Application de la diffraction des rayons X à l'identification des produits de corrosion du fer dans l'eau de la nappe d'Alsace

N. Llopiz, A. Cornet

► To cite this version:

N. Llopiz, A. Cornet. Application de la diffraction des rayons X à l'identification des produits de corrosion du fer dans l'eau de la nappe d'Alsace. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-143-C4-147. 10.1051/jp4:1996415 . jpa-00254298

HAL Id: jpa-00254298

<https://hal.science/jpa-00254298>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Application de la diffraction des rayons X à l'identification des produits de corrosion du fer dans l'eau de la nappe d'Alsace

N. Llopiz et A. Cornet

Laboratoire de Métallurgie Corrosion et Matériaux, ENSAIS, 24 boulevard de la Victoire, 67084 Strasbourg cedex, France

Résumé : La nature chimique et cristallographique des produits de corrosion déposés à la surface du fer au contact de l'eau de la nappe d'Alsace, au niveau de Strasbourg, est déterminée par diffraction des rayons X. On distingue deux catégories de composés : les oxyhydroxydes (αFeOOH , δFeOOH et $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) résultant de l'oxydation du fer et les produits calcaires sous forme de carbonate de calcium CaCO_3 . Leurs concentrations relatives dans le dépôt définissent sa compacité et son adhérence. L'effet de certains facteurs majeurs tels que la dureté et la température de l'eau est examiné. L'utilisation des mesures électrochimiques (courbes intensité-potentiel cathodiques et mesures de l'impédance de l'interface fer/eau) démontrent l'amélioration du caractère protecteur des dépôts mixtes riches en carbonates.

Abstract : The chemical and structural nature of corrosion products formed on iron in Alsace groundwater, at Strasbourg city-level, were studied by X-ray diffraction. We can identify two categories: the oxide phases (αFeOOH , δFeOOH and $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) generated by iron oxidation and the calcareous product CaCO_3 . Their relative concentrations in the scale define its compactness and adherence. The influence of water composition and formation temperature is examined. Electrochemical measurements (cathodic intensity-potential curves and interface impedance measurements) reveal the more protective effect of rich calcareous scales.

1. INTRODUCTION

Les matériaux ferreux couramment utilisés dans les circuits de distribution des eaux de consommation ou dans les installations industrielles de refroidissement peuvent subir deux processus différents : la corrosion ou l'entartrage. La progression de l'un ou l'autre des deux processus dépend de la composition de l'eau utilisée (TH, TAC, pH, minéralisation, température et teneur en gaz dissous : oxygène et gaz carbonique). Leurs conséquences économiques sont nombreuses et variées. Elles s'étendent du simple grippage des robinets à la perforation des canalisations.

L'étude des facteurs accélérateurs d'un cas de corrosion réel nécessite, en premier lieu, un prélèvement et une analyse des produits formés dans la partie métallique rompue. La diffraction des rayons X est très utile dans ce domaine.

2. METHODES EXPERIMENTALES

Les échantillons métalliques utilisés sont constitués de fer ARMCO. Les essais de corrosion sont effectués dans l'eau de la nappe phréatique d'Alsace, au niveau de Strasbourg, de pH=7,6 et dont la composition chimique totale est donnée par le tableau 1.

Elle peut être définie comme une eau à l'équilibre calcocarbonique qui ne présente pas d'agressivité vis à vis du marbre.

Tableau 1 : Analyse chimique de l'eau de la nappe.
Chemical analysis of groundwater

Cations	mg/l	Anions	mg/l
Ca^{2+}	81.6	CO_3^{2-}	0
Mg^{2+}	8.2	HCO_3^-	244.0
Na^+	12.4	Cl^-	26.5
K^+	1.5	SO_4^{2-}	9.5
Fe^{2+}	0.016	NO_3^-	6.5

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule à trois électrodes munie d'un système de refroidissement assurant une température de $15^{\circ}\text{C} \pm 1$. L'électrode de référence est au calomel saturé et l'électrode auxiliaire en platine. La solution est agitée magnétiquement à 600 tr/mn.

Les dépôts formés à la surface du fer sont examinés par deux techniques analytiques différentes: la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Nature de la couche de corrosion

Les essais de corrosion libre du fer dans l'eau de la nappe, effectués dans des conditions d'aération normale, génèrent une couche mixte d'oxydes de fer et de carbonate de calcium. L'analyse par diffraction des rayons X du dépôt formé après trois semaines d'immersion permet d'identifier les phases cristallines en présence (figure 1a). Le carbonate de calcium existe sous ses deux formes allotropiques: la calcite (rhomboédrique) (figure 2a) et l'aragonite (orthorhombique) (figure 2b). Les produits d'oxydation du fer se distinguent essentiellement sous forme de goéthite (αFeOOH) et de lépidocrocite (γFeOOH).

Nous notons également la formation, après deux mois de corrosion, de l'oxyde $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ déshydraté nommé maghémite (figure 1b). L'observation au microscope électronique à balayage révèle l'existence d'autres composés, sous forme de flocons, que nous pensons amorphes.

Figure 1: Spectre d'analyseRX des produits de corrosion formés après 3 semaines (a) et 2 mois(b) d'immersion.
X-ray spectra of corrosion products formed after three weeks (a) and two months (b).

Figure 2: Observation au microscope électronique à balayage des produits calcaires: calcite(a), aragonite(b).
Structure of calcareous products observed by scanning electron microscopy: calcite(a), aragonite(b).

La différenciation des phases formées s'explique de manière générale par la constitution à la surface du fer, dès son immersion dans l'eau, d'une série de micropiles qui sont le siège de réactions de transfert de charges.

Les microanodes subissent une dissolution du fer selon la réaction: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Les ions ferreux réagissent ensuite avec l'oxygène pour former les oxydes de fer insolubles [1].

Au niveau des microcathodes se fait la réaction de réduction de l'oxygène dissous dans l'eau: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. L'alcalinisation locale de l'interface provoque le déplacement de l'équilibre carbonique de l'eau vers la formation d'ions CO_3^{2-} : $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Le produit de solubilité du carbonate de calcium est localement dépassé et sa précipitation devient possible: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ [2].

3.2 Influence de la dureté et de la température

La précipitation du carbonate de calcium, et parfois du carbonate de fer (sidérite)[3], améliore la compacité des dépôts mixtes. Les oxyhydroxydes seuls forment des couches poreuses à travers lesquelles la corrosion peut continuer.

Dans les milieux neutres, la précipitation de produits insolubles à la surface du métal peut constituer une barrière à la progression de processus de corrosion. Ce type de dépôt agit par recouvrement de la surface et réduction des sites métalliques actifs. Cet effet protecteur peut être cependant très variable et étroitement dépendant de la nature des phases constituant les dépôts.

Nous nous sommes proposés de vérifier dans le cas particulier étudié l'influence de deux paramètres majeurs : la dureté et la température de l'eau sur la nature protectrice des couches déposées.

3.2.1. Effet de l'ion calcium Ca^{2+} : L'immersion du fer dans une eau artificielle préparée à partir de produits chimiques purs [NaHCO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] provoque la formation d'un précipité homogène gris noir recouvert de points dispersés de couleur rouille. Son analyse par diffraction des rayons X a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. La comparaison du rapport des surfaces d'une raie intense de carbonate de calcium (calcite à $2\theta = 44,26^\circ$ et l'aragonite à $2\theta = 39,37^\circ$) et d'une raie de l'oxyde du fer majoritaire (goethite à $2\theta = 31,69^\circ$ et l'épidocrocite $2\theta = 21,04^\circ$) dans une même couche, permet d'avoir une évaluation qualitative du taux des produits carbonatés dans le dépôt.

Figure 3: Courbes cathodiques intensité-potential du fer corrodé dans l'eau de la nappe (a) et l'eau artificielle. Intensity-potential curves of corroded iron in groundwater (a) and artificial water (b).

On a pu ainsi constater que l'augmentation de la dureté du milieu favorise une augmentation du taux du carbonate de calcium déposé. La comparaison des courbes cathodiques intensité-potential tracées en présence de ce dernier dépôt et de la couche obtenue dans l'eau de la nappe permet d'estimer leurs pouvoirs protecteurs relatifs (figure 3). Ces courbes obtenues par polarisation du métal corrodé à partir de son potentiel libre E_{cor} vers des surtensions de plus en plus négatives, montrent un déplacement vers des courants inférieurs dans le cas du dépôt formé dans l'eau artificielle. Ceci caractérise une diminution de la vitesse de réduction de l'oxygène à la surface du métal due à une diminution de la surface métallique nue disponible à cet effet. L'élévation du taux de carbonate de calcium dans cette couche mixte apparemment plus compacte améliore son rôle de barrière.

3.2.2. Influence de la température : La température joue un rôle similaire mais plus considérable que la dureté. Sa croissance provoque un dégagement du gaz carbonique qui modifie les équilibres carboniques dans le sens d'une précipitation très importante de $CaCO_3$, exclusivement sous forme d'aragonite. L'analyse du dépôt obtenu après seulement 2 jours de corrosion libre, dans l'eau de la nappe à 50°C, montre un taux élevé de produits carbonatés. La précipitation d'hydroxycarbonate de fer $Fe_2(OH)_2CO_3$ et de rouille verte se substitue à la formation des oxydes ferriques $FeOOH$.

La mesure de l'impédance électrochimique de l'interface Fer-dépôt-eau définit, à l'aide de la résistance haute fréquence [4], la compacité et l'adhérence du dépôt. Cette résistance R_{HF} est déterminée par le diamètre de la boucle haute fréquences dans le diagramme de Niquist qui représente la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe Z . Sa valeur estimée à $8 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le dépôt mixte formé dans l'eau de la nappe à 15°C, après deux mois d'immersion (figure 4), atteint $31 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 50°C, après seulement quatre jours de corrosion (figure 5). Cette amélioration de la résistance donne une bonne appréciation de l'accroissement de la qualité inhibitrice des dépôts riches en carbonates, les oxydes ferriques seuls étant poreux.

4. CONCLUSION

L'eau de la nappe d'Alsace, à l'équilibre calcocarbonique, provoque la déposition à la surface du fer d'une couche mixte poreuse d'oxyhydroxydes et de carbonate de calcium. Leurs taux respectifs définissent la compacité et l'adhérence du dépôt. L'analyse par diffraction des rayons

Figure 4: Diagramme de Nyquist du fer corrodé dans l'eau de la nappe à 15°C.
Nyquist diagrams of corroded iron in groundwater at 15°C.

Figure 5: Diagrammes de Nyquist du fer dans l'eau à 50°C
Nyquist diagram of iron in groundwater at 50°C.

X confrontée à des mesures électrochimiques permet de conclure à l'amélioration du pouvoir protecteur du film en fonction de la dureté du milieu et de l'élévation de la température. L'évaluation d'une telle caractéristique des dépôts est déduite des mesures stationnaires du courant de diffusion de l'oxygène du sein de la solution vers le métal et des mesures transitoires de l'impédance électrochimique de l'interface fer/dépôt/eau.

Références

- [1] Bénard J., Michel A., Philibert J. et Talbot J., *Métallurgie générale* (Masson, Paris, 1984) p. 373-374.
- [2] Ledion J., Leroy P. et Labbé J.P., *T.S.M- L'eau*, juillet-août (1985) 323-328.
- [3] Sontheimer H., Kolle W. et Snoeyink V.L., *J.A.W.W.A.*, novembre (1981) 572-579.
- [4] Khalil A., Colin C., Gabrielli C., Keddam M. et Rosset R., *C.R. Acad.Sci. Paris*, 316, série II (1993) 19-24.