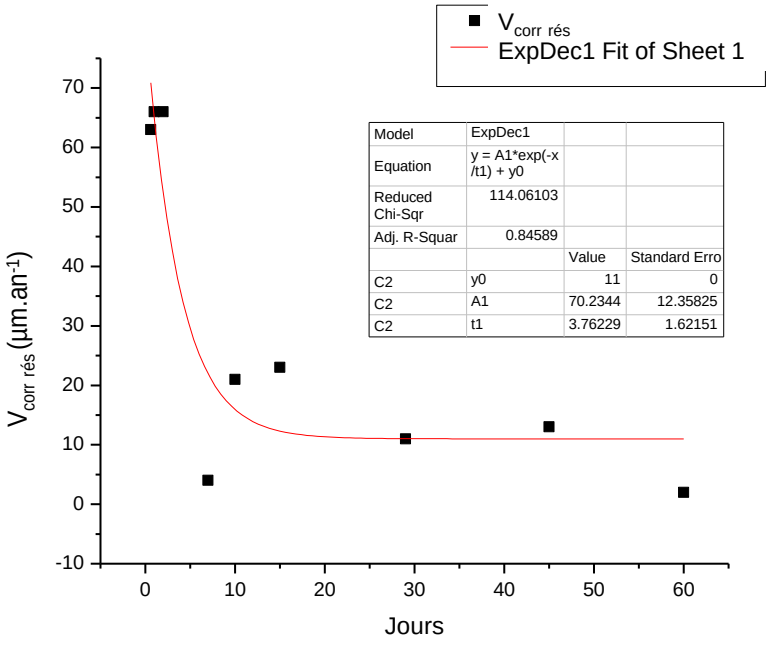


Figure V-27 : Intégration de la courbe $V_{corr\ rés}$=f(t) pour un coupon en sol La-circulation sous PC non conforme

L'aire sous la courbe est de 879 µm.an^{-1}.jour, soit une vitesse de 15 µm.an^{-1} pour 60 jours de PC. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau V-20.

	Valeur de $V_{corr\ rés}$ pour une PC inférieure à la norme EN 12954 : 2001 (µm.an^{-1})	
	La-circulation	La-84
Perte de masse du coupon où sont réalisées les courbes de polarisation	35	96
Perte de masse moyenne sur les 3/4 coupons	52 ± 18	71 ± 24
Moyenne des $V_{corr\ rés}$ des courbes de polarisation		184 ± 83
Intégration de la courbe $V_{corr\ rés}$ = f(t)	15	

Tableau V-20 : Valeurs de $V_{corr\ rés}$ obtenues par différentes méthodes pour les coupons placés sous une PC inférieure à la norme en sols La-84 et La-circulation

Il apparaît ici que les vitesses de corrosion résiduelle obtenues avec les courbes de polarisation ne concordent pas avec celles déduites des pertes de masse. Dans le cas du sol La-84, les courbes de polarisations donnent des vitesses largement supérieures à celles déduites des pertes de masse, en l'occurrence 184 ± 83 µm.an^{-1} contre 71 ± 24 µm.an^{-1} en perte de masse. Pour le sol La-circulation, on observe au contraire que les valeurs déduites des courbes de polarisation sont inférieures à celles données par les mesures de perte de masse.
Ce résultat confirme la nécessité d'affiner la méthodologie qui n'est pas adaptée au cas où la cinétique cathodique est majoritairement contrôlée par la diffusion de l'oxygène.

5.3. Conclusion du chapitre V

La cinétique de corrosion résiduelle de coupons d'acier sous PC a été évaluée par des mesures de perte de masse et par une méthodologie, dérivée des travaux initiaux de Jones [JON-1972], consistant à déduire des courbes de polarisation la composante anodique du courant global. Cette méthodologie a consisté à modéliser la cinétique des processus de réduction par une droite de type Tafel ($E = a - b_c \log j_k$). Elle doit donc être développée en vue d'une utilisation dans des sols où la cinétique cathodique est majoritairement contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Dans des conditions **de PC habituelles** (norme EN 12954 : 2001), **l'approche électrochimique a donné des résultats cohérents avec ceux obtenus par mesure de perte de mass**e, et cela même dans le sol La-circulation, où l'oxygène joue un rôle plus important. En revanche, dans le cas d'une PC insuffisante, donc pour des potentiels moins cathodiques, des écarts importants sont apparus. La réduction de l'eau et du proton devient de plus en plus faible à mesure que le potentiel augmente et c'est la réduction de l'oxygène qui devient parfois prépondérante.

Ces évaluations de la cinétique de corrosion résiduelle ont permis d'apprécier l'efficacité de la PC. En sol de Bretagne, la norme EN 12954 : 2001 préconise effectivement des potentiels permettant d'atteindre des vitesses résiduelles de l'ordre de 10 $\mu m.an^{-1}$. Le même constat vaut pour le sol La-circulation. Par contre la norme appliquée au sol La-84 conduit à des vitesses de corrosion résiduelle allant de 30 à 100 $\mu m.an^{-1}$. Ceci démontre la nécessité de poursuivre les efforts de recherche en vue d'estimer au mieux, et avec des méthodes diverses, la corrosion résiduelle sous PC.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

En France, le réseau de transport de gaz représente 37 000 km de canalisations enterrées en acier bas carbone. Ces canalisations sont protégées par un revêtement polymère, et par un courant qui circule à travers le sol d'une anode vers la canalisation, appelé courant de protection cathodique (PC), qui vient palier les défaillances du revêtement. Ce courant permet d'abaisser le potentiel de l'acier dans le domaine dit « d'immunité » du fer. Ce domaine peut être défini à partir de données thermodynamiques et notamment des diagrammes d'équilibre potentiel-pH (diagrammes de Pourbaix).

Plus précisément, d'après les normes EN 12954 : 2001 et EN 15589 : 2003, le potentiel de protection des canalisations est défini comme le potentiel d'électrode (i.e. le potentiel électrochimique) de la structure pour lequel la vitesse de corrosion du métal est inférieure ou égale à 10 $\mu m.an^{-1}$. Il s'agit donc clairement ici d'une donnée cinétique et non thermodynamique. Traditionnellement, il est d'usage de suivre l'efficacité du système de protection cathodique sur la base du respect du potentiel de protection de l'acier. Ces normes préconisent des valeurs seuils, dépendant de critères caractérisant le sol. Cependant, selon les spécificités locales du sol et de l'environnement, ces valeurs indicatives peuvent s'avérer insuffisantes ou excessives, voire non applicables. La cinétique de la dissolution de l'acier sera, par principe, ralentie, mais elle peut l'être dans des proportions moindres que celles attendues.

Il est donc nécessaire, pour les transporteurs de gaz, d'être capables de mesurer localement ou au moins d'évaluer plus finement les vitesses de corrosion d'une canalisation revêtue, enterrée, et maintenue sous PC. Partant de ce constat, GDF Suez et Total ont décidé de lancer ce travail de thèse dont les objectifs généraux étaient : (i) proposer un protocole pertinent d'évaluation de la corrosivité d'un sol, applicable sur le terrain, (ii) déterminer de nouvelles méthodologies de contrôle de l'efficacité de la PC et (iii) développer des outils de mesure in situ de la vitesse de corrosion.

L'étude a été scindée en **deux axes principaux**. Tout d'abord, **une étude paramétrique** a été effectuée. Elle a porté à la fois sur des coupons en corrosion libre et sous PC, pour lesquels la vitesse de corrosion a été déterminée par mesure de perte de masse. Les paramètres environnementaux considérés ont été choisis après une étude bibliographique détaillée les ayant désignés comme étant les plus représentatifs de la corrosivité du sol et les plus facilement mesurables sur le terrain. Dans un deuxième temps, des méthodes électrochimiques telles que la **spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltamétrie cyclique** ont été appliquées, toujours à la fois sur des coupons en corrosion libre et sur des coupons placés sous PC. Les valeurs de vitesses obtenues avec ces méthodes ont été comparées aux pertes de masse réellement subies par les coupons.

Il s'est tout d'abord avéré que la norme DIN, bien que très complète, ne permettait pas d'évaluer la corrosivité de nos sols : certains voient leur agressivité sous-estimée, le sol La-84 par exemple, tandis que d'autres, comme le sol Br-20, sont considérés comme très agressifs alors que les vitesses de corrosion ne sont pas très élevées.

Nous avons donc étudié la corrélation entre les 4 paramètres choisis d'après l'étude bibliographique (résistivité, teneur en eau, potentiel redox du sol et potentiel d'abandon de l'acier) et les vitesses de corrosion obtenues dans les différents sols considérés. Tout d'abord, l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de chacun de ces paramètres et l'influence d'un paramètre sur un autre sont cohérentes avec les résultats présentés dans la littérature. Ceci confirme que notre protocole d'essais permet une bonne analyse de la corrosivité des sols et peut être représentatif de conditions réelles de terrain.

Ensuite, il a été établi que la résistivité, le potentiel redox et le potentiel d'abandon pouvaient constituer 3 paramètres suffisants pour évaluer la corrosivité des sols, la teneur en eau étant incluse dans la mesure de la résistivité. A ces paramètres ont été associées des notes en fonction des gammes de valeurs. La note finale permet ensuite de définir trois agressivités de sol : sol très agressif, sol agressif et sol peu agressif. **Cette cotation classe alors nos sols dans un ordre correspondant aux valeurs des vitesses de corrosion**, à

quelques exceptions près. A travers ces exceptions, nous avons vu que la mesure de la concentration ionique des solutions interstitielles pourrait permettre une meilleure appréciation de la corrosivité de chaque type de sol, à condition que ces mesures puissent être effectivement réalisées directement sur le terrain. Cette cotation est certes très restrictive, puisqu'elle n'est destinée qu'aux sols sans bactérie et sans pollution chimique ou électrique mais elle permet un **premier pas vers une cotation rapide et applicable directement sur site**.

Différentes méthodes électrochimiques classiques, dont l'utilisation pourrait être envisagée sur site, ont été testées. Leurs résultats ont été confrontés à ceux obtenus par mesure de perte de masse. Globalement, les mesures de résistance de polarisation (R_p) par voltamétrie au voisinage du potentiel de corrosion n'ont pas donné de résultats fiables en milieu sol. Les mesures de résistance de transfert de charge (R_{tc}) effectuées par spectrométrie d'impédance électrochimique ont révélé que R_p différait effectivement de R_{tc}. La relation de Stern et Geary ne peut donc pas être utilisée, dans la plupart des cas, pour déterminer la densité de courant de corrosion j_{corr}. Cependant, les vitesses de corrosion déduites de valeurs de R_{tc} ne se sont pas non plus avérées convaincantes, l'accord avec les mesures de perte de masse restant faible. Mais l'interprétation des spectres d'impédance s'est avérée parfois délicate et des travaux plus approfondis sont nécessaires.

La voltamétrie a donné des résultats plus convaincants, notamment avec des coupons en corrosion libre dans le sol de Bretagne. Cependant, l'utilisation d'une droite de Tafel cathodique pour la détermination de la densité de courant de corrosion j_{corr} implique que la méthode n'est fiable que pour des cinétiques cathodiques où l'influence de la diffusion de l'oxygène reste limitée. Ceci est évidemment bien connu. L'avantage de la voltamétrie, par rapport à la mesure de R_p, est que l'examen de la courbe, et notamment de la branche cathodique, permet en principe de savoir si les conditions permettant la détermination de j_{corr} sont applicables. La détermination de j_{corr} à partir d'une mesure de R_p est au contraire effectuée « en aveugle » et il n'est pas possible d'en évaluer la validité. **En sol de Bretagne, la détermination de j_{corr} via les courbes de polarisation a permis de suivre l'évolution de la vitesse de corrosion instantanée des coupons enterrés au cours du temps.** Comme attendu, cette vitesse diminue à mesure que la surface de l'acier se recouvre d'une couche de produits de corrosion et se stabilise au bout d'une durée estimée ici, dans les conditions expérimentales considérées, à une trentaine de jours.

La cinétique de corrosion résiduelle de coupons d'acier sous PC a été évaluée par des mesures de perte de masse et par une méthodologie, dérivée des travaux initiaux de Jones [JON-1972], consistant à déduire des courbes de polarisation la composante anodique du courant global. Cette méthodologie a consisté à modéliser la cinétique des processus de réduction par une droite de type Tafel ($E = a - b_c \log j_k$). Elle doit donc être développée en vue d'une utilisation dans des sols où la cinétique cathodique est majoritairement contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Dans des conditions **de PC habituelles** (norme EN 12954 : 2001), **l'approche électrochimique a donné des résultats cohérents avec ceux obtenus par mesure de perte de mass**e, et cela même dans le sol La-circulation, où l'oxygène joue un rôle plus important. En revanche, dans le cas d'une PC insuffisante, donc pour des potentiels moins cathodiques, des écarts importants sont apparus. La réduction de l'eau et du proton devient de plus en plus faible à mesure que le potentiel augmente et c'est la réduction de l'oxygène qui devient prépondérante.

Ces **évaluations de la cinétique de corrosion résiduelle ont permis d'apprécier l'efficacité de la PC**. En sol de Bretagne, la norme EN 12954 : 2001 préconise effectivement des potentiels permettant d'atteindre des vitesses résiduelles de l'ordre de 10 $\mu m.an^{-1}$. Le même constat vaut pour le sol La-circulation. Par contre la norme appliquée au sol La-84 conduit à des vitesses de corrosion résiduelle allant de 30 à 100 $\mu m.an^{-1}$. Ceci démontre la nécessité de poursuivre les efforts de recherche en vue d'estimer au mieux, et avec des méthodes diverses, la corrosion résiduelle sous PC.

En conclusion, nous proposons qu'un protocole applicable sur le terrain pourrait être défini d'une part via l'analyse de la corrosivité du sol par la mesure des 3 paramètres prépondérants (résistivité, potentiel redox du sol et potentiel d'abandon de l'acier), et d'autre part via l'enregistrement de courbes de polarisation sur des coupons reliés à la canalisation, c'est-à-dire sous PC. Il en résulterait une vision globale du système étudié, reliant paramètres environnementaux et mesures électrochimiques.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, il serait intéressant d'appliquer ce protocole sur le terrain de façon systématique à chaque fouille réalisée par les transporteurs. Il en résulterait **une base de données nationale** qui permettrait de mieux comprendre la relation entre

efficacité de PC et environnement de la canalisation. Il faudrait également ajouter à ce protocole une méthode pour évaluer la probabilité d'une corrosion influencée par les métabolismes bactériens, car il est difficilement concevable de considérer des sols exempts de toute bactérie.

D'autre part, le protocole d'interprétation des courbes de polarisation des aciers sous PC doit être confirmé par des **essais sur le terrain** et pour des durées d'exposition au milieu beaucoup plus longues, 1 an, voire plusieurs années. Pour obtenir des vitesses de corrosion résiduelle plus fiables, ce protocole devra être aussi affiné pour prendre en compte le contrôle mixte de la réaction et/ou lorsque les cinétiques de réduction de l'eau et de l'oxygène se superposent. La méthodologie relative à la détermination du potentiel de protection théorique devra également être revue pour obtenir des valeurs plus en accord avec les normes EN 12954 : 2001 et ISO 15589 : 2003. Sa précision n'est pas assez importante pour définir des valeurs de densité de courant et/ou de potentiels de protection à appliquer. Pour définir ces valeurs avec précision, nous pouvons suggérer l'utilisation d'une procédure itérative permettant de se rapprocher pas à pas du potentiel $E_{pc\ théorique}$ recherché. A chaque étape, il faudrait se placer à la valeur $E_{pc\ théorique}$ préconisée par l'étape précédente, évaluer de nouveau la vitesse de corrosion résiduelle, en déduire le cas échéant une nouvelle valeur de $E_{pc\ théorique}$, etc. A chaque itération, l'électrode sera ainsi polarisée à un potentiel plus proche de $E_{pc\ théorique}$ et l'extrapolation sera de moins en moins erronée. Ce protocole devra aussi être testé dans des sols favorables à la formation de dépôts calcomagnésiens.

Un travail en cours au laboratoire vise à utiliser les données issues de l'analyse des distorsions harmoniques, technique couramment appelée **HDA pour Harmonic Distortion Analysis**. Cette technique consiste à envoyer sur l'échantillon plusieurs signaux sinusoïdaux à différentes amplitudes et à récupérer la réponse en courant [DEV-1979], [PIR-1995] et [DIA-1995]. Après la résolution mathématique d'un système d'équations, il semble possible d'obtenir la valeur de I_{corr} et des coefficients de Tafel β_a et β_c sans avoir à tracer les courbes de polarisation.

Enfin, les phénomènes se déroulant à l'interface métal / milieu lorsque l'acier est placé sous PC doivent être étudiés de manière plus approfondie. Pour améliorer notre compréhension de ces phénomènes, des **analyses physico-chimiques** des produits formés à la surface pourraient être réalisées à différents temps de PC en parallèle des courbes de polarisation. Certaines méthodes, notamment la micro-spectrométrie Raman, permettent de caractériser le développement de la fine couche des produits de la corrosion résiduelle sous PC, même lors de la formation conjointe de dépôts calcomagnésiens [BAR-2009]. Cette analyse de phases pourrait en outre révéler d'éventuelles corrélations avec la cinétique de la dissolution résiduelle, des phases différentes pouvant apparaître selon que le phénomène soit réellement très lent (PC efficace) ou plutôt rapide (PC insuffisante).

Dans cette même optique, la **spectroscopie d'impédance** devrait être considérée à nouveau avec peut-être de nouvelles conditions expérimentales plus adaptées au milieu sol pour obtenir des spectres exploitables dans tous les cas. Une analyse plus poussée de ces spectres pourrait également apporter de nombreuses informations quand aux phénomènes se déroulant à l'interface.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[ASS-1987] Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux, Les canalisations d'eau et de gaz, corrosion, dégradation et protection, (1987), Editions Technique et Documentation

[BAR-1983] Barlo J. et al., An Assessment Of The Criteria For Cathodic Protection Of Buried Pipelines, (1983), PRCI, Catalog N°. L51439e, contract PR-3-129

[BAR-2009] Barchiche C., Deslouis C., Gil O., Joiret S., Refait P., Tribollet B., Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater: the formation of Green Rust compounds during cathodic protection, (2009), Electrochimica Acta, 54 p 3580-3588

[BAS-2006] Bash L.A. (Roy), Robert J. Kuhn's -0,850 V, CSE, Cathodic Protection Criterion for Buried Coated Steel Pipelines is Scientifically Sound, (2006) Corrosion Nacexpo, papier n° 06086

[BEA-1997] Von Beackmann W., Schwenk W., Prinz W., Handbook of Cathodic Protection, Theory and Practice of Electrochemical Protection of Processes, 3ème édition, (1997), Gulf Publishing Company, p 142-146

[BER-2002] Béranger G., Mazille H., Corrosion des Métaux et Alliages_Mécanismes et phénomènes, (2002), Paris, Hermès Science publications

[BOH-1976] Bohnenkamp K., Über die Sauerstoffkorrosion des Eisen-Versuche mit Rostschichten (Sur la Corrosion du fer par l'oxygène_Etude par l'analyse des produits de corrosion), (1976), Arch Eisenhüttenwess. 47, n°12, p 751-756

[BOO-1967] Booth G.H, Cooper A.W., Cooper P.M., Criteria of Soil Aggressiveness towards Buried Metals, II, Assessment of Various Soils, (1967), Br. Corros. J., Vol. 2

[CAL-1982] Callebaut F., Gabriels D., Minjauw W., De Boot M., Redox potential, oxygen diffusion rate, and soil gas composition, in relation to water table level in two soils, (1982), Soil Science, Vol. 134, No.3, p 149-156

[CEF-2001] CEFRACOR, Groupe de travail animé par RAMEAU J.J. et comprenant AUDISIO S., CORNET A., CROLET J.L., LEDION J. et MAZILLE H., (2001), Canevas pour l'enseignement « Introduction à la corrosion électrochimique et sa prévention », publication du Centre Français de l'Anticorrosion

[CHA-1980] Chanterau J., Corrosion Bactérienne_Bactéries de la Corrosion, 2ème edition, (1980), Techniques et Documentation, Paris

[COR-1977] Corcoran P et al., Soil Corrosiveness in South Oxfordshire, (1977), Journal of soil Science, Vol 28, p 473-484

[DEV-1979] Devay J., Mészaros L., (1979), Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 100, p 183-202

[DIA-1995] Diard JP., Le Gorec B., Montella C., (1995), J. Electrochem. Soc. 142, No.10 p 3612-3613

[DIL-1986] Dillion C.P., Corrosion Control in the Chemical Process Industries, (1986), 2nd Ed., MTI Publication n° 45, p 212

[DIL-2004] Dillman P., Corrosion des objets archéologiques ferreux, (2004), Techniques de l'Ingénieur, cor-675

[DUC-1970] Duchaufour P., Précis de pédologie, (1970) Masson

[DUR-1998] Durr C.L., Beavers J.A., Techniques for Assessment of Soil Corrosivity, (1998), NACE Corrosion 1998, Papier n° 667

[EDF-2009] Site internet EDF, http://www.edf.com/html/panorama/gaz/ consulté en janvier 2011

[ESC-1989] Escalante E., Concept of Underground Corrosion, (1989), Effect of Soil Characteristics on Corrosion, Chaker/Palmer editors, ASTM, STP 1013, p 81-94

[FEL-1995] Feliu S., Galvan J.C., Feliu Jr. S., Simancas S., Bastidas J.M., Morcillo M., Almeida E., Differences between apparent polarization resistance values obtained in the time and frequency domains, Journal of Electro-analytical Chemistry vol. 381 (1995) pages 1-4

[FEL-1998] Feliu V., Gonzalez J.A, Andrade C., Feliu S. « Equivalent circuit for modelling the steel / concrete interface. I Experimental evidence and theoretical predictions », (1998) Corrosion Science Vol 40 n°6, pages 975-993

[FEL-1998i] Feliu V., Gonzalez J.A, Andrade C., Feliu S. « Equivalent circuit for modelling the steel / concrete interface. II Complications in applying the STERN et GEARY equation to corrosion rate determinations", (1998) Corrosion Science Vol 40 n°6, pages 995-1006

[GAB-1994] Gabrielli C., Méthodes électrochimiques, Méthodes d'impédance, Techniques de l'Ingénieur, (2004), PE 2 210-1

[GDF-1985] Gaz de France direction de la distribution-direction production transport, Spécifications techniques GDF 521-40, Tubes en acier soudés en hélice pour canalisations de gaz de diamètres extérieurs compris entre 219.1 mm et 1625, (1985)

[GON-1985] Gonzales J.A., Molina A et al., Errors in the electrochemical Evaluation of Very Small Corrosion Rates-I. Polarization Resistance Method Applied to corrosion of Steel in Concrete, (1985), Corrosion Science, Vol.25, No 10, p 917-930

[GON-1996] Gonzalez J.A, Albeniz J., Feliu S., Valores de la constante B del metodo de Resistencia de polarizacion para veinte sistemas metal-medio diferentes, (1996), Rev. Metal. Madrid, 32 (1), p 10-17

[GUM-1986] Gummow R.A., Cathodic protection criteria_A critical review of NACE standard RP-01-69, MP, (1986) p 9-16

[GUM-2007] Gummow R.A., Eng P., Technical Considerations on the Use of the 100 mV Cathodic Polarization Criterion, NACE Corrosion Conference & expo (2007) , papier n° 07035

[GUP-1979] Gupta S.K., Gupta B.K., The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel, (1979), Corrosion Science, Vol. 19, p 171-178

[HAN-1985] Hanley T O'D., Electrical freezing potentials and corrosion rates in clay sludge, (1985), Can. Geotech, J.22, p 599-604

[ISM-2009] Ismail A.I.M., El-Shamy A.M., Engineering behavior of soil materials on the corrosion of mild steel, (2009), Applied Clay Science, 42, p 356-362

[JAM-1967] Jamagne M., (1967), INRA

[JON-1972] Jones D.A., Analysis of Cathodic Protection Criteria, (1972), Corrosion Nace, Vol. 28, No. 11, p 421-423

[KAS-1983] Kasahara K., Kajiyama F., Determination of underground corrosion rates from polarization resistance measurements, (1983) Corrosion, vol. 39 n°12, pages 475-480

[KEN HAN-1988] Ken Han M., Seasonal Variations on Cathodic Protection Requirements, (1988), Battelle Columbus Division, 89-DT-75

[KIN-2001] King F., Jack T., The Role of Redox and Corrosion Potentials in the Corrosion of Line Pipe Steel, (2001), PRCI, PR-261-9711, Catalog n° L51906

[KRO-1987] Kroon D. H., Integrity Assurance Program for Underground Storage Tank System, (1987), NACE Conf. California

[LAN-1997] Landolt D., Traité des matériaux, Pressesakel Polytechniques et Universitaires Romandes (1997) V. 12, p. 111, 116.

[LAN-2005] Lanarde L., Etude de l'influence de la polarisation cathodique sur la nature des produits de corrosion d'un acier bas carbone dans le sol, Thèse de Doctorat, (2005) Université Pierre et Marie Curie Paris VI

[LAR-2011] Larché N, Thierry D., Development of Soil Corrosion Laboratory Tests, (2011), Institut de la Corrosion_French Corrosion Institute, Brest, IC report 2011:1

[MAN-1981] Mansfeld F., Kendig M., Concerning the choice of scan rate in polarization measurements, Corrosion 37 (1981) p. 545-546.

[MAR-2004] Marr J.E. et al., The Role of Soil Data in Pipeline Integrity, (2004), Proceedings of IPC 2004, International Pipeline Conference, Calgary, AB, IPC04-0508

[McC-2005] McCafferty E., Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, (2005), Corrosion Science 47, p 3202-3215

[McN-1980] McNeill, Electrical Conductivity of Soils and Rocks, Technical Note TN-5, (1980), Geonics Limited, Mississauga, ON, Canada

[MOO-1987] Moore T.J., Halmark C.T., Soil Properties influencing Corrosion of Steel in Texas Soils, (1987), Soil Sci. Soc. Am. J., Vol 51, p1250-1256

[NAG-1986] Nagy Z., Thomas D., Effect of mass transport on the determination of corrosion rates from polarization measurements, (1986), Journal of Electrochemical Society, vol.133, n°10, pages 2013-2017

[PEA-2001] Peabody A.W., Peabody's Control of Pipeline corrosion (2001), Bianchetti R.L. Editor, NACE, Houston, TX, p 91

[PET-1972] Petrocokino D., Protection anodique, protection cathodique, (1979), Techniques de l'Ingénieur, cor-1010

[PIR-1995] Pirnat A., Mészaros L., Lengyel B., (1995), Corrosion Science. 37, No.6, p 963-973

[ROB-1993] Robinson W.C, Testing Soil for Corrosiveness, MP, Avril 1993, p 56-58

[ROM-1957] Romanof M., Underground Corrosion, (1957), NACE, Texas

[SCH-1952] Schwerdfeger W. J., Mac Dormand, Potential and Current Requirement For the Cathodic Protection of Steel in Soils, Corrosion Vol. 8, (1952) N° 11, p. 391

[SCH-1979] Schwenk W., Die Bedeutung des Ionen starker Saüren und Basen bei Korrosion unlegierter Stähle mit und ohne Beschichtungen (Importance des acides et bases fortes sur la corrosion des aciers non alliés avec et sans revêtement), (1979), Werkstoffe und Korrosion (Matériel et Corrosion), vol. 30, p 34-37

[SCU-1982] Scully J.R., An Experimental Electrochemical Investigation of Corrosion evaluation Methods for selected Pipe surfaces in Soil, (1982), essay for the degree of Master of Science in engineering, Baltimore, Maryland

[SEY-2004] Seyfried M. S., Murdock M. D., Measurement of Soil Water Content with 50-MHz Soil Dielectric Sensor, (2004), Soil Sci. Soc. Am. J., Vol 68, p 394-403

[SHL-1992] Schlosser F., Eléments de mécanique des sols, Cours de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (1992) p 7-9

[SPI-2002] Spickelmire B., Corrosion Considerations for Ductile Iron Pipe, (2002), Materials Performance, Vol. 41, n°7, p 16-23

[STA-1945] Starkey R. L., Wright K.M., Anaerobic Corrosion of Iron in Soil, (1945), Am. Gas Assoc. Monograph

[STE-1957] Stern M., Geary A.L., Electrochemical Polarization _I. A Theoretical analysis of the shape of Polarization Curves, (1957), J; of Electr. Soc., Vol 104 n°1, p 56-63

[STE-1959] Stern M., Weisert E.D., "Experimental Observations on the Relation Between Polarization Resistance and Corrosion Rate, (1959), in ASTM Proceedings, Vol 59, p 1280 (American Society for Testing and Materials, 1959).

[UHL-1985] Uhlig HH., Revie RW., Corrosion and Corrosion Control, John Willeys Sons troisième Edition, (1985)

[YU-2006] Yu K., Faulkner S. P., Patrick Jr W. H., Redox potential characterization and soil greenhouse gas concentration across a hydrological gradient in a Gulf Coast forest, (2006), Chemosphere, 62, p 905-914

[ZDU-1992] Zdunek A.D., Barlo T.J., Warfield G., Effect of Temperature on Cathodic Protection Criteria, (1992), MP, p 22-27

ANNEXE I: MESURE DE LA CHUTE OHMIQUE

La chute ohmique représente la chute de potentiel au sein de l'électrolyte entre la « pointe » de l'électrode de référence et l'interface de l'électrode de travail avec l'électrolyte à la limite du plan de l'électrode de travail, engendrée par le passage, dans l'électrolyte, des courants cathodiques de polarisation de l'échantillon. Il faut la mesurer soigneusement pour déterminer le potentiel vrai de l'échantillon. Cette annexe rappelle, en utilisant la loi d'ohm généralisée, l'expression de cette chute ohmique en fonction des paramètres macroscopiques, à savoir la résistance d'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail ainsi que la densité de courant transférée à l'électrode de travail.

Si l'on considère une interface plane d'aire infinie (ce qui revient à dire que l'on néglige les effets de bords) dans un milieu électrolytique semi-infini et homogène, et supposée équipotentielle, les lignes de courant qui traversent cette interface sont perpendiculaires à cette dernière.

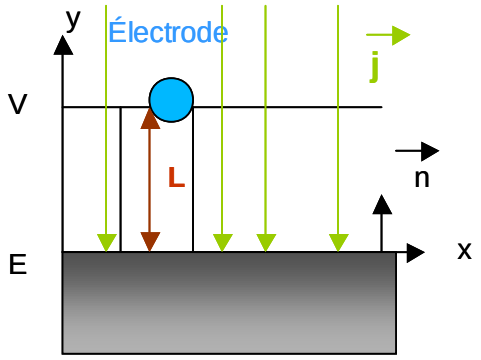


Figure AI-1 : Schéma d'une interface métal/sol sous PC

Dans tout milieu conducteur de résistivité locale ρ ou de conductivité σ (La conductivité σ est l'inverse de la résistivité), la loi d'Ohm peut s'écrire sous la forme d'une relation entre la densité de courant locale $\vec{j}$ et le champ électrique $\vec{P}$:

$$\vec{j} = \frac{1}{\rho}\vec{P} = \sigma\vec{P} \qquad \text{(AI-1)}$$

La relation entre le champ électrique $\vec{P}$ et le potentiel étant définie par : $\vec{P} = -gr\vec{a}dV$, la loi d'Ohm en un point quelconque de l'électrolyte s'écrit alors de la manière suivante :

$$\vec{j} = -\sigma gr\vec{a}dV \qquad \text{(AI-2)}$$

Dans le cadre de ce calcul et par souci de simplification, la conductivité électrique σ est considérée comme une constante puisque notre milieu est homogène. Si l'on suppose par ailleurs que l'interface est au même potentiel

en chaque point, alors les lignes de courant sont perpendiculaires à la surface de l'électrode et l'équation devient alors, avec les notations du schéma de la figure AI-1 :

$$gr\vec{a}dV = \frac{dV}{dy}\vec{n} \quad (3) \quad \text{puis} \quad \vec{j} = -\sigma\frac{dV}{dy}\vec{n} \quad (AI\text{-}4)$$

Or le vecteur $\vec{j}$ représentatif de la densité de courant s'exprime en fonction du vecteur unitaire normal à la surface par $\vec{j} = -j\vec{n}$. On obtient finalement l'équation différentielle suivante reliant le potentiel d'une équipotentielle quelconque au sein de l'électrolyte en fonction de la cote y :

$$dV = \frac{j}{\sigma}dy \quad (AI\text{-}5)$$

La densité de courant j s'exprime par ailleurs comme le rapport entre le courant traversant i et la surface d'aire δS. L'intégration de l'équation différentielle ci-dessus le long d'une ligne de courant perpendiculaire à la surface dans le milieu électrolytique donne le résultat :

$$V - E = \frac{i}{\delta S} * \rho * L \quad (AI\text{-}6)$$

Or par définition $\frac{\rho L}{\delta S} = R_S$ représente la résistance du « tube de courant » d'aire δS entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Si l'on suppose le milieu homogène et après simplification, on retrouve l'équation connue suivante :

$$V = iR_S + E \quad (AI\text{-}7)$$

Dans cette relation, V et E sont des potentiels mesurés par rapport à une référence de potentiel arbitraire et i le courant débité dans le « tube » de courant d'aire δS et de longueur L entre l'équipotentielle sur laquelle se situe la « pointe » de l'électrode de référence et l'échantillon. Si l'on prend comme référence de potentiel, le potentiel du métal lui-même, alors E a la signification du « potentiel interfacial », qui représente la différence du potentiel électrolyte/acier. Cette grandeur n'est pas mesurable directement mais représente, à une constante près, le potentiel de l'interface par rapport à une référence placée très près de la surface. Quand à V, il représente à la même constante près la différence de potentiel entre la surface et une référence placée à distance de cette surface.

Si l'on suppose un milieu électrique homogène et une distribution des courants à la surface des échantillons totalement homogène et R_S la résistance de ce « tube » de courant, cette expression de la chute ohmique est totalement similaire à celle exprimée dans la norme EN 12954 : 2001, qui s'écrit :

$$E_{ON} = E_{Off} + R_S * I \quad (AI\text{-}8)$$

Avec I : le courant total débité dans l'échantillon

R_s : la résistance électrique totale entre l'électrode de référence et l'échantillon.

En effet, sous les hypothèses considérées, on peut écrire pour n'importe quel point de l'équipotentielle sur laquelle se trouve la pointe de l'électrode de référence une relation entre V, E, i et R_S identique à celle développée ci-dessus. Par ailleurs dans cette relation, toujours sous les hypothèses considérées, tous les i sont identiques, de même que tous les R_S.

Dans ces conditions si l'on exprime la surface totale de l'échantillon par S = n* δS, alors le courant total I s'exprime par

$$I = i * n \tag{AI-9}$$

Et la résistance totale par

$$R = \frac{\rho L}{S} = \frac{\rho L}{n * \delta S} = \frac{R_S}{n} \tag{AI-10}$$

En conséquence, on a bien :

$$R * I = R_S * I \tag{AI-11}$$

Ce qui montre bien l'équivalence entre l'expression de la norme et celle développée plus haut.

ANNEXE II : DETERMINATION DE LA VITESSE DE BALAYAGE ACCEPTABLE POUR LA DETERMINATION DE LA RESISTANCE DE POLARISATION ET POUR L'ACQUISITION DES COURBES DE POLARISATION

Les méthodes de tracé et d'interprétation des courbes de polarisation ne se conçoivent a priori que si les vitesses de balayage en potentiel n'engendrent pas de courants interfaciaux capacitifs significatifs comparativement aux courants faradiques. C'est la raison pour laquelle il existe en pratique une vitesse de balayage en potentiel maximale à ne pas dépasser afin que le courant mesuré soit effectivement proche du courant faradique recherché.

La méthode de calcul de cette vitesse de balayage maximale établie ci-dessous s'inspire de la méthode proposée par Mansfeld et Kendig [MAN-1981] pour le choix de la vitesse maximale de balayage acceptable pour la détermination de la résistance de polarisation lorsque celle-ci est mesurée au moyen d'un balayage voltampérométrique au voisinage du potentiel de corrosion.

La méthode consiste à considérer un circuit équivalent simplifié de l'interface (un circuit de Randles simple), à calculer la valeur de l'impédance d'un tel circuit en fonction de la fréquence, à calculer la fréquence maximale admissible pour que le module de l'impédance à fréquence faible, voisine de zéro, ne s'écarte pas de plus d'un pourcentage donné de la valeur théorique maximale de l'impédance à fréquence nulle.

Cette valeur de fréquence maximale est ensuite convertie en une vitesse équivalente maximale admissible pour le balayage voltampérométrique autour du potentiel de corrosion, en considérant que la vitesse de balayage équivalente est égale à la vitesse maximale de variation du potentiel occurrente pour une sollicitation sinusoïdale de fréquence égale à la fréquence maximale ainsi calculée et d'amplitude égale à l'amplitude de potentiel adoptée pour le balayage voltampérométrique.

Le calcul suppose bien entendu **que la chimie de l'interface est stable** et que l'on peut modéliser le système acier/sol par le schéma électrique équivalent classique (circuit de Randles) donné sur la figure AII-1 :

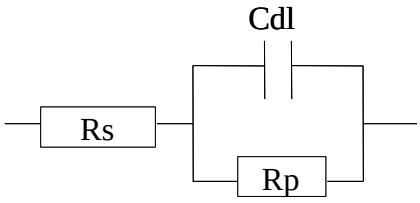


Figure AII-1 : Schéma électrique d'une interface électrochimique simple

R_s représente la résistance d'électrolyte, R_p la résistance de polarisation proprement dite et C_{dl} la capacité de double couche.

Remarque : La méthode initialement proposée par Mansfeld et Kendig consistait à considérer l'allure du diagramme de Bode de l'impédance d'un circuit équivalent de Randles, lequel présente une forme « en S » caractéristique avec un plateau de valeur R_S pour les hautes fréquences, un plateau de valeur R_S+R_P pour les basses fréquences et une droite de pente -1 rejoignant les deux plateaux. La méthode consistait à prendre, comme valeur de la fréquence maximale admissible, $1/10^{ème}$ de la fréquence correspondant au « point de rupture » du diagramme de Bode au niveau des basses fréquences, dans la zone d'atteinte du plateau à R_S+R_P. Le choix d'une fréquence 10 fois inférieure à celle du point de rupture permet de s'assurer que l'on est bien dans la zone de plateau. Cependant ce critère ne permet pas de définir un choix de la vitesse de balayage en

fonction d'une marge d'erreur tolérée pour la détermination de la résistance de polarisation, d'où la reprise du calcul, dans cette annexe, dans le but d'obtenir un critère fonction d'une « marge d'erreur » tolérée.

L'impédance électrochimique complexe du système s'exprime en fonction de la pulsation $\omega = 2 \cdot f$ par :

$$Z = Rs + \frac{1}{\frac{1}{Rp} + j\omega Cdl} \qquad \text{(AII-1)}$$

Le module de cette impédance s'exprime après simplification par :

$$|Z| = \sqrt{\frac{R_S^2\left(1+\varpi^2 C_{DL}^2 R_P^2\right)+2R_S R_P + R_P^2}{\left(1+\varpi^2 C_{DL}^2 R_P^2\right)}} \qquad \text{(AII-2)}$$

Après transformation, on obtient l'expression suivante du rapport entre le module de l'impédance électrochimique à toute valeur de la pulsation $\omega \cdot$ et la valeur de ce module à fréquence nulle soit $R_S + R_P$:

$$\frac{|Z|}{Rp+Rs} = \sqrt{1-\frac{2Rp}{(Rs+Rp)\left(1+\frac{1}{\varpi^2 Cdl^2 Rp^2}\right)}} \qquad \text{(AII-3)}$$

Cette formule met bien en évidence que ce n'est qu'à fréquence nulle que le module de l'impédance devient égal $R_S + R_P$ et qu'en revanche, pour les fréquences non nulles, le module de l'impédance est <u>toujours inférieur à $R_S + R_P$</u>.

En conséquence, si l'on souhaite que le module de l'impédance Z ne s'écarte de la vraie valeur $R_s + R_p$ à mesurer (obtenue à fréquence de perturbation sinusoïdale nulle) que d'un écart inférieur à β% de $R_s + R_p$, on obtient, pour la pulsation maximale équivalente l'expression :

$$\frac{|Z|}{Rp+Rs} = \sqrt{1-\frac{2Rp}{(Rs+Rp)\left(1+\frac{1}{\varpi^2 Cdl^2 Rp^2}\right)}} \succ 1-\frac{\beta}{100} \qquad \text{(AII-4)}$$

Soit, avec $\omega = 2\pi f$, et après transformation, une fréquence f maximale définie par :

$$f \prec \frac{1}{2\pi CdlRp\sqrt{\frac{Rp(2R_S+Rp)}{(Rs+Rp)^2\left(\frac{\beta}{100}\right)\left(2-\frac{\beta}{100}\right)}-1}} \qquad \text{(AII-5)}$$

Soit en posant $r = \frac{Rp}{Rs}$ et $\tau = RpC_{DL}$

$$f \prec \frac{1}{2\pi\tau\sqrt{\frac{r(2+r)}{(1+r)^2\left(\frac{\beta}{100}\right)\left(2-\frac{\beta}{100}\right)}-1}}$$

Or dans le cadre d'une expérience d'impédancemétrie à la fréquence f, la valeur maximale de la vitesse de variation du signal sinusoïdal E(t) est égale à $nf\Delta E$. En conséquence la vitesse de balayage équivalente

maximale admissible pour que le module de l'impédance mesuré ne s'écarte pas de plus de β% de la valeur « vraie » $R_s + R_p$, s'exprime par :

$$V\max = \frac{\Delta E}{2\tau\sqrt{\frac{r(2+r)}{(1+r)^2\left(\frac{\beta}{100}\right)\left(2-\frac{\beta}{100}\right)}-1}} \qquad \text{(AII-6)}$$

Une expression analogue peut également être établie mais en considérant non plus le module de l'impédance mais la valeur de ce module diminuée de la valeur de R_S , c'est-à-dire en fait la valeur calculée de la résistance de polarisation, à partir du module de l'impédance et pour une valeur de fréquence f, en supposant que, par ailleurs, l'on a pu déterminer, « sans erreur », la valeur de la résistance d'électrolyte. On obtient alors, en reprenant la relation AII.2 :

$$\frac{|Z|-Rs}{Rp} = \frac{1}{Rp}\sqrt{\frac{Rs^2\left(1+\omega^2Cdl^2Rp^2\right)+2RsRp+Rp^2}{\left(1+\omega^2Cdl^2Rp^2\right)}} - \frac{Rs}{Rp}$$

Soit en reprenant les notations ci-dessus :

$$\frac{|Z|-Rs}{Rp} = \sqrt{\frac{\left(1+\omega^2\tau^2\right)}{r^2}+2/r+1}{\left(1+\omega^2\tau^2\right)}} - \frac{1}{r}$$

Soit encore :

$$\frac{|Z|-Rs}{Rp} = \sqrt{\frac{1}{r^2}+\frac{2/r+1}{\left(1+\omega^2\tau^2\right)}} - \frac{1}{r}$$

Par conséquent si l'on souhaite que la valeur de la résistance de polarisation obtenue par l'expression $|Z| - R_S$ représente une fraction F de la résistance « réelle » de polarisation, alors la fréquence maximale acceptable pour acquérir un tel « niveau de qualité » de détermination de R_P s'exprime en fonction de F par :

$$F = \sqrt{\frac{1}{r^2}+\frac{2/r+1}{\left(1+\omega^2\tau^2\right)}} - \frac{1}{r}$$

Soit encore :

$$\left(F+\frac{1}{r}\right)^2 - \frac{1}{r^2} = \frac{2/r+1}{\left(1+\omega^2\tau^2\right)}$$

Soit en exprimant la relation explicite de la pulsation, et donc de la fréquence en fonction de F :

$$\omega^2\tau^2 = \frac{2/r+1}{\left(F+\frac{1}{r}\right)^2 - \frac{1}{r^2}} - 1$$

Après transformation l'on obtient la relation explicite suivante pour la fréquence maximale acceptable pour acquérir un « niveau F de qualité » de détermination de R_P :

$$f = \frac{1}{2\pi\tau}\sqrt{\frac{1+\frac{2(1-F)}{r}-F^2}{F\left(F+\frac{2}{r}\right)}}$$

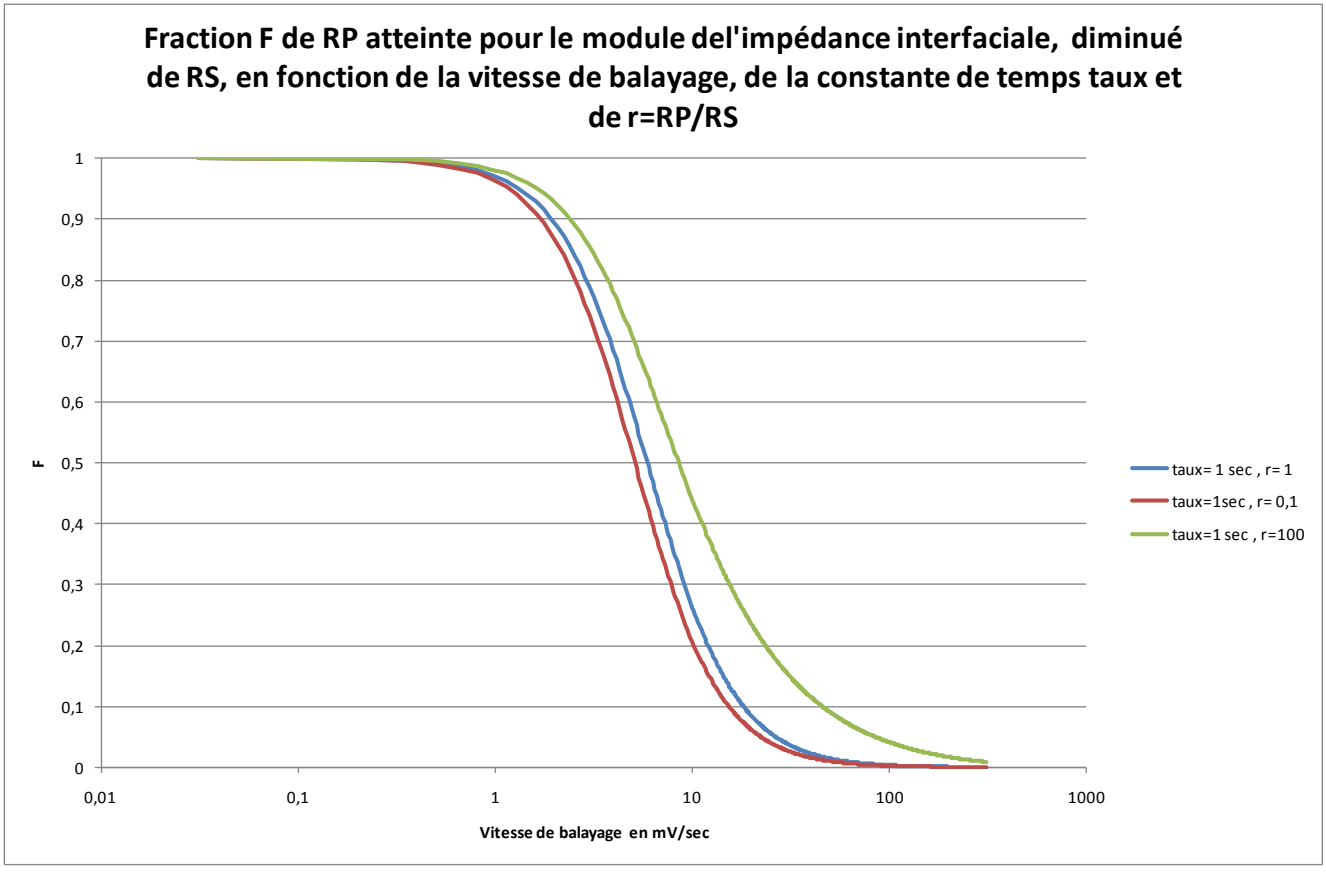
Cette expression est identique à celle développée par S. Feliu et al. [FEL-1995].

Cette valeur de fréquence peut également être convertie en une valeur de vitesse de balayage en utilisant le même concept qu'indiqué ci-dessus, proposé originellement par Mansfeld et Kendig [MAN-1981] (i.e. en écrivant que V_{max}=▪.f.▪E). On obtient ainsi :

$$V_{\max} = \frac{\Delta E}{2\tau}\sqrt{\frac{1+\frac{2(1-F)}{r}-F^2}{F\left(F+\frac{2}{r}\right)}}$$

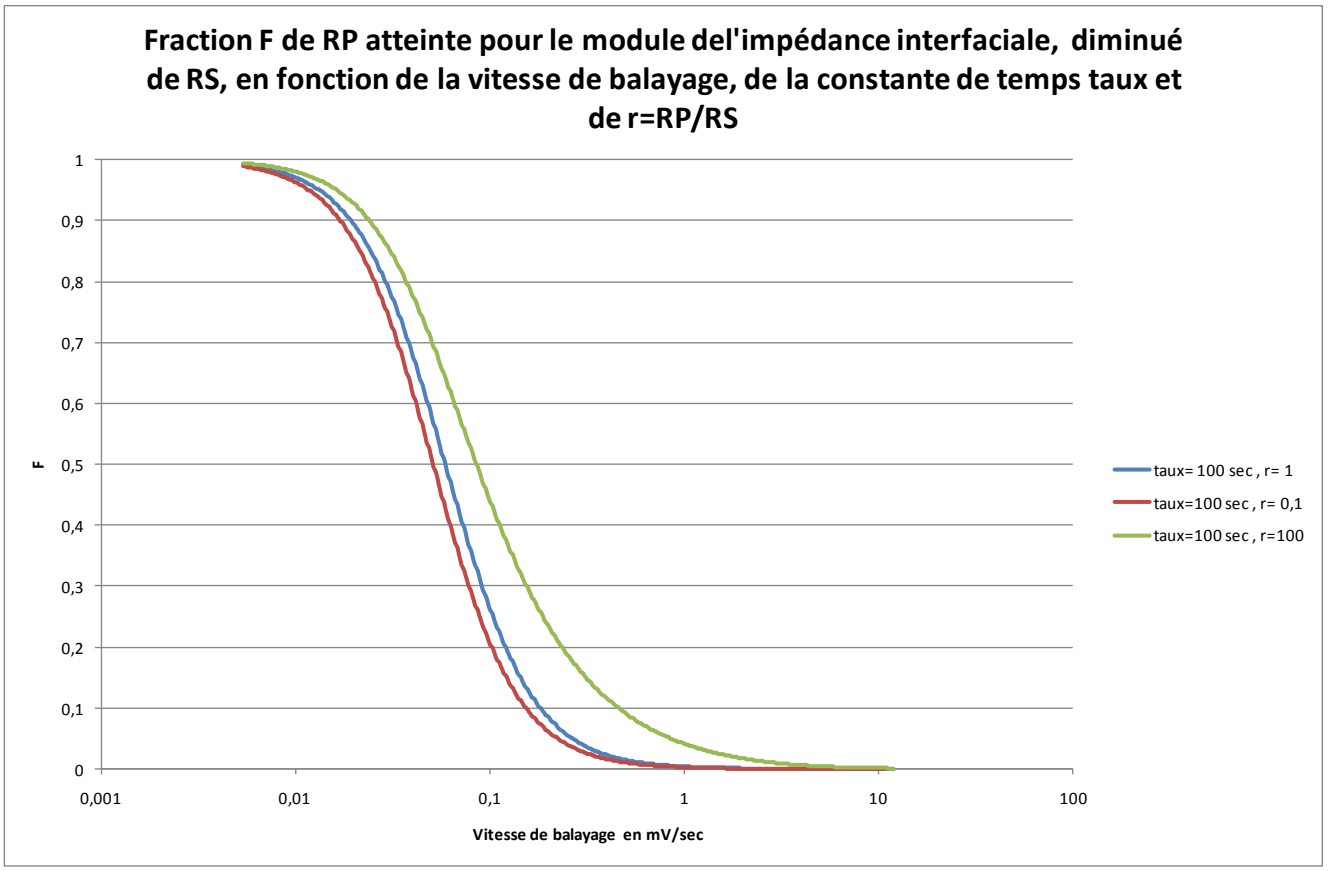
On note que la vitesse maximale de balayage ainsi calculée est, pour une valeur requise constante du niveau de qualité F et une valeur constante du ratio $r=R_p/R_s$, inversement proportionnelle à la constante de temps.

Le graphe suivant donne les variations, calculées en application de la relation ci-dessus, du niveau F de qualité de détermination de R_P en fonction de la vitesse de balayage et du ratio r pour une constante de temps égale à 1 seconde.



On voit que pour une telle constante de temps une vitesse de balayage de l'ordre de 1mV/sec est acceptable et que le niveau de qualité de détermination de R_P dépend alors relativement peu du ratio r.

Par contre pour une constante de temps de 100 s, le calcul de la vitesse de balayage requise donne une valeur 100 fois plus faible ainsi que l'indique le graphe de la figure ci-après.



Ces calculs montrent l'importance du choix de la vitesse de balayage pour la détermination de la résistance de polarisation, lorsque celle-ci est évaluée à partir d'un tracé voltampérométrique « restreint » de la courbe de polarisation, au voisinage du potentiel de corrosion. Ils montrent la nécessité d'adapter la vitesse de balayage maximale en fonction des propriétés de l'interface étudiées (constante de temps et ratio entre résistance de polarisation et résistance d'électrolyte).

Ces calculs indiquent en tout état de cause que le critère de vitesse de balayage maximale admissible pour opérer, en mode de balayage voltampérométrique, l'évaluation de la résistance de polarisation, sans craindre une erreur de mesure imputable aux effets capacitifs trop importante, peut devenir un critère limitant important, en particulier en cas de valeurs élevées de la constante de temps $R_P.C_{DL}$ caractéristique de l'interface.

Gonzalez et al. [GON-1985] ont analysé, à partir de la technique des transformées de Laplace la réponse théorique d'une interface métal/électrolyte supposée modélisable par un circuit électrique équivalent de Randles simplifié de type $R_S + R_P // C_{DL}$ à une rampe de potentiel ou de courant ou bien à un balayage périodique de courant ou de potentiel de faible amplitude autour du point de corrosion libre, correspondant à un signal de forme triangulaire. En considérant cette réponse, les auteurs soulignent que l'on peut, dans le cadre de la mesure de la résistance de polarisation au moyen de tels signaux de courant, très bien travailler à

des vitesses de balayage relativement élevées, mais ce au détriment de la justesse de détermination de la vitesse de corrosion, quoique l'on soit, dans ce cas, **certain de surévaluer la vitesse de corrosion** (du fait de l'inclusion dans le courant faradique d'une part importante de courant capacitif).

En soulignant qu'en cas de système métal/électrolyte pour lequel les processus électrochimiques interfaciaux sont partiellement ou totalement sous contrôle d'une étape de transport par diffusion, alors la modification de la chimie de l'interface peut conduire, aux temps « trop longs » ou aux vitesses de balayage « trop lentes », à l'obtention, par la mesure de la résistance de polarisation, d'une vitesse de corrosion **sous évaluée** par rapport à la vitesse réelle, ces mêmes auteurs [GON-1985] indiquent qu'il peut être en définitive, et pour se prémunir contre ce type d'erreur par défaut, avantageux de travailler avec une vitesse de balayage plutôt surévaluée, de façon à prévenir tout risque d'obtention d'une vitesse de corrosion sous évaluée.

En revanche on notera que cette dernière préconisation de GONZALES et al. n'a pas été formulée par ces auteurs pour le tracé des courbes de polarisation sur un domaine de potentiel élargi dans le but d'identifier les pentes des droites de TAFEL.

Les travaux de Z. Nagy et D.A. Thomas [NAG-1986] ont montré que, pour les interfaces métal/électrolyte pour lesquels le processus cathodique est sous contrôle mixte, partiellement diffusionnel, alors l'ajustement de la courbe de polarisation stationnaire (donc déterminée avec une vitesse de balayage très lente) d'un tel type d'interface sur la courbe de polarisation théorique d'un système bi-tafélien, et la détermination des coefficients de Tafel au moyen d'un tel ajustement conduit, théoriquement, lorsque le rapport entre les pentes de TAFEL b_a/b_c est faible et ne dépasse pas 0,5 (ce qui est le plus souvent le cas pour l'acier dans les milieux aqueux ordinaires, y compris le sol), à une erreur relative faible sur la détermination de la vitesse de corrosion, qui ne dépasse pas 25%.

Afin d'identifier, pour les sols étudiés dans nos travaux, les valeurs limites maximales de balayage à adopter dans les tracés de courbe de polarisation afin de limiter la valeur de la composante capacitive du courant interfacial prise en compte dans le courant faradique total, des essais préliminaires ont été réalisés sur le sol de Bretagne à 20 et 100 Ω.m. Les vitesses maximales de balayages ont été calculées selon la formule AII-6.

Date	Nom	Rs (ohm.cm²)	Rp (ohm.cm²)	Cdl (F/cm²)	Vitesse de balayage calculée pour ? < 1 % (mV/sec)
Br-20					
08.09.2009	Br-20-C1	2660	4220	1.9E-05	**9.6**
	Br-20-C2	3060	4890	8.1E-05	**1.9**
	Br-20-C3	3160	5400	2.9E-03	**0.05**
	Br-20-C4	3290	7165	7.4E-04	**0.14**
	Br-20-C5	3001	7065	1.1E-03	**0.1**
14.09.2009	Br-20 C5	2965	4510	2.2E-05	**7.8**
10.12.2009	Br-20-C1	1350	3370	4.7E-05	**4.7**
	Br-20-C2	1810	3920	3.4E-05	**5.6**
	Br-20-C3	1520	2975	3.3E-05	**7.7**
11.12.2009	Br-20 C4	1984	5105	3.1E-05	**4.7**
22.01.2010	Br-20 C1	2565	1685	7.3E-05	**7.3**
	Br-20 C2	2055	1785	1.5E-04	**3.2**
	Br-20 C3	1545	1080	9.2E-05	**8.9**
17.02.2010	Br-20_C1	4580	8575	3.1E-05	**2.9**
	Br-20_C2	2174	159500	7.7E-05	**0.06**
	Br-20_C3	4745	12920	1.2E-05	**4.8**
Br-100					
28.07.2009	Br_100_C1	15680	23000	6.9E-06	**4.9**
	Br_100_C2	8790	12960	1.5E-05	**4.0**
	Br_100_C3	16900	43476	7.3E-06	**2.3**
	Br_100_C4	27785	73995	3.4E-06	**2.9**
	Br_100_C5	16195	3750	2.7E-06	**123**
11.12.2009	Br-100-C2	95050	300150	5.3E-07	**4.6**
	Br-100-C3	91150	44970	1.7E-04	**0.1**
01.02.2010	Br-100 C1	7385	4615	5.7E-05	**3.5**
	Br-100 C2	11515	8748	1.4E-05	**7.1**
	Br-100 C3	20935	20575	1.9E-05	**2.1**
17.02.2010	Br-100 C1	6435	12500	3.2E-05	**1.9**
	Br-100 C2	3025	975	4.1E-04	**2.8**
06.05.2010	Br-100_C1	12870	10060	9.9E-06	**8.7**
	Br-100_C3	7830	7705	1.3E-05	**8.3**

Tableau AII-1 : Vitesses de balayage calculées

Les vitesses maximales de balayage obtenues sont très dispersées du fait de caractéristiques interfaciales également très dispersées : elles varient entre 0,01 et 123 mV/sec. On notera que ces vitesses sont dans la majorité des situations aux alentours de 1 à quelques mV/sec. Dans certains cas des vitesses excessivement lentes sont requises compte tenu des paramètres caractéristiques des interfaces identifiés, ce qui n'est pas très réaliste d'un point de vue pratique. Dans ces situations, le choix d'une vitesse même assez nettement plus rapide paraît préférable, quitte à surévaluer la détermination de la vitesse de corrosion. Dans d'autres cas des vitesses très rapides peuvent être admises. Le choix de vitesses plus lentes, dans la gamme de 1 à quelques mV/sec paraît malgré tout acceptable pour ces situations et ne devrait pas conduire à une sous évaluation excessive de la vitesse de corrosion.

Dans le cas de courbes acquises à différents temps de l'essai, nous avons choisi la vitesse de 1 ou 5 $mV.sec^{-1}$.

ANNEXE III : CALCUL DE CORROSIVITE PAR LA NORME DIN 50929 : 1985 POUR LES SOLS ETUDIES

				Sols modifiés							
				Br-20		Br-100		Br-130		Br-690	
Paramètres mesurés ou évalués		Unité	Méthode d'analyse ou de mesure	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985
Type de sol	cohésion : proportion de matière décantable *(particules <60µm)*	%wt		27,1	2	27,1	2	27,1	2	27,1	2
	tourbe, marais, boue, marécage : carbone organique total	%wt	NF ISO 10694 : 1995	0.08	0	0.08	0	0.08	0	0.08	0
	Sol lourdement contaminé par une décharge, du charbon…	Visuellement sur site		Non	0	Non	0	Non	0	Non	0
Résistivité		Ω.cm	ISO 11265 : 1994	2 000	-4	10 000	0	13 000	0	69 000	4
Taux d'humidité (105°C)		%wt	NF ISO 11465 : 1994	17	0	17	0	14	0	14	0
pH sur extrait aqueux 1 : 5			NF ISO 10 390 : 2005	5	-1	5	-1	5,1	-1	5,6	0
Capacité tampon	Acidité jusqu'à pH 4,3	mmol/kg		0.81	0	0.81	0	0.81	0	0.81	0
	Alcalinité jusqu'à pH 7			0.54	0	0.54	0	0.54	0	0.54	0
Teneur en sulfures (S^{2-})		mg/kg MS		1.3	0	1.3	0	1.3	0	1.3	0
Teneur en sel neutre c(Cl^-) et 2 c(SO_4^{2-}) (extrait aqueux 1 :5)		mmol/kg	NF ISO 11048 :1995 et équivalent pour les chlorures	12,7	-2	0.55	0	10,5	-2	0.55	0
Teneur en sulfate (SO_4^{2-}) (extrait à l'acide chlorhydrique)		mmol/kg	NF ISO 11048 :1995	25,7	-3	23.8	-3	25,4	-3	23.8	-3
Total en prenant compte l'ensemble des paramètres				-8		-2		-4		3	
Total en ne prenant en compte que la résistivité, la teneur en eau et le pH				-5		-1		-1		4	

Tableau AIII-1: Calcul de la corrosivité des sols de Bretagne par la norme DIN 50929 : 1985

				Sols modifiés									
				La-84		La-170		La-253		La-1240		La-circulation	
Paramètres mesurés ou évalués		Unité	Méthode d'analyse ou de mesure	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985	Résultat	Cotation selon la norme DIN 50929 :1985
Type de sol	cohésion : proportion de matière décantable *(particules <60µm)*	%wt		5	4	5	4	5	4	5	4	5	4
	tourbe, marais, boue, marécage : carbone organique total	%wt	NF ISO 10694 : 1995	0.07	0	0.07	0	0.07	0	0.07	0	0.07	0
	Sol lourdement contaminé par une décharge, du charbon…		Visuellement sur site	Non	0	Non	0	Non	0	Non	0	Non	0
Résistivité		Ω.cm	ISO 11265 : 1994	8400	0	17000	0	25300	2	124000	4	5000	-2
Taux d'humidité (105°C)		%wt	NF ISO 11465 : 1994	10	0	10	0	5	0	5	0	15,4	0
pH sur extrait aqueux 1 : 5			NF ISO 10 390 : 2005	5.9	0	6	0	5.8	0	6	0	5,2	-1
Capacité tampon	Acidité jusqu'à pH 4,3	mmol/kg		2	0	2	0	2	0	2	0	2	0
	Alcalinité jusqu'à pH 7				0		0		0		0		0
Teneur en sulfures (S^{2-})		mg/kg MS		9.9	-3	9.9	-3	9.9	-3	9.9	-3	9.9	-3
Teneur en sel neutre c(Cl^-) et 2 c(SO_4^{2-}) (extrait aqueux 1 :5)		mmol/kg	NF ISO 11048 :1995 et équivalent pour les chlorures	7.9	-1	0.79	0	4.3	-1	0.79	0	11.7	-2
Teneur en sulfate (SO_4^{2-}) (extrait à l'acide chlorhydrique)		mmol/kg	NF ISO 11048 :1995	68.1	-3	72	-3	69.9	-3	72	-3	66.4	-3
Total en prenant compte l'ensemble des paramètres				-3		-2		-1		2		-7	
Total en ne prenant en compte que la résistivité, la teneur en eau et le pH				0		0		2		4		-3	

Tableau AIII-2 : Calcul de la corrosivité des sols des Landes par la norme DIN 50929 : 1985

ANNEXE IV : VITESSES DE CORROSION LIBRE DEDUITES DES MESURES DE PERTE DE MASSE POUR L'ACIER X70 DANS LES SOLS ETUDIES

		Vitesses par perte de masse (µm.an^{-1})							
		15 jours de CL				70 / 75 jours de CL			
		V_{min}	V_{max}	**$V_{moyenne}$ sur 3 coupons**	σ	V_{min}	V_{max}	**$V_{moyenne}$ sur 4 coupons**	σ
Bretagne	Br-20	236	263	**246**	15	71	181	**105**	51
	Br-100	165	190	**178**	12	33	201	**107**	70
	Br-130	151	228	**182**	41	120	141	**132**	11
	Br-690	115	184	**143**	36	84	109	**93**	14
Landes	La-84	221	387	**270**	83	116	180	**155**	34
	La-170	240	383	**300**	71	22	58	**34**	17
	La-253	204	338	**272**	67	133	152	**145**	9
	La-1240	173	252	**224**	40	37	55	**46**	8
	La-circulation	103	447	**221**	196	159	209	**176**	28

Tableau AIV-1 : Vitesses de corrosion libre, minimale, maximale et moyennées sur 3 ou 4 pions, déduites des mesures de perte de masse pour les 9 sols étudiés

ANNEXE V : SUIVI DU PH ET DE LA TEMPERATURE SUR LES 9 SOLS

	pH			
	Valeur initiale	Valeur finale	Valeur moyenne	Ecart-type
Br-20	5.0	5.6	5.2	0.3
Br-100	5.0	5.3	5.2	0.4
Br-130	5.1	5.0	5.0	0.1
Br-690	6.7	6.4	6.5	0.2
La-84	5.6	5.8	5.7	0.2
La-170	5.8	5.5	5.6	0.2
La-253	5.6	5.2	5.3	0.2
La-1240	5.6	5.4	5.5	0.2
La-circulation	5.7	5.4	5.5	0.4

Tableau AV-1 : Valeurs de pH

	Température (°C)			
	Valeur initiale	Valeur finale	Valeur moyenne	Ecart-type
Br-20	20.3	25.0	21	2
Br-100	20.4	24.5	20	2
Br-130	23.4	23.5	21	3
Br-690	23.4	21.6	20	3
La-84	21.5	23.1	22.1	0.6
La-170	21.5	22.9	22.0	0.6
La-253	21.1	19.3	20	1
La-1240	21.8	19.5	21	1
La-circulation	18.4	20.6	19	2

Tableau AV-2 : Valeurs de température

ANNEXE VI : DETERMINATION DE LA NOTE DE CORROSIVITE DES 9 SOLS AVEC LA NOUVELLE COTATION

Sols	ρ (Ω.m)		E_{ab} (V/Cu/$CuSO_4$)		E_{redox} (V/Cu/$CuSO_4$)		Note finale	Classement
	Valeur moyenne	Note	Valeur moyenne	Note	Valeur moyenne	Note		
Br-20	22	6	-0.75	1	0.36	1	**8**	**3**
Br-100	98	4	-0.72	1	0.33	1	**6**	**5**
Br-130	130	4	-0.61	2	0.24	2	**8**	**3**
Br-690	690	4	-0.59	2	0.29	2	**8**	**3**
La-84	84	6	-0.51	2	0.32	2	**10**	**2**
La-170	170	4	-0.41	1	0.39	3	**8**	**3**
La-253	253	4	-0.44	1	0.27	2	**7**	**4**
La-1240	1240	2	-0.31	1	0.03	1	**4**	**6**
La-circulation	46	6	-0.54	3	0.36	2	**11**	**1**

Tableau AVI-1 : Calcul de la note de corrosivité avec la nouvelle cotation

ANNEXE VII : DETERMINATION DE LA R_P SUR LES SOLS DE BRETAGNE ; EXEMPLE DU SOL BR-20

Le graphique AVII-1 présente l'évolution des spectres d'impédance pour le sol Br-20.

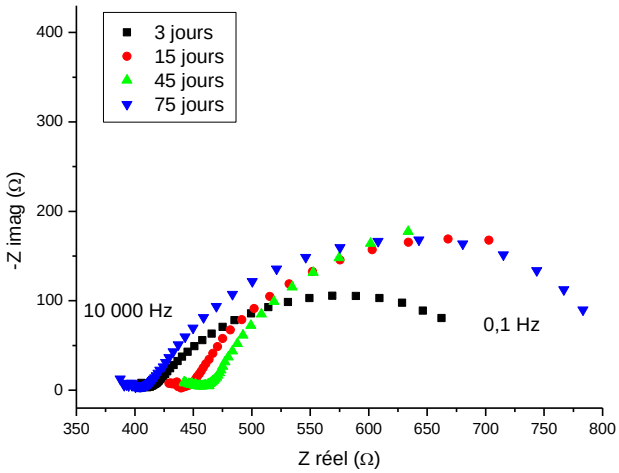


Figure AVII-1 : Spectres d'impédance obtenus sur le coupon n° 4 en sol Br-20

Les 4 spectres d'impédance présentent tous une seule boucle et aucune partie linéaire. Le circuit électrique utilisé est un circuit classique comprenant un CPE. Les résultats des calculs effectués à partir de ces spectres et la valeur de R_p déduite de la polarisation linéaire autour de E_{corr} sont présentées dans le tableau AVII-1.

Sol Br-20			
Temps de corrosion libre (en nombre de jours)	Spectroscopie d'impédance		Balayage autour de E_{corr}
	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω)	R_p (Ω)
3	417	323	281
7	429	432	368
14	448	467	397
21	443	437	364
28	465	534	315
42	446	578	246
56	466	487	235
68	416	426	119

Tableau AVII-1: Valeurs de R_p et R_{tc} obtenues dans le sol Br-20

La résistance d'électrolyte, donnée par l'impédance à haute fréquence, varie peu au cours de l'essai en restant comprise entre 402 et 470 Ω. La valeur de R_{tc} déterminée par impédancemétrie augmente jusqu'au 42ème jour à la valeur de 578 Ω et diminue sur les derniers jours pour arriver à une valeur finale de 426 Ω. Une même augmentation est observée avec les valeurs de R_p déterminées par la pente de la droite $i = f(E_{ab})$, mais jusqu' au 14ème jour. Ensuite elle passe de la valeur de 364 Ω au 21ème jour pour finir à la valeur de 119 Ω en fin d'essai. Ces évolutions sont représentées sur l'histogramme de la figure AVII-2.

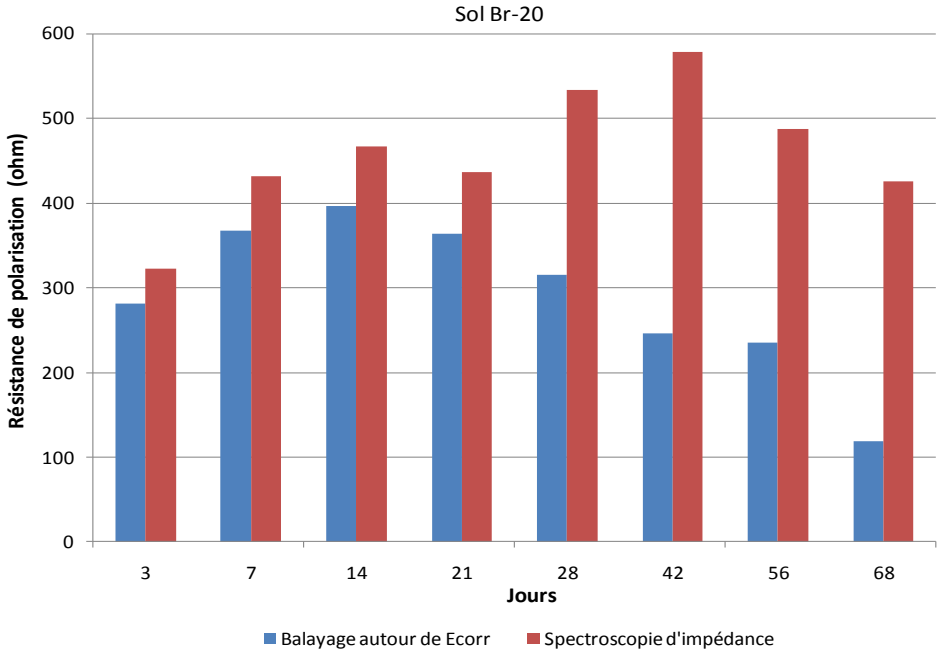


Figure AVII-2 : Comparaison des valeurs de R_p obtenues par polarisation linéaire autour de E_{corr} et de R_{tc} obtenues par spectroscopie d'impédance sur le sol Br-20

Les valeurs de R_{tc} données par l'impédance sont dans tous les cas supérieures à celles de R_p données par les pentes à E_{corr}. Jusqu'au 21ème jour, les deux méthodes donnent des valeurs et des évolutions similaires. R_p déduite des polarisations linéaires autour de E_{corr}, indique un courant de corrosion qui augmente au cours de l'essai tandis que R_{tc} déduite de la spectroscopie d'impédance, serait plus représentative d'un courant de corrosion peu fluctuant.

ANNEXE VIII : VALEURS DE POTENTIELS APPLIQUES PAR COUPON SUR LE SOL DES LANDES

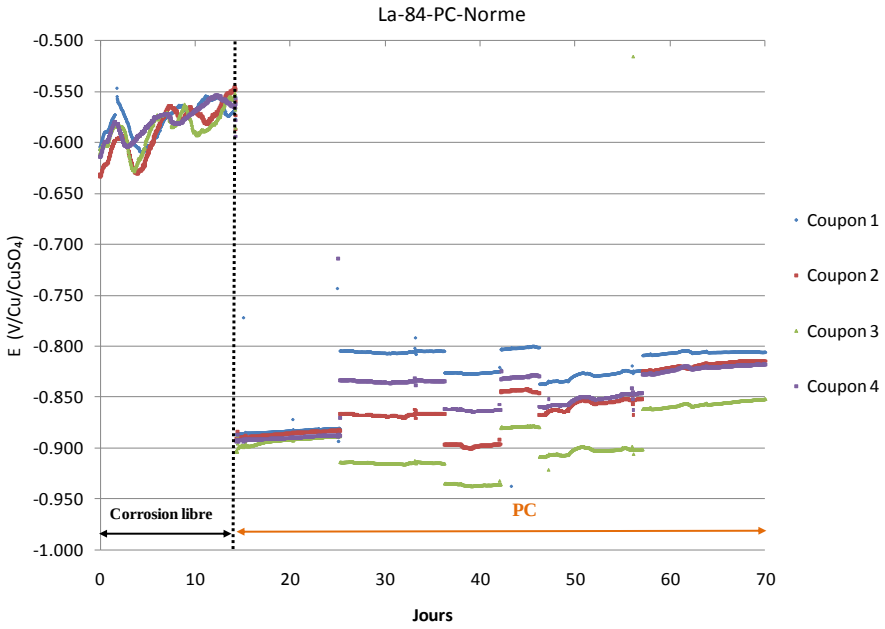


Figure AVIII-1 : Potentiels de protection appliqués aux coupons en sol La-84, avec un niveau de PC conforme à la norme EN 12954 : 2001

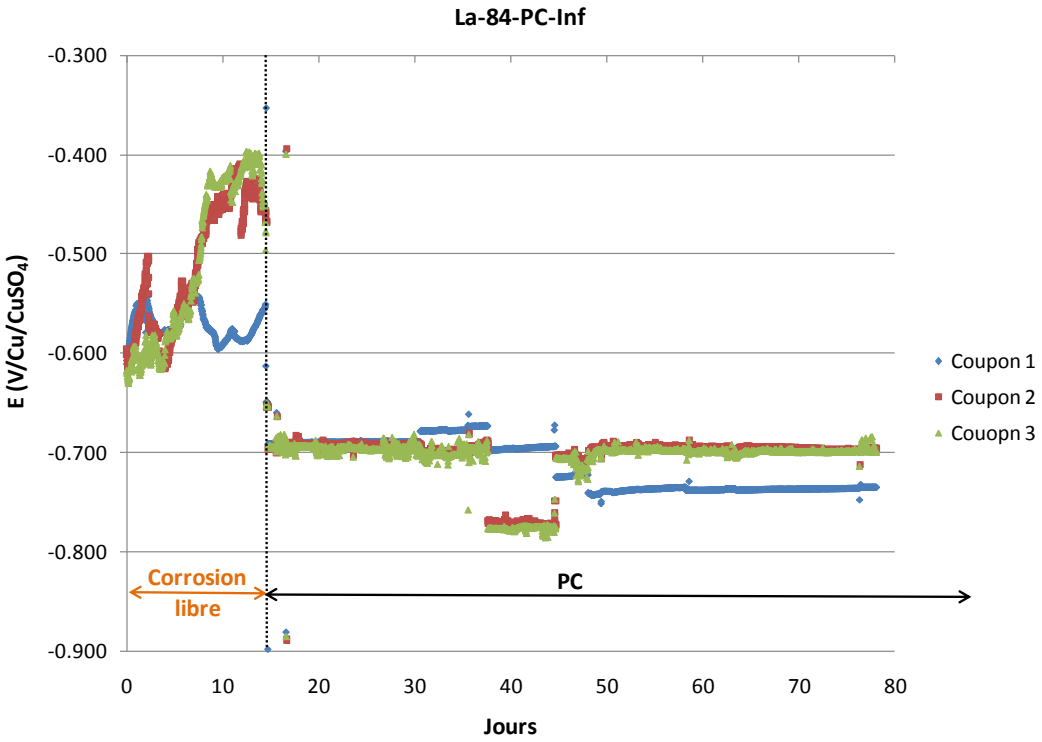


Figure AVIII-2 : Potentiels de protection appliqués aux coupons en sol La-84, avec un niveau de PC inférieur à la norme EN 12954 : 2001

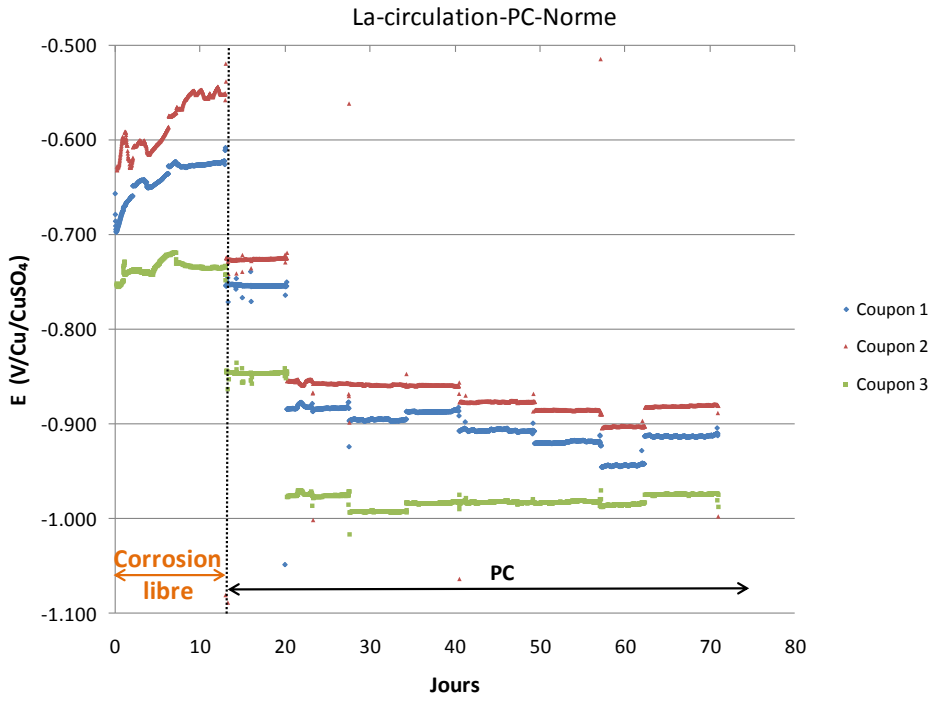


Figure AVIII-3 : Potentiels de protection appliqués aux coupons en sol La-circulation, avec un niveau de PC conforme à la norme EN 12954 : 2001

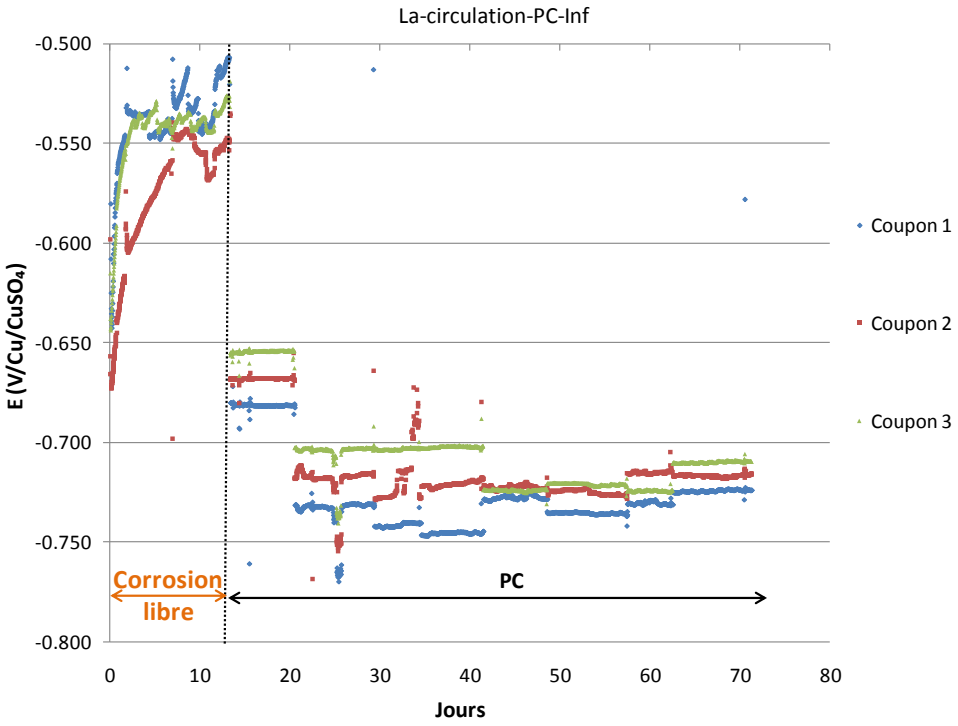


Figure AVIII-4 : Potentiels de protection appliqués aux coupons en sol La-circulation, avec un niveau de PC inférieur à la norme EN 12954 : 2001