



HAL
open science

Etude des potentialités des techniques électrochimiques et de l'émission acoustique pour la détection et la surveillance de la corrosion des structures métalliques

Chloé Comas

► **To cite this version:**

Chloé Comas. Etude des potentialités des techniques électrochimiques et de l'émission acoustique pour la détection et la surveillance de la corrosion des structures métalliques. Matériaux. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEI039 . tel-03406791

HAL Id: tel-03406791

<https://theses.hal.science/tel-03406791>

Submitted on 28 Oct 2021

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.



N° d'ordre NNT : 2021LYSEI039

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° ED 34
Ecole Doctorale matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

Soutenue publiquement le 05/07/2021, par :
Chloé Comas

Etude des potentialités des techniques électrochimiques et de l'émission acoustique pour la détection et la surveillance de la corrosion des structures métalliques

Devant le jury composé de :

M.	NOGUEIRA Ricardo,	Professeur – The Petroleum Institute – Abu Dhabi	Rapporteur
M.	GAILLET Laurent,	Directeur de Recherche HDR – IFSTTAR Nantes	Rapporteur
M.	NORMAND Bernard,	Professeur – INSA de Lyon	Président du jury
M.	HUET François,	Professeur émérite – Sorbonne université Paris	Examineur
Mme.	ZHANG Fan,	Docteur – CETIM de Senlis	Examinatrice
Mme.	FREGONESE Marion,	Professeur – INSA de Lyon	Directrice de thèse
M.	IDRISSI Hassane,	Maître de Conférences - HDR – INSA de Lyon	Directeur de thèse
M.	SARAVIA Alvaro	Docteur, Andra	Invité
M.	ROMAINE Alexandre	Docteur, CETIM de Nantes	Invité



Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATTS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* https://edsciencesociales.universite-lyon.fr Sec : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Monsieur Nogueira Ricardo et Monsieur Gaillet Laurent pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier profondément Monsieur Huet François pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, pour m'avoir transmis ses connaissances ainsi que pour toute l'aide et le soutien qu'il a pu m'apporter tout au long de cette thèse.

Je remercie également Monsieur Ngo Kieu pour le temps qu'il a consacré à m'aider sur ces travaux de thèse.

Je tiens enfin à remercier Madame Zhang Fan pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse ainsi que pour toute l'expertise et la sympathie qu'elle m'a apportées.

Je remercie également Monsieur Saravia Alvaro et Monsieur Romaine Alexandre pour leur participation au jury de thèse, leurs conseils et leur bienveillance.

J'adresse également mes remerciements à Madame Fregonese Marion, directrice de thèse, pour avoir mené la direction de cette thèse tout au long de ces années.

Je tiens à remercier Monsieur Hassane Idrissi, directeur de thèse, pour son investissement et la transmission de ses connaissances qui m'ont permises de mener à bien ce travail de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Normand Bernard pour avoir accepté d'être président du jury de thèse et pour m'avoir épaulée et conseillée jusqu'à la fin de cette thèse.

Je remercie également l'ensemble des membres qui ont fait partie du projet SCCoDRa et notamment Johan Bertrand, Sophia Necib, Marion Ledoux, Frédérique Gautier, Fan Zhang, Gouenou Girardin, Abdelkrim Saidoun, Maxime Valay, Philippe Verlet, Béatrice Rivalier, Thomas Monnier, Philippe Guy pour ces années passées à leur côtés, leurs conseils et leur sympathie.

Je tiens à remercier également Claude Duret Thual, Christophe Mendibide, Nicolas Bulidon et l'ensemble des personnes qui ont pu faire partie de l'Institut de la corrosion et qui m'ont transmis leurs connaissances dont Fadila Lamamra, Julien Mounier, Julien Tardy, Stephane Daclin, Christophe Liotard, Virgine Querez, Pawlikowski Sébastien, Pascaline Fourny, Anne Laure Ferreol et Cindy Varillon.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe CorriS pour leur soutien et notamment François Ropital, Nicolas Mary, Sheng Yuan et Yasmina Salhi pour les conseils et l'aide qu'ils ont pu m'apporter ainsi que Jules Galipaud, Benoît Ter-Ovanessian et Sabrina Marcelin ; et mes collègues de travail Amandine Impergre, Nicolas Vaché, Yu Shi, Dwaipaian Malick, Quentin Lemarié, Hela Ben Mensour, Zhiheng Zhang, Kathleen Jaffré, Philippe Martinet, Elizaveta Lapushkina, Huo Ying, Hugo KlinKlin, Romain Haeffele, Jung Eun, Julie Dutems, Rémi Blayac, Jonathan Quibel, Joseph Gata, Kurt Hermange, Kévin Perrin et Liliana Zarazua.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble des membres du laboratoire MATEIS et plus particulièrement Nathalie Godin, Sandrine Cardinal, Frédéric Godoy, Ghani Ahmed et Abdelkder Benaziza pour l'aide qu'ils m'ont apporté durant cette thèse.

RESUME

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet SCCoDRa (Suivi et Contrôle de la corrosion des Composant métalliques pour le stockage des Déchets Radioactifs). L'étude vise à contribuer à des propositions de combinaisons de techniques capables d'apporter des informations complémentaires pour la détection et le suivi de la corrosion localisée et uniforme d'un acier au carbone. Dans un premier temps, les potentialités du Bruit Electrochimique (BE) et de l'Emission Acoustique (EA) ont été étudiées pour la détection, l'identification et le suivi de la corrosion localisée d'un acier au carbone. Des milieux Ca(OH)_2 , sat et NaHCO_3 contenant des ions chlorure ont été utilisés afin d'activer cette corrosion et d'obtenir des sites corrodés de taille millimétrique sur des temps d'immersion courts. Les essais effectués dans ces milieux ont permis de définir l'apport et les limites de chaque technique. Dans un deuxième temps, plusieurs techniques électrochimiques telles que l'Analyse des Harmoniques (*HDA – Harmonic Distorsion Analysis*), le bruit électrochimique, la Résistance de Polarisation Linéaire (RPL) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ont été utilisées pour suivre la vitesse de corrosion uniforme d'un acier au carbone lorsqu'il est immergé dans une solution saline sous atmosphère CO_2 .

ABSTRACT

This work takes part of the SCoDRa project (Monitoring and Control of Corrosion of Metal Components for the Storage of Radioactive Waste). The study aims to contribute to proposals for combinations of techniques capable of providing additional information for the detection and the monitoring of localized and uniform corrosion of carbon steel. First, the potentials of Electrochemical Noise Measurements (ENM) and Acoustic Emission (AE) were studied for the detection, the identification and the monitoring of localized corrosion of carbon steel. $\text{Ca(OH)}_{2,\text{sat}}$ and NaHCO_3 media containing chloride ions were used in order to activate the corrosion and obtain corroded sites of millimeter size over short immersion times. The tests carried out in these environments have made it possible to define the contribution and limits of each technique. Secondly, several electrochemical techniques such as Harmonic Distorsion Analysis (HDA), electrochemical noise, Linear Polarization Resistance (LPR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used to monitor the uniform corrosion rate of a carbon steel when it is immersed in a saline solution under a CO_2 atmosphere.

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	11
<i>Chapitre I : Contexte de l'étude et état de l'art des techniques de CND et électrochimiques pour le suivi et le contrôle de la corrosion, en vue de l'étude de leurs potentialités pour la surveillance du chemisage métallique d'un alvéole de stockage</i>	
<i>INTRODUCTION</i>	19
<i>I - CONTEXTE DE LA THESE – CONFIGURATION DU STOCKAGE DES DECHETS NUCLEAIRES DE HAUTE ACTIVITE (HA)</i>	19
1. CONDITIONNEMENT DES DECHETS HA AVANT STOCKAGE	20
2. COMPOSITION DES ALVEOLES DE STOCKAGE DES DECHETS HA	20
3. OBJECTIFS DE SURETE DU STOCKAGE ET FONCTION DES COMPOSANTS.....	22
<i>II – MODES DE CORROSION ET TECHNIQUES DE SUIVI ET DE CONTROLE DE LA CORROSION ENVISAGES DANS LE CADRE DU PROJET SCCODRA ET DE LA THESE</i>	23
1. EXISTENCE DE LA PASSIVITE, CORROSION UNIFORME ET FORMATION DES DEPOTS DE PRODUITS DE CORROSION....	23
2. CORROSION GALVANIQUE	25
3. CORROSION LOCALISEE AMORCEE PAR DES PHENOMENES DE PIQUES ET CORROSION CAVERNEUSE	25
4. CHOIX DES MODES DE CORROSION A ETUDIER ET DEFINITION DES MILIEUX D'ESSAI.....	26
5. TECHNIQUES DE SUIVI ET DE CONTROLE DE LA CORROSION ENVISAGEES DANS LE CADRE DU PROJET SCCODRA ET DE LA THESE	27
<i>III – METHODES ACOUSTIQUES ET ELECTROCHIMIQUES POUR LE SUIVI DE LA CORROSION UNIFORME ET DE LA CORROSION LOCALISEE D'UN ACIER AU CARBONE</i>	28
1. EMISSION ACOUSTIQUE	29
1.1. CHAINE DE DETECTION, DE TRAITEMENT ET DE CONDITIONNEMENT DES SIGNAUX.....	30

1.2. DESCRIPTEURS DE FORMES D'ONDES.....	32
1.3. METHODOLOGIES DE TRAITEMENT DES DONNEES D'EMISSION ACOUSTIQUE	33
2. GENERALITES SUR LES PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES ET LES MONTAGES CLASSIQUES POUR MESURES ELECTROCHIMIQUES	34
2.1. INTERFACE METAL-SOLUTION ET POTENTIEL D'ABANDON E_{AB} OU DE CORROSION E_{CORR}	35
2.2. PROCESSUS DE TRANSFERT DE CHARGES, DE TRANSPORT DE MASSE ET PROCESSUS MIXTES.....	36
2.3. MONTAGE ET INSTRUMENTATION POUR MESURES ELECTROCHIMIQUES	36
3. SUIVI DU POTENTIEL D'ABANDON PAR POTENTIOMETRIE, TRACE DES COURBES DE POLARISATION ET DETERMINATION DES PARAMETRES DE CORROSION	37
3.1. SUIVI DU POTENTIEL DE CORROSION PAR POTENTIOMETRIE.....	37
3.2. COURBES COURANT-TENSION	37
4. TECHNIQUE DE MESURE DE LA RESISTANCE DE POLARISATION LINEAIRE (RPL).....	40
5. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....	41
5.1. GENERALITES.....	41
5.2. REGIME DE TRANSFERT DE CHARGE PUR A L'INTERFACE METAL/ELECTROLYTE	43
5.3. REGIME MIXTE DE TRANSFERT DE CHARGE-ET DIFFUSION A L'INTERFACE	44
5.4. CPE – ELEMENT A PHASE CONSTANTE ET LOI PUISSANCE	45
6. ANALYSE DES HARMONIQUES (HDA – HARMONIC DISTORSION ANALYSIS)	45
6.1. DETERMINATION DES PARAMETRES DE CORROSION	46
6.2. CHOIX DES PARAMETRES DE POLARISATION.....	46
6.3. AVANTAGES DE LA TECHNIQUE HDA POUR L'INDUSTRIE.....	47
7. BRUIT ELECTROCHIMIQUE (BE).....	47
7.1. SOURCES DE BRUIT ELECTROCHIMIQUE.....	47
7.2. TECHNIQUES DE MESURE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE.....	48
7.3. METHODES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES DONNEES DE BRUIT ELECTROCHIMIQUE.....	49
7.4. BRUIT DE L'INSTRUMENTATION ET REGLES GENERALES POUR LA REALISATION DES ENREGISTREMENTS DE BRUIT... ..	52
 IV. SYNTHESE ET DEFINITION DES OBJECTIFS DE LA THESE.....	57

Chapitre II : Appareillage et méthodes

INTRODUCTION	60
---------------------------	-----------

I – APPAREILLAGE ET METHODES – SUIVI DE LA CORROSION LOCALISEE A L'OCV PAR EA ET BE.....	60
---	-----------

1. COMPOSITION DE L'ACIER ET PREPARATION DES SURFACES EXPOSEES	61
1.1. COMPOSITION ET MICROSTRUCTURE DE L'ACIER API 5L X65	61
1.1. GEOMETRIE DES ECHANTILLONS.....	61
1.2. PREPARATIONS DES SURFACES ET TAILLES DES SURFACES EXPOSEES	62
2. METHODOLOGIE POUR LA PRODUCTION DE LA CORROSION LOCALISEE ET PLAN EXPERIMENTAL	63
2.1. DISPOSITIF DE CREVASSE POUR LA PRODUCTION DE CORROSION CAVERNEUSE.....	63
2.2. DEFINITION DES MILIEUX D'ESSAI	64

3. PLAN EXPERIMENTAL	64
4. PARAMETRES D'INSTRUMENTATION POUR LE SUIVI DE LA CORROSION	66
4.1. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : POTENTIOMETRIE (OCP) ET POLARISATION.....	66
4.2. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : BRUIT ELECTROCHIMIQUE (BE).....	66
4.3. EMISSION ACOUSTIQUE.....	69
4.4. DECAPAGE DES PRODUITS DE CORROSION ET OBSERVATIONS DES DEGRADATIONS	70
5. MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	71
5.1. MONTAGE POUR MESURES D'EA, OCP ET POLARISATIONS.....	71
5.2. MONTAGE POUR MESURES DE BE ET OCP.....	71

II – APPAREILLAGE ET METHODES – SUIVI DE LA CORROSION UNIFORME EN MILIEU SALIN ET SOUS ATMOSPHERE CO₂ PAR MESURES ELECTROCHIMIQUES **73**

1. GEOMETRIE DES ECHANTILLONS, PREPARATION DES SURFACES ET SURFACES EXPOSEES	73
1.1. GEOMETRIE DES ECHANTILLONS.....	73
1.2. PREPARATIONS DES SURFACES	74
1.3. MILIEU D'ESSAI.....	75
2. TECHNIQUES DE SUIVI DE LA CORROSION : PARAMETRES DE MESURE ET INSTRUMENTATION.....	75
2.1. COMPOSITION DES MONTAGES A TROIS ELECTRODES ET INSTRUMENTATION	75
2.2. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : POTENTIOMETRIE (OCP).....	75
2.3. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : COURBE DE POLARISATION	75
2.4. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : RESISTANCE DE POLARISATION LINEAIRE (RPL).....	76
2.5. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....	76
2.6. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : BRUIT ELECTROCHIMIQUE (BE).....	77
2.7. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : ANALYSE DES HARMONIQUES (HDA – HARMONIC DISTORSION ANALYSIS) ...	78
2.8. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE	79
2.9. ANALYSE PAR μ-SPECTROSCOPIE RAMAN.....	79
II - 3. CONSTITUTION DE LA CELLULE D'ESSAI	79

III – QUANTIFICATION DU BRUIT DE L'INSTRUMENTATION **82**

Chapitre III : Etude des potentialités de l'émission acoustique pour le contrôle et le suivi de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 en milieux Ca(OH)_{2,sat} et NaHCO₃ contenant des chlorures

INTRODUCTION **87**

I. CARACTERISATION PAR EMISSION ACOUSTIQUE DE LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 EN MILIEU MODELE CA(OH)_{2,SAT} CONTENANT DES CHLORURES **87**

II. ETUDE ET CARACTERISATION DE LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 DANS UNE SOLUTION DE 0,5 M NAHCO₃ CONTENANT DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE CL⁻ ..90

1. COMPORTEMENT A LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 DANS 0,5 M NAHCO₃ CONTENANT DES IONS CL⁻	91
2. ASSOCIATION EA – MESURES ELECTROCHIMIQUES LORS DE L'ETUDE DE LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 IMMERSÉ DANS UNE SOLUTION DE 0,5 M NAHCO₃ CHLORURÉE.....	95
2.1. CORRELATION EA ET POLARISATION ENTRE LE POTENTIEL DE CORROSION E _{CORR} ET LE POTENTIEL DE PIQUE E _{PIQ} ...	95
2.2. CORRELATION EA – COURBES DE POLARISATION DE L'ACIER API 5L X65 IMMERSÉ DANS 0,5 M NAHCO ₃ CONTENANT UNE FAIBLE CONCENTRATION EN CL ⁻	95
2.3. CORRELATION EA – COURBES DE POLARISATION DE L'ACIER API 5L X65 IMMERSÉ DANS 0,5 M NAHCO ₃ CONTENANT UNE FORTE CONCENTRATION EN CL ⁻	96
2.4. EMISSION ACOUSTIQUE GENEREE AU POTENTIEL D'ABANDON APRES LE TRACE DE LA COURBE DE POLARISATION DE L'ACIER API 6L X65 DANS UN MILIEU A 0,5 M NAHCO ₃ + 0,2 M NaCl	98
III. SYNTHESE	104

Chapitre IV : Etude des potentialités du bruit électrochimique pour le contrôle et le suivi de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 en milieu NaHCO₃ contenant des chlorures

I. COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ACIER API 5L X65 IMMERSÉ EN MILIEU NAHCO₃ CONTENANT DES IONS CL⁻ AU POTENTIEL DE CORROSION..... 107

1. DEVELOPPEMENT DE LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 IMMERSÉ AU POTENTIEL DE CORROSION DANS 0,5 M NAHCO₃ ET 0,5 M NAHCO₃ + 0,2 M NaCl.....	107
1.1. EVOLUTION DES POTENTIELS DE CORROSION	107
1.2. OBSERVATIONS DES ECHANTILLONS DURANT L'IMMERSION	109
1.3. OBSERVATIONS PAR MEB APRES IMMERSION	109
2. DEVELOPPEMENT DE LA CORROSION CAVERNEUSE SOUS UN DISPOSITIF DE CREVASSE AU POTENTIEL DE CORROSION DANS 0,5 M NAHCO₃ ET 0,5 M NAHCO₃ + 0,2 M NaCl	111
2.1. EVOLUTION DES POTENTIELS DE CORROSION	111
2.2. OBSERVATIONS DES ECHANTILLONS DURANT L'IMMERSION	113
2.3. OBSERVATIONS MACRO-MICROSCOPIQUES APRES IMMERSION.....	114
3. CONCLUSION	115

II – SUIVI DE LA CORROSION LOCALISEE AMORCEE PAR PIQUE PAR MESURES DE BE 115

1. VALIDATION DES MESURES REALISEES SUR LES SYSTEMES DE CORROSION PAR L'ANALYSE DES DSP ET COMPARAISON AVEC LE BRUIT DE L'INSTRUMENTATION.....	115
2. ETUDE PRELIMINAIRE – ANALYSE TEMPORELLE – TEST 5, S = 27,3 CM² ET TEST 6, S = 4,2 CM²	122

2.1. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE – TEST 5 – $S = 27,3 \text{ cm}^2$	122
2.2. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE – TEST 6 – $S = 4,2 \text{ cm}^2$	125
3. ANALYSE TEMPORELLE DES ESSAIS APRES OPTIMISATION DE LA PROTECTION DE LA LIGNE D’EAU PAR CATAPHORESE	128
3.1. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE - TEST 7 - $S = 7,5 \text{ cm}^2$	128
3.2. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE ET DES MESURES DE SIE – TEST 8 - $S = 7,5 \text{ cm}^2$	131
3.3. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE DU TEST 10 - $S = 1,5 \text{ cm}^2$	133
4. SYNTHESE	137

III- SUIVI DE LA CORROSION CAVERNEUSE, AVEC CORROSION LOCALISEE AMORCEE PAR PIQUES, PAR MESURES DE BE..... 139

1. VALIDATION DES MESURES REALISEES SUR LES SYSTEMES DE CORROSION PAR L’ANALYSE DES DSP ET COMPARAISON AVEC LE BRUIT DE L’INSTRUMENTATION	139
2. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE EN MODE ZRA	143
3. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE EN MODE GALVANOSTATIQUE	146
4. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE EN MODE POTENTIOSTATIQUE	147
5. SYNTHESE	149

IV. DISCUSSION GENERALE 149

Chapitre V : Suivi de la corrosion uniforme de l’acier API 5L X65 en milieu salin CO2 par mesures électrochimiques

INTRODUCTION 155

I. ANALYSES DE SURFACE ET ANALYSES ELECTROCHIMIQUES 156

1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SURFACE EXTERNE DE LA COUCHE DE PRODUITS DE CORROSION FORMEE.	156
2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE	157
2.1. SUIVI DU POTENTIEL DE CORROSION	157
2.2. COURBES DE POLARISATION	158
2.3. CONCLUSION	159

II. SUIVI DE LA VITESSE DE CORROSION UNIFORME PAR METHODES ELECTROCHIMIQUES 159

1. SUIVI DE LA VITESSE DE CORROSION PAR MESURES DE RPL	160
2. SUIVI DE LA CORROSION PAR MESURES D’IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE)	161
2.1. APPORT DES DIAGRAMMES D’IMPEDANCE	161

2.2. SUIVI DE LA RESISTANCE DE TRANSFERT DE CHARGE ET DE LA VITESSE DE CORROSION	164
3. SUIVI DE LA VITESSE DE CORROSION PAR MESURES DE HDA	164
4. SUIVI DE LA VITESSE CORROSION PAR MESURES DE BE	165
4.2. ANALYSE TEMPORELLE DES DONNEES	167
4.3. SUIVI DE DE LA VITESSE DE CORROSION.....	168
5. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES DIFFERENTES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.....	168
 III. SYNTHESE	 170

Chapitre VI : Synthèse générale et discussion

Introduction générale

La France possède l'un des plus importants parcs nucléaires au monde répartis en 19 sites. Le premier réacteur « G1 » modéré au graphite utilisant l'uranium naturel (UNGG pour Uranium Naturel Graphite Gaz) est construit en 1955 par le CEA sur le site de Marcoule. Parallèlement, l'entreprise publique Electricité De France (EDF) est chargée de la mise en place du programme électronucléaire en France. Elle lance, entre 1957 et 1972, la construction de neuf réacteurs de type UNGG, dits de « 1^{ère} génération », satisfaisant 8% de la production d'électricité en France [1].

Sous la présidence de George Pompidou, la filière UNGG est abandonnée au profit de la filière à uranium enrichi et à refroidissement par eau sous pression donnant des réacteurs de « 2^{ème} génération » dits « PWR » ou « REP ». Ces réacteurs sont à l'époque développés par l'entreprise Américaine Westinghouse [1]. La guerre du Kippour de 1973 entraîne l'accélération du programme électronucléaire en France puisque le baril de pétrole grimpe à plus de 70% de son tarif habituel. C'est le choc pétrolier de 1974. Or, à l'époque, les centrales thermiques à combustibles produisent plus de 65% de la production d'électricité en France. Il devient alors nécessaire de développer rapidement une source d'électricité moins coûteuse et durable. Entre 1970 et 1999, 54 réacteurs « PWR » sont développés et le premier réacteur est connecté au réseau en 1977 sur le site de Fessenheim [1].

Néanmoins, si le secteur nucléaire reste le domaine le plus demandeur en matière d'éléments radioactifs, la radioactivité est également utilisée dans les domaines médicaux et industriels mais aussi en restauration des œuvres d'art. Cependant, compte-tenu de la nocivité et de la durée de vie des éléments radioactifs, les problématiques de confinement et de stockage de ces déchets sont rapidement apparues.

En France, la classification des déchets radioactifs est effectuée en fonction de deux critères : l'importance de l'activité radioactive et le temps de demi-vie. On obtient ainsi six catégories de déchets présentées en Figure 1.

A partir de 1967, 14 200 tonnes de déchets à faible activité radioactive ont été stockés dans les océans. En 1969, le CEA ouvre des centres de stockage de surface afin de traiter les déchets TFA (Très Faible Activité) et FMA-VC (Faible et Moyenne Activité à Vie Courte). Or, le volume des déchets nucléaires ne cessant d'augmenter, le gouvernement demande au CEA de créer un organisme qui sera directement responsable de la gestion des déchets radioactifs. L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) est ainsi créée en 1979. Celle-ci a pour mission de développer et de maintenir des solutions de stockage adaptées à chaque type de déchets.

Tandis que les déchets TFA et FMA-VC ont déjà leurs propres centres de stockage en surface (Le CIREX « Centre Industriel de Regroupement, d'Entreposage et de Stockage » à Morvilliers et le CSA « Centre de Stockage de l'Aube » depuis 1994), les déchets radioactifs FA-VL (Faible Activité à Vie Longue), MA-VL (Moyenne Activité à Vie Longue) et HA (Haute Activité) sont, pour le moment, entreposés sur leur lieu de production. L'Andra a lancé plusieurs projets pour la création de centres de stockage adaptés. Les déchets FA-VL pourraient être stockés en subsurface tandis que les déchets MA-VL et HA pourraient être stockés dans un centre situé à environ 500 mètres sous terre, mieux connu sous le nom de Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) [2].

Introduction générale

Période radioactive* / Activité**	Vie très courte (VTC) (période < 100 jours)	Principalement vie courte (VC) (période ≤ 31 ans)	Principalement vie longue (VL) (période > 31 ans)
Très faible activité (TFA) < 100 Bq/g	 Gestion par décroissance radioactive		Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)
Faible activité (FA) entre quelques centaines de Bq/g et un million de Bq/g			 Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA) de l'ordre d'un million à un milliard de Bq/g		Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA) de l'ordre de plusieurs milliards de Bq/g	Non applicable		

* Période radioactive des éléments radioactifs (radionucléides) contenus dans les déchets
 ** Niveau d'activité des déchets radioactifs

Un déchet peut parfois être classé dans une catégorie définie mais être géré dans une autre filière de gestion du fait d'autres caractéristiques (par exemple sa composition chimique ou ses propriétés physiques).

Figure 1: Classification des déchets radioactifs [2]

➤ Stockage des déchets radioactifs MA-VL et HA : le projet Cigéo

Le projet Cigéo est né avec la loi Bataille de 1991 relative à l'orientation des recherches sur la gestion des déchets radioactifs MA-VL et HA en milieu souterrain. Elle met notamment en lumière la protection de l'environnement et de la santé publique [1], [2]. A la fin de l'année 1992, deux structures de stockage géologiques, réparties sur quatre sites, ont été envisagées : le granite (Vienne) ou encore l'argile (départements du Gard, de la Meuse et de la Haute - Marne). Les études de terrain, débutées en 1994, ont montré que les départements du Gard et de la Meuse présentaient les critères les plus favorables à la construction d'une structure de stockage. Le site de Bure, à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne, est alors choisi en 1998 pour la construction d'un laboratoire souterrain. En 2005, suite aux études scientifiques, l'Andra rend son rapport sur la faisabilité d'un stockage en formation géologique profonde de déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. La couche de roche argileuse vieille de 160 millions d'années pourrait être apte à accueillir un centre de stockage sûr à long terme sur une zone de 250 km². La loi du 28 juin 2006 charge alors l'Andra de concevoir et d'implanter, dans cette couche d'argile à 500 mètres de profondeur, un centre de stockage réversible profond (projet Cigéo) pour les déchets de Haute Activité (HA) et Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL). Cette loi traite donc de « *la politique nationale pour la gestion durable des matières et déchets radioactifs* » et retient le choix du stockage profond pour la gestion des déchets MA-VL et HA [1], [3]. Une représentation 3D de Cigéo est présentée en Figure 2.

Dans le cadre d'un stockage au sein de Cigéo, les déchets HA seraient d'abord introduits dans des colis primaires en acier inoxydable et des conteneurs en acier non allié, et ensuite stockés dans des micro-tunnels chemisés d'acier. La gestion du stockage vise à garantir l'intégrité des structures métalliques, notamment vis-à-vis des risques de corrosion inhérents à l'utilisation de matériaux métalliques. Ainsi, les phénomènes de corrosion de ces matériaux en situation de stockage ont fait l'objet de nombreuses études, permettant à l'Andra de définir les fonctions des composants métalliques des stockages, en exploitation et après-fermeture.

Introduction générale

En complément des procédures mises en place pour répondre à cette nécessité, plusieurs projets articulés autour du développement de solutions pour la surveillance de la corrosion des structures sont en cours. Parmi eux, le projet SCCoDRa (Suivi et Contrôle de la Corrosion des Composants métalliques pour le stockage de Déchets Radioactifs) vise à développer et/ou tester des solutions de contrôle et de surveillance des différents composants métalliques, notamment vis-à-vis de la corrosion.

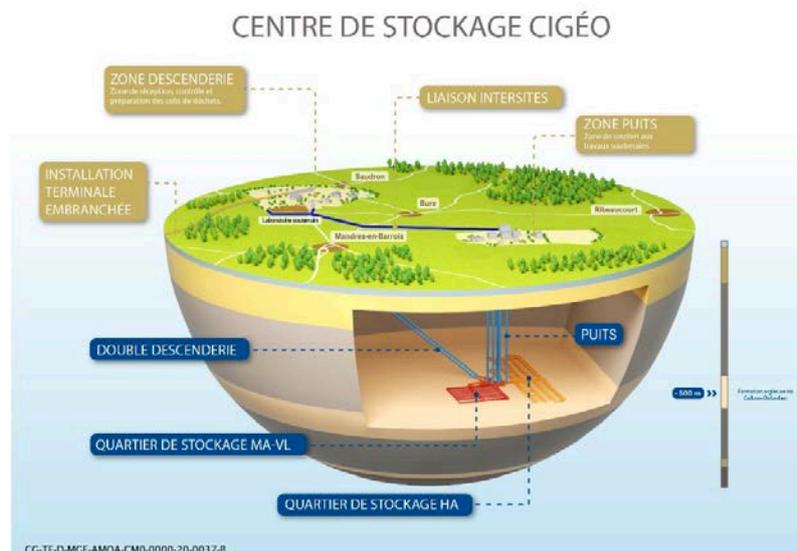


Figure 2: Vue en coupe de l'installation souterraine de stockage Cigéo [2]

➤ Le projet SCCoDRa

Ce projet, financé par les Fonds d'Investissement d'Avenir (FIA) s'appuie sur un consortium constitué de partenaires industriels et universitaires :

- Le CETIM (Centre Technique des Industries Mécaniques) dont la mission est de « promouvoir le progrès des techniques, de participer à l'amélioration du rendement et à la garantie de la qualité dans les industries de la mécanique » [4] ;
- L'Institut de la Corrosion (site de Saint-Etienne) possédant « un savoir-faire dans le domaine des essais de corrosion en milieux agressifs (température et pression, milieux contenant des gaz dangereux tel que H₂S), avec des moyens permettant d'appliquer des contraintes statiques ou cycliques » [5] ;
- VLM Robotic spécialisé dans « le façonnage numérique et la fourniture de solutions robotisées pour des applications notamment d'usinage, de CND et de fabrication additive dans le secteur aéronautique » [6] ;
- Origalys, entreprise spécialisée dans le développement du savoir-faire électrochimique par la conception et l'élaboration d'instruments de mesures électrochimiques [7] ;
- Le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon notamment engagé dans « une approche globale de la lutte et de la prévention contre la corrosion » : compréhension des mécanismes de corrosion, élaboration de revêtements de surface, solutions de suivi de la corrosion, etc... [8] ;
- Le Laboratoire de Vibrations Acoustique (LVA) de l'INSA de Lyon spécialiste dans « le domaine vibro-acoustique » [9].

L'Andra est également associée à ce travail. Celui-ci vise à répondre à deux objectifs :

Introduction générale

- Proposer des techniques innovantes capables d'assurer le contrôle à réception de l'enveloppe métallique des colis primaires contenant les déchets radioactifs de type MA-VL avant leur stockage. Il s'agit notamment de développer un prototype de contrôle automatisé capable de réaliser des cartographies de perte d'épaisseur des colis primaires de déchets MA-VL. Ce prototype pourrait être validé sur maquettes représentatives en condition opérationnelle.
- Proposer des techniques innovantes capables d'assurer le suivi de la corrosion du chemisage métallique des alvéoles de stockage des déchets de type HA. Pour ce faire, il se concentre sur l'établissement d'une méthodologie établie sous forme d'un cahier des charges permettant de réaliser ultérieurement un démonstrateur destiné à évaluer les performances de sondes et outils pour le suivi des phénomènes de corrosion.

Le premier volet s'appuie exclusivement sur des techniques de Contrôle Non Destructif (CND) sans contact tandis que le second volet repose sur une utilisation conjuguée de méthodes électrochimiques et de techniques de Contrôle Non Destructif. L'un des défis de ce projet est d'évaluer l'efficacité et la sensibilité des techniques avancées puis de développer et de rendre ces méthodes effectives pour le contrôle du colis et le suivi de la corrosion du chemisage métallique. Le présent travail de thèse participe au second volet de ce projet : l'évaluation de techniques électrochimiques et de techniques de CND pour la surveillance de la corrosion du chemisage métallique.

➤ Objectifs de la thèse

L'objectif de la thèse consiste à regarder les potentialités et les conditions d'utilisation de techniques d'évaluation non destructives vis-à-vis de la détection et de la surveillance de différents modes de corrosion. Parmi ces techniques, le Bruit Electrochimique (BE) et l'Emission Acoustique (EA) seront utilisés pour la détection et le suivi de mécanismes de corrosion localisée. Pour évaluer la vitesse de corrosion d'un acier soumis à des processus de corrosion uniforme, les potentialités du Bruit Electrochimique, et de l'Analyse des Harmoniques (*HDA – Harmonic Distorsion Analysis*) seront explorées. Les déterminations des vitesses de corrosion par mesure de la Résistance de Polarisation Linéaire (RPL) et par mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique seront également étudiées afin de pouvoir établir des comparatifs entre techniques.

Le premier chapitre propose une description du contexte de la thèse et du projet Cigéo. Les objectifs de la thèse sont également définis en établissant une liste des modes de corrosion envisagés dans le cadre de l'étude. La dernière étape consiste à mettre en regard de ces modes de corrosion des techniques électrochimiques et de CND qui pourront être étudiées dans le cadre de la thèse. Il sera alors nécessaire de décrire les principes théoriques de ces techniques.

Le second chapitre propose de définir les conditions expérimentales des essais de suivi de la corrosion. Les méthodes de préparation des échantillons et la composition des milieux d'essai seront présentées. Les paramètres de mesure de chaque technique utilisée seront également définis avant de présenter les montages expérimentaux.

Les troisième et quatrième chapitres présentent les résultats relatifs au suivi du développement d'attaques par corrosion, de taille micrométrique à millimétrique, amorcées par piqûre, ou de corrosion caverneuse, par mesures d'Emission Acoustique (EA), mesures du potentiel d'abandon (*OCP – Open Circuit Potential*) et mesures de Bruit Electrochimique (BE).

Introduction générale

Le cinquième chapitre propose une analyse des résultats obtenus pour le suivi d'une forme de corrosion uniforme en milieu salin et sous atmosphère CO₂. Les suivis de la vitesse de corrosion par RPL (Résistance de Polarisation Linéaire), SIE (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique), BE (Bruit Electrochimique), et Analyse des Harmoniques (*HDA – Harmonic Distorsion Analysis*) y sont présentés.

Enfin, le dernier chapitre propose une synthèse générale des résultats ainsi que des propositions de perspectives de travail.

Chapitre I

Contexte de l'étude et état de l'art des techniques de CND et électrochimiques pour le suivi et le contrôle de la corrosion, en vue de l'étude de leurs potentialités pour la surveillance du chemisage métallique d'un alvéole de stockage

SOMMAIRE

INTRODUCTION19

I - CONTEXTE DE LA THESE – CONFIGURATION DU STOCKAGE DES DECHETS NUCLEAIRES DE HAUTE ACTIVITE (HA).....19

1. CONDITIONNEMENT DES DECHETS HA AVANT STOCKAGE20
2. COMPOSITION DES ALVEOLES DE STOCKAGE DES DECHETS HA20
3. OBJECTIFS DE SURETE DU STOCKAGE ET FONCTION DES COMPOSANTS.....22

II – MODES DE CORROSION ET TECHNIQUES DE SUIVI ET DE CONTROLE DE LA CORROSION ENVISAGES DANS LE CADRE DU PROJET SCCODRA ET DE LA THESE.....23

1. EXISTENCE DE LA PASSIVITE, CORROSION UNIFORME ET FORMATION DES DEPOTS DE PRODUITS DE CORROSION....23
2. CORROSION GALVANIQUE25
3. CORROSION LOCALISEE AMORCEE PAR DES PHENOMENES DE PIQUES ET CORROSION CAVERNEUSE25
4. CHOIX DES MODES DE CORROSION A ETUDIER ET DEFINITION DES MILIEUX D'ESSAI.....26
5. TECHNIQUES DE SUIVI ET DE CONTROLE DE LA CORROSION ENVISAGEES DANS LE CADRE DU PROJET SCCODRA ET DE LA THESE27

III – METHODES ACOUSTIQUES ET ELECTROCHIMIQUES POUR LE SUIVI DE LA CORROSION UNIFORME ET DE LA CORROSION LOCALISEE D'UN ACIER AU CARBONE.....28

1. EMISSION ACOUSTIQUE29
1.1. CHAINE DE DETECTION, DE TRAITEMENT ET DE CONDITIONNEMENT DES SIGNAUX 30
1.2. DESCRIPTEURS DE FORMES D'ONDES..... 32
1.3. METHODOLOGIES DE TRAITEMENT DES DONNEES D'EMISSION ACOUSTIQUE 33
2. GENERALITES SUR LES PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES ET LES MONTAGES CLASSIQUES POUR MESURES ELECTROCHIMIQUES34
2.1. INTERFACE METAL-SOLUTION ET POTENTIEL D'ABANDON E_{AB} OU DE CORROSION E_{CORR} 35
2.2. PROCESSUS DE TRANSFERT DE CHARGES, DE TRANSPORT DE MASSE ET PROCESSUS MIXTES..... 36
2.3. MONTAGE ET INSTRUMENTATION POUR MESURES ELECTROCHIMIQUES 36
3. SUIVI DU POTENTIEL D'ABANDON PAR POTENTIOMETRIE, TRACE DES COURBES DE POLARISATION ET DETERMINATION DES PARAMETRES DE CORROSION37
3.1. SUIVI DU POTENTIEL DE CORROSION PAR POTENTIOMETRIE..... 37
3.2. COURBES COURANT-TENSION 37
4. TECHNIQUE DE MESURE DE LA RESISTANCE DE POLARISATION LINEAIRE (RPL).....40
5. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....41
5.1. GENERALITES..... 41
5.2. REGIME DE TRANSFERT DE CHARGE PUR A L'INTERFACE METAL/ELECTROLYTE 43

5.3. REGIME MIXTE DE TRANSFERT DE CHARGE-ET DIFFUSION A L'INTERFACE	44
5.4. CPE – ELEMENT A PHASE CONSTANTE ET LOI PUISSANCE	45
6. ANALYSE DES HARMONIQUES (HDA – HARMONIC DISTORSION ANALYSIS)	45
6.1. DETERMINATION DES PARAMETRES DE CORROSION	46
6.2. CHOIX DES PARAMETRES DE POLARISATION	46
6.3. AVANTAGES DE LA TECHNIQUE HDA POUR L'INDUSTRIE.....	47
7. BRUIT ELECTROCHIMIQUE (BE).....	47
7.1. SOURCES DE BRUIT ELECTROCHIMIQUE.....	47
7.2. TECHNIQUES DE MESURE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE	48
7.3. METHODES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES DONNEES DE BRUIT ELECTROCHIMIQUE.....	49
7.4. BRUIT DE L'INSTRUMENTATION ET REGLES GENERALES POUR LA REALISATION DES ENREGISTREMENTS DE BRUIT... ..	52
IV. SYNTHESE ET DEFINITION DES OBJECTIFS DE LA THESE.....	57

Introduction

Ce premier chapitre présente le contexte général de cette thèse. Le concept de Cigéo, le centre de stockage actuellement à l'étude pour l'enfouissement des déchets radioactifs MA-VL et HA est décrit. La chaîne de conditionnement des déchets jusqu'à leur stockage sur site y est également présentée. Les différentes exigences de sûreté du stockage sont finalement mises en avant. Comme évoqué en introduction, cette thèse porte sur l'investigation des capacités et des limites de différentes techniques de suivi et de contrôle de modes de corrosion localisée et généralisée. Les mécanismes des principaux modes de corrosion des aciers sont donc présentés dans la seconde partie de ce chapitre. Les techniques présentant des potentialités pour les suivre sont également listées, ce qui permettra de choisir celles qui seront étudiées dans le cadre de ce travail. La dernière partie de ce chapitre présente ensuite les principes théoriques des différentes techniques de suivi de la corrosion qui ont été retenues.

I - Contexte de la thèse – Configuration du stockage des déchets nucléaires de Haute Activité (HA)

Le bassin de Paris, dans lequel se situe le site de Bure, est géologiquement constitué d'alternances de couches sédimentaires à dominantes argileuses et calcaires formées au cours du Jurassique, soit entre – 165 et – 135 millions d'années. La couche du Callovo – Oxfordien (Cox) est constituée de phases minérales argileuses, de quartz fins et de carbonates [2]. C'est donc dans ces terres, à 500 mètres de profondeur que le futur centre de stockage Cigéo pourrait accueillir les alvéoles de stockage des déchets nucléaires de Haute Activité (HA) et de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL) (Figure 3) [10]. Ces déchets seront conditionnés selon différents processus avant de pouvoir être stockés par des automates dans ces alvéoles.

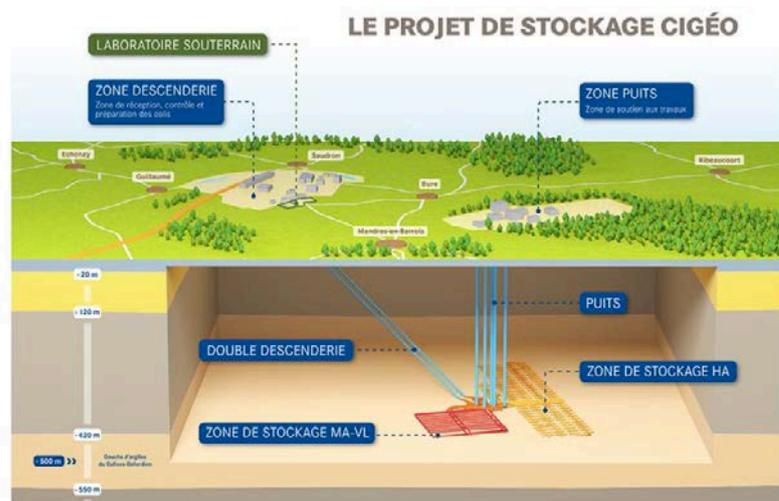


Figure 3: Schéma du concept actuel de stockage des déchets HA et MA-VL [10]

1. Conditionnement des déchets HA avant stockage

Les déchets HA sont principalement constitués de substances non valorisables issues du retraitement des combustibles usés. Ceux-ci sont placés dans des cuves afin d'être calcinés sous forme de poudres et sont ensuite incorporés à une pâte de verre en fusion assurant une bonne capacité de confinement. Les résidus vitrifiés sont placés ou coulés dans un colis primaire en acier inoxydable [2], [3]. Après leur réception sur Cigéo, les colis primaires seront placés dans des conteneurs de stockage en acier peu allié P285 NH présentés en Figure 4 [11].



Figure 4: Schématisation des colis de stockage des déchets HA [11]

2. Composition des alvéoles de stockage des déchets HA

Les déchets HA seront stockés dans des alvéoles d'environ 100 mètres de long pour un mètre de diamètre, chemisées avec un tube en acier non allié API 5L X65. Les colis dégageant de fortes chaleurs, il est envisagé que les conteneurs de stockage soient introduits les uns après les autres poussés par des robots automatisés [11]. Un schéma d'une galerie de stockage des déchets HA est disponible en Figure 5. Les alvéoles de stockage seraient creusées avec une légère pente montante vers le fond du stockage. Ceci permettrait l'évacuation des eaux de site vers la galerie, empêchant ainsi l'alvéole de se remplir d'eau.

La géométrie du stockage actuellement retenue est présentée en Figure 6. Le chemisage en acier serait inséré dans les alvéoles et scellé à l'aide d'un matériau cimentaire de remplissage. Les tronçons de chemisage seraient emboîtés ou soudés les uns aux autres et des centreurs, placés sur les tronçons, favoriseraient la répartition homogène du matériau cimentaire entre le chemisage et la roche. Les conteneurs seraient ensuite insérés dans le chemisage métallique laissant subsister un vide dit technologique entre les conteneurs et le chemisage [11].

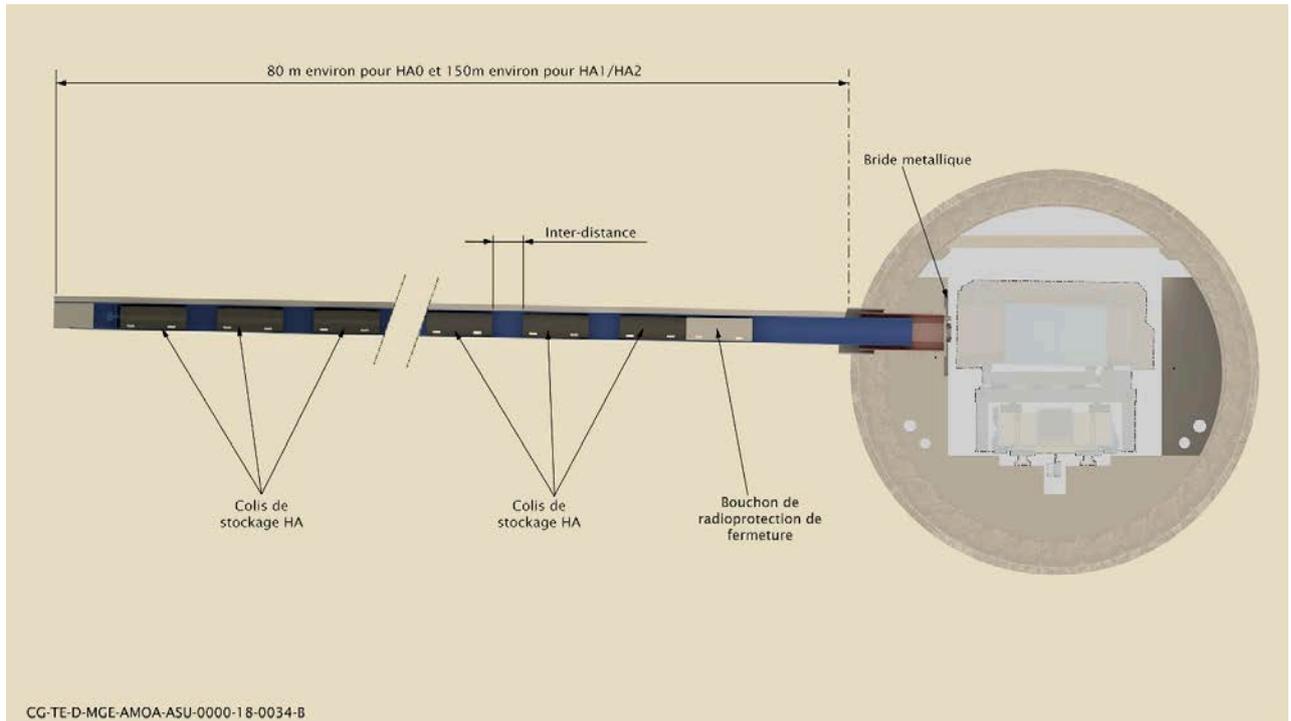


Figure 5: Schématisation d'une galerie de stockage des déchets HA [11]

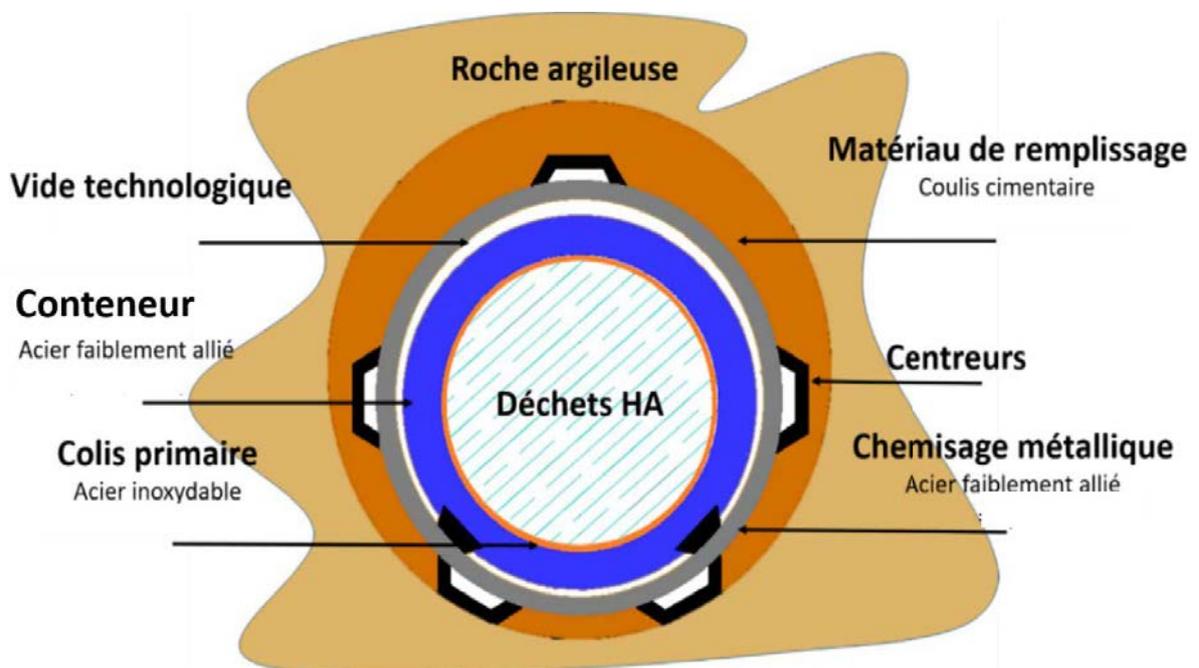


Figure 6: Système de stockage des déchets HA inspiré de [12]

Après remplissage complet des alvéoles, des sections de galeries...etc, les ensembles seraient scellés à l'aide d'un bouchon de radioprotection et d'un bouchon à base d'argile [11].

3. Objectifs de sûreté du stockage et fonction des composants

Les objectifs premiers du centre Cigéo consistent en la protection de la santé des personnes et la protection de l'environnement. De plus, la loi impose la réversibilité du stockage pour une durée séculaire correspondant à la phase d'exploitation du stockage. Ceci laisserait la possibilité aux générations futures, le cas échéant, de pouvoir récupérer les colis de déchets. Le système de stockage doit ainsi être conçu dans l'objectif de respecter trois fondamentaux [11] :

- l'isolement des déchets vis-à-vis de l'environnement extérieur. Ceci aurait pour but de prévenir les risques d'origine externe tels que les événements climatiques ou les intrusions humaines ;
- le confinement des déchets et la limitation de la circulation d'eau dans le stockage afin de prévenir le relargage de radionucléides hors du stockage ;
- la réversibilité du stockage.

La couche argileuse du Callovo-Oxfordien (Cox) a été choisie afin de pouvoir assurer ces trois principes de sûreté durant au moins quelques centaines de milliers d'années. Cette durée représente le temps nécessaire à une décroissance suffisante et essentielle de la radioactivité. En effet, cette couche argileuse a été choisie pour sa stabilité et son homogénéité à l'égard des phénomènes géologiques et climatiques dont notamment sa faible perméabilité à l'eau. D'autre part, elle se situe à une profondeur suffisante pour ne pas être affectée par les aléas climatiques et intrusions humaines (exemple : travaux après oubli de l'existence du site, etc...). Elle se situe également en zone de faible sismicité. Enfin, elle adopte des caractéristiques mécaniques et thermiques suffisantes pour accueillir les colis et évacuer la chaleur qu'ils émettent [11].

Le stockage en couche géologique profonde s'appuie sur un concept de sûreté multi—barrières par association d'un stockage en profondeur dans l'argilite du Cox, d'un chemisage métallique inséré dans les alvéoles, un conditionnement des déchets dans un colis primaire et un conteneur de stockage en acier [11].

Les aciers non ou peu alliés ont été choisis pour différentes raisons techniques. Ils adoptent de bonnes capacités technologiques comme leur soudabilité aisée, de bonnes propriétés mécaniques et chimiques puisqu'ils devraient être plus sensibles à la corrosion généralisée qu'aux phénomènes de corrosion localisée. Les premiers essais de corrosion organisés par l'Andra et des laboratoires partenaires ont permis de sélectionner l'acier P285 NH, pour le conteneur d'une part, et l'acier API 5L X65, pour le chemisage d'autre part, qui sont encadrés par la norme NF EN 10028-2 [13]. En effet, il semble que ceux-ci soient insensibles aux phénomènes de corrosion sous contrainte permettant alors le maintien de la loi de réversibilité [11].

Pour finir, l'introduction d'un matériau de remplissage entre la roche et le chemisage, par sa forte alcalinité, vise à maintenir l'acier du chemisage dans un état passif ou pseudo-passif. [11].

II – Modes de corrosion et techniques de suivi et de contrôle de la corrosion envisagés dans le cadre du projet SCoDRa et de la thèse

Ce travail de thèse se focalise sur des solutions de suivi et de contrôle de phénomènes de corrosion localisée et généralisée. Dans le cas du suivi de la corrosion généralisée, il s'agit notamment de réfléchir à des techniques capables de mesurer la vitesse de corrosion de l'acier du chemisage au cours du temps. Dans le cas de la corrosion localisée, il s'agit de se tourner vers des techniques capables de détecter l'amorçage et/ou la propagation d'éventuelles dégradations par corrosion.

Il convient donc de présenter les différents modes de corrosion à suivre, ce qui permettra d'évaluer ensuite la sensibilité de certaines techniques électrochimiques et de CND vis-à-vis de l'évolution des dégradations.

1. Existence de la passivité, corrosion uniforme et formation des dépôts de produits de corrosion

La corrosion intervient lorsque deux processus électrochimiques se produisent simultanément :

- une réaction anodique, réaction de dissolution (oxydation) du métal :
$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$$
 (dans le cas du fer $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$)
- une réaction cathodique, réaction de réduction d'un oxydant du milieu qui peut prendre, en milieu aqueux, différentes formes :

En milieu acide et aéré : $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$

En milieu neutre ou basique, et aéré : $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$

En milieu carbonaté aéré : $\frac{1}{2}O_2 + H_2CO_3 + 2e^{-} \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$

En milieu neutre ou basique et désaéré : $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$

En milieu acide et désaéré : $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$

En milieu acide carbonaté désaéré $HCO_3^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O + CO_2$ et $CO_3^{2-} + 2H^{+} \rightarrow H_2O + CO_2$

Thermodynamiquement, un métal plongé dans l'eau a tendance à évoluer vers sa forme oxydée. Cette réaction correspond au passage d'ions métalliques en solution. Dans le cas des aciers, des mécanismes simples de corrosion du fer peuvent être décrits par intervention d'espèces adsorbées (ads) :

- $(Fe)_s + (H_2O)_l \rightarrow Fe(OH)_{ads}^+ + (H^+) + 2e^-$
- $Fe(OH)_{ads}^+ + (H^+)_{aq} \rightarrow (Fe^{2+})_{aq} + H_2O$

Cependant, l'espèce adsorbée peut aussi conduire à la formation d'oxydes ($FeCO_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ...) ou hydroxyde de fer stable tels que $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ permettant la formation d'une couche de produits de corrosion. Si ces formes oxydées conduisent dans certains cas à la formation d'une couche suffisamment compacte alors elles permettent de créer une couche protectrice. Dans ce cas, ce film permet de réduire la corrosion du fer en le « protégeant » puisqu'il diminue les vitesses de dissolution anodiques (vitesse de dissolution du métal).

Lorsque le flux de diffusion cationique ne parvient pas à évacuer le flux d'ions métalliques induit par la corrosion, la précipitation de produits de corrosion intervient. La croissance et/ou la stabilisation de ces dépôts est ensuite contrôlée par deux mécanismes généralement considérés :

- le mécanisme de précipitation-redissolution prend en compte le fait que le dépôt se forme et se redissout en permanence à la même vitesse avec un transfert des éléments corrodés au travers de la couche solide formée à la surface du métal.
- le mécanisme de formation directe implique la formation d'un dépôt durant une phase transitoire après laquelle il ne contribue plus à l'évacuation des produits de corrosion. L'ensemble du fer corrodé transite alors au travers de la phase liquide imprégnant le dépôt.

En réalité, il s'agirait plus globalement de mécanismes hybrides. La formation d'une couche de produits de corrosion s'établirait donc en deux temps. Le régime transitoire, rapide, constituerait la première étape qui conditionnerait les caractéristiques du dépôt. Puis, le système atteindrait un régime stationnaire se traduisant par une vitesse de corrosion stable. La formation d'une couche de produits de corrosion est généralement reconnue pour former une barrière protectrice contre la corrosion. Cependant, la présence de produits de corrosion peut, dans certains cas, aggraver l'attaque sous le dépôt.

La formation d'une couche de produits de corrosion à la surface du métal modifie les conditions physico-chimiques locales et donc la propagation des phénomènes de corrosion. En effet, les processus de transport à travers le dépôt sont fortement affectés et sont différents selon la nature du dépôt. De plus, l'alimentation des différentes réactions de précipitation-redissolution au sein du dépôt sera aussi affectée par l'épaisseur du dépôt. Les couches de diffusion sur un métal nu sont de l'ordre du micromètre tandis que l'épaisseur d'un dépôt peut dépasser les 100 μm [14].

La composition du dépôt porte une influence sur l'équilibre de la surface métallique avec le milieu en contact, en changeant les concentrations des différentes espèces dans ce milieu. De plus, cette barrière va changer le flux des espèces, en modifiant les distances sur lesquelles elles diffusent. La porosité du dépôt est également un critère important pour les mêmes raisons [14].

Enfin, le liquide présent dans les pores du dépôt va présenter un appauvrissement local en espèces diffusant du sein du liquide vers la surface du substrat (type ions H^+ ou molécules O_2) et un enrichissement en espèces provenant du métal (ions Fe^{2+}). Le dépôt constitue donc un milieu pouvant

être très différent du reste de la solution dans la zone de convection, ou de celui que l'on aurait à la surface du métal nu [14].

Enfin, la vitesse de corrosion des métaux non passivés est gouvernée par le caractère protecteur des dépôts [14].

Deux approches de caractérisation de la protectivité des dépôts existent : l'approche de Sato [15] et l'approche de Crolet [14], [16]. Ces deux approches sont disponibles en Annexe 1.

2. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit principalement par le contact de deux métaux de natures différentes dans un milieu donné ou par le même métal dans deux environnements différents.

Ainsi, la corrosion galvanique fait appel à deux conditions [17] :

- La mise en contact de deux matériaux aux potentiels différents ; la différence de potentiel peut être due à la présence de deux matériaux de nature différente (ex : zinc/fer) ou à la présence de deux environnements de nature différente (ex : fer dans l'argilite et fer dans le ciment) ;
- La présence d'un électrolyte assurant le transport des espèces ; le matériau au potentiel de corrosion le plus noble sera ainsi le siège d'une réaction cathodique (réduction) tandis que le matériau le moins noble abritera la réaction d'oxydation (réaction anodique).

Finalement, la corrosion galvanique résulte de la différenciation des zones anodiques et cathodiques. Lorsque cette différence de réactivité au sein du matériau est directement liée à une différence d'oxygène alors on peut parler de corrosion par aération différentielle.

3. Corrosion localisée amorcée par des phénomènes de piqûres et corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est associée, selon la norme ISO 8044, « à la présence d'un interstice étroit ou d'un espace restreint existant entre la surface d'un métal et une autre surface (métallique ou non) »[18]. Il se crée alors une pile d'aération différentielle mais celle-ci est due à la géométrie du système. Bien que ses mécanismes d'amorçage puissent être différents, la corrosion caverneuse comporte des similarités avec la corrosion par piqûre en termes de mécanismes de propagation.

La corrosion localisée par piqûre intervient notamment lorsqu'un acier est dans un état passif ou « pseudo-passif ». Celle-ci est majoritairement liée à la détérioration de la couche protectrice d'oxydes ou de produits de corrosion par des ions agressifs du milieu. Lorsque la corrosion localisée s'est amorcée, les phénomènes de surface perdent leur homogénéité et il s'établit alors un couplage électrochimique entre les surfaces libres et les zones confinées au sein desquelles la composition chimique du milieu est fortement modifiée. Il est important de noter que le terme « piqûre » est généralement employé pour les métaux passivables. Néanmoins, le choix a été fait ici de conserver également ce terme pour les attaques localisées survenant sur un acier peu allié. En revanche, il faut garder à l'esprit que la taille des piqûres peut être bien plus importante sur les aciers peu alliés, de

même, la géométrie et le développement des attaques peuvent différer des observations faites sur les aciers inoxydables.

Le mécanisme de corrosion en présence d'ions chlorures est schématiquement représenté en Figure 7 a). Les sites actifs deviennent anodiques (dissolution du fer) par rapport au reste de la surface (réduction de l'oxygène dissous) [19]. Le maintien de l'électroneutralité est assuré par la migration vers l'intérieur de la piqûre des anions présents dans le milieu extérieur, ici les chlorures. Si la concentration en cations métalliques (Fe^{2+}) est localement suffisamment élevée, alors elle peut entraîner la précipitation des produits de corrosion qui participent à l'occlusion du site de corrosion, comme présenté en Figure 7 b). L'acidification de la zone confinée par l'hydrolyse des cations métalliques ($M^{n+} + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^+$) [20] favorise la propagation des attaques. L'attaque peut parfois impliquer une surface plus importante. Ainsi, la morphologie de piqûres sur aciers devient moins évidente mais le mécanisme demeure toutefois le même [21]. Le processus de développement d'une piqûre se déroule en plusieurs étapes : la nucléation/l'amorçage du site, puis la formation de piqûres métastables (arrêt) et/ou la propagation stable de la piqûre [22].

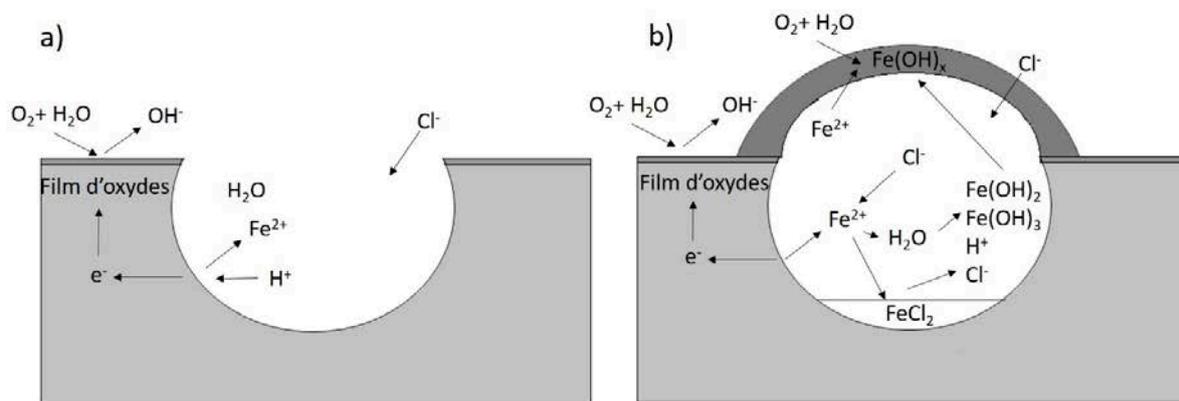


Figure 7: Représentation schématique de la corrosion "par piqûre" a) d'un acier à pH basique en présence d'ions chlorures inspiré de [19] et b) d'un acier à pH basique en présence d'ion chlorures avec recouvrement de la zone par les produits de corrosion inspiré de [23]

4. Choix des modes de corrosion à étudier et définition des milieux d'essai

Dans l'objectif d'observer la capacité de certaines techniques à pouvoir mesurer une vitesse de corrosion à un instant donné, il est intéressant de cibler des valeurs extrêmes, c'est-à-dire de définir des conditions expérimentales permettant d'obtenir des vitesses allant du $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ au $\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$.

Pour simuler un mode de corrosion uniforme conduisant à cette gamme de vitesses de corrosion, il est possible de s'appuyer sur les travaux de De Motte *et al.* [24], [25]. Les auteurs ont immergé des échantillons d'acier API 5L X65 dans un milieu anoxique salin composé de $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl sous 0,54 bar de CO_2 , à pH compris entre 6,6 à 6,8 tamponné par NaHCO_3 , à la température de 80°C . Le développement de la corrosion à la surface de l'acier provoque la précipitation d'une couche de produits de corrosion diminuant la vitesse de corrosion du métal de $1,5\text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ en début d'immersion jusqu'à $10\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ après 8 à 10 jours d'immersion.

Dans le cadre de la détection et du suivi de processus de corrosion localisée, il s'agit de s'orienter vers de tailles d'attaques de l'ordre du micromètre et capables d'évoluer jusqu'à des tailles centimétriques en largeur, et micrométrique en profondeur. Dans l'objectif de simuler ce type d'attaque sur des temps courts (une à deux semaines), la littérature nous permet de nous tourner vers différents types de milieux dont notamment les milieux $\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{sat}}$ [26], [27], [28], [29], [30] et les milieux NaHCO_3 contenant différentes concentrations en chlorures [31], [32], [33], [34].

5. Techniques de suivi et de contrôle de la corrosion envisagées dans le cadre du projet SCCoDRa et de la thèse

Dans le cadre du projet SCCoDRa, plusieurs types de techniques sont avancés (électrochimiques, électriques, méthodes CND...) comme potentiellement applicables pour la détection de la corrosion des structures métalliques en conditions de stockage géologique profond. Néanmoins, chaque technique possède ses propres atouts, inconvénients et limites pour la détection et la quantification d'un mode de corrosion donné, la détermination de la vitesse de corrosion ou encore l'évaluation de la géométrie et de la profondeur d'une attaque.

L'Emission Acoustique (EA) est par exemple adaptée à la détection d'un processus dynamique mais ne sera pas toujours capable d'identifier avec exactitude le mode de corrosion en cours de développement. Le Bruit Electrochimique (BE) pourrait, quant à lui, permettre l'identification d'un mode de corrosion donné comme par exemple l'amorçage de la corrosion par piqûre. Il ne pourrait pas pour autant donner les caractéristiques géométriques de l'attaque, alors que, la Reconstruction Tomographique par Ondes Guidées (RT par OG) pourrait être la solution. Cela montre le besoin de favoriser un couplage de techniques pour l'optimisation de la surveillance de la corrosion et l'obtention des différentes informations concernant le mode de corrosion en cours de développement.

Les techniques électrochimiques avancées dans le cadre du projet SCCoDRa font notamment appel à la potentiométrie ou le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert (*OCP - Open Circuit Potential*), à la mesure de la Résistance de Polarisation Linéaire (RPL), au Bruit Electrochimique (BE), à la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), et à l'analyse des harmoniques (*HDA - Harmonic Distorsion Analysis*).

Les techniques électriques font notamment référence à la mesure de la Résistance Electrique (RE) et la *Fields Signature Method (FSM)*. Enfin, les méthodes de contrôle non destructif font ici intervenir l'Emission Acoustique (EA) et la Reconstruction Tomographique par Ondes Guidées (RT par OG).

Comme dit précédemment, chaque technique est sensible à un mode de corrosion donné et permet d'accéder à différentes informations. Le Tableau 1 présente globalement les potentialités des techniques avancées pour suivre la corrosion uniforme et la corrosion localisée. Néanmoins, si plusieurs techniques sont capables d'amener aux mêmes informations, ce tableau ne prend pas en compte la robustesse et la capacité des sondes à être implantées en conditions réelles. Sur la base de la description des modes de corrosion envisagés dans le cadre de cette thèse, et en les confrontant à l'analyse des données du Tableau 1 il a été choisi de se focaliser sur l'EA et sur l'ensemble des techniques électrochimiques (OCP, RPL, SIE, BE, HDA). Leurs principes sont décrits dans le paragraphe suivant.

Les méthodes de suivi restantes sont également prises en charge dans le cadre du projet SCCoDRa. La Reconstruction Tomographique par OG est par exemple prise en charge par le laboratoire LVA de l'INSA de Lyon. Le CETIM travaille quant à lui sur plusieurs techniques comme l'EA dont l'instrumentation utilise la technologie de mesure par fibres optiques, le suivi par OCP en utilisant du matériel industriel comme la sonde Müre, etc...

Tableau 1 : Potentialités des techniques électrochimiques, électriques et acoustiques pour le suivi de la corrosion uniforme sous dépôt de produits de corrosion et de la corrosion localisée [35]

	Corrosion généralisée		Corrosion localisée		Différenciation entre corrosion uniforme et corrosion localisée ?	
	Détection	Quantification	Détection	Quantification		
OCP	Oui	Passivité ou activité du matériau	Oui si mesures effectuées en continu	Détection de signatures caractéristiques d'un mode de corrosion	Possible mais pas toujours – dépendant de différents paramètres et du type de corrosion	
RPL	Oui	V_{corr}	Non	Non	Non – corrosion uniforme par défaut	
BE	Oui	V_{corr}	Oui	Détection de signatures caractéristiques d'un mode de corrosion	Possible mais pas toujours – dépendant de différents paramètres et du type de corrosion	
SIE	Oui	V_{corr}	Non	Non	Non – corrosion uniforme par défaut	
HDA	Oui	V_{corr}	Non	Non	Non – corrosion uniforme par défaut	
RE	Oui	NC	Non	NC	NC	NC
FSM	Oui	NC	Oui	NC	NC	NC
EA	Oui mais difficile	V_{corr}	Oui	Non	Non	
RT par OG	Non	Mesure de la perte d'épaisseur	Oui	Géométrie et taille d'une attaque	Oui	

*NC = Non constaté

III – Méthodes acoustiques et électrochimiques pour le suivi de la corrosion uniforme et de la corrosion localisée d'un acier au carbone

Cette partie présente les principes des techniques acoustiques et électrochimiques étudiées : Emission Acoustique (EA), Potentiel en Circuit Ouvert (OCP – *Open Circuit Potential*), Résistance de Polarisation Linéaire (RPL), Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), Analyse de Harmoniques (HDA – *Harmonic Distorsion Analysis*) et Bruit Electrochimique (BE).

1. Emission Acoustique

L'émission acoustique est une technique de contrôle non destructif qui a connu son essor scientifique en 1950 grâce aux travaux de Kaiser. C'est seulement en 1964 qu'elle connaît ses premières applications industrielles dans le contrôle des réservoirs des fusées Polaris du constructeur Américain Lockheed. Du côté français, les études sont lancées en 1970 au CEA et au CETIM. En 1978, l'EA est introduite dans le domaine du nucléaire pour la surveillance de l'étanchéité du circuit primaire des centrales nucléaires françaises lors des épreuves hydrauliques. Depuis 1980, l'utilisation de la technique se diversifie tant dans le domaine de la recherche que dans le domaine de l'industrie : suivi de la corrosion, études concernant les batteries [36], études concernant les matériaux composites, surveillance des structures, suivi des processus de fabrication comme la soudure ou l'usinage, etc....

La norme NF A 09-350 définit l'émission acoustique comme « *un phénomène de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau soumis à une sollicitation* » [37]. Yuyama *et al.* [38] ont établi une liste non exhaustive des phénomènes microscopiques liés à la corrosion, présentés en Figure 8, et susceptibles d'émettre des signaux acoustiques. Ils citent notamment comme sources potentielles les processus de dissolution du métal, les signaux liés aux dégagements gazeux d'hydrogène, la rupture ou la décohésion d'inclusions ou précipités, les ruptures de films d'oxydes, la propagation de fissures, etc.... En revanche, il a été montré que l'adsorption des ions H^+ à la surface du métal n'était pas un phénomène suffisamment énergétique pour être détecté par Emission Acoustique.

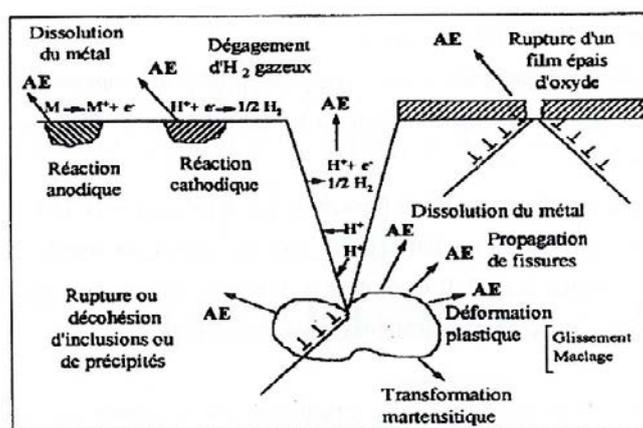


Figure 8: Sources potentielles d'émission acoustique liées aux phénomènes de corrosion [38]

1.1. Chaîne de détection, de traitement et de conditionnement des signaux

Les signaux d'émission acoustique sont détectés et convertis en signaux électriques par des capteurs généralement piézo-électriques. Une étape de conditionnement du signal précède la phase de traitement de ce dernier comme présenté en Figure 9.

Les capteurs piézo-électriques sont constitués de plusieurs éléments présentés en Figure 10 :

- un élément sensible, la céramique piézo-électrique, fixé au boîtier ;
- une surface de couplage métallique ou en résine souvent époxy appelée semelle ;
- un boîtier dont la matière dépend de l'environnement d'utilisation (température, corrosion, etc...)
- un connecteur.

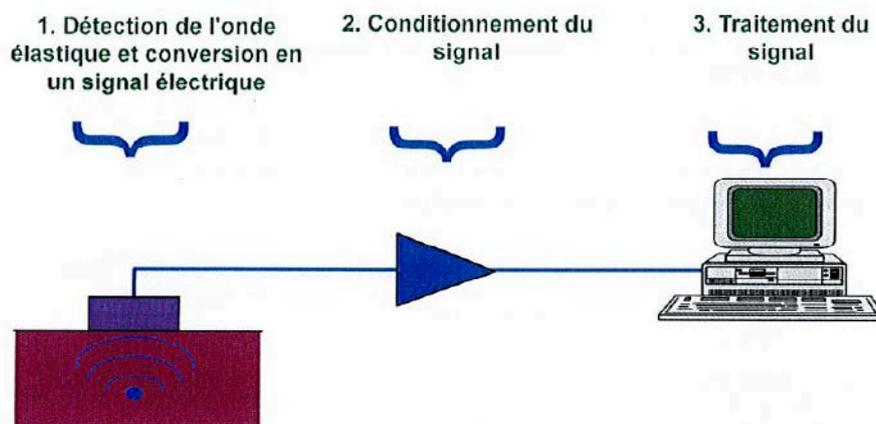


Figure 9: Représentation schématique de la chaîne d'émission acoustique

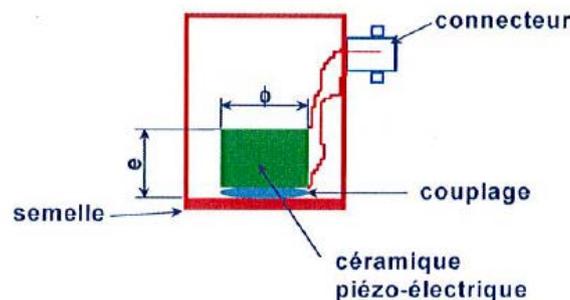


Figure 10: Représentation schématique d'un capteur piézo-électrique inspiré de [39]

Il existe des capteurs à large bande qui modifient peu le signal lors de sa conversion électrique-numérique. En revanche, ces capteurs sont peu sensibles et sont seulement capables de détecter des phénomènes très énergétiques. Pour pallier à cette faible sensibilité, il existe des capteurs dits résonants. Néanmoins le contenu fréquentiel peut être légèrement modifié lors de la conversion électrique-numérique du signal [40]. Le capteur est dit résonant si la céramique est laissée libre, ou large bande si celle-ci est enrobée dans un matériau amortisseur.

Le couplage entre le capteur et la surface du métal s'effectue généralement à l'aide de gel siliconé ou de graisse dont le rôle est d'améliorer la transmission des ondes entre la surface de l'échantillon et le capteur [41].

La chaîne de conditionnement du signal est constituée d'un préamplificateur, d'un filtre, d'un amplificateur et de câbles de liaison.

Le préamplificateur permet une première amplification du signal. Il peut être branché en mode asymétrique ou différentiel. Le gain en tension s'exprime en dB. Le filtre et l'amplificateur viennent ensuite compléter la chaîne de conditionnement. Enfin, des câbles de liaison de longueur inférieure à un mètre sont préconisés afin de limiter l'atténuation du signal, limiter la dégradation du rapport signal/bruit, et limiter l'introduction de parasites électromagnétiques.

Chaque forme d'onde est représentée selon l'évolution d'une tension en fonction du temps. Il existe sur le marché différents instruments de mesure d'émission acoustique tels que MISTRAS® ou VALLEN®. Ceux-ci possèdent des paramètres de réglages classiques et communs tels que le seuil de bruit, la valeur des fréquences de coupure des filtres passe bande, haut et bas, la fréquence d'échantillonnage (*sample rate*), la durée enregistrée avant l'apparition de la première salve (*pre-trigger*), et la longueur maximale d'enregistrement (*length*).

Néanmoins, d'autres paramètres d'enregistrement sont spécifiques à l'instrumentation utilisée. Dans le cas de l'instrumentation MISTRAS, trois paramètres sont référencés et présentés en Figure 11 :

- PDT (*Peak Definition Time*) : constante de temps déterminant l'alternance maximale d'une salve ;
- HDT (*Hit Definition Time*) : constante de temps permettant de déterminer la fin d'une salve
- HLT (*Hit Lockout Time*) : constante de temps permettant d'arrêter l'enregistrement des échos secondaires d'une première salve. Elle démarre à la fin du HDT.

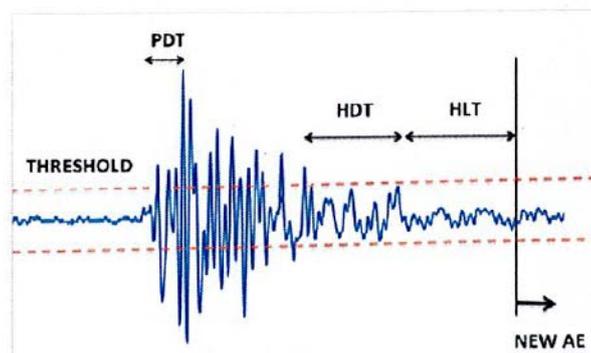


Figure 11: Représentation schématique des paramètres PDT, HDT et HLT spécifiques à l'instrumentation MISTRAS®

La calibration des mesures s'effectue par une source artificielle. La première source créée pour la calibration des capteurs d'émission acoustique consistait en la rupture d'un capillaire en verre à la surface de l'échantillon. Dans les années 80, Hsu *et al.* [42] ont amélioré et normalisé cette technique qui est toujours utilisée aujourd'hui et nommée « méthode Hsu-Nielsen » ou plus communément « le cassé de mine » [41]. La méthode consiste à casser une mine de crayon normalisée à la surface d'un échantillon comme présenté en Figure 12.

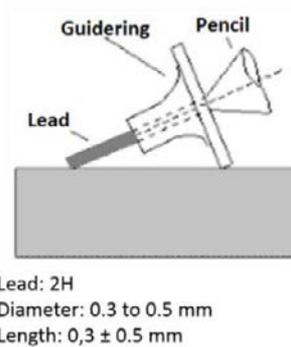


Figure 12: Méthodologie "Hsu-Nielsen" pour la vérification du couplage échantillon/capteur

1.2. Descripteurs de formes d'ondes

Chaque signal/forme d'onde peut être caractérisé par différents paramètres de base, dans les domaines temporels et fréquentiels, présentés en Tableau 2, Figure 13 et Figure 14.

Tableau 2: Descripteurs de formes d'ondes utilisables pour le traitement des données

N°	Descripteur	Notation
1	Temps de montée (μs)	M
2	Nombre de coups	C
3	Durée (μs)	D
4	Amplitude (dB)	A
5	Fréquence moyenne (kHz)	$F = C/D$
6	Nombre de coups au pic	P
7	Fréquence de réverbération (kHz)	$FR = (C-P)/(D-M)$
8	Fréquence de montée (kHz)	$FM = P/M$
9	Energie (attoJ)	E
10	Fréquence centroïde ou Barycentre fréquentiel	BF
11	Fréquence au pic	FP

Les descripteurs peuvent être décrits comme suit :

Le temps de montée (M) constitue le temps entre le premier dépassement du seuil d'acquisition et le pic d'amplitude maximale.

Le nombre de coups (C) représente le nombre de dépassements de seuil d'un signal. La durée (D) qualifie le temps d'activation de la salve. Celle-ci commence au premier dépassement de seuil d'acquisition ou d'un seuil défini à l'aide d'un critère énergétique. C'est en fait le temps entre le premier et le dernier dépassement du seuil d'acquisition. Le nombre de coups au pic (P) représente le nombre de dépassements de seuil avant d'atteindre le pic du signal.

L'amplitude (A) est l'amplitude crête à crête du signal. Elle est calculée à partir de l'amplitude en V et traduite en dB.

L'énergie (E) correspond à l'intégrale du carré de la tension du signal sur sa durée.

La fréquence moyenne (F) est proportionnelle au nombre de coups divisé par la durée de la salve (Figure 14). La fréquence de réverbération (FR) est la fréquence nécessaire à la diminution du signal acoustique de 60 dB par rapport à son niveau d'origine. [40]. La fréquence centroïde ou barycentre fréquentiel (BF) correspond à la fréquence pour laquelle 50% de l'énergie du spectre est obtenue (Figure 14). La fréquence au pic (FP) correspond à la fréquence pour laquelle l'énergie du spectre est maximale (Figure 14).

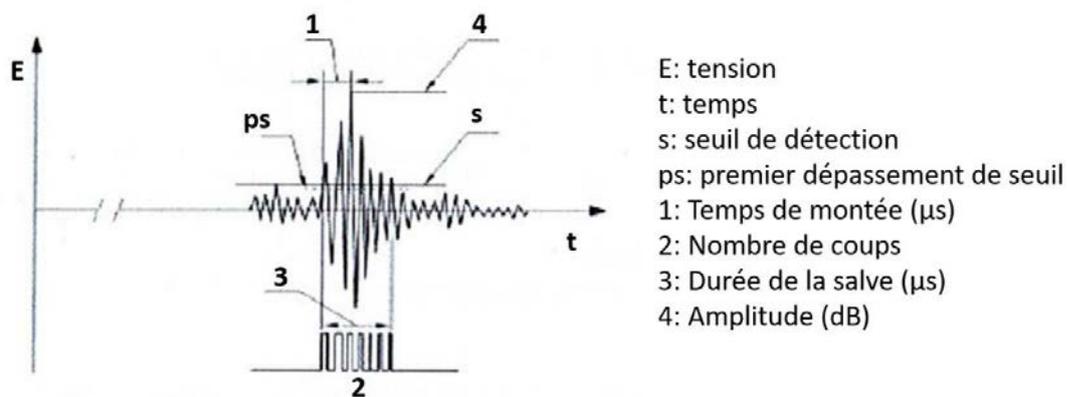


Figure 13: Paramètres temporels des signaux d'émission acoustique

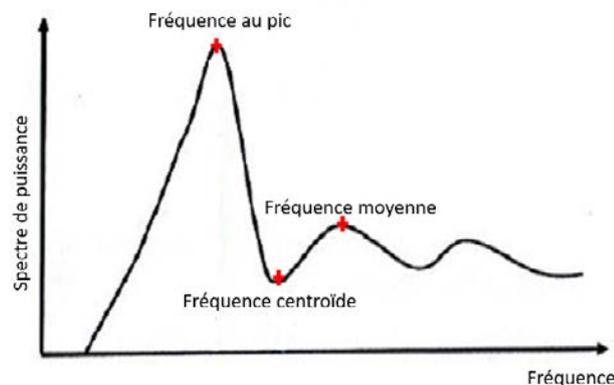


Figure 14: Représentation schématique de la fréquence au pic, de la fréquence moyenne et de la fréquence centroïde déterminées par le spectre fréquentiel d'un signal au moyen de la méthode FFT (Fast Fourier Transform)

1.3. Méthodologies de traitement des données d'émission acoustique

Les méthodologies de traitement des données d'émission acoustique se basent sur les descripteurs extraits des signaux. Ces analyses se divisent en plusieurs groupes : l'analyse temporelle, l'analyse statistique, l'analyse de corrélation et l'analyse statistique multivariable.

L'analyse temporelle permet d'observer l'évolution d'un des descripteurs par rapport au temps ou d'un des paramètres d'essai comme la température, la déformation, etc... Elle permet de remonter

à la localisation des signaux et à leur moment d'apparition et donc à la dynamique de l'endommagement [41].

L'analyse statistique permet notamment d'isoler des populations de signaux sur le descripteur en traçant par exemple des histogrammes. L'analyse de corrélation consiste à tracer un descripteur en fonction d'un autre afin de déterminer plusieurs groupes de signaux susceptibles d'être issus d'un mécanisme particulier [41].

Une analyse globale de l'activité acoustique peut également être effectuée avec des paramètres cumulés en fonction du temps. On peut par exemple suivre le nombre de signaux cumulés ou l'énergie cumulée en fonction du temps [40].

Les analyses statistiques multivariées s'appuient sur la prise en compte simultanée de plusieurs descripteurs pour l'analyse mais nécessitent de disposer d'un grand nombre de données. On distingue deux catégories de classification des données : l'analyse supervisée et l'analyse non supervisée dont par exemple l'analyse non supervisée par les k -moyennes. L'objectif de ce type de classification est de pouvoir regrouper les signaux similaires en différentes familles sans avoir à disposer de bibliothèques de signaux de référence [40].

2. Généralités sur les processus électrochimiques et les montages classiques pour mesures électrochimiques

L'électrochimie est apparue au cours des années 1800 par la mise au point d'une pile par Alexandre Volta à Pavie. Le procédé est ensuite repris à plus grande échelle par l'Angleterre. Anthony Carlisle et William Nicholson utilisent cette source d'énergie pour électrolyser l'eau et confirmer la théorie de Lavoisier selon laquelle l'eau serait un produit composé. Cette expérience laissa la place à de nouvelles expériences d'électrolyse notamment pour l'obtention de dépôts métalliques (dépôts de cuivre en 1803, formation de dépôts alcalins par Humphrey en 1807, etc...). Entre 1800 et 1870, les piles de Volta et la pile Leclanché ont été développées à plus grande échelle mais il faudra attendre l'apparition de la dynamo pour permettre l'industrialisation des procédés électrolytiques [43].

Néanmoins, le développement technologique a précédé la connaissance théorique des processus électrochimiques introduite par la loi de Faraday en 1834, puis la loi de Nernst en 1889. J. Tafel, chercheur allemand a contribué à la compréhension des cinétiques électrochimiques en 1905. Ses travaux sur la décharge cathodique de l'ion hydrogène lui ont permis d'établir la première relation cinétique entre le courant d'électrolyse et la surtension. Vingt ans plus tard, Butler (1924), Erdey-Gruz et Volmer (1930) ont introduit le concept du transfert de charge. Ce concept est suivi par les travaux de Horiuti et Planyi (1935) qui ont mis en évidence le principe de l'état de transition activé tandis que Gurney a introduit le principe de transfert d'électrons par l'effet tunnel en 1931. Ce n'est qu'en 1934, que Frumkin reconnaît la véracité des travaux de Gouy et Chapman (1913) relatifs à l'établissement d'un modèle corrélant cinétique de réaction à une électrode et structure de la double couche électronique à l'interface métal-solution. Ce concept sera légèrement modifié par Stern en 1924 [43].

L'ensemble des travaux théoriques et expérimentaux internationaux qui ont pris naissance après la seconde guerre mondiale ont conduit à une connaissance approfondie des mécanismes et procédés électrochimiques tels qu'on les connaît aujourd'hui [43].

Le concept d'interface métal-solution ainsi que la composition d'un montage pour mesures électrochimiques classiques sont d'abord expliqués ci-dessous. Les théories sur les différentes techniques électrochimiques mises en œuvre dans cette thèse sont ensuite abordées.

2.1. Interface métal-solution et potentiel d'abandon E_{ab} ou de corrosion E_{corr}

Lorsqu'un métal M de valence n plonge dans un électrolyte, le métal joue le rôle de conducteur électronique tandis que l'électrolyte joue le rôle de conducteur ionique. Il s'établit alors à l'interface un espace composé de charges positives et négatives appelé « double couche électrochimique ». Ce modèle, illustré par Stern est présenté en Figure 15. Les charges négatives sont concentrées à la surface du métal tandis que l'espace chargé est plus large du côté de l'électrolyte. En revanche, loin de l'interface, l'électroneutralité de la solution est respectée, l'ensemble des charges positives et négatives sont aléatoirement réparties avec une charge globale nulle, ce qui n'est pas nécessairement le cas à l'interface [44].

Il s'établit alors un équilibre entre la couche métallique et la couche électrolytique se caractérisant par une différence de potentiel. Ainsi, le potentiel de corrosion E_{corr} correspond au potentiel pris par un métal ou un alliage métallique donné par rapport à un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales.

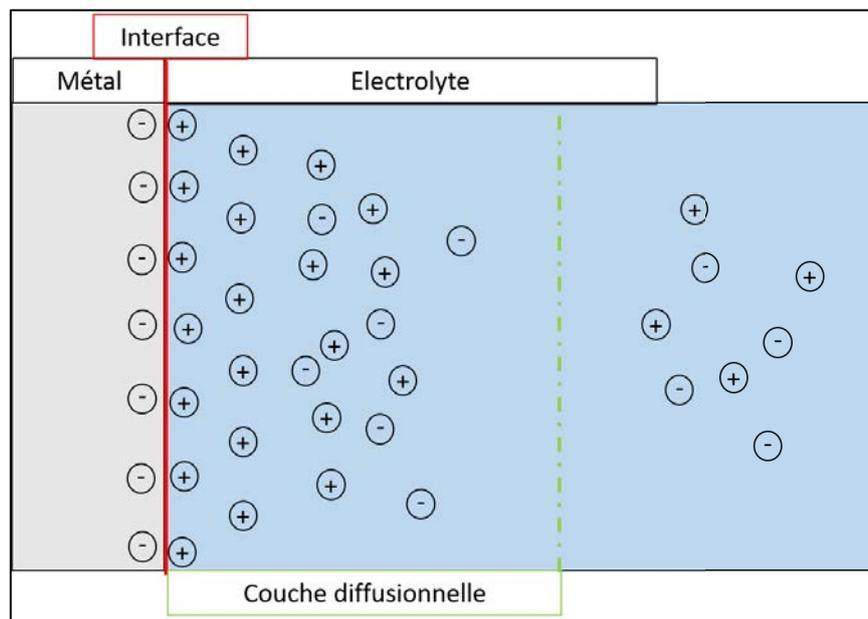


Figure 15 : Schématisation de la double couche créée autour du métal plongé dans un électrolyte, inspiré de [44]

2.2. Processus de transfert de charges, de transport de masse et processus mixtes

La corrosion est un processus d'oxydo-réduction faisant appel à un régime mixte de transfert de charge/transport de masse par diffusion-migration des espèces à l'interface métal/électrolyte comme présenté en Figure 16 [44].

Les espèces sont d'abord transportées du cœur de la solution vers la couche de diffusion via le phénomène de transport de masse. Les espèces chimiques peuvent se déplacer sous l'effet d'un gradient de potentiel (intervention d'un champ électrique) appelé procédé de migration. Elles peuvent aussi se déplacer sous l'effet d'un gradient de concentration, appelé procédé de diffusion. Au cœur de la solution, le transport peut aussi s'effectuer par convection, naturelle ou forcée. Par exemple, la consommation d'une espèce à l'interface métal/électrolyte entraîne la diffusion d'une nouvelle espèce de remplacement, permettant alors à la réaction électrochimique de se poursuivre jusqu'à complète consommation de l'espèce dans le milieu [44].

Les processus d'oxydo-réduction se déroulant ensuite à la surface entraînent le transfert d'électrons d'un élément à l'autre, c'est le transfert de charge [44].

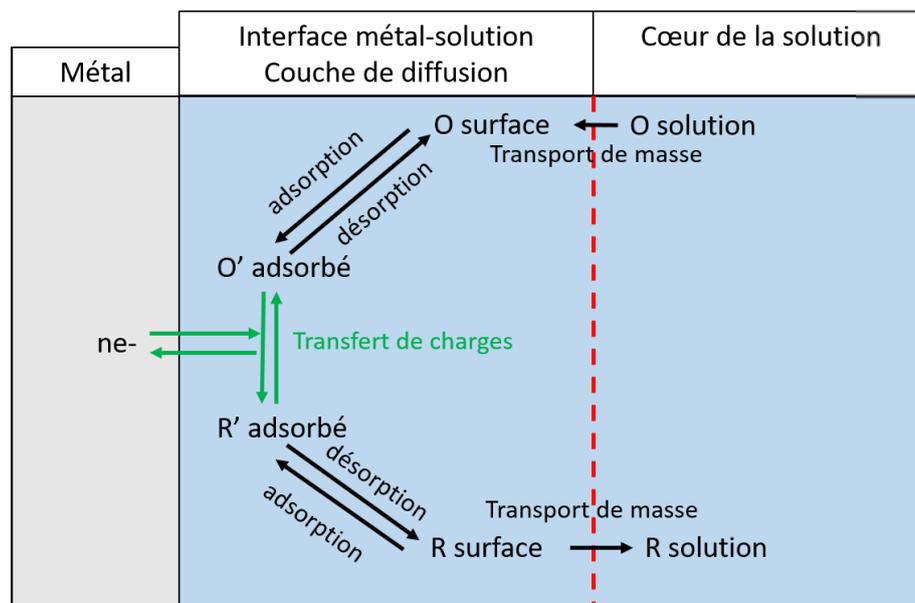


Figure 16 : Processus de transfert de charges et transport de masse inspiré de [44]

2.3. Montage et instrumentation pour mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques mettent en œuvre un montage dit « à trois électrodes » et un potentiostat/galvanostat comme présenté en Figure 17:

- une Electrode de Travail (*WE – Working Electrode*) : il s'agit de l'échantillon à étudier.
- une Contre-Electrode (*CE – Counter Electrode*) ou électrode auxiliaire. En laboratoire, il s'agit généralement d'une électrode en métal inerte comme le platine. Certaines techniques électrochimiques telles que les mesures de Bruit Electrochimique (BE) peuvent nécessiter que cette *CE* soit constituée du même matériau que la *WE*. Ces montages sont appelés systèmes à deux électrodes identiques.

- une Electrode de Référence (*RE – Reference Electrode*) : il s'agit d'une électrode non polarisable. L'électrode de référence adoptée par la convention internationale comme référence pour exprimer les potentiels des électrodes est l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH). Sa tension est donc choisie comme étant égale à 0 volts. En pratique, on utilise généralement une électrode de référence plus facile à utiliser comme l'électrode au calomel saturé, l'électrode au sulfate saturé ou bien l'électrode au chlorure d'argent.

La tension d'un système est mesurée entre l'Electrode de Travail (*WE*) et l'Electrode de Référence (*RE*) tandis que le courant traversant le système est mesuré entre la Contre-Electrode (*CE*) et l'Electrode de Travail (*WE*), ou, dans certains potentiostats (ex : Gamry), entre l'Electrode de Travail (*WE*) et la masse.

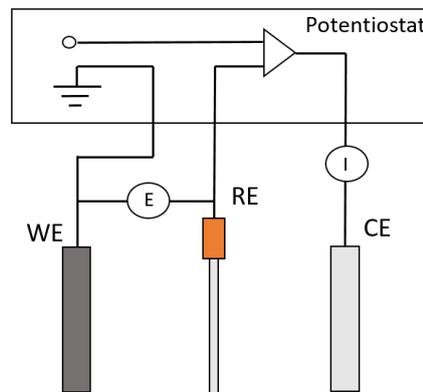


Figure 17: Montage électrochimique à trois électrodes

3. Suivi du potentiel d'abandon par potentiométrie, tracé des courbes de polarisation et détermination des paramètres de corrosion

3.1. Suivi du potentiel de corrosion par potentiométrie

La potentiométrie ou mesure du potentiel en circuit ouvert (*OCP - Open Circuit Potential technique*) est une méthode qui consiste à suivre l'évolution dans le temps du potentiel de corrosion ou d'abandon d'un métal dans un milieu donné. Le potentiel d'abandon se mesure entre l'électrode de travail (*WE*) et l'électrode de référence (*RE*).

Le suivi du potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion permet notamment d'obtenir des informations globales sur le comportement en corrosion d'un métal plongé dans une solution (actif, passif, pseudo-passif, etc...).

3.2. Courbes courant-tension

Les courbes courant-tension peuvent être obtenues par régulation potentiostatique ou régulation galvanostatique bien que la première soit la plus communément mise en œuvre [43]. Lorsque

l'on effectue une polarisation par régulation en potentiel, le courant expérimental mesuré I résulte de la somme des courants anodiques i_a et cathodiques i_c issus des réactions d'oxydation et de réduction de chaque couple sollicité au cours de la polarisation comme le montre la [Figure 18](#).

Admettons la présence de deux couples oxydo-réducteurs dans le milieu impliquant un métal M :

1 : couple oxydo-réducteur premier $\rightarrow M^{n+}/M$

2 : couple oxydo-réducteur second $\rightarrow Ox_2/Red_2$

Lorsque le métal M est polarisé dans un électrolyte composé seulement de ses ions métalliques, alors la densité de courant expérimentale mesurée est $J1$ résultant de la somme des densités de courants non mesurables anodique $Ja1$ (oxydation du métal : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et cathodique $Jc1$ (réduction de l'ion métallique $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$).

De même, si l'on polarise une électrode de platine, dans un électrolyte composé d'ions Ox_2 , alors la densité de courant expérimentale mesurée $J2$ résulte de la somme des densités courant anodique $Ja2$ (Oxydation de $Red_2 \rightarrow Ox_2$) et cathodique $Jc2$ (Réduction de $Ox_2 \rightarrow Red_2$).

Ainsi, lorsque le métal est polarisé dans un électrolyte composé d'ions Ox_2 alors $J1$ est égale à la densité de courant anodique et $J2$ devient la densité de courant cathodique. De la même manière que précédemment, J est la densité de courant mesurée expérimentalement, somme de $J1$ et $J2$.

Le point d'intersection entre la courbe $\log(J1(J2)) = f(E)$ et l'axe des abscisses représente le potentiel d'équilibre E_{eq1} (E_{eq2}) du couple 1 : M/M^{n+} (couple 2 : Ox_2/Red_2)

L'intersection entre la courbe $\log(|J|) = f(E)$ et l'axe des abscisses représente le potentiel de corrosion E_{corr} qui dépend des deux couples.

D'autre part, la courbe $\log(|J|) = f(E)$ au voisinage de E_{corr} est aussi appelée « diagramme de Tafel » et met en évidence la mixité du potentiel de corrosion puisque l'intersection entre la droite anodique (oxydation du réducteur 1 : métal M) et la droite cathodique (réduction de l'oxydant 2) détermine le potentiel de corrosion.

Si les deux processus suivent la loi de Tafel, c'est-à-dire lorsqu'ils sont contrôlés par des processus de transfert de charge, et si les courants s'additionnent sans qu'ils ne donnent naissance à de nouvelles interactions, les coefficients de Tafel anodique b_a et cathodique b_c peuvent alors être déterminés selon les équations suivantes et la [Figure 19](#) [43] :

$$b_a = \ln 10 * \beta_a \text{ et } b_c = \ln 10 * \beta_c$$

Avec b_a et b_c les coefficients anodique et cathodique de Tafel en V^{-1}

β_a pente de la droite anodique de $E = \log(J)$ avec (J en A/cm^2) en $V.décade^{-1}$

β_c pente de la droite cathodique de $E = \log(J)$ avec (J en A/cm^2) en $V.décade^{-1}$

Les diagrammes de Tafel peuvent permettre de déterminer visuellement le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant de corrosion J_{corr} . correspondante [43].

La vitesse de corrosion s'exprime alors $V_{corr} = J_{corr} * \frac{M}{n * \rho * F}$

Avec : V_{corr} vitesse de corrosion en $cm.s^{-1}$

J_{corr} la densité de courant de corrosion en $A.cm^{-2}$

M la masse molaire en $g.mol^{-1}$ (56 pour le fer)

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et état de l'art des techniques de CND et électrochimiques pour le suivi et le contrôle de la corrosion, en vue de l'étude de leurs potentialités pour la surveillance du chemisage métallique d'un alvéole de stockage

- n le nombre d'électrons échangés (2 pour le fer)
- ρ la masse volumique en g.cm^{-3} (7,87 pour le fer)
- F la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1})

Le tracé des courbes courant-tension permet aussi de caractériser le comportement en corrosion d'un métal dans un milieu donné (passif, actif, corrosion uniforme ou localisée, etc...). Néanmoins, l'utilisation de cette méthode pour la détermination de la vitesse de corrosion se révèle peu précise et destructive et on lui préfère la méthode de la résistance de polarisation linéaire [43].

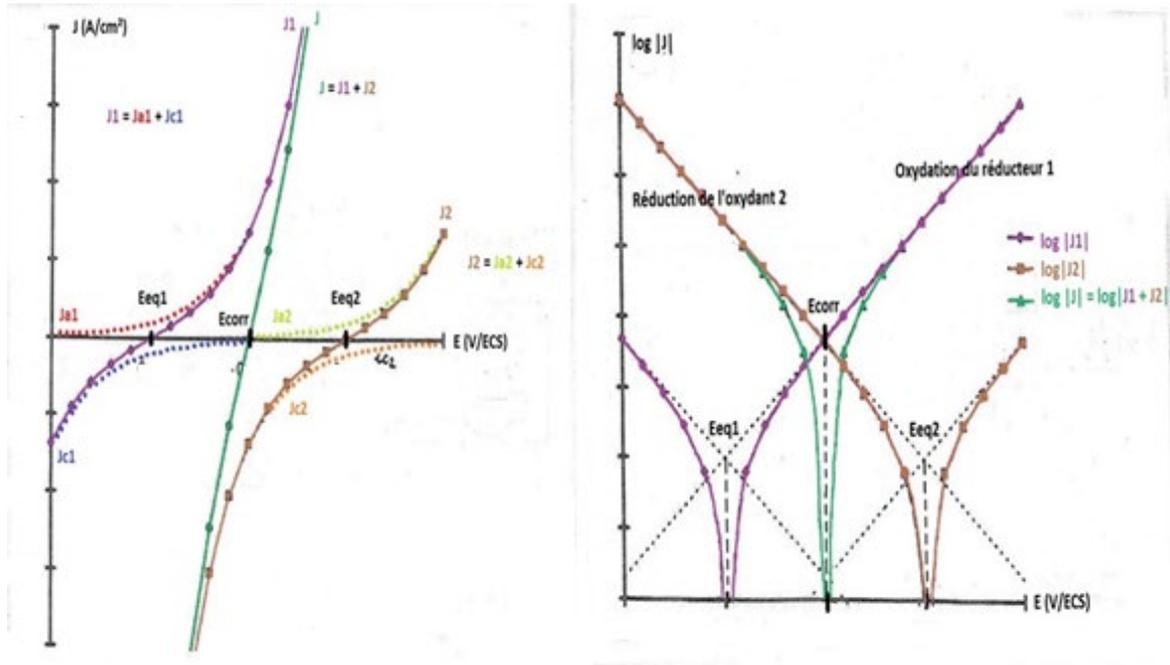


Figure 18 : Courbe courant-tension au voisinage de E_{corr} en échelle linéaire et semi-logarithmique E_{corr} [43]

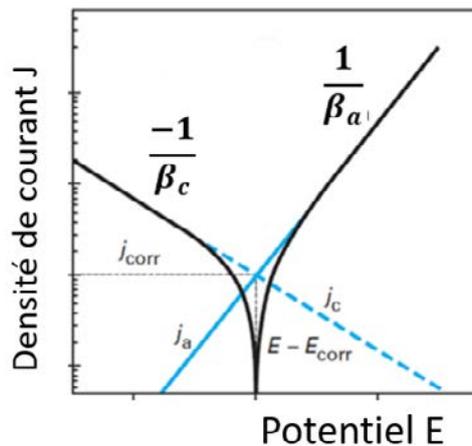


Figure 19 : Diagramme de Tafel et détermination des paramètres de corrosion – inspiré de [43]

4. Technique de mesure de la résistance de polarisation linéaire (RPL)

La mesure de la Résistance de Polarisation Linéaire (RPL) s'appuie sur la théorie de la linéarité des courbes courant-tension au voisinage du potentiel de corrosion déterminée empiriquement par Wagner et Traud en 1938 [43]. Ce domaine, présenté en Figure 20, est aussi appelé domaine de Butler-Volmer. La résistance de polarisation R_p est alors définie comme l'inverse de la pente de la courbe $J = f(E)$ soit :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta J}$$

La densité de courant de corrosion peut alors être déterminée grâce à la relation de Stern et

$$\text{Geary} : J_{corr} = \frac{B}{R_p} [45].$$

B est appelé coefficient de Stern et Geary ou coefficient de proportionnalité et s'exprime en fonction des paramètres de Tafel de la façon suivante [46] :

$$B = \frac{1}{b_a - b_c} = \ln 10 * \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \text{ lorsque les processus anodique et cathodique sont contrôlés par l'activation}$$

$$B = -b_c \text{ lorsque le processus anodique est limité par la diffusion}$$

Avec : ΔE La variation de potentiel en V ;
 ΔJ La variation de courant mesuré en A.cm⁻² ;
 R_p La résistance de polarisation en $\Omega \cdot \text{cm}^2$;
 J_{corr} La densité de courant de corrosion en A.cm⁻² ;
 B Coefficient de Stern et Geary
 b_a et b_c les coefficients anodiques et cathodiques de Tafel en V⁻¹
 β_a pente de la droite anodique de $E = \log(I)$ (I en A/cm²) en V.décade⁻¹
 β_c pente de la droite cathodique de $E = \log(I)$ (I en A/cm²) en V.décade⁻¹
Lorsque les processus anodiques et cathodiques sont sous contrôle mixte, les relations deviennent plus complexes et peu applicables en pratique.

Enfin, lorsque le milieu électrolytique comporte une résistivité non négligeable, alors la résistance de polarisation R'_p s'exprime comme :

$$R'_p = R_e + R_p$$

où : R_e est la résistance de l'électrolyte en $\Omega \cdot \text{cm}^2$

La Résistance de polarisation peut être déterminée par voltamétrie. Cette méthode consiste à balayer lentement une plage de potentiel de ± 5 à 20 mV autour du potentiel de corrosion et de mesurer la densité courant résultante (Figure 20) [43].

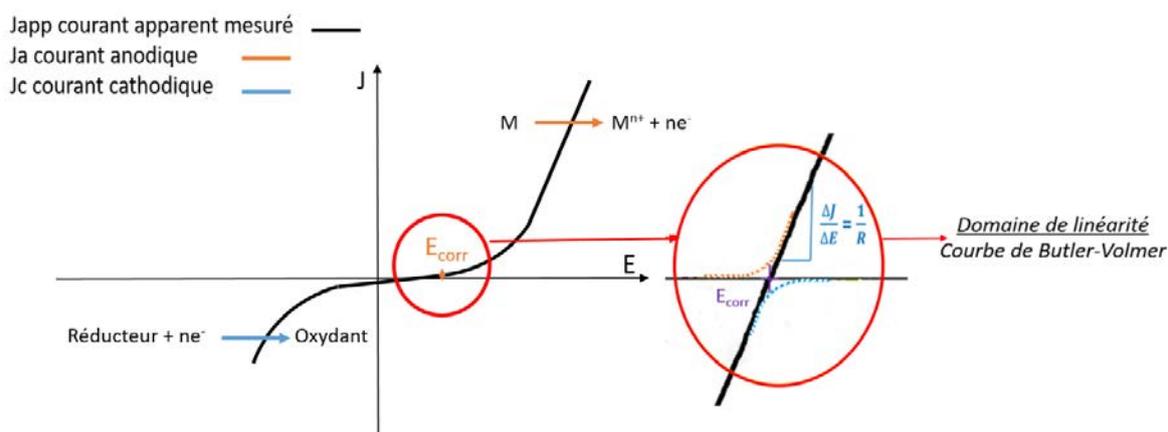


Figure 20: Courbe courant-potential et courbe de Butler-Volmer d'un métal actif

5. Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE)

5.1. Généralités

Lorsque l'on applique une tension alternative dans une gamme de fréquences appropriée, il devient possible de corréler les résultats obtenus aux propriétés physico-chimiques du matériau étudié. Ainsi la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) consiste à appliquer une perturbation périodique sinusoïdale (en tension ou courant) de faible amplitude à un système électrochimique placé dans un état stationnaire. Lorsque cette perturbation, généralement en tension, est appliquée pour différentes fréquences, alors il devient possible de dissocier les différents processus se produisant dans le plan de l'électrode. Les phénomènes rapides (transfert de charges, revêtement diélectrique sur substrat conducteur, etc...) apparaissent aux hautes fréquences. Les phénomènes lents (adsorption, diffusion, etc) ont au contraire besoin de plus de temps pour se développer et apparaissent donc aux basses fréquences. Chaque processus est alors éloigné de son état stationnaire et y revient selon sa propre vitesse caractérisée par son temps de relaxation, aussi appelé constante de temps τ .

Dans le cas de systèmes linéaires, la modulation d'entrée en potentiel et la modulation de sortie en courant s'expriment comme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t - \varnothing)$$

avec ω la pulsation (rad.s^{-1}) et \varnothing le déphasage

Cependant, les systèmes électrochimiques sont rarement linéaires. La relation courant-potential n'étant pas linéaire, il convient d'imposer des signaux d'amplitude suffisamment faible pour que le système évolue dans un domaine linéaire de la courbe courant-tension autour du point de polarisation que l'on suppose être quasi-stationnaire sur la durée de la mesure, comme présenté en Figure 21.

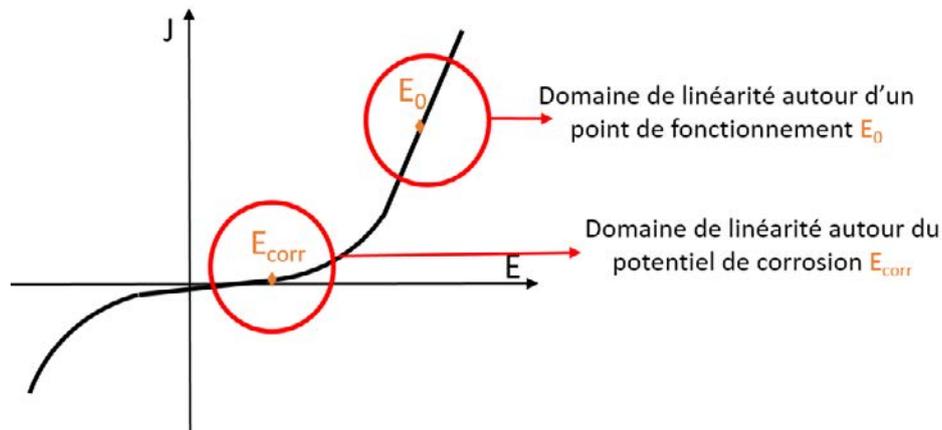


Figure 21 : Exemple de domaines de linéarité autour du potentiel de corrosion et autour d'un potentiel de corrosion

Dans ce cas, le comportement du système peut être considéré comme étant celui d'un système linéaire invariant dans le temps. La régulation est généralement effectuée en mode potentiostatique bien que le mode galvanostatique puisse aussi être utilisé. La perturbation en potentiel et le courant résultant autour d'un point de fonctionnement s'expriment alors comme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$$

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) = I_0 + |\Delta I(\omega)| \sin(\omega t - \varnothing)$$

En notation complexe, les équations ci-dessus et l'impédance électrochimique deviennent :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| e^{j\omega t}$$

$$\Delta I(t) = |\Delta I(\omega)| e^{j(\omega t - \varnothing)}$$

$$Z(j\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I(\omega)|} e^{j\varnothing}$$

$|Z|$ représente le module et \varnothing représente l'argument de l'impédance électrochimique

D'autre part, l'impédance électrochimique peut s'exprimer à partir de sa partie réelle et de sa partie imaginaire :

$$Z(j\omega) = Re(Z) + jIm(Z)$$

Ceci permet d'exprimer le module d'impédance $|Z|$ et l'argument \varnothing ainsi :

$$|Z|^2 = Re(Z)^2 + Im(Z)^2$$

$$\varnothing = \arctan\left(\frac{Im(Z)}{Re(Z)}\right)$$

$$\text{D'où } Re(Z) = |Z| \cos(\varnothing) \text{ et } Im(Z) = |Z| \sin(\varnothing)$$

Enfin, les résultats sont classiquement représentés dans deux diagrammes différents :

- **le diagramme de Nyquist** $-Im(Z) = f(Re(Z))$

$Re(Z)$ est représenté sur l'axe des abscisses tandis que l'axe des ordonnées représente $-Im(Z)$

- **Le diagramme de Bode** $\log(|Z|) = f(\log(f))$ et $\varnothing(f) = f(\log(f))$

La fréquence f est représentée sur l'axe des abscisses tandis que le module de Z et la phase \varnothing sont présentés sur l'axe des ordonnées, en échelle logarithmique pour le module et en échelle linéaire pour la phase.

5.2. Régime de transfert de charge pur à l'interface métal/électrolyte

Pour le régime de transfert de charge pur à l'interface métal/électrolyte, la représentation de l'impédance est simple. En effet, l'interface peut être modélisée par le schéma équivalent présenté en Figure 22. La résistance R_e représente la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, et est placée en série avec le circuit équivalent modélisant l'interface métal/électrolyte. Deux types de courant interagissent à cette interface : le courant faradique I_f résultant du transfert de charge et le courant de charge de la double couche I_{dc} . La double couche électrochimique est modélisée classiquement par un condensateur plan C_{dc} pour traduire le face-à-face des charges positives et négatives dans la double couche (Figure 15). Ce condensateur est placé en parallèle de l'impédance faradique Z_F qui se réduit ici à la résistance de transfert de charge. L'impédance globale de circuit peut s'exprimer comme :

$$Z(j\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + jC_{dc}\omega}$$

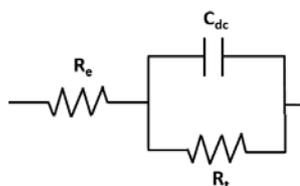


Figure 22 : Circuit équivalent d'un système en régime de transfert de charge pur

Il en résulte le diagramme de Nyquist présenté en Figure 23. Aux basses fréquences, l'impédance reflète la résistance de l'électrolyte R_e tandis que aux hautes fréquences l'impédance traduit la somme $R_e + R_t$ la résistance de transfert de charge. ω représente la pulsation, inverse de 2π *fréquence. Au sommet de la boucle capacitive (demi-cercle centré sur l'axe des ordonnées), la relation suivante subsiste : $\omega_0(R_e + R_t)C_{dc} = 1$ avec ω_0 la pulsation de coupure et $R_t C_{dc}$ la constante de temps du système.

Les diagrammes de Bode associés à ce même système sont présentés en Figure 24. Aux basses fréquences, $\log(|Z|)$ tend vers $R_e + R_t$ tandis que aux hautes fréquences $\log(|Z|)$ tend vers R_e . f_1 et f_2 représentent les deux fréquences de coupure correspondant à un changement de comportement électrochimique du système. Elles sont déterminées lorsque le déphasage \varnothing est de -45° .

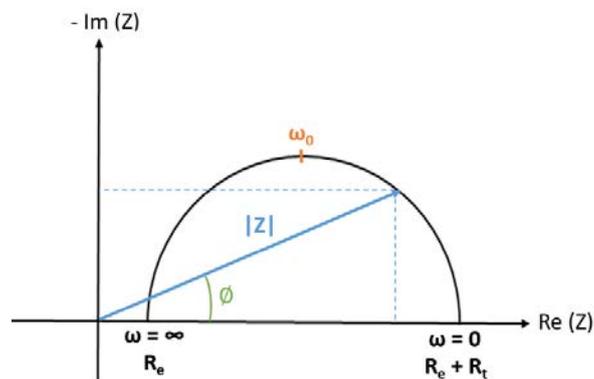


Figure 23: Représentation de Nyquist associée à un système en régime de transfert de charge pur

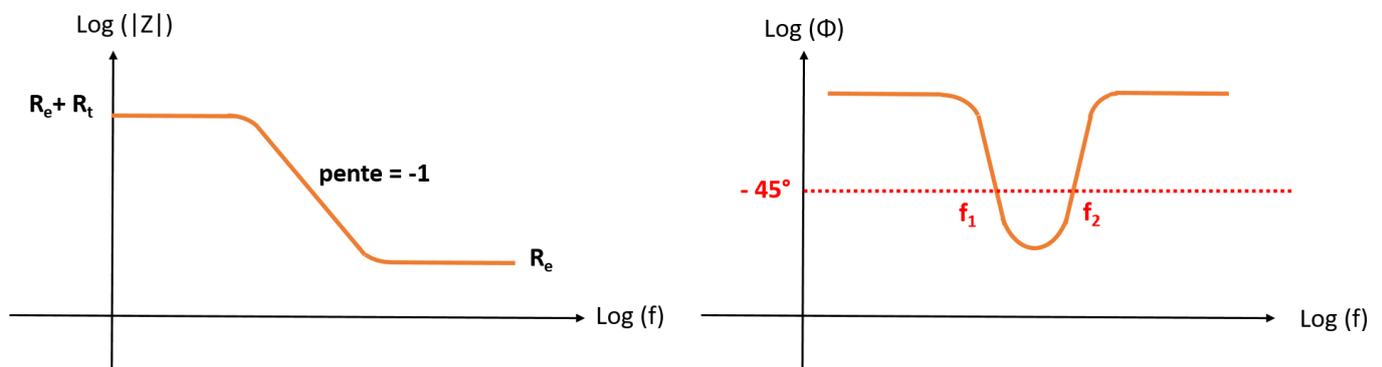


Figure 24 : Diagrammes de Bode associés à un système en régime de transfert de charge pur

5.3. Régime mixte de transfert de charge-et diffusion à l'interface

Le régime mixte d'activation-diffusion fait intervenir des phénomènes de transfert de charge et de transport de masse. L'impédance Faradique Z_F comprend alors deux composantes : la résistance de transfert de charge R_t et l'impédance de diffusion Z_d . L'impédance de diffusion traduit les processus de relaxation des contraintes à l'intérieur de la couche de diffusion. Plusieurs diagrammes de Nyquist peuvent être associés à ces phénomènes suivant l'agitation du milieu et l'épaisseur de la couche de diffusion. Ceux-ci sont présentés en Figure 26. Le circuit équivalent associé à ces systèmes est communément appelé « circuit de Randles ». Celui-ci est présenté en Figure 25. Lorsque la couche de diffusion est considérée comme étant d'épaisseur finie, alors l'impédance de diffusion Z_d est aussi appelée « impédance de Warburg » Z_ω .

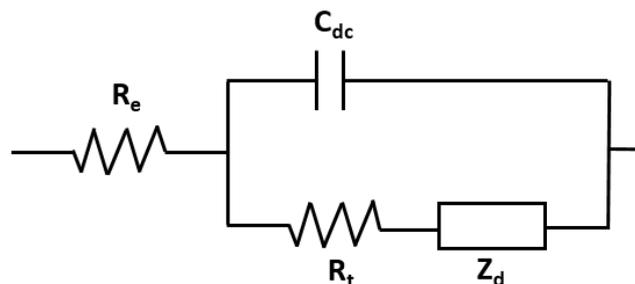


Figure 25: Circuit équivalent associé à un régime mixte de transfert-diffusion

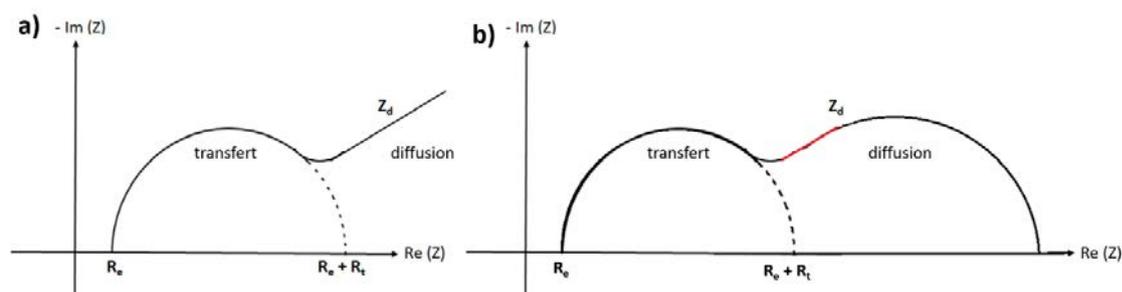


Figure 26: Diagramme de Nyquist d'un système en régime mixte de transfert-diffusion lorsque a) la couche est d'épaisseur semi-infinie (milieu sans agitation) et b) la couche est d'épaisseur finie (milieu avec agitation)

5.4. CPE – élément à Phase Constante et loi puissance

En théorie, les demi-boucles capacitatives sont centrées sur l'axe des réels. Ceci n'est quasiment jamais observé dans la pratique, les boucles sont plus aplaties du fait de la distribution des constantes de temps $R_t C_{dc}$ sur la surface de l'électrode de travail ou bien en profondeur si un film recouvre l'électrode. Dans ce cas, la capacité de double couche C_{dc} est remplacée par un Élément à Phase Constante appelé CPE – Constant Phase Element [47]. L'impédance de l'électrode est donc schématisée par le circuit équivalent présenté en Figure 27.

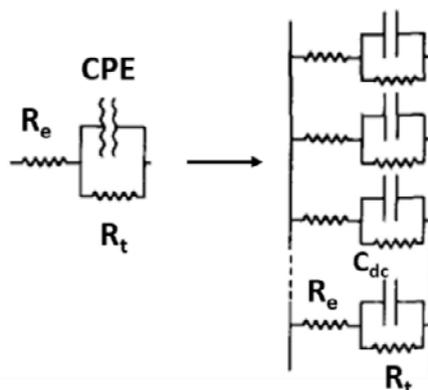


Figure 27: Circuit de Randles corrigé dans le cas d'un régime de transfert de charge pur – remplacement de la capacité de double couche par un CPE d'après [47]

La SIE est largement utilisée en laboratoire pour l'étude des mécanismes de corrosion uniforme et la détermination de la vitesse de corrosion [25], [48]–[51].

6. Analyse des harmoniques (HDA – Harmonic Distorsion Analysis)

La technique HDA est un dérivé de la technique SIE. Elle repose sur l'analyse des harmoniques du courant résultant d'une électrode après perturbation de celle-ci par un signal sinusoïdal, de faible amplitude et non distordu. Cette technique permet de déterminer simultanément l'ensemble des

paramètres de corrosion (pentes et coefficient de Tafel, coefficient de Stern et Geary, résistance de polarisation, courant et vitesses de corrosion) sans polariser de façon irréversible une électrode [52].

Les processus de corrosion ne sont, par nature, pas linéaires. La réponse à la perturbation devient alors un signal composé de plusieurs harmoniques, la technique *HDA* utilisant seulement les trois premiers harmoniques j_1, j_2, j_3 . Le courant de l'électrode peut contenir des harmoniques résultant aussi de la partie non linéaire de l'impédance de l'électrode (capacité de double couche, pseudo-capacités, etc...) mais celle-ci correspond aux harmoniques d'ordre supérieur à 3 [52].

6.1. Détermination des paramètres de corrosion

Le courant résultant de la perturbation sinusoïdale U_0 en potentiel se décompose en trois harmoniques principaux qui peuvent être calculés de la façon suivante [53] :

$$j_1 = j_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) U_0 \quad (A)$$

$$j_2 = j_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a^2} - \frac{1}{\beta_c^2} \right) \frac{U_0^2}{4} \quad (A)$$

$$j_3 = j_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a^3} + \frac{1}{\beta_c^3} \right) \frac{U_0^3}{24} \quad (A)$$

Le courant de corrosion s'exprime alors comme [53] :

$$j_{corr} = \frac{j_1^2}{\sqrt{48} \sqrt{2 j_1 j_3 - j_2^2}} \quad (A)$$

et les pentes de Tafel s'expriment comme :

$$\frac{1}{\beta_a} = \frac{1}{2 U_0} \left(\frac{j_1}{j_{corr}} + 4 \frac{j_2}{j_1} \right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{\beta_c} = \frac{1}{2 U_0} \left(\frac{j_1}{j_{corr}} - 4 \frac{j_2}{j_1} \right)$$

Le coefficient de Stern et Geary B , la résistance de polarisation R_p et la vitesse de corrosion V_{corr} peuvent alors être déterminés selon les formules communément utilisées et explicitées au paragraphe III- 3.2. Courbes courant-tension [53].

6.2. Choix des paramètres de polarisation

Les mesures de *HDA* doivent être réalisées en conditions potentiostatiques. Lorsqu'on applique une tension sinusoïdale d'amplitude U_0 et de pulsation ω , la vitesse maximale de variation du potentiel vaut $U_0 \omega$ (tension appliquée * pulsation). Par exemple, si $U_0 = 15$ mV et $f = 10$ mHz alors la vitesse maximale de variation sera de 1 mV/s, ce qui peut être considéré comme une condition stationnaire [53].

Le choix de l'amplitude des signaux est un compromis entre le maintien du potentiel de l'échantillon dans le domaine de Butler-Volmer de la courbe courant-tension (domaine de linéarité) pour se rapprocher des conditions de stationnarité, et les conditions pour obtenir des mesures précises

des deuxième et troisième harmoniques. Généralement, ces dernières conditions sont remplies lorsque le troisième harmonique vaut 1 ou 2 % de l'harmonique fondamental (harmonique 1). Le meilleur choix pour U_0 est généralement compris entre $\frac{\beta_a}{2}$ et β_a , ou bien entre $\frac{\beta_c}{2}$ et β_c , selon quelle pente de Tafel est la plus petite [52].

6.3. Avantages de la technique HDA pour l'industrie

La vitesse de corrosion est principalement déterminée par les industriels par RPL, SIE et RE (mesure de la Résistance Electrique). La SIE est principalement utilisée en laboratoire et est difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle de par sa complexité de mesure en comparaison des techniques RPL et RE plus simples à mettre en œuvre. Les sondes pour mesures RPL et RE peuvent être couplées à des systèmes de mesure automatisés. En revanche, la détermination de la vitesse de corrosion nécessite de connaître le coefficient B de Stern et Geary. Dans ces techniques, le coefficient de Stern et Geary est choisi de façon « arbitraire » ou bien en s'aidant de mesures de vitesse de corrosion par perte de masse ou de courbes de polarisation. [54]. Les avantages majeurs de la technique HDA résident donc dans sa facilité d'utilisation, son temps de mesure très court et sa capacité à déterminer la vitesse de corrosion sans utiliser le coefficient de Stern et Geary [54].

7. Bruit électrochimique (BE)

Le bruit électrochimique est une technique non intrusive introduite dans les années 1970 par Iverson. La méthode consiste à mesurer les fluctuations aléatoires de grandeurs électriques telles que le potentiel ou le courant au cours d'un processus électrochimique ayant lieu à l'interface matériau/électrolyte selon différentes méthodes : potentiostatique, galvanostatique ou encore ZRA (*Zero Resistance Ammeter*). Ces fluctuations peuvent être considérées comme la signature de processus électrochimiques tels que la corrosion.

7.1. Sources de bruit électrochimique

Trois types de bruit sont globalement considérés : le bruit thermique (thermal noise), le bruit de grenaille (shot noise) et le bruit de scintillation (Low-Frequency noise, Flicker noise ou 1/f noise) [55].

- Le bruit thermique

Le bruit thermique est causé par l'excitation thermique des porteurs de charges à l'intérieur d'un conducteur [55]. Ces mouvements génèrent des bruits en potentiel et en courant dont la densité spectrale de puissance (DSP) à la fréquence f est donnée pour une résistance R par les équations 1 et 2 suivantes [56] :

$$\psi_E(f) = 4kTR \quad [1]$$

$$\psi_I(f) = \frac{4kT}{R} \quad [2]$$

Avec k la constante de Boltzmann $1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, T la température absolue en K, R la résistance en Ω .

Les bruits en potentiel et en courant sont considérés comme « blancs », c'est-à-dire que la DSP de ces signaux est indépendante de la fréquence. Ce bruit thermique est aussi appelé « bruit de Johnson » ou « bruit de Nyquist » en l'honneur de sa découverte, en 1927 au laboratoire Bell, et de l'approche théorique développée par H. Nyquist en 1928 [55].

- **Le « shot noise »**

Le « shot noise » est dû au franchissement d'une barrière de potentiel lorsque les électrons possèdent une énergie cinétique suffisante. Chaque électron franchissant la barrière constitue un événement aléatoire et le courant établi par l'ensemble de ces événements est ainsi aléatoire. Cependant, le « shot noise » est « blanc » et similaire au bruit thermique car ils sont tous deux dus aux mouvements des électrons [55]. De ce même fait, la DSP de ces signaux n'est également pas dépendante de la fréquence [56].

La DSP du bruit en courant est donnée par l'équation 3 [56] :

$$\psi_I = 2qI = 2f_n q^2 = 2\lambda q^2 \quad [3]$$

où q est la charge du porteur de charge, I le courant en A, f_n ou λ le nombre de charges transférées par unité de temps.

- **Le bruit de scintillation « Flicker noise »**

L'origine de ce type de bruit n'est pas clairement définie. Néanmoins, l'origine du nom est liée à la dépendance de la DSP en fonction de la fréquence. Il s'agit d'un bruit dont l'amplitude de la DSP diminue avec l'augmentation de la fréquence [56].

Le bruit thermique, le bruit de grenaille et le bruit de scintillation représentent les trois sources fondamentales de bruit retrouvées dans la majorité des systèmes physiques. Néanmoins, les processus de corrosion apportent une gamme de sources de bruit supplémentaires comme les processus de transport de matière, les processus engendrant l'impact de particules, la formation et le détachement de bulles de gaz, les processus de dissolution active du métal comme la corrosion uniforme, la corrosion par piqûre, la corrosion caverneuse, etc...[56].

7.2. Techniques de mesure du Bruit Electrochimique

Les mesures de Bruit Electrochimique peuvent être réalisées selon trois procédés :

- en contrôle galvanostatique (imposition d'un courant constant), les fluctuations en potentiel sont suivies dans un montage classique à trois électrodes ;
- en contrôle potentiostatique (imposition d'un potentiel constant), les fluctuations en courant sont suivies dans un montage classique à trois électrodes ;

- en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter), les fluctuations en potentiel et en courant sont suivies simultanément dans un montage comportant deux électrodes de travail WE1 et WE2 identiques et une électrode de référence.

Dans le cas du mode ZRA, les électrodes WE1 (électrode de travail) et WE2 (contre-électrode qui agit comme une électrode de travail) sont usinées dans le même matériau, possèdent la même surface de contact avec l'électrolyte. En laboratoire, l'électrode de référence est généralement une électrode classique (calomel saturé, Ag/AgCl...). Dans le cadre d'utilisations industrielles, elle peut se composer par exemple d'un métal noble comme le platine, ou d'une troisième électrode identique aux deux premières.

Le mode ZRA permet de placer les deux électrodes WE1 et WE2 au même potentiel. Les fluctuations du courant de couplage entre ces deux électrodes peuvent alors être mesurées simultanément aux fluctuations du potentiel mesurées entre l'électrode WE1 et l'électrode de référence.

Cependant, certaines études nécessitent l'utilisation d'un système asymétrique. Par exemple, J. Bolivar [57] a étudié la propagation de fissures de corrosion sous contrainte sur des aciers inoxydables, une électrode subissant une traction tandis que l'autre était mécaniquement non sollicitée.

Enfin, les mesures de bruit électrochimique sont généralement effectuées dans une cage de Faraday dans le but de s'affranchir des interférences électromagnétiques extérieures.

7.3. Méthodes classiques de traitement des données de Bruit Electrochimique

Les données de BE peuvent être exploitées selon différentes méthodes comme les interprétations visuelles des enregistrements temporels, les analyses fréquentielles, les analyses statistiques.... Chaque type d'analyse dépend du type de corrosion étudié, de sa détection, du mécanisme impliqué ou de la quantification des dégradations...

7.3.1. Analyse temporelle

L'observation visuelle des enregistrements est une procédure basique pouvant permettre l'identification d'un processus de corrosion dans des cas spécifiques. En effet, les enregistrements peuvent présenter des transitoires caractéristiques d'un processus de corrosion [58]. Par exemple, les piqûres métastables se traduisent par un court transitoire de courant anodique sur l'électrode qui subit l'attaque. Un transitoire cathodique de potentiel est également observé dont le démarrage est dû à la décharge de la capacité de double couche qui est ensuite rechargée par les processus cathodiques sur l'électrode. Cette suite de phénomènes conduit à des signatures typiques des enregistrements en potentiel et en courant présentées en [Figure 28](#).

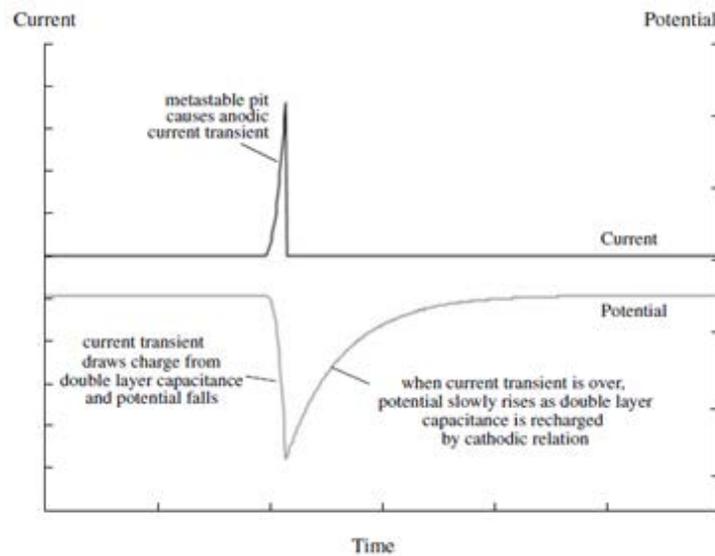


Figure 28: Schématisation du transitoire en courant et en potentiel caractéristique d'une piqûre métastable [58]

Un second exemple montre la présence d'une succession de piqûres sur un acier doux dans la Figure 29 [59].

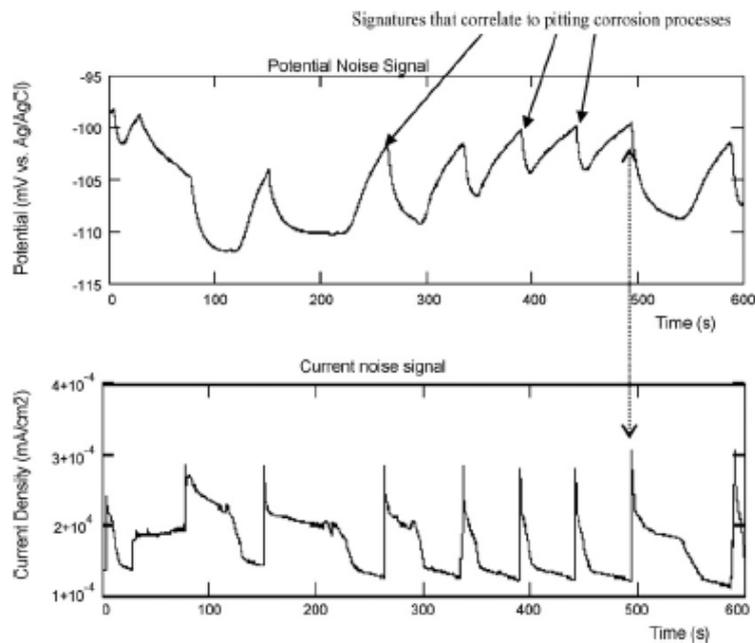


Figure 29: Bruit électrochimique en potentiel et en courant relatif à un système de deux électrodes en acier doux identiques immergées dans une solution contenant 1000 ppm de NaNO_2 et 4000 ppm de NaCl durant 10 heures [59]

7.3.2. Analyse des densités spectrales de puissance (DSP) et impédance de bruit

Tout signal peut être transformé du domaine temporel vers le domaine fréquentiel par transformée de Fourier afin de pouvoir analyser sa composition en fréquence dans une courbe appelée Densité Spectrale de Puissance (DSP) ou *Power Spectral Density (PSD)*. La DSP en potentiel est notée ψ_E

et s'exprime en V^2/Hz , alors que la DSP en courant est notée ψ_I et s'exprime en A^2/Hz . La racine carrée du rapport de la DSP en potentiel par la DSP en courant, $\sqrt{\frac{\psi_E}{\psi_I}}$, est appelée impédance de bruit Z_n et s'exprime en Ω [55].

La Figure 30 présente l'allure de la DSP en potentiel mesurée sur un acier inoxydable AISI304L immergé dans une solution de NaCl concentrée à 3 %, directement après immersion. De façon générale, les DSP présentent les caractéristiques suivantes [58] :

- (1) l'amplitude de la DSP globale est corrélée à l'intensité du processus de corrosion. Plus l'amplitude de la DSP est élevée, plus le processus de corrosion est important ;
- (2) les zones 1 et 2 correspondent à la partie basse fréquence de la DSP plus ou moins horizontale, c'est-à-dire presque indépendante de la fréquence dans le cas de la Figure 30. Parfois, il est impossible d'observer un tel plateau, la DSP augmente quand la fréquence décroît.
- (3) la zone 3 représente la zone de transition entre les basses et les hautes fréquences. Elle définit la fréquence de coupure « *cut-off frequency* » ou « *roll-off slope frequency* ».
- (4) les hautes fréquences présentent une décroissance de la DSP par une allure exponentielle. Le résultat est l'apparition dans la zone 4 d'une partie linéaire sur une échelle log-log dont on détermine la pente « *roll-off slope* ».

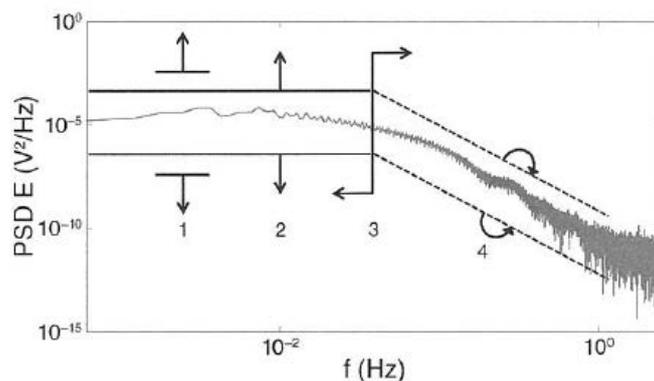


Figure 30: Allure typique de la DSP en potentiel d'un acier inoxydable AISI304L immergé dans une solution à 3% de NaCl réalisée directement après exposition [58]

Deux méthodes permettent principalement de calculer la DSP d'un signal. La première repose sur la transformée de Fourier (TF) pour estimer le spectre de puissance en utilisant l'algorithme de transformée de Fourier rapide (« *Fast Fourier Transform (FFT)* ») qui permet d'accélérer les calculs : la DSP est donnée par le carré du module de la TF du signal temporel multiplié par le facteur $2/T$, où T est la durée d'acquisition du signal, le facteur 2 permettant de prendre en compte la puissance des fréquences négatives (la DSP est définie seulement pour les fréquences positives) [56].

Dans le but de minimiser les artefacts dans le spectre, la dérive (drift) du signal est souvent éliminée (« *trend removal* ») et une fenêtre de pondération (« *windowing* »), souvent une fenêtre de Hann (« *Hann-window* »), est appliquée sur le signal avant le calcul des spectres. La méthode de calcul d'une DSP est explicitée en détail dans les articles de Ritter *et al.* [60] et Huet *et al.* [61].

La deuxième méthode de calcul des DSP est appelée « *Maximum Entropy Method* » (*MEM*). Néanmoins, celle-ci est peu utilisée dans les études sur la corrosion et ne sera pas abordée ici. De plus amples informations sont disponibles dans la référence [60].

7.3.3. Analyses statistiques

Les méthodes d'analyse statistique reposent sur la variation temporelle de plusieurs paramètres comme la moyenne, la variance et l'écart quadratique (« *deviation standard* » STD) en potentiel et en courant ou encore les moments d'ordre supérieur à 2 comme la Skewness et la Kurtosis qui ne seront pas abordées dans ce manuscrit.

Prenons la série statistique X de taille n : x_1, x_2, \dots, x_n , où x_i représente la valeur du signal de potentiel ou courant à l'instant t .

- **Moyenne, variance et écart quadratique**

La Moyenne \bar{X} (« *mean* ») s'écrit alors : $\bar{X} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \dots + x_n)$

et la Variance $Var(x)$: $Var(X) = \frac{1}{n}[(x_1 - \bar{X})^2 + (x_2 - \bar{X})^2 + \dots + (x_n - \bar{X})^2]$

L'écart quadratique $\sigma(X)$ ou STD (x) (ou écart-type) s'écrit alors : $\sigma(X) = \sqrt{Var(X)}$

L'écart quadratique représente le paramètre le plus utilisé pour quantifier l'amplitude d'un signal de bruit dans le domaine temporel.

- **Résistance de bruit et impédance de bruit**

La résistance de bruit R_n est obtenue par division des écarts quadratiques des bruits en potentiel et en courant [56] : $R_n = \frac{STD E}{STD I}$

L'impédance de bruit Z_n est obtenue en prenant la racine carrée du rapport de la DSP en potentiel sur la DSP en courant [56] : $Z_n = \sqrt{\frac{\psi_E}{\psi_I}}$. A basse fréquence, lorsque l'impédance de bruit Z_n présente un plateau, ce qui n'est pas toujours le cas, la valeur du plateau est égale à la résistance de bruit R_n : $Z_n = R_n$. Lorsque la corrosion est généralisée, la résistance de bruit R_n peut souvent être considérée comme égale à la résistance de polarisation R_p : $R_n = R_p$.

7.4. Bruit de l'instrumentation et règles générales pour la réalisation des enregistrements de bruit

7.4.1 Théorie pour la quantification du bruit de l'instrumentation

Un instrument de mesure comme un potentiostat génère lors des mesures un bruit parasite qui est communément appelé bruit de l'instrumentation. Il est important de quantifier ce bruit pour deux raisons. La première est de valider la capacité de l'instrument à réaliser des mesures fiables, en particulier pour savoir s'il possède un filtre analogique anti-repliement de spectres en amont du

convertisseur analogique-numérique, ce que très peu de potentiostats commerciaux possèdent. Ce filtre passe-bas a pour but d'éliminer les fréquences supérieures à la moitié de la fréquence d'échantillonnage f_s pour éviter que ces fréquences se replient sur les fréquences inférieures à $f_s/2$ lors de la conversion analogique-numérique. La seconde raison de quantifier ce bruit est de pouvoir évaluer son influence sur les mesures et de déterminer le domaine de fréquences dans lequel le système de corrosion émet un bruit supérieur au bruit de l'instrumentation [60], [61].

Une méthodologie pour évaluer le bruit de l'instrumentation a été développée par Huet et al. en mesurant le bruit thermique généré par des cellules fictives constituées de résistances et en calculant la DSP du bruit en potentiel et du bruit en courant par le logiciel développé par le groupement européen ECG-COMON [60], [61].

Ces mesures de bruit se réalisent sur des cellules constituées de trois résistances identiques R positionnées selon un arrangement « en étoile » présenté en Figure 31. Une branche de la cellule est reliée à la sortie de l'électrode de référence (RE), une autre est reliée à la sortie de l'électrode de travail (WE1) et la troisième est fixée à la sortie de la contre électrode (WE2) du potentiostat dont le bruit d'instrumentation doit être quantifié.

Dans cette configuration, le bruit que l'on souhaite mesurer correspond au bruit thermique des résistances dont les niveaux de DSP théoriques sont indépendants de la fréquence (bruit blanc) et s'expriment selon les équations suivantes [60] :

$$\psi_E = 6kTR$$

$$\psi_I = \frac{2kT}{R}$$

Malheureusement, l'instrumentation est rarement capable de mesurer ce bruit thermique qui a un niveau très faible, chaque instrument possédant son propre bruit, signature de son architecture électronique.

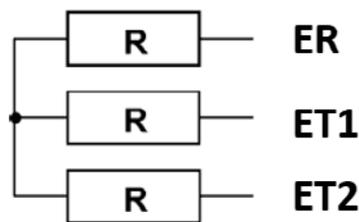


Figure 31: Configuration d'une cellule fictive à trois résistances identiques

Huet et Ritter. [62] ont publié un article comparant les mesures de bruit sur cellules fictives réalisées avec un nombre important d'instruments de mesure commerciaux. Les résultats montrent des discordances entre les différents instruments de mesure utilisés, essentiellement à cause de l'absence de filtres anti-repliement dans la plupart des potentiostats commerciaux. Néanmoins, ils ont montré que les potentiostats Gamry associés au logiciel ESA410 étaient fiables et performants pour les mesures de bruit électrochimique [63]. La Figure 32 présente un schéma simplifié de l'architecture électronique d'un potentiostat Gamry Ref 600 selon Huet et Ngo [61]. Les trois résistances génèrent un bruit thermique en courant i_1 , i_2 et i_3 . Les auteurs identifient plusieurs sources de bruit e_{n1} , e_{n2} , $e_{n,v}$ et $e_{n,i}$: e_{n1} représente le bruit en tension de l'amplificateur opérationnel de régulation du potentiostat, e_{n2} correspond au bruit en tension généré par l'amplificateur de gain mesurant le potentiel entre WE1 et

WE2, $e_{n,v}$ est le bruit en tension de l'amplificateur de gain du potentiel tandis que $e_{n,i}$ correspond au bruit en tension de l'amplificateur de gain du courant. Une dernière source de bruit, notée i_{nm} , représente le bruit thermique généré par la résistance R_m de mesure du courant.

Les auteurs ont calculé à partir de ce schéma électrique les DSP des bruits mesurés en potentiel et en courant lorsque les mesures sont réalisées avec ce potentiostat [61] :

- $\Psi_{E_{meas}} = \left| \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \right|^2 (\Psi_{i_1} + \Psi_{i_2}) + |Z_3|^2 \Psi_{i_3} + \Psi_{e_{n,v}} + \left| \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} \right|^2 (\Psi_{e_{n1}} + \Psi_{e_{n2}})$
- $\Psi_{I_{meas}} = \frac{\Psi_{e_{n,i}}}{R_m^2} + \frac{1}{1 + R_m^2 C^2 4\pi^2 f^2} \left[\frac{|Z_1|^2 \Psi_{i_1} + |Z_2|^2 \Psi_{i_2} + \Psi_{e_n}}{|Z_1 + Z_2|^2} + \Psi_{i_{nm}} \right]$

où C est la capacité en parallèle avec la résistance R_m . Dans le cas des cellules fictives à trois résistances identiques, les modules d'impédance Z_1 , Z_2 et Z_3 sont identiques et égaux à R . Les équations deviennent alors :

- $\Psi_{E_{meas}} = 6kTR + \frac{1}{4} (\Psi_{e_{n1}} + \Psi_{e_{n2}})$
- $\Psi_{I_{meas}} = \frac{\Psi_{e_{n,i}}}{R_m^2} + \frac{1}{1 + R_m^2 C^2 4\pi^2 f^2} \left[\frac{2kT}{R} + \frac{1}{4R^2} (\Psi_{e_{n1}} + \Psi_{e_{n2}}) + \frac{4kT}{R_m} \right]$

où k représente la constante de Boltzmann et T la température (K). La valeur de R_m dépend de la gamme de courant choisie (*IE range*) comme indiqué en Tableau 3. La valeur de C dépend du paramètre *IE stability* comme indiqué en Tableau 4.

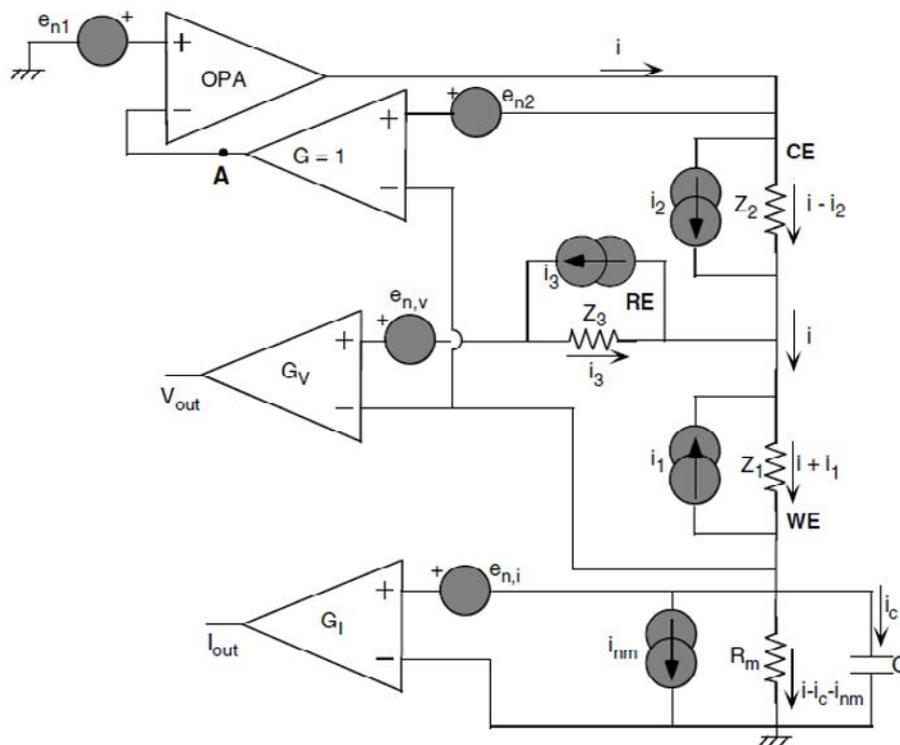


Figure 32: Schéma simplifié du circuit électrique d'un potentiostat Gamry Ref 600 par Huet et Ngo [61]

Tableau 3 : Conversions IE Range- I_{max} - R_m dans le cas d'un potentiostat Gamry Ref 600 [61]

IE range	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I_{max}	600 mA	60 mA	6 mA	600 μ A	60 μ A	6 μ A	600 nA	60 nA	6 nA	600 pA	60 pA
R_m (Ω)	0,2	2	20	200	2 k	20 k	200 k	2 M	20 M	200 M	2 G

Tableau 4: Valeurs des capacités correspondant aux différentes valeurs du paramètre IE stability [61]

IE stability	Capacitance (C)
Fast	Cable limited \approx 150 pF
MedFast	1 nF
Normal	33 nF
Slow	1 μ F

7.4.2. Règles générales pour la réalisation des mesures de bruit électrochimique (potentiostat Gamry REF 600/600*)

Les potentiostats Gamry utilisent le logiciel ESA 410 pour l'enregistrement des mesures de bruit électrochimique. Dans le but d'utiliser au mieux cette instrumentation, Ritter *et al.* [60] et Huet *et Ngo* [61] ont publié des méthodologies et tableaux afin de permettre aux utilisateurs d'optimiser les paramètres de mesure en fonction de la situation rencontrée. Il en ressort quelques règles générales pour des mesures sur des systèmes de corrosion :

- les paramètres V_{ch} filter et I_{ch} filter doivent être activés sur la valeur 1kHz ;
- le paramètre IE Stability est généralement positionné sur la position Fast ;
- le I_{ch} range est choisi automatiquement avant de repasser en mode manuel, après quoi il est préférable de diminuer sa valeur jusqu'à 300 mV, voire 30 mV, en s'assurant que cela n'implique pas un « overload » des amplificateurs du potentiostat ;
- le V_{ch} range est choisi de la même façon que le I_{ch} range ;

Dans le cadre des mesures sur cellules fictives, la valeur des résistances est choisie selon la valeur du module de l'impédance du système de corrosion étudié. Les valeurs de R utilisées sont généralement 100 Ω , 1 k Ω , 10 k Ω , 1 M Ω . Cependant, dans le cas de l'étude de systèmes passifs, la valeur des résistances peut être augmentée jusqu'à 100 M Ω [60][61]. Les mesures sont réalisées en mode ZRA à différentes fréquences d'échantillonnage f_e à 1 Hz (par exemple durant 70 min), 10 Hz (par exemple durant 28 min), 100 Hz (par exemple durant 170s). Ces valeurs de fréquence d'échantillonnage peuvent être utilisées pour les systèmes de corrosion mais d'autres valeurs peuvent aussi être utilisées. Dans tous les cas, la durée d'échantillonnage doit satisfaire aux besoins du logiciel ECG-COMON pour calculer les DSP avec une précision suffisante. Celui-ci utilise le calcul par FFT (Fast Fourier Transform) explicité en [60]. Ce logiciel utilise ses propres paramètres d'entrée qui sont : l'élimination ou non d'une dérive linéaire, l'application ou non d'une fenêtre de Hann, la valeur du nombre de blocs et celle du nombre de points par bloc [60].

La dernière variable est la valeur maximale de courant capable d'être mesurée I_{\max} dont la résistance associée est R_m (Ω). I_{\max} varie entre 600 mA à 60 pA. Les valeurs sont choisies en fonction des gammes de courant générées par le système de corrosion étudié.

Les mesures sont en général effectuées dans une cage de Faraday reliée à la masse flottante du potentiostat afin de minimiser au maximum les interférences électriques du secteur (50Hz).

7.4.3. Validation de la fiabilité des mesures de bruit électrochimique

Dans le but de valider les mesures de bruit avec l'instrumentation choisie, les DSP doivent respecter plusieurs principes :

- Les courbes de DSP mesurées sur cellules fictives à différentes fréquences d'échantillonnage pour une valeur de résistance R et une valeur de I_{\max} identiques doivent se superposer dans les gammes de fréquence communes.
- Les courbes de DSP doivent décroître fortement peu avant la fréquence $f_e/2$. Cette décroissance est caractéristique de la présence d'un filtre anti-repliement dans le potentiostat et assure donc qu'il n'y a pas de repliement des fréquences supérieures à $f_e/2$ vers les fréquences inférieures [60] [61].
- Les DSP du bruit de l'instrumentation doivent être supérieures aux DSP du bruit thermique théorique des résistances qui est de $6kTR$ pour le potentiel et de $2kT/R$ pour le courant.

Le BE permet d'étudier les phénomènes de corrosion uniforme comme localisée. Il peut permettre de déterminer des vitesses de corrosion mais aussi d'identifier des phénomènes locaux d'altérations de surface. Il s'agit néanmoins d'une technique avant-gardiste pour laquelle le groupe ECG-COMON (European Cooperative Group on Corrosion Monitoring of Nuclear Materials), créé en 2004, travaille encore à rendre son utilisation plus fréquente dans le domaine de la corrosion.

IV. Synthèse et définition des objectifs de la thèse

Le concept de stockage des déchets radioactifs MA-VL et HA à 500 mètres de profondeur est actuellement à l'étude en France dans les départements de la Meuse et de la Haute-Marne. Mieux connu sous le nom de Cigéo, ce centre de stockage pourrait accueillir des conteneurs métalliques contenant des déchets radioactifs stockés dans des alvéoles de stockage. Celles-ci, d'une centaine de mètres de long, seraient creusées directement dans la couche d'argile du Callovo-Oxfordien (Cox). Le chemisage métallique en acier API 5L X65 serait scellé à l'alvéole par un matériau cimentaire. L'ensemble du dispositif devrait pouvoir assurer le confinement des radionucléides sur des milliers d'années jusqu'à ce que la radioactivité ne soit plus un danger pour l'homme et l'environnement [11].

Dans la volonté de surveiller et d'assurer la sécurité du stockage, il apparaît nécessaire d'établir une surveillance de l'état de corrosion du chemisage métallique en utilisant des techniques de suivi des paramètres environnementaux (température, pH, concentration en chlorures...) ou des techniques plus directes de détection et de surveillance de la corrosion. Plusieurs modes de corrosion vont être étudiés à l'échelle laboratoire : la corrosion uniforme avec formation d'un dépôt de produits de corrosion, la corrosion localisée amorcée par piqûre et la corrosion cavernueuse survenant sur l'acier API 5L X65 dans des conditions simples qui permettent de définir les limites de certaines techniques de CND et électrochimiques.

Dans le cas de la corrosion uniforme, il s'agit de pouvoir développer une corrosion avec des vitesses de corrosion comprises entre 1 mm.an^{-1} et une dizaine de $\mu\text{m.an}^{-1}$. Pour cela, des échantillons d'acier API 5L X65 seront immergés dans un milieu salin de composition 2 g.L^{-1} NaCl saturé en CO_2 à $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 7$ [24], [25]. Dans le cas de la corrosion localisée, il s'agit d'étudier des attaques de tailles micrométriques à millimétriques et de profondeurs micrométriques. Ce type de dégradations sera simulé sur des temps courts sous polarisation ou à l'abandon par immersion d'échantillons d'acier API 5L X65 dans des milieux Ca(OH)_2 saturés [26]–[30], [64] et des milieux NaHCO_3 contenant différentes concentrations en chlorures [31]–[33], [65].

Plusieurs techniques de suivi de la corrosion sont envisagées et testées pour la détection et le suivi de la corrosion localisée dont notamment l'Emission Acoustique (EA), et le Bruit Electrochimique (BE). La mesure de la Résistance de Polarisation Linéaire (RPL), la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), le Bruit Electrochimique (BE) et l'Analyse des Harmoniques (AH ou HDA) sont étudiées dans le cadre de la détermination de la vitesse de corrosion uniforme.

Le chapitre suivant détaille les protocoles expérimentaux mis en place pour répondre à ces objectifs. Une attention particulière sera portée sur la méthodologie de vérification et de validation de l'instrumentation pour la réalisation des mesures de BE.

L'établissement de cette partie « Appareillage et méthodes » nous permettra d'aborder ensuite les deux chapitres de résultats associés au suivi de chaque mode de corrosion selon les différentes techniques mises en œuvre.

Enfin, ce manuscrit est finalisé par une synthèse des résultats organisée autour des avantages, des limites et des potentialités de chaque technique pour un suivi des trois modes de corrosion étudiés.

Chapitre II

Appareillage et Méthodes

-

Bruit de l'instrumentation

SOMMAIRE

INTRODUCTION	60
I – APPAREILLAGE ET METHODES – SUIVI DE LA CORROSION LOCALISEE A L’OCP PAR EA ET BE.....	60
1. COMPOSITION DE L’ACIER ET PREPARATION DES SURFACES EXPOSEES	61
1.1. COMPOSITION ET MICROSTRUCTURE DE L’ACIER API 5L X65	61
1.1. GEOMETRIE DES ECHANTILLONS.....	61
1.2. PREPARATIONS DES SURFACES ET TAILLES DES SURFACES EXPOSEES	62
2. METHODOLOGIE POUR LA PRODUCTION DE LA CORROSION LOCALISEE ET PLAN EXPERIMENTAL	63
2.1. DISPOSITIF DE CREVASSE POUR LA PRODUCTION DE CORROSION CAVERNEUSE.....	63
2.2. DEFINITION DES MILIEUX D’ESSAI	64
3. PLAN EXPERIMENTAL	64
4. PARAMETRES D’INSTRUMENTATION POUR LE SUIVI DE LA CORROSION	66
4.1. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : POTENTIOMETRIE (OCP) ET POLARISATION.....	66
4.2. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : BRUIT ELECTROCHIMIQUE (BE).....	66
4.3. EMISSION ACOUSTIQUE.....	69
4.4. DECAPAGE DES PRODUITS DE CORROSION ET OBSERVATIONS DES DEGRADATIONS	70
5. MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	71
5.1. MONTAGE POUR MESURES D’EA, OCP ET POLARISATIONS.....	71
5.2. MONTAGE POUR MESURES DE BE ET OCP.....	71
II –APPAREILLAGE ET METHODES – SUIVI DE LA CORROSION UNIFORME EN MILIEU SALIN ET SOUS ATMOSPHERE CO₂ PAR MESURES ELECTROCHIMIQUES	73
1. GEOMETRIE DES ECHANTILLONS, PREPARATION DES SURFACES ET SURFACES EXPOSEES	73
1.1. GEOMETRIE DES ECHANTILLONS.....	73
1.2. PREPARATIONS DES SURFACES	74
1.3. MILIEU D’ESSAI	75
2. TECHNIQUES DE SUIVI DE LA CORROSION : PARAMETRES DE MESURE ET INSTRUMENTATION.....	75
2.1. COMPOSITION DES MONTAGES A TROIS ELECTRODES ET INSTRUMENTATION	75
2.2. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : POTENTIOMETRIE (OCP).....	75
2.3. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : COURBE DE POLARISATION	75
2.4. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : RESISTANCE DE POLARISATION LINEAIRE (RPL).....	76
2.5. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : SPECTROSCOPIE D’IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....	76
2.6. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : BRUIT ELECTROCHIMIQUE (BE).....	77
2.7. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES : ANALYSE DES HARMONIQUES (HDA – HARMONIC DISTORSION ANALYSIS) ...	78
2.8. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE	79
2.9. ANALYSE PAR μ-SPECTROSCOPIE RAMAN	79
II - 3. CONSTITUTION DE LA CELLULE D’ESSAI	79
III – QUANTIFICATION DU BRUIT DE L’INSTRUMENTATION	82

Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des conditions, paramètres expérimentaux et méthodologies nécessaires aux essais de détection et de suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre, de la corrosion caverneuse et de la corrosion uniforme.

La première section détaille les conditions expérimentales pour le suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre et de la corrosion caverneuse par potentiométrie (*OCP*), Emission Acoustique (EA) et Bruit Electrochimique (BE). Les solutions pour le développement de ces modes de corrosion sont présentées. Les différents échantillons et dispositifs expérimentaux y sont également présentés. Enfin, les paramètres utilisés pour les mesures par chaque technique sont décrites.

La seconde partie présente les conditions expérimentales liées aux essais de corrosion uniforme. L'ensemble des échantillons, dispositifs expérimentaux et instrumentations de suivi des paramètres du milieu sont détaillés (O_2 , pH, T, etc...). Les paramètres du milieu amenant à la production de ce mode de corrosion sont également décrits. Enfin, les paramètres utilisés pour les différentes techniques de mesure sont présentés : *OCP*, RPL, SIE, BE et HA.

Enfin, la dernière partie propose une méthodologie de validation et de vérification de la fiabilité de l'instrumentation pour les mesures de BE (potentiostat Gamry REF 600⁺) et d'EA (dispositifs MISTRAS et capteurs piézo-électriques).

I – Appareillage et méthodes – suivi de la corrosion localisée à l'OCP par EA et BE

L'objectif de cette section est de présenter l'ensemble des éléments expérimentaux pour la réalisation des essais de suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre et de la corrosion caverneuse d'échantillons d'acier API 5L X65.

Les géométries des échantillons, pensées en fonction du mode de corrosion à étudier et de la technique de suivi de la corrosion employée, sont d'abord présentées. Le dispositif de crevasse utilisé pour la production de corrosion caverneuse est ensuite décrit.

Ces éléments permettent d'aborder le plan expérimental des essais organisé selon le mode de corrosion étudié et la technique de suivi utilisée au cours de chaque essai.

Nous pourrions alors décrire l'instrumentation ainsi que les paramètres de mesure choisis pour le suivi de la corrosion par mesures de *OCP*, EA, BE en mode ZRA, et BE en mode galvanostatique et potentiostatique dans le cas du suivi de la corrosion caverneuse.

La description des montages expérimentaux sera enfin abordée.

1. Composition de l'acier et préparation des surfaces exposées

1.1. Composition et microstructure de l'acier API 5L X65

L'ensemble des échantillons ont été usinés dans des morceaux de pipeline d'acier API 5L X65 dont la composition et la microstructure sont respectivement présentées en Tableau 5 et en Figure 33.

Tableau 5: Composition chimique (% poids) de l'acier API 5L X65 [66]

C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo
0,031	1,38	0,285	0,008	0,001	0,193	0,034	0,399	0,023



Figure 33: Microstructure ferritique avec fines plages de perlite de l'acier API 5L X65

1.1. Géométrie des échantillons

Dans le cadre des mesures de Bruit Electrochimique (BE), les échantillons destinés au développement de corrosion localisée amorcée par piqûre ont une forme rectangulaire de dimensions 3x30x100 mm avec un téton de 4x5 mm et un trou de 5 mm de diamètre en haut des échantillons (Figure 34-a). Les échantillons destinés au développement de corrosion caverneuse ont une forme rectangulaire de dimensions 3x60x100 mm avec un téton de 4x3mm. Deux trous de 5 mm de diamètre ont été réalisés afin de permettre la suspension de l'échantillon. Un trou de 10 mm de diamètre a été réalisé pour le maintien du dispositif de crevasse (Figure 34-b).

Dans le cadre des mesures d'Emission Acoustique (EA), les échantillons sont de géométrie carrée de 25x25 mm.

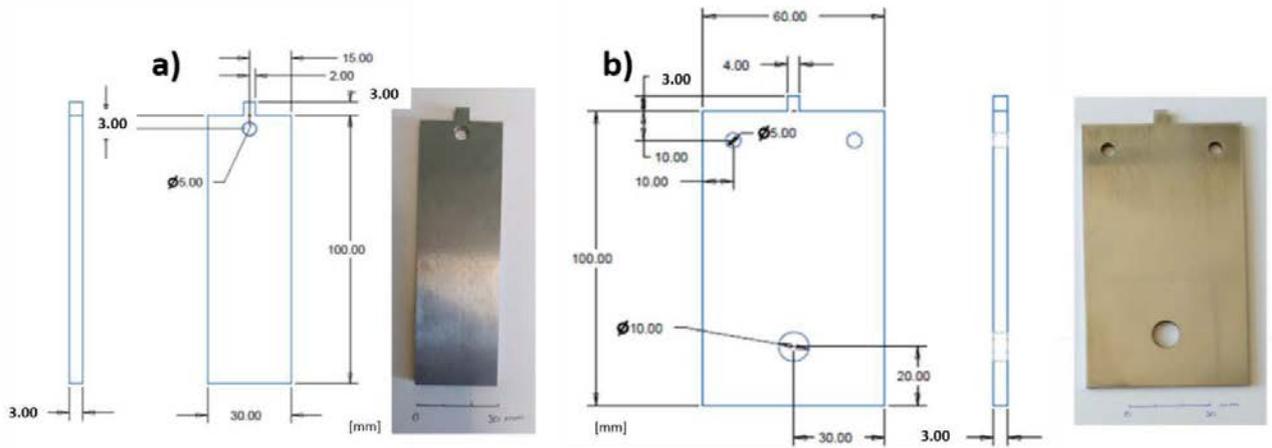


Figure 34 : Plans et photos d'un échantillon réalisé en acier API 5L X65 pour a) les essais de suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre et b) les essais de suivi de la corrosion caverneuse par mesures de BE

1.2. Préparations des surfaces et tailles des surfaces exposées

La surface et les tranches des échantillons ont été polies au papier SiC p80, p180, p320, p600 et p1200.

Dans le cadre du suivi de la corrosion localisée par mesures d'EA, la surface exposée des échantillons était de 2,2 cm².

Dans le cadre des mesures de BE, la ligne d'eau a été protégée selon deux méthodes :

- une première couche de vernis M-COAT A polyuréthane (Micro Measurements A VPG) a été appliquée. Une deuxième couche de vernis a ensuite été appliquée après au moins trois heures de séchage et recouverte de téflon en bande ;
- ou l'ensemble de la surface à protéger a été recouverte par une résine cataphorétique du type de celles utilisées dans l'industrie automobile pour recouvrir le châssis métallique des voitures.

Quatre tailles de surfaces exposées ont été utilisées :

- la première série d'échantillons avait une surface exposée de 27,3 cm² répartie sur les deux faces des échantillons. La ligne d'eau a été protégée selon la méthode Teflon en bande + vernis comme présentée en [Figure 35-a](#) ;
- la deuxième série d'échantillons avait une surface exposée de 4,2 cm² répartie sur les deux faces des échantillons. La ligne d'eau a été protégée selon la méthode Teflon en bande + vernis comme présentée en [Figure 35-b](#) ;
- la troisième série d'échantillons avait une surface exposée de 7,5 cm² répartie sur une seule face des échantillons. La surface non exposée a été protégée par une résine cataphorétique comme présentée en [Figure 35-c](#) ;
- la dernière série d'échantillons avait une surface exposée de 1,5 cm² répartie sur une seule face des échantillons. La surface non exposée a été protégée par une résine cataphorétique comme présentée en [Figure 35-d](#) ;

Dans le cas des essais de suivi de la corrosion caverneuse, la ligne d'eau des échantillons a été protégée selon la méthode Teflon en bande + vernis afin d'obtenir une surface exposée de 77,4 cm² répartie sur les deux faces comme présenté en [Figure 35-e](#).

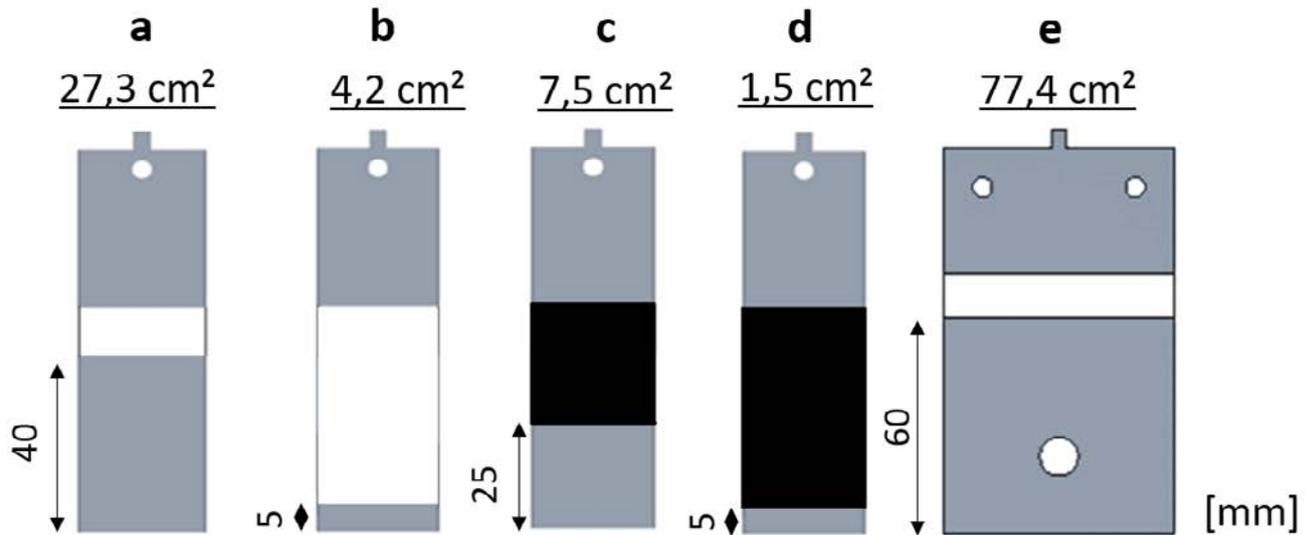


Figure 35 : Géométries des différents échantillons disponibles pour les essais de suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre et de la corrosion caverneuse après préparation (dimensions en mm)

2. Méthodologie pour la production de la corrosion localisée et plan expérimental

2.1. Dispositif de crevasse pour la production de corrosion caverneuse

La production de corrosion amorcée par piqûre n'a pas nécessité de dispositif supplémentaire particulier. Les échantillons ont simplement été immergés en solution. Néanmoins, pour un suivi par BE, la formation de corrosion caverneuse a nécessité l'utilisation d'un dispositif de crevasse serré sur l'échantillon. Ce dispositif était composé de deux rondelles, une vis et un écrou de 8 mm de diamètre en incoel, et de deux anneaux de crevasse crénelés en teflon dont la géométrie est présentée sur la Figure 36. L'écrou a été recouvert de teflon. L'ensemble du dispositif est présenté sur la Figure 37 et a été serré jusqu'à 3 N.m à l'aide d'une clé dynamométrique [67].

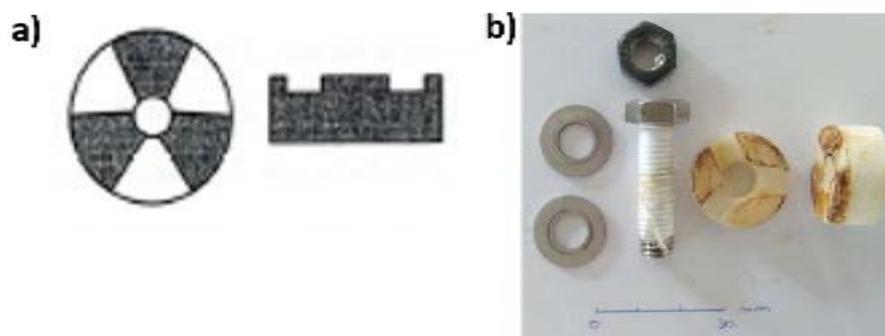


Figure 36 : Schématisation a) de l'anneau crénelé et b) photo de l'ensemble du dispositif de crevasse crénelé

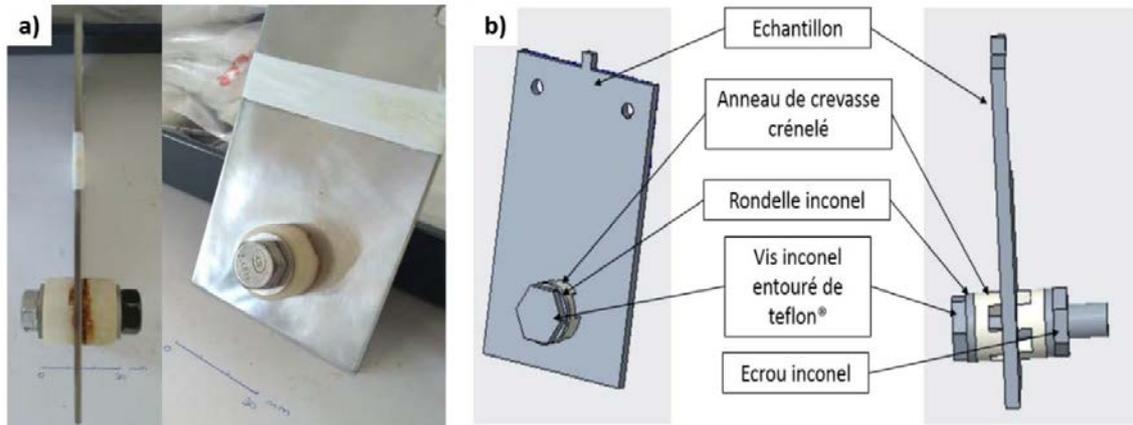


Figure 37 : Présentation a) du dispositif de crevasse crénelé et b) modélisation Créo® du dispositif de crevasse crénelé monté sur un échantillon

2.2. Définition des milieux d'essai

Deux types de milieux d'essai ont été retenus pour la production de corrosion localisée.

Les mesures d'EA ont été réalisées sur des échantillons immergés dans $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat}}$ + 2920 ppm de Cl^- (NaCl) et 0,5 M NaHCO_3 contenant différentes concentrations en chlorures : 100, 200, 1000, 2000, 11 700 (0,2 M) ppm de Cl^- (NaCl).

Les mesures de BE ont été réalisées sur des échantillons, pré-passivés 15 min dans 0,5 M NaHCO_3 puis immergés dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl .

3. Plan expérimental

Le plan expérimental de suivi de la corrosion localisée par mesures d'EA est présenté en Tableau 6.

Tableau 6: Plan expérimental de suivi de la corrosion localisée par OCP et EA

Série	Environnement	Techniques
A	$\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat}}$ + NaCl $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 1$	Polarisation de $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS à $i = 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puis stabilisation 2 min puis retour jusqu'à $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS + EA
B		Polarisation de $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS à $i = 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puis stabilisation 3 min + EA
C	0,5 M NaHCO_3	Polarisation de $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS à $i = 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puis retour jusqu'à $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS
D	0,5 M NaHCO_3 + 100 ppm Cl^-	Polarisation de $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS à $i = 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puis retour jusqu'à $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS
E	0,5 M NaHCO_3 + 200 ppm Cl^-	Polarisation de $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS à $i = 400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puis retour jusqu'à $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS + EA
F	0,5 M NaHCO_3 + 1000 ppm Cl^-	Polarisation de $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS à $i = 400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puis maintien 60s puis retour jusqu'à $E_{\text{corr}} - 400$ mV/ECS + EA

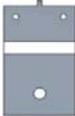
G	0,5 M NaHCO ₃ + 2000 ppm Cl ⁻	Polarisation de E _{corr} – 400 mV/ECS Polarisation à i = 400 μA/cm ² puis maintien 60s, puis retour jusqu'à E _{corr} – 400 mV/ECS, puis abandon 5 heures + EA
H	0,5 M NaHCO ₃ + 11 700 ppm 0,2 Cl ⁻ (0,2 M NaCl)	Polarisation de E _{corr} – 400 mV/ECS Polarisation à i = 400 μA/cm ² puis maintien 60s puis abandon 5 heures + EA
I		Polarisation de E _{corr} – 150 mV/ECS Polarisation à i = 400 μA/cm ²
J		Polarisation de E _{corr} – 400 mV/ECS à i = 400 μA/cm ² puis abandon durant 220 heures + EA

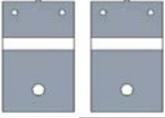
Le plan expérimental des essais de suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre par OCP et mesures de BE est présenté en Tableau 7. Il est constitué de dix essais. Le plan expérimental des essais de suivi de la corrosion cavernreuse sont présentés en Tableau 8. Six essais ont été réalisés proposant des études sans bruit électrochimique et des études faisant intervenir différentes approches par mesures de bruit électrochimique.

Tableau 7 : Plan expérimental de suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre par OCP et BE

	Echantillons	Nature du milieu	Surface exposée (cm ²)	Durée	Techniques
1		0,5 M NaHCO ₃	27,3	110 h	OCP
2, 3, 4		0,5 M NaHCO ₃ + 0,2 M NaCl		165, 115, 90 h	
5		0,5 M NaHCO ₃ + 0,2 M NaCl		140 h	BE en mode ZRA
6		0,5 M NaHCO ₃ + 0,2 M NaCl	4,2	72 h	
7, 8			7,5	97, 102 h	
9, 10			1,5	115 h, 81 h	

Tableau 8 : Plan expérimental de suivi de la corrosion cavernreuse par OCP et BE

	Echantillons	Nature du milieu	Surface exposée (cm ²)	Durée	Techniques
11		0,5 M NaHCO ₃	77,4	80 h	OCP
12, 13		0,5 M NaHCO ₃ + 0,2 M NaCl	77,4	125, 120 h	OCP

14				136	BE en mode ZRA
15				73 h	BE en mode galvanostatique
16				68 h	BE en mode potentiostatique

4. Paramètres d'instrumentation pour le suivi de la corrosion

Cette partie présente l'instrumentation ainsi que les différents paramètres d'enregistrement mis en œuvre pour chaque mode de corrosion et chaque technique de suivi testée.

4.1. Techniques électrochimiques : potentiométrie (OCP) et polarisation

Le montage électrochimique était composé d'une instrumentation à trois électrodes. Il s'agit d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS) Origalys®, d'une électrode de travail en acier API 5L X65 et d'une électrode de platine.

Les mesures du potentiel d'abandon ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Gamry® REF 600+ piloté par le logiciel Gamry Framework à raison d'une fréquence d'échantillonnage de 1 point/s.

Les polarisations ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Origalys® piloté par le logiciel Origamaster®. Les tracés des courbes ont été réalisés à l'aide du logiciel Origin2019®.

4.2. Techniques électrochimiques : Bruit Electrochimique (BE)

Les mesures ont été réalisées dans une cage de Faraday afin de diminuer, voire éliminer les interférences du secteur (50 Hz et harmoniques) [31]. Un potentiostat Gamry® REF 600+ piloté par le logiciel ESA 410 a été utilisé pour réaliser les enregistrements. Huet *et al.* ont publié une procédure de mesure qui repose sur les paramètres suivants [61] :

- les paramètres *Vch filter* et *Ich filter* doivent être activés sur la valeur de 1 kHz ;
- le paramètre *IE Stability parameter* est généralement activé sur le mode *Fast* ;
- les paramètres *Vch range* et *Ich range* sont choisis automatiquement par le logiciel dans un premier temps. Puis, en mode manuel, il faut réduire ces paramètres à 300 mV, voire à 30 mV, en s'assurant que cela n'implique pas une saturation des amplificateurs du potentiostat.

Un protocole pour le paramétrage de mesures de BE via un potentiostat Gamry REF 600+ est disponible en [Annexe 2](#).

Pour quantifier le bruit de l'instrumentation, les enregistrements ont été réalisés, en mode ZRA, sur des cellules fictives constituées de trois résistances pures de même valeur montées en étoile. Les enregistrements ont été réalisés en utilisant les paramètres suivants :

- valeurs de résistances de 10 Ω, 100 Ω, 1 kΩ, 10 kΩ ou 1 MΩ ;
- fréquence d'échantillonnage : 1 Hz durant 70 min, 10 Hz durant 28 min et 100 Hz durant 170 s ;
- valeurs de *IE Range* de 600 nA, 6 μA, 60 μA, 600 nA.

Un protocole de mesure de BE sur cellules fictives via un potentiostat Gamry REF 600⁺ est disponible en [Annexe 3](#).

Les densités spectrales de puissance (DSP) ont été calculées en utilisant le logiciel du groupe ECG-COMON développé par Huet [60] dont les paramètres sont présentés dans le [Tableau 9](#). Ces paramètres ont été choisis dans le but d'améliorer la précision des DSP. L'enregistrement temporel est d'abord découpé en plusieurs blocs en appliquant sur chaque bloc un fenêtrage "Hanning" après avoir éliminé la dérive linéaire. On moyenne ensuite les DSP calculées pour chaque bloc.

Tableau 9 : Paramètres pour le calcul des DSP avec le logiciel du groupe ECG-COMON – Mesures sur cellules fictives

	Fréquence d'échantillonnage (Hz)	Temps d'acquisition	dérive linéaire	Nombre de blocs	Nombre de points par bloc	Fenêtrage Hanning
Mesure du bruit thermique des résistances	1	70 min	1 (oui)	8	512	1 (oui)
	10	28 min		8	2048	
	100	170 s		8	2048	

Dans le cas de l'ensemble des essais de corrosion localisée amorcée par piqûre et de l'essai 14 de corrosion caverneuse, les mesures de bruit ont été réalisées en mode ZRA avec deux échantillons couplés et un dispositif de crevasse sur chaque échantillon pour la corrosion caverneuse. Les paramètres de mesure du bruit électrochimique en mode ZRA sont présentés dans le [Tableau 10](#). Les DSP ont été calculées de la même manière que pour les résistances pures. Les paramètres utilisés sont présentés dans le [Tableau 11](#).

Des mesures complémentaires de BE en mode galvanostatique (essai 15) et en mode potentiostatique (essai 16) ont été menées pour suivre la corrosion caverneuse sur un seul échantillon. Ces essais ont nécessité la présence d'une contre-électrode de platine. Dans le cas des mesures de BE en mode galvanostatique, un courant constant $i = 0$ a été imposé et seules les fluctuations de potentiel ont été suivies. Dans le cas des mesures de BE en mode potentiostatique, le potentiel d'abandon à l'instant t de mesure a été imposé. On peut noter que celui-ci, stable sur le temps de mesure, varie néanmoins au cours du temps, nécessitant un réajustement à chaque mesure. Le [Tableau 12](#) présente les paramètres pour ce type de mesure ainsi que les paramètres pour le calcul des DSP.

Tableau 10 : Paramètres de mesure du bruit électrochimique en mode ZRA pour le suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre et de la corrosion caverneuse (essai 14) – potentiostat Gamry® REF 600+ et logiciel ESA 410.

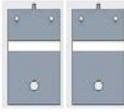
Paramètres	Test 14	Test 5	Test 6	Test 7,8	Test 9,10
Mode de corrosion	Corrosion caverneuse	Corrosion localisée amorcée par piqûre			
Surfaces exposées					
Protection ligne d'eau	Vernis M-Coat A + teflon			Résine cataphorétique	
Control Mode	ZRA				
Ich filter/Vch filter	1 kHz				
Output frequency and Duration	10 Hz 140 min			10 Hz 28 min, 1Hz 70 min 10 Hz 28 min	
Output Filter	0,1%				
Vch range	30 mV				
Ich range	3V			300 mV	
IE Range	600 µA	6 nA to 600 µA		6µA – 60 µA	

Tableau 11 : Paramètres pour le calcul des DSP avec le logiciel du groupe ECG-COMON – Mesures sur échantillons

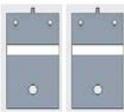
Paramètres	Test 14	Test 5	Test 6	Test 7,8	Test 9,10
Mode de corrosion	Corrosion caverneuse	Corrosion localisée amorcée par piqûre			
Surfaces exposées					
Protection ligne d'eau	Classique			Cataphorèse	
Control Mode	ZRA				
Linear detrended	Oui/1				
Sample frequency and duration	10 Hz 140 min			10 Hz 28 min, 1 Hz 70 min 10 Hz 28 min	
Number of PSD blocks	16			8	
Number of points	2048			2048/512/2048	
Hann-window	Oui/1				

Tableau 12 : Paramètres de mesure du bruit électrochimique en mode galvanostatique et potentiostatique pour le suivi de la corrosion caverneuse– potentiostat Gamry® REF 600+ et logiciel ESA 410/ Paramètres pour le calcul des DSP avec le logiciel du groupe ECG-COMON – Mesures sur échantillons

	Test 15	Test 16		Test 15	Test 16
Surfaces exposées					
Mode de corrosion	caverneuse				
Protection ligne d'eau	Vernis + teflon®				
Paramètres de mesure			Paramètres de calcul des DSP		
Control Mode	Galvanostatique	Potentiostatique	Control Mode	Galvanostatique	Potentiostatique
Ich filter/Vch filter	1 kHz		Linear detrended	Oui/1	
Output frequency and Duration	10 Hz 28 min, 1Hz 70 min, 10 Hz 28 min				
Output Filter	0,1%		Number of PSD blocks	8	
Vch range	30 mV		Number of points	2048/512/2048	
Ich range	300 mV		Hann-window	Oui/1	
IE Range	6 µA	600 µA			

L'ensemble des données a ensuite été traité sous Origin2019®.

4.3. Emission Acoustique

4.3.1. Instrumentation et paramètres de mesure

Les mesures d'Emission Acoustique (EA) ont été réalisées à l'aide d'une instrumentation MISTRAS®. Le dispositif d'acquisition était équipé d'une centrale et d'un PC muni du logiciel d'acquisition AEWin (version E1.31). La chaîne de mesure comprenait un capteur piézo-électrique PAC R15D (Physical Acoustic Corporation®) résonant aux environs de 150 kHz et branché en différentiel sur un préamplificateur 2/4/6 de 60 dB (PAC®, bande passante 20-1200 kHz). L'ensemble du dispositif est présenté sur la Figure 38.

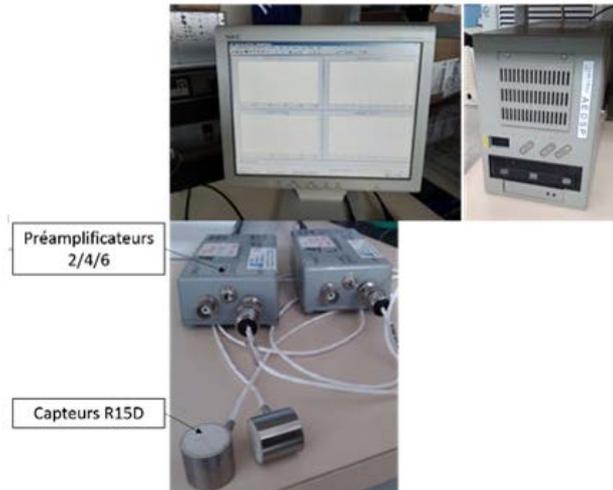


Figure 38 : Montage du dispositif MISTRAS® d'émission acoustique à deux voies d'acquisition

Le capteur d'émission acoustique a été couplé à l'échantillon à l'aide d'une graisse à vide. Les paramètres de mesure sont présentés dans le Tableau 13. Le couplage entre l'échantillon et le capteur a été vérifié par la méthode « Hsu-Nielsen ». Celui-ci est considéré correct lorsque l'amplitude mesurée du signal est comprise entre 80 et 100 dB.

Tableau 13 : Paramètres d'enregistrements d'émission acoustique pour le suivi de la corrosion localisée

AE channel	Threshold		Pre-Amp	Analog Filter		Waveform Setup		
	Type	27 dB		Lower	Upper	Sample Rate	Pre-Trigger	Length
1	FIXED		60 dB	20kHz	1,2 MHz	4 MSPS	40 μ s	5k
	PDT [1]			HDT [1]			HLT [1]	
	300 μ s			800 μ s			900 μ s	

4.3.2. Traitement des données

Un filtre a été appliqué après acquisition des données. Les salves dont le nombre de coups au pic était inférieur à 2 et la fréquence au pic inférieure à 60 kHz ont été éliminées.

Dans un premier temps, les données ont été traitées de façon conventionnelle par des études statistiques et de corrélation de paramètres.

Les données ont ensuite été traitées en utilisant la méthodologie de traitement par les *k*-moyennes.

4.4. Décapage des produits de corrosion et observations des dégradations

Après essais, la surface de certains échantillons a été décapée selon la norme ASTM G1-90 [68]. La solution de décapage était composée d'un mélange dans les proportions suivantes pour 1L de solution : 500 mL d'acide chlorhydrique concentré à 35 %, 3,5g d'hexaméthylènetétramine (hexamine) dans l'eau déminéralisée. Les échantillons ont été immergés dans la solution durant 10 à 15 minutes à

température ambiante. Les observations ont ensuite été réalisées par microscopie et profilométrie des zones attaquées à l'aide d'un microscope digital HIROX® KH-7700.

5. Montages expérimentaux

Dans le cas des essais de suivi de la corrosion localisée par OCP et EA, le montage expérimental devait permettre d'accueillir une électrode de référence au Calomel Saturé (ECS), un échantillon d'acier API 5L X65, un capteur d'émission acoustique et une électrode de platine cylindrique.

Dans le cas d'un suivi de la corrosion par mesure de BE, le montage expérimental devait comporter une électrode de référence et deux électrodes d'acier API 5L X65 face à face.

5.1. Montage pour mesures d'EA, OCP et polarisations

La Figure 39 présente un schéma du montage expérimental utilisé pour le suivi de la corrosion par EA sous polarisation et au potentiel d'abandon. L'échantillon est collé en fond de cellule. Le capteur d'EA est placé derrière l'échantillon et l'ensemble est maintenu à la cellule par un support vissé. Une électrode de référence et une électrode de platine sont suspendues dans le milieu.

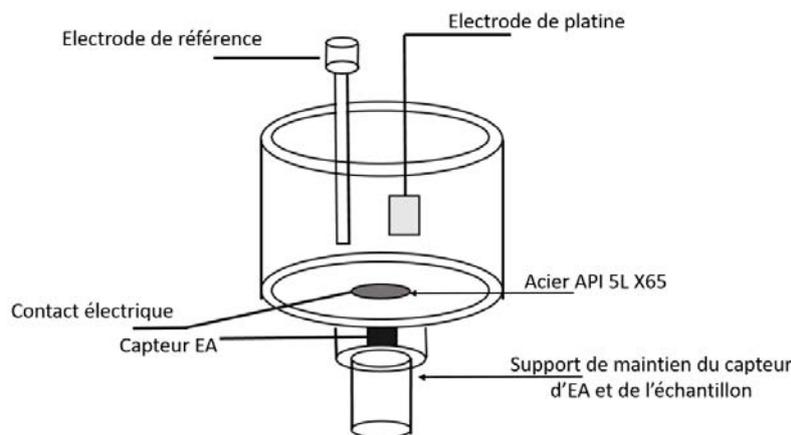


Figure 39 : Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'EA

5.2. Montage pour mesures de BE et OCP

Le montage pour le maintien des échantillons était composé de trois plaques pleines en plexiglass®. Les échantillons ont été maintenus face à face entre les trois plaques. Les plaques ont été serrées à l'aide de tiges et d'écrous. Le dispositif global de maintien des échantillons est présenté en Figure 40. Une électrode référence a été ajoutée à côté du montage. Dans le cas d'un suivi de la corrosion par BE en modes galvanostatique et potentiostatique, un seul échantillon a été utilisé.

Une représentation schématique d'un dispositif d'essai de suivi de la corrosion localisée est présentée en Figure 41. De manière générale, les échantillons ont été suspendus dans un cristalliseur de 2L rempli aux trois quarts. L'ensemble a été placé dans une cage de Faraday, l'instrumentation étant

posée à l'extérieur de la cage de Faraday. La masse flottante du potentiostat a été reliée à la cage de Faraday tandis que sa masse classique a été reliée à la terre.

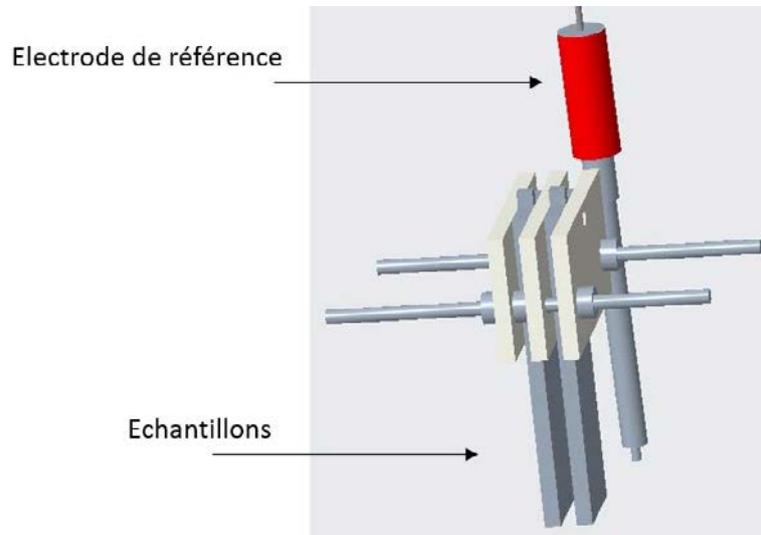


Figure 40 : Modélisation Creo® du montage pour mesures de BE – exemples utilisant les échantillons destinés à la production de corrosion localisée amorcée par piqûre

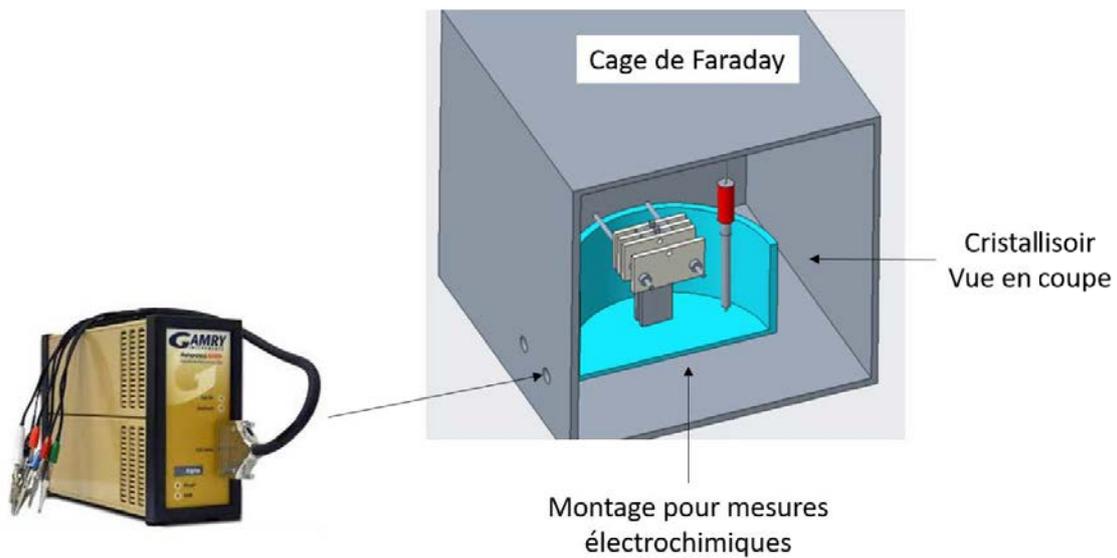


Figure 41 : Montage global pour les essais de suivi des processus de corrosion localisée

II –Appareillage et Méthodes – suivi de la corrosion uniforme en milieu salin et sous atmosphère CO₂ par mesures électrochimiques

Cette section présente l'ensemble des éléments expérimentaux pour la réalisation des essais de suivi de la corrosion uniforme d'échantillons d'acier API 5L X65 immergés en milieu salin sous atmosphère CO₂ à 80°C et pH proche de la neutralité.

La géométrie des échantillons, la méthodologie de leur préparation ainsi que la composition du milieu d'essai sont d'abord présentées. L'instrumentation, les techniques de suivi de la corrosion ainsi que leurs paramètres spécifiques utilisés seront ensuite abordés : *OCP*, *RPL*, *SIE*, courbes de polarisation, *BE*, *HDA*, microscopie et spectroscopie Raman.

Le montage expérimental, composé d'une cellule pouvant accueillir six échantillons pour mesures électrochimiques ainsi que les différentes électrodes de mesure (électrodes de référence, électrode de mesure du pH, électrode de platine, etc...) sera ensuite décrit.

1. Géométrie des échantillons, préparation des surfaces et surfaces exposées

1.1. Géométrie des échantillons

Les échantillons d'acier API 5L X65 adoptent deux géométries différentes présentées en [Figure 42](#) :

- **a)** échantillons cylindriques d'une longueur de 60 mm pour un diamètre de 8 mm et une surface apparente exposée $S = 15,6 \text{ cm}^2$; ces échantillons ont été utilisés pour la réalisation de l'ensemble des mesures électrochimiques, hors polarisations ;
- **b)** échantillons rectangulaires de 35x25 mm pour une surface exposée de $17,6 \text{ cm}^2$; ces échantillons ont été utilisé pour la réalisation des polarisations ;

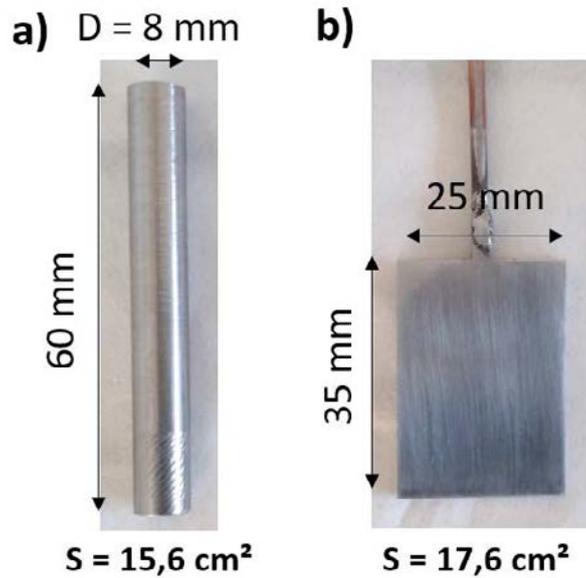


Figure 42: Géométrie des échantillons pour le suivi de la corrosion uniforme sous dépôt

1.2. Préparations des surfaces

La surface et les tranches des échantillons ont été polies aux papiers SiC p80, p180, p320, p600 et p1200.

Les échantillons cylindriques ont été vissés sur un dispositif présenté en Figure 43. Le dispositif se compose d'une tige en acier inoxydable avec une tête vissable traversant un tube en verre. La tige traverse également un joint en viton, un embout en teflon puis un deuxième joint avant d'être vissée dans l'échantillon. L'ensemble est suffisamment serré à l'aide d'un disque en teflon et d'un écrou à ailettes en acier inoxydable pour assurer l'étanchéité du système.

Les échantillons rectangulaires ont été soudés à une tige en cuivre. L'ensemble soudure + tige a été protégé à l'aide de gaine thermorétractable, de teflon et de vernis M-COAT A polyuréthane (Micro Measurements A VPG). Les tranches des échantillons ont été protégées par application de ce même vernis.

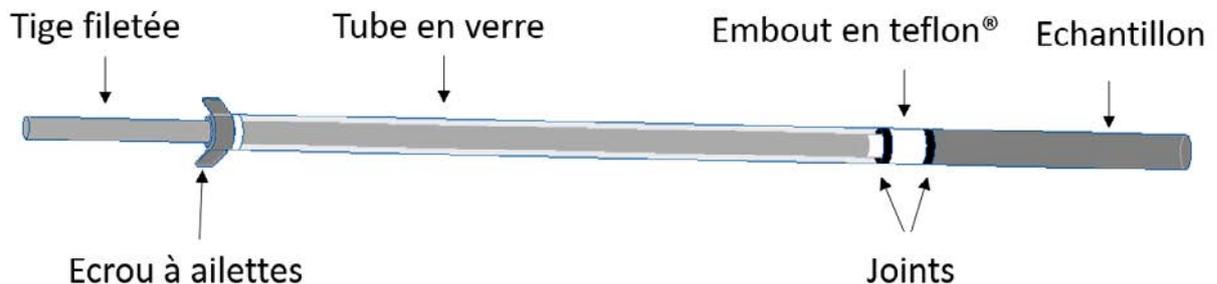


Figure 43: Modélisation sous Creo parametric® du dispositif de maintien de l'échantillon cylindrique

1.3. Milieu d'essai

Le milieu d'essai a été défini en accord avec les travaux de De Motte *et al.* [24], [25], [69] et comme suit : 2 g.L⁻¹ de NaCl sous P_{CO2} = 0,54 bar, T = 80°C, pH = 7-7,1 tamponné par NaHCO₃ (3,78 g/L⁻¹).

La solution a été préparée puis désaérée par bullage de CO₂ avant mise en contact avec les échantillons.

2. Techniques de suivi de la corrosion : paramètres de mesure et instrumentation

Cette partie présente l'instrumentation ainsi que les différents paramètres d'enregistrement utilisés pour chaque technique de suivi de la corrosion et chaque instrument de mesure.

2.1. Composition des montages à trois électrodes et instrumentation

Les mesures électrochimiques courantes (*OCP*, *SIE*, *RPL*) ont été réalisées à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes. L'électrode de référence ECS était accompagnée d'une grille de platine de 50x50 mm. Deux instrumentations commerciales ont été utilisées pour ces mesures : un potentiostat Gamry® REF 600+ (logiciel Gamry Framework) et un potentiostat Origastat (logiciel Origamaster) de Origalys®.

Les mesures de Bruit Electrochimique ont été réalisées en mode ZRA à deux électrodes identiques et une électrode de référence ECS. Seul un potentiostat Gamry® REF 600+ (logiciel ESA 410) a été utilisé pour les enregistrements.

Les mesures de *HDA* ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Origastat de Origalys® (logiciel Origamaster) à l'aide d'une électrode de référence ECS et d'une grille de platine de 50x50 mm.

Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du potentiostat Gamry® REF 600+ (logiciel Gamry Framework).

2.2. Techniques électrochimiques : potentiométrie (*OCP*)

Les mesures d'*OCP* ont été réalisées avec une fréquence d'échantillonnage de 1 point/s. Les tracés des courbes ont été réalisés à l'aide du logiciel Origin2019®.

2.3. Techniques électrochimiques : Courbe de polarisation

Deux polarisations cycliques ont été réalisées en conditions de pseudo-passivation du matériau. La première polarisation a été effectuée de E_{corr} - 150 mV/ECS à E_{corr} + 620 mV/ECS. La deuxième polarisation a été effectuée de E_{corr}-350 mV/ECS à E_{corr}+ 1 V/ECS ou i = 100 µA/cm²), puis jusqu'à E_{corr}' - 350 mV/ECS. Les deux polarisations ont été effectuées avec une vitesse de balayage de 0,125 mV/s.

2.4. Techniques électrochimiques : Résistance de Polarisation Linéaire (RPL)

Les mesures de RPL ont été réalisées par application d'un balayage de ± 15 mV par rapport au potentiel de corrosion E_{corr} à une vitesse de balayage de 0,125 mV/s. Les échantillons sont d'abord polarisés de E_{corr} à $E_{corr} - 15$ mV (domaine cathodique) puis sont polarisés de $E_{corr} - 15$ mV jusqu'à $E_{corr} + 15$ mV (domaine cathodique + domaine anodique).

Tableau 14: Paramètres d'entrée pour mesures de RPL par le potentiostat Gamry®

Cyclic polarisation scan	
Initial E (V)	0 vs Eoc
Scan (mV/s)	0,125
Apex E (V)	- 0,015 vs Eoc
Reverse scan (mV/s)	0,125
Final E	+ 0,015 vs Eoc
Apex i (mA/cm ²)	/
Sample period (s)	1

La résistance de polarisation linéaire est calculée comme suit : $R_{p,RPL} (\Omega.cm^2) = \frac{\Delta E (V)}{\Delta J (A.cm^{-2})}$, où $\Delta E = 0,030$ mV et ΔJ est la variation du courant lors du balayage divisée par la surface de l'échantillon. Le courant de corrosion est calculé comme suit : $J_{corr} (A.cm^{-2}) = \frac{B (V)}{R_{p,RPL} (\Omega.cm^2)}$. Le coefficient de Stern et Geary utilisé pour les calculs est de 0,015 V. Celui-ci a été calculé expérimentalement. Ce résultat est présenté plus tard. Ainsi la vitesse de corrosion s'exprime selon : $V_{corr} (cm.s^{-1}) = \frac{I_{corr} * 56}{2 * 96485 * 7,87}$ d'où $V_{corr} (mm.an^{-1}) = V_{corr} (cm.s^{-1}) * 31\,536\,000 * 10$.

2.5. Techniques électrochimiques : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les mesures de SIE ont été réalisées au potentiel de corrosion, de 100 kHz à 10 mHz à raison de 10 pts/décade, en utilisant un signal d'excitation sinusoïdal d'amplitude 15 mV efficace (42,4 mV crête-crête). Les paramètres d'entrée sont présentés en Tableau 15.

Tableau 15: Paramètres d'entrée du logiciel Gamry Framework pour mesures de SIE

DC voltage	0 vs Eoc
Initial frequency (Hz)	100000
Final frequency (Hz)	0,01
Points/décade	10
AC Voltage (mV)	15
Sample area (cm ²)	1
Estimated Z (Ohms)	100
Optimize for	Normal

La résistance de transfert de charge a été déterminée en utilisant le logiciel Zsimp qui permet de modéliser les diagrammes d'impédance à l'aide de circuits équivalents. Les deux circuits équivalents

choisis pour les modélisations sont présentés en Figure 44. Le choix d'utilisation de ces deux circuits sera expliqué dans la partie résultats.

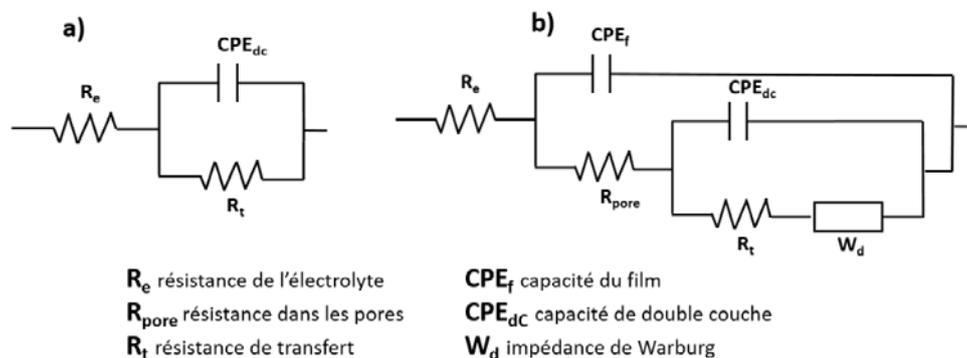


Figure 44 : a) Circuit équivalent correspondant au régime de transfert de charge et b) Circuit équivalent choisi pour modéliser la présence de la couche de produits de corrosion

La résistance de polarisation R_p est calculée comme suit : $R_{p,SIE} (\Omega) = R_t + R_{pore}$ et en spectroscopie d'impédance, seule la résistance de transfert de charge est utile au calcul de la vitesse de corrosion : $R_{t,SIE} (\Omega \cdot cm^2) = R_{t,SIE} (\Omega) * 15,6 (cm^2)$. Le courant de corrosion est calculé comme suit : $J_{corr} (A/cm^2) = \frac{B (V)}{R_{t,SIE} (\Omega \cdot cm^2)}$. Le coefficient de Stern et Geary utilisé pour les calculs est de 0,015 V. Ainsi la vitesse de corrosion s'exprime $V_{corr} (cm \cdot s^{-1}) = \frac{J_{corr} * 56}{2 * 96485 * 7,87}$ d'où $V_{corr} (mm \cdot an^{-1}) = V_{corr} (cm \cdot s^{-1}) * 31\,536\,000 * 10$.

2.6. Techniques électrochimiques : Bruit Electrochimique (BE)

Les mesures de bruit électrochimique ont été réalisées à une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz durant 70 min comme l'indique le Tableau 16. Les DSP des enregistrements ont été calculées selon les paramètres définis en Tableau 17.

Tableau 16 : Paramètres de mesure du BE en mode ZRA pour le suivi de la corrosion uniforme sous dépôt de produits de corrosion – potentiostat Gamry® REF 600* et logiciel ESA 410.

Paramètres	
Control Mode	ZRA
Ich filter/Vch filter	1 kHz
Output frequency and Duration	1 Hz 70 min
Output Filter	0,1%
Vch range	30 mV
Ich range	300 mV
IE Range	60 μ A

Tableau 17 : Paramètres pour le calcul des DSP avec le logiciel du groupe ECG-COMON

Paramètres	
Control Mode	ZRA
Linear detrended	Oui/1
Number of PSD blocks	8
Number of points	2048
Hann-window	Oui/1

La résistance de polarisation $R_{p,BE}$ est calculée comme suit : $R_{p,BE} (\Omega) = Z_n$, où Z_n est la limite basse fréquence de l'impédance de bruit définie comme la racine carrée du rapport des DSP de potentiel et de courant, et $R_{p,BE} (\Omega \cdot cm^2) = R_{p,BE} (\Omega) * 15,6 (cm^2)$. Le courant de corrosion est calculé comme suit : $I_{corr} (A \cdot cm^{-2}) = \frac{B (V)}{R_{p,BE} (\Omega \cdot cm^2)}$. Le coefficient de Stern et Geary utilisé pour les calculs est de 0,015 V. Ainsi la vitesse de corrosion s'exprime $V_{corr} (cm \cdot s^{-1}) = \frac{I_{corr} * 56}{2 * 96485 * 7,87}$ d'où $V_{corr} (mm \cdot an^{-1}) = V_{corr} (cm \cdot s^{-1}) * 31\,536\,000 * 10$.

2.7. Techniques électrochimiques : Analyse des harmoniques (HDA – Harmonic Distorsion Analysis)

Les mesures de HDA ont été réalisées à une fréquence de 10 mHz. Le Tableau 18 présente les paramètres de mesure.

Le courant de corrosion est calculé comme suit : $J = \frac{J_1^2}{\sqrt{48} \sqrt{2 |J_1 J_3| - J_2^2}} (A \cdot cm^{-2})$

J_1, J_2, J_3 correspondent aux trois harmoniques principales de densités de courant résultant de la perturbation sinusoïdale U_0 en potentiel [53] :

Ainsi la vitesse de corrosion s'exprime $V_{corr} (cm \cdot s^{-1}) = \frac{I_{corr} * 56}{2 * 96485 * 7,87}$ d'où $V_{corr} (mm \cdot an^{-1}) = V_{corr} (cm \cdot s^{-1}) * 31\,536\,000 * 10$.

Tableau 18 : Paramètres d'entrée pour les mesures de HDA – potentiostat Origastat de Origalys®

AC signal : Impedance acquisition	
Frequency	10 mHz
AC sine wave amplitude zero to peak (mV)	15
Number of stabilisation periods	1
Global parameters	
AC current range	Auto
Potential range	5V
Open circuit at end	Yes

2.8. Observations par microscopie

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope OLYMPUS BX51M.

2.9. Analyse par μ -spectroscopie Raman

Un échantillon d'acier API 5L X65, immergé durant 100 heures dans la solution d'essai, a été scanné de 100 à 1600 cm^{-1} à l'aide d'une lumière bleue (cobalt, $\lambda = 473 \text{ nm}$) filtrée jusqu'à 1% sur un temps d'acquisition de 300 s.

II - 3. Constitution de la cellule d'essai

La [Figure 45](#) présente une vue générale du dispositif expérimental d'essai constitué d'une cellule en verre, d'une capacité d'environ 5L, placée dans une cage de Faraday artisanale. L'étanchéité de la cellule a d'abord été maintenue grâce à un joint et un collier de serrage en acier inoxydable ([Figure 46](#)). Cette cellule a été reliée à plusieurs circuits : eau (refroidissement), gaz (désaération), huile (chauffage). Plusieurs trous d'environ 5 cm de diamètre ont été effectués dans la cage de Faraday afin de pouvoir relier les différents circuits à la cellule.

- **Circuit de chauffage de la cellule et de mesure de la température**

Cette cellule a été chauffée à l'aide d'un bain thermostaté Julabo® rempli d'huile circulant entre le bain et la double paroi de la cellule. La sonde de température a été placée à l'intérieur de la cellule.

- **Circuit de gaz et de mesure de l'oxygène**

La solution a été préparée à l'intérieur d'un erlenmeyer de 5L puis désaérée deux heures directement par bullage de CO_2 . La cellule d'essai a aussi été directement désaérée par CO_2 mais séparément de l'erlenmeyer. Un bulleur a été placé en sortie des circuits de gaz pour assurer l'étanchéité des systèmes de désaération vis-à-vis de l'oxygène de l'environnement extérieur. En plus d'un bulleur, le circuit d'évacuation du gaz de la cellule était composé d'un réfrigérant, et d'un compartiment dans lequel a été placée une sonde de mesure de l'oxygène (Orbisphère M1100 + analyseur de gaz Orbisphère 410).

- **Circuit de refroidissement de l'instrumentation et de condensation de la solution**

Le réfrigérant, le compartiment de la sonde de mesure de l'oxygène ainsi que l'allonge contenant l'électrode de référence ont été reliés à une pompe en circuit fermé. La pompe a été placée dans un seau contenant 6 à 7 litres d'eau. Des packs de glace ont été renouvelés deux fois par jour afin d'assurer une température comprise entre 25 et 40°C à l'intérieur du seau. Une température inférieure à 50°C est nécessaire pour le bon fonctionnement de l'instrumentation (sonde de mesure de l'oxygène et électrode de référence ECS) et une bonne condensation de la solution.

- Suivi du pH

Une électrode pH a été placée sur le côté de la cellule et reliée à un pH-mètre de paillasse (Origameter-Origalys® OpH218).

La Figure 47 présente une vue du haut de la cellule. L'entrée de gaz s'effectue par un fritté tandis que le réfrigérant a été directement relié par vissage à une sortie.

Quatre échantillons cylindriques E_1 , E_2 , E_3 , E_4 et deux échantillons rectangulaires E_5 et E_6 pouvaient être positionnés dans la cellule. Une électrode de référence ECS, placée dans une allonge et une électrode platine ont également constitué le système électrochimique.

La solution, préalablement désaérée a été transférée dans la cellule à l'aide d'un robinet. Trois sorties n'ont pas été utilisées.

On peut noter que les différentes sorties ont été colmatées à l'aide de pâte CAF 730 afin d'assurer et de maintenir le plus longtemps possible l'étanchéité de la cellule.

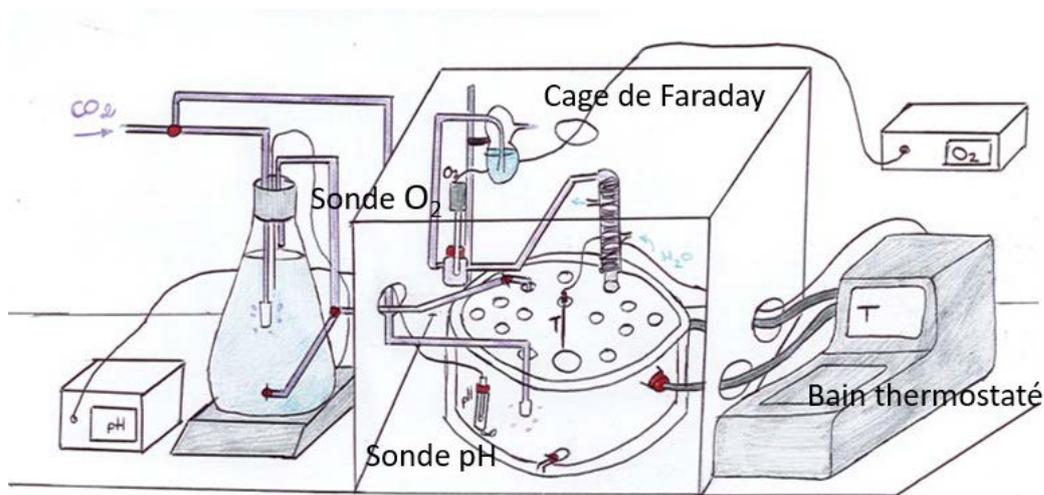


Figure 45: Schématisation d'une vue générale du dispositif expérimental – corrosion uniforme sous dépôt de produits de corrosion

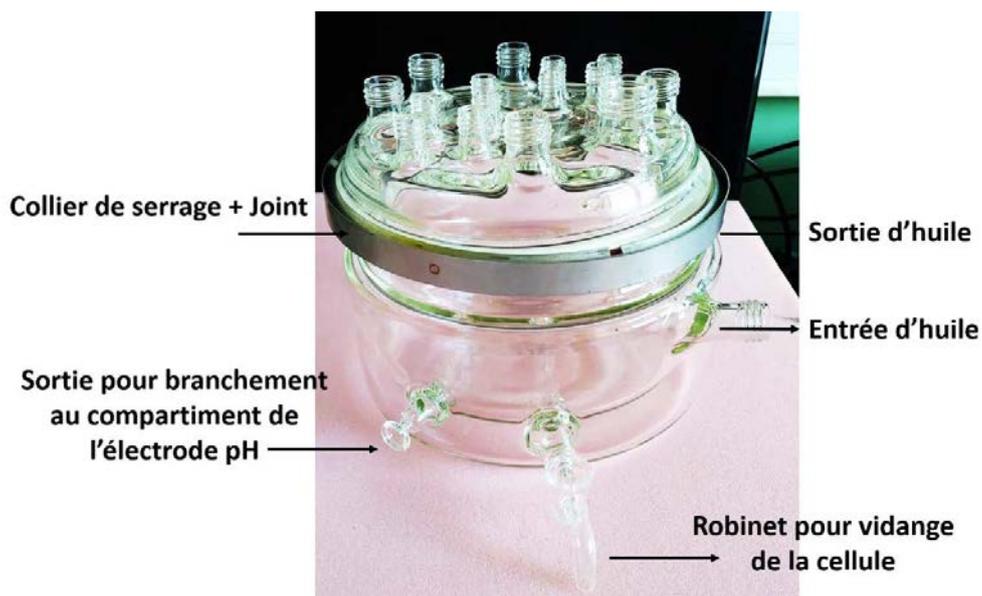


Figure 46: Photo de la cellule d'essai seule dédiée aux essais de suivi de la corrosion uniforme sous dépôt de produits de corrosion

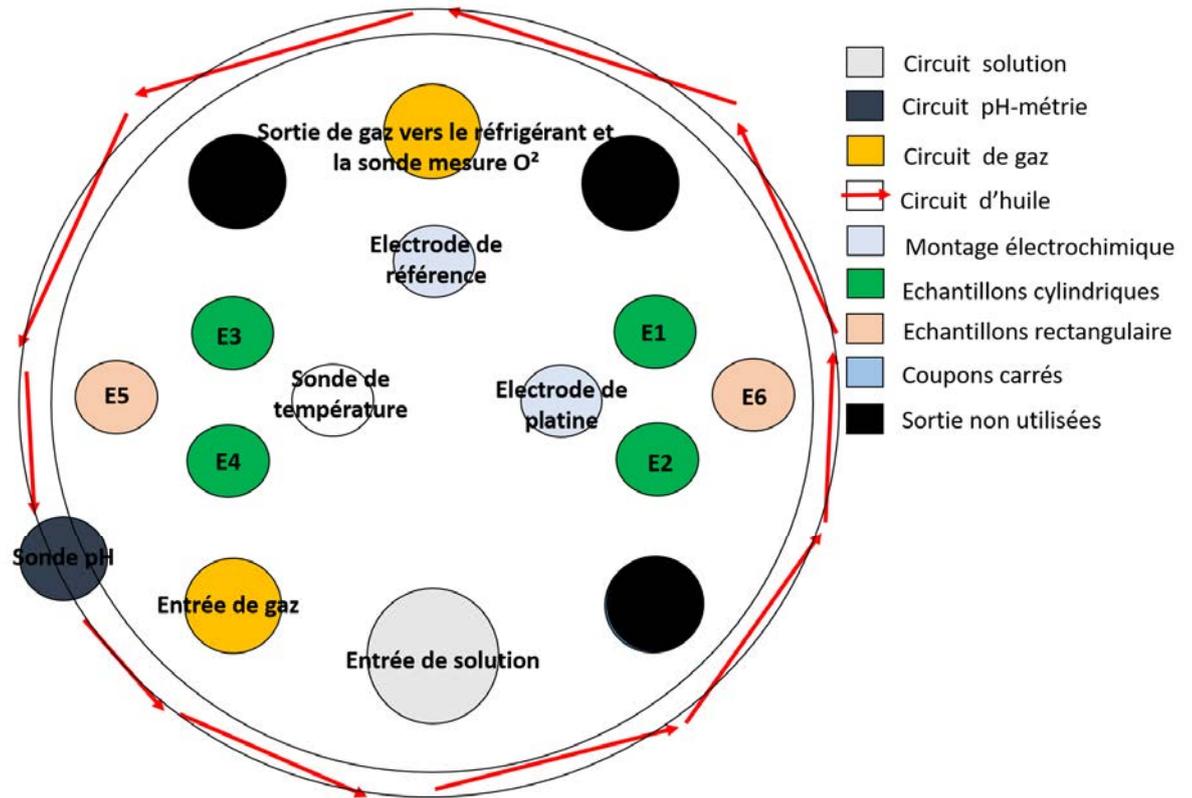


Figure 47: Schématisation du haut de la cellule d'essai

Enfin, la Figure 48 présente une photo du dispositif expérimental dans son ensemble.

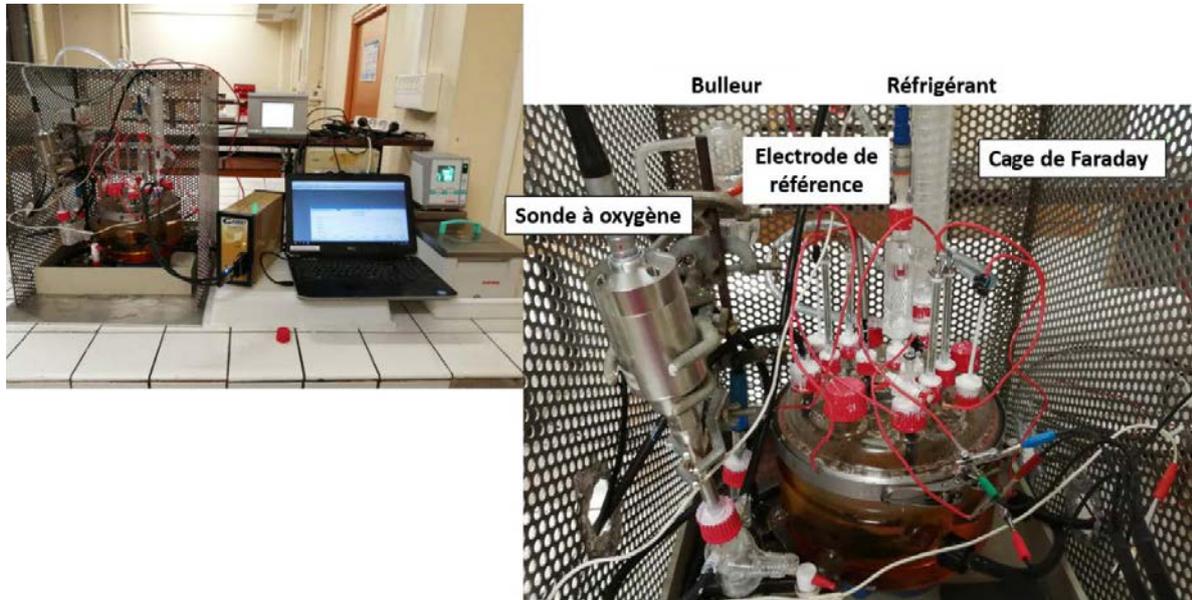


Figure 48: Vue globale du dispositif expérimental

III – Quantification du bruit de l'instrumentation

Dans le cadre des essais de suivi de la corrosion sur échantillons d'acier API 5L X65, le bruit généré par l'instrumentation (potentiostat Gamry® REF 600⁺) a d'abord été étudié en utilisant une cellule fictive constituée de trois résistances de valeurs identiques de 10 Ω, 100 Ω, 1 kΩ, 10 kΩ ou 100 kΩ et des valeurs de *IE range* de 600 nA, 6 μA, 60 μA et 600 μA suivant les cas. Les mesures ont été effectuées avec une fréquence d'échantillonnage f_e de 1 Hz sur une durée de 70 min, de 10 Hz durant 28 min et de 100 Hz durant 170 s, pour chaque valeur de résistance et chaque valeur de *IE range*.

Les résultats sont présentés en [Figure 49](#), [Figure 50](#), [Figure 51](#), [Figure 52](#) et [Figure 53](#). Le recouvrement des DSP aux diverses fréquences d'échantillonnage est parfait pour chaque cellule fictive et chaque *IE range*, du fait de la présence de filtres anti-repliement de spectre dans les voies de mesure du potentiel et du courant. La présence de ces filtres anti-repliement est observable par la décroissance des DSP aux fréquences légèrement inférieures à $f_{max} = f_e/2$. On peut donc en conclure que le potentiostat Gamry Ref 600⁺ utilisé pour les essais possède les qualités nécessaires pour effectuer des mesures de BE fiables.

Par ailleurs, la quantification des niveaux de bruit de l'instrumentation permet par la suite une comparaison de ces niveaux avec ceux des DSP des mesures de bruit réalisées sur les systèmes de corrosion dans cette étude. On peut noter que les niveaux des DSP sont supérieurs aux niveaux très faibles des DSP théoriques du bruit thermique de la cellule fictive étudiée ($6kTR$ pour le bruit en tension et $\frac{2kT}{R}$ pour le bruit en courant, où k est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin et R la valeur de la résistance). Nous ne pouvons donc pas mesurer le bruit thermique en courant et en potentiel de ces résistances. Néanmoins, ces résultats permettent d'une part de valider le protocole de mesure en vérifiant que les DSP mesurées à différentes fréquences d'échantillonnage se recouvrent correctement, et d'autre part de connaître le niveau de bruit minimum que le potentiostat peut mesurer. Ces résultats seront utilisés dans les chapitres suivants pour analyser les mesures de BE réalisées sur les différents systèmes de corrosion.

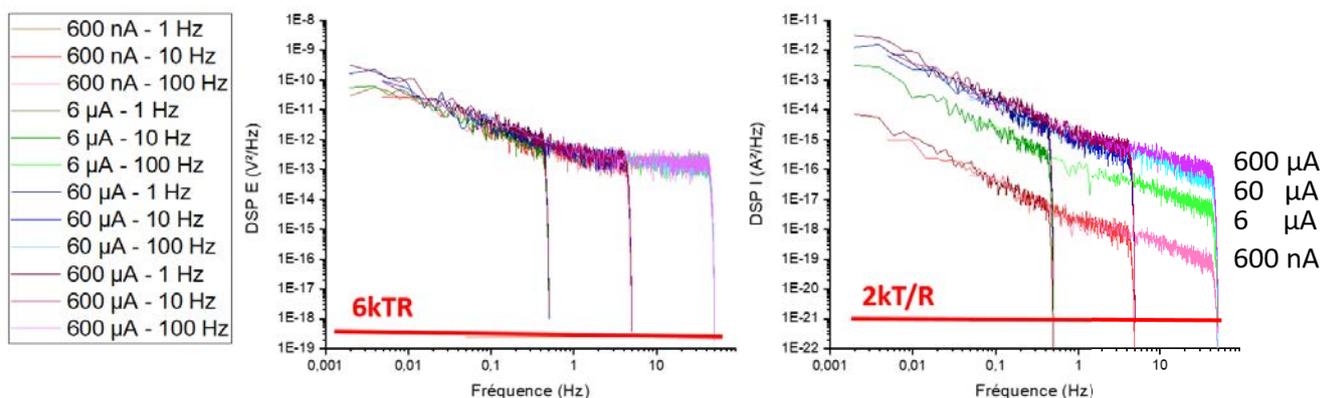


Figure 49: DSP en potentiel et en courant mesurées sur une cellule fictive de $R = 10 \Omega$

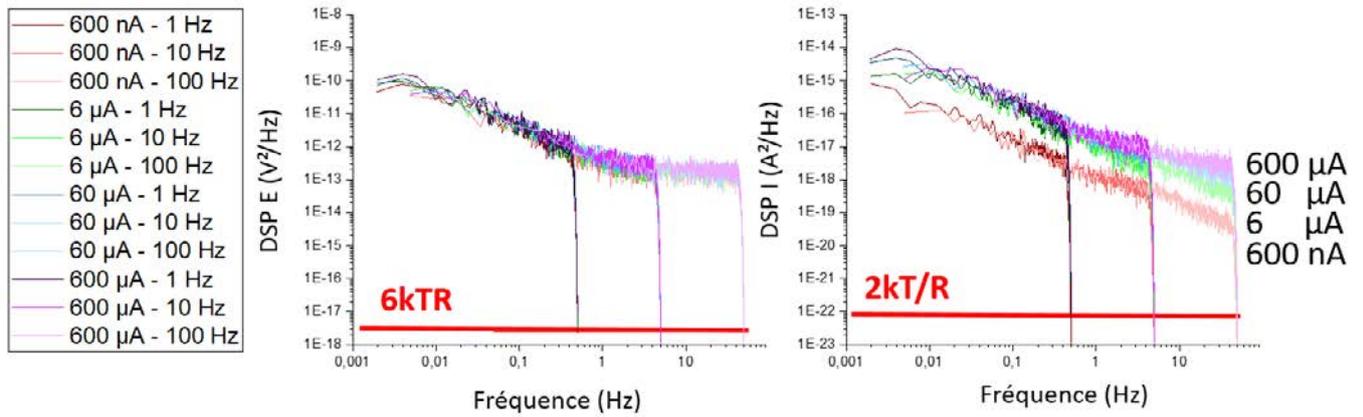


Figure 50 : DSP en potentiel et en courant mesurées sur une cellule fictive de $R = 100 \Omega$

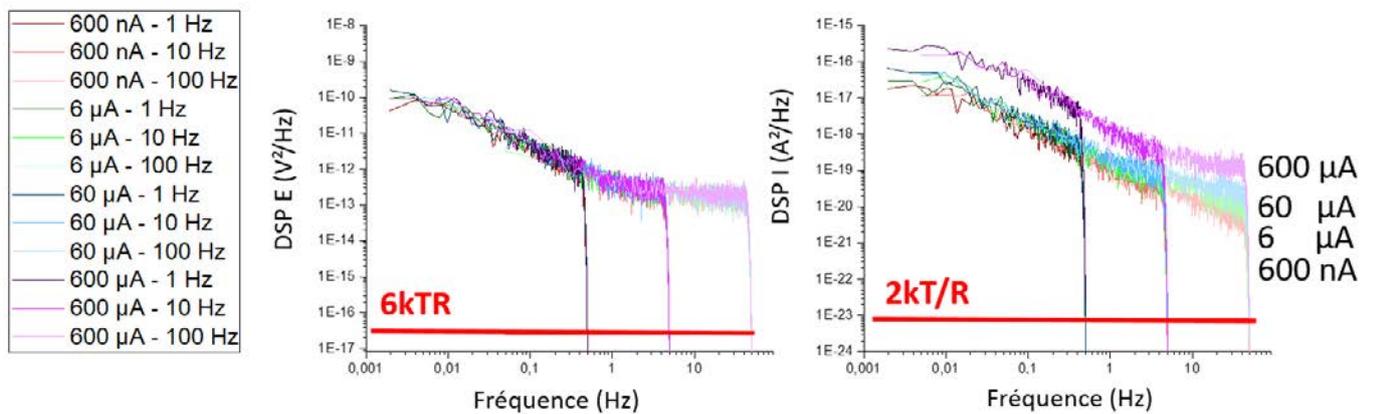


Figure 51 : DSP en potentiel et en courant mesurées sur une cellule fictive de $R = 1 k\Omega$

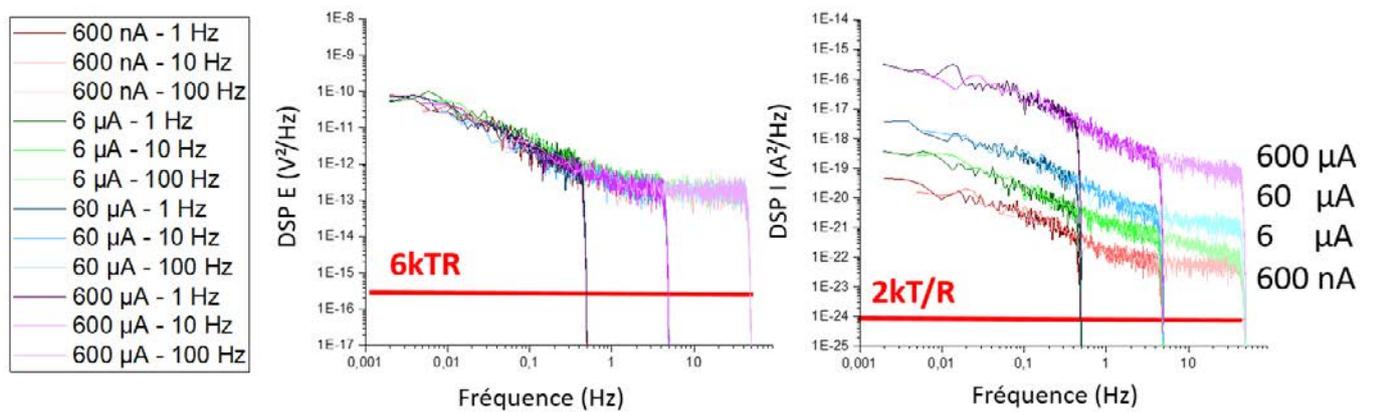


Figure 52 : DSP en potentiel et en courant mesurées sur une cellule fictive de $R = 10 k\Omega$

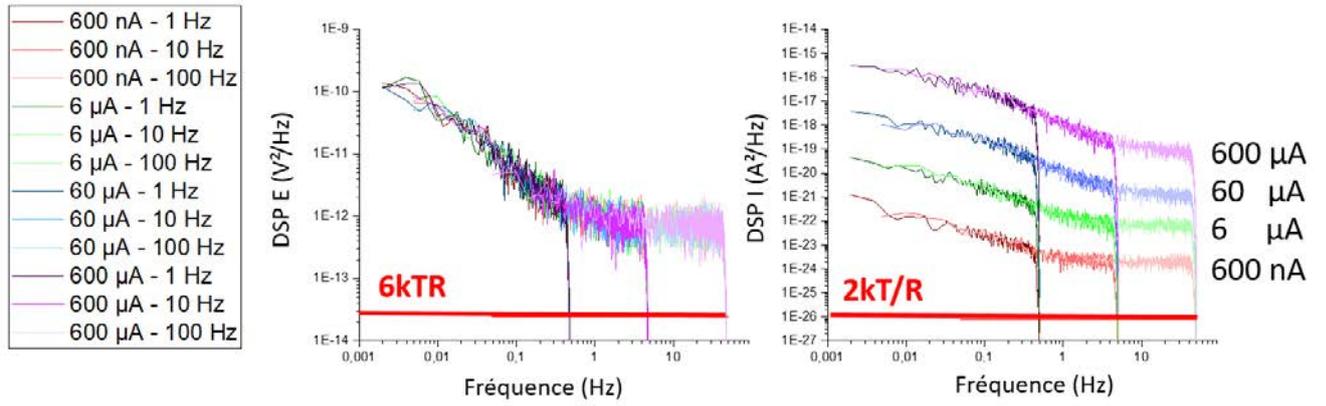


Figure 53 : DSP en potentiel et en courant mesurées sur une cellule fictive de $R = 100 \text{ k}\Omega$

Chapitre III

Etude des potentialités de l'Emission Acoustique pour le contrôle et le suivi de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 en milieux $\text{Ca}(\text{OH})_{2,sat}$ et NaHCO_3 contenant des chlorures

SOMMAIRE

INTRODUCTION	87
I. CARACTERISATION PAR EMISSION ACOUSTIQUE DE LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 EN MILIEU MODELE $\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{SAT}}$ CONTENANT DES CHLORURES	87
II. ETUDE ET CARACTERISATION DE LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 DANS UNE SOLUTION DE 0,5 M NaHCO_3 CONTENANT DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE Cl^- ..	90
1. COMPORTEMENT A LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 DANS 0,5 M NaHCO_3 CONTENANT DES IONS Cl^-	91
2. ASSOCIATION EA – MESURES ELECTROCHIMIQUES LORS DE L'ETUDE DE LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 IMMERGE DANS UNE SOLUTION DE 0,5 M NaHCO_3 CHLORUREE.....	95
2.1. CORRELATION EA ET POLARISATION ENTRE LE POTENTIEL DE CORROSION E_{CORR} ET LE POTENTIEL DE PIQUE $E_{\text{PIQ}}...$	95
2.2. CORRELATION EA – COURBES DE POLARISATION DE L'ACIER API 5L X65 IMMERGE DANS 0,5 M NaHCO_3 CONTENANT UNE FAIBLE CONCENTRATION EN Cl^-	95
2.3. CORRELATION EA – COURBES DE POLARISATION DE L'ACIER API 5L X65 IMMERGE DANS 0,5 M NaHCO_3 CONTENANT UNE FORTE CONCENTRATION EN Cl^-	96
2.4. EMISSION ACOUSTIQUE GENEREE AU POTENTIEL D'ABANDON APRES LE TRACE DE LA COURBE DE POLARISATION DE L'ACIER API 6L X65 DANS UN MILIEU A 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl	98
III. SYNTHESE	104

Introduction

Plusieurs auteurs ont travaillé sur le contrôle de la corrosion localisée des aciers par émission acoustique [26], [64], [70], [71]. Des études récentes [28], [30] ont concerné l'étude de ce phénomène de corrosion dans des milieux similaires aux solutions cimentaires ou alcalines tels que les solutions interstitielles du béton (pH 12-13). Dans ces milieux, l'acier est protégé grâce à la formation d'un film passif dense [72]. Cependant, ce dernier peut être détruit localement lorsque le milieu est contaminé par des ions chlorure, entraînant ainsi une corrosion localisée de l'acier. Ces études montrent également que la propagation de cette corrosion est souvent considérée à partir d'un rapport de concentration $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ d'environ 0,6 [73], [74], [75], [76]. Dans cette thèse, nous nous sommes inspirés de ces études pour reproduire les phénomènes de corrosion par piqûre et/ou par crevasse de l'acier API 5L X65 dans un milieu modèle à pH = 12.

Dans ce chapitre, l'accent sera mis sur l'évaluation de l'opportunité du recours à l'EA pour le suivi de ces modes de corrosion localisée (piqûre, crevasse). Pour ce faire, le développement de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 est d'abord étudié dans un milieu modèle (une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée de pH=12, contenant des ions chlorure), puis dans la solution de NaHCO_3 chlorurée et tamponnée à pH 8-9. Pour reproduire de façon accélérée les phénomènes de corrosion localisée, la procédure utilisée consiste à former d'abord une couche de passivation et/ou une couche barrière à la surface de l'acier, puis à la solliciter localement par l'action des ions chlorure ajoutés dans le milieu, dans le but de suivre les phénomènes acoustiques générés lors de la propagation de la corrosion localisée des zones endommagées.

Pour ce faire, des mesures électrochimiques (tracés des courbes de polarisation cyclique puis suivi du potentiel d'abandon) ont été couplées à l'EA et des observations aux microscopes optique et électronique ont été réalisées.

I. Caractérisation par émission acoustique de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 en milieu modèle $\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{sat}}$ contenant des chlorures

Le comportement à la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 dans la solution modèle de $\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{sat}}$ contenant des ions Cl^- ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 1$), ainsi que le suivi in-situ par EA lors du tracé de la courbe de polarisation (aller-retour) sont discutés.

L'activité acoustique cumulée et l'amplitude des signaux enregistrés (Figure 54 – test A) sont corrélées à la courbe de polarisation d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans $\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{sat}} + 2900$

ppm de Cl^- ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 1$). La courbe de polarisation en balayage en potentiel, du domaine cathodique vers le domaine anodique (aller) présente un plateau de passivation entre le potentiel de corrosion aller $E_{\text{corr}/a}$ (- 425 mV/ECS) et le potentiel de piqûre E_{piq} (environ 600 mV/ECS). La densité de courant de passivation est comprise entre 4 et 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette densité de courant augmente significativement à partir du potentiel de piqûre. Elle atteint, après arrêt de polarisation, une valeur supérieure à celle fixée à 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Lors de la polarisation en balayage inverse du domaine anodique vers le domaine cathodique (retour), on note que la diminution de la densité de courant ne suit pas celle enregistrée en polarisation directe, et que le potentiel de corrosion retour $E_{\text{corr}/c}$ (- 680 mV/ECS), est plus négatif que le potentiel de corrosion $E_{\text{corr}/a}$. Ces évolutions de densité de courant et de potentiel de corrosion montrent que l'acier étudié est d'autant plus sensible à la corrosion localisée, que la propagation intervient dès son amorçage. On note aussi, d'après les valeurs des potentiels $E_{\text{corr}/a}$ et $E_{\text{corr}/c}$ relevées, que la repassivasson des zones corrodées est impossible.

En ce qui concerne l'EA, en polarisation directe, on note, entre le potentiel de corrosion $E_{\text{corr}/a}$ et le potentiel de piqûre E_{piq} , la formation de la couche de passivation ou d'une couche barrière à la surface de l'échantillon, permettant d'avoir une densité de courant de passivation faible (4 à 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ceci ne génère pas ou très peu d'activité acoustique puisque l'épaisseur de cette couche est inférieure à une dizaine de μm [77], [78]. En revanche, au potentiel de piqûre E_{piq} la corrosion localisée de l'acier peut être une des sources d'EA. En effet, l'augmentation de la densité de courant, lorsqu'il y a détérioration locale de la couche passive, traduit dans ce cas, la dissolution de l'acier et la propagation des zones attaquées (piqûres et/ou crevasses). Dans ces zones confinées, le pH diminue [20] conduisant à la formation de bulles de dihydrogène par réduction des protons H^+ selon la réaction $2 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$. Le dégagement de ces bulles ainsi que leur friction sur les parois des piqûres sont des phénomènes mécaniques, sources détectables par EA [28], [30], [79], [80]. Lorsque la polarisation est inversée, la densité de courant reste élevée et l'activité acoustique continue, reflétant la propagation des zones corrodées, et s'arrête après passage du potentiel dans le domaine cathodique, ce qui est en accord avec les observations de la littérature [28], [30].

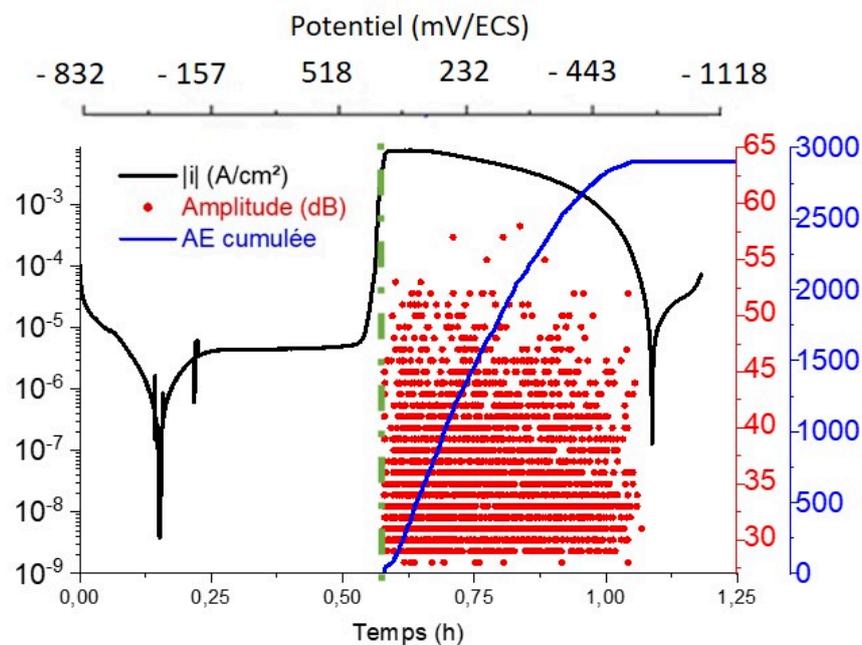


Figure 54: Evolution de l'activité acoustique cumulée et de l'amplitude des signaux au cours du tracé de la courbe de polarisation de l'acier API 5L X65 immergé dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{sat}}$ contaminée par des ions Cl^- ($[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 1 - E_{\text{corr}/a} = - 425 \text{ mV/ECS}$, $E_{\text{piq}} = 600 \text{ mV/ECS}$, $E_{\text{corr}/c} = - 680 \text{ mV/ECS}$ – test A

L'objectif est maintenant de déterminer si une activité acoustique peut être générée par la propagation de la corrosion localisée au potentiel d'abandon. Un échantillon d'acier API 5L X65 a donc été immergé dans une solution de $\text{Ca(OH)}_{2,\text{sat}}$ contaminée par des ions chlorure avec un rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 1$. Il a ensuite subi une polarisation potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 0,75 mV/s jusqu'à ce que la densité de courant anodique atteigne $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, puis laissé 3 min sous polarisation statique, puis il a été laissé à son potentiel d'abandon dans le milieu durant environ 70 heures (test B). La Figure 55 présente, d'une part la corrélation entre l'activité acoustique et la courbe de polarisation en balayage direct (cf. Figure 55-a) et d'autre part, la corrélation entre l'évolution de l'activité acoustique cumulée, l'amplitude des signaux et le potentiel d'abandon après polarisation de l'acier (cf. Figure 55-b). La Figure 55-a montre que l'augmentation de la densité de courant est en phase avec l'augmentation de l'activité acoustique. La Figure 55-b montre qu'après une corrosion locale de l'acier, le potentiel d'abandon de ce dernier diminue. Au-delà des trente premières heures d'immersion, où le système est peu émissif, il y a une reprise de l'activité acoustique, témoignant ainsi de la propagation de la corrosion dans les zones attaquées localement lors de polarisation dynamique, comme le montrent les observations réalisées en fin d'essai et présentées en Figure 56.

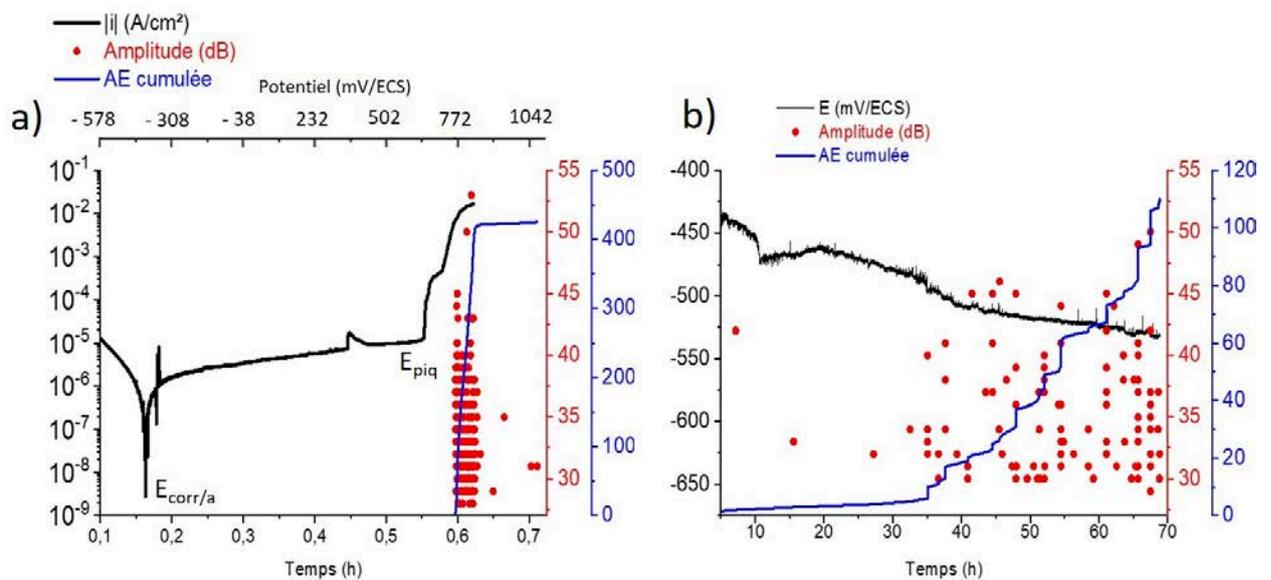


Figure 55: Evolution de l'activité acoustique cumulée, de l'amplitude des signaux en fonction du temps d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans une solution de $\text{Ca(OH)}_{2,\text{sat}}$ - $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 1$ - a) Corrélation EA - courbe de polarisation et b) Corrélation EA - potentiel d'abandon après polarisation - test B

Cette étude, dans ce milieu modèle $\text{Ca(OH)}_{2,\text{sat}}$ déjà utilisé dans des travaux similaires [28], [30], nous a semblé nécessaire pour reproduire la corrosion localisée (par piqûres et/ou par crevasses) de l'acier API 5L X65, et appréhender, lors de la propagation, les phénomènes d'émission acoustique générés.

Nous poursuivons donc nos travaux en nous intéressant à présent à la corrosion localisée de cet acier dans un milieu composé d'hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3 tamponné à pH 8-9.

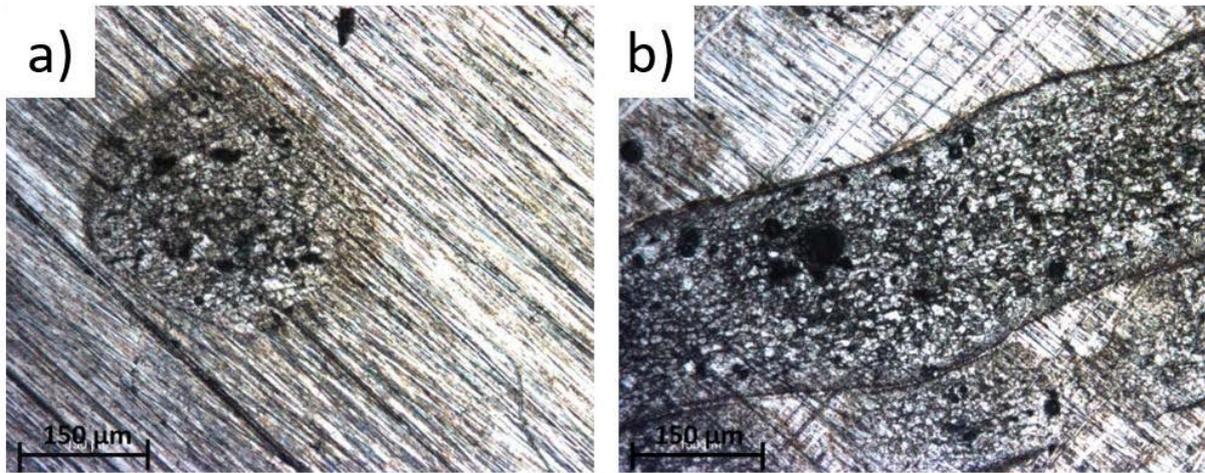


Figure 56: Observations au microscope optique, après enlèvement des produits de corrosion, de la surface d'un échantillon d'acier API 5L X65 après le tracé de la courbe de polarisation dans la solution $\text{Ca(OH)}_{2,\text{sat}} + [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]=1$ puis laissé 70 heures au potentiel d'abandon - a) corrosion localisée par piqûre, b) corrosion localisée par crevasse

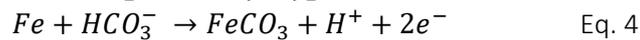
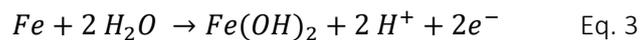
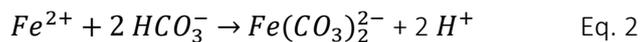
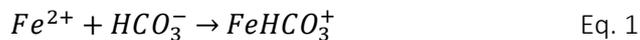
II. Etude et caractérisation de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 dans une solution de 0,5 M NaHCO_3 contenant différentes concentrations de Cl^-

L'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (0,5 M) est utilisé comme milieu d'étude puisqu'il est tamponné naturellement avec un pH compris entre 8 et 9. L'ajout d'ions Cl^- dans ce milieu permet de développer la corrosion localisée [32], [33], [34], [31] et de l'accélérer sous polarisation. La procédure utilisée pour le suivi de l'EA lors de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 est identique à celle employée dans le milieu de référence (Ca(OH)_2)_{sat} présenté précédemment. Dans un premier temps, nous nous proposons d'étudier le comportement électrochimique à la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 dans 0,5M NaHCO_3 contaminé par différentes concentrations d'ions chlorure, et dans un deuxième temps, de caractériser ce comportement par émission acoustique.

1. Comportement à la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 dans 0,5 M NaHCO_3 contenant des ions Cl^-

Le comportement électrochimique de l'acier API 5L X65 a été étudié dans des solutions de 0,5 M NaHCO_3 contenant différentes concentrations de Cl^- : 0, 100, 200, 1000, 2000 et 11700 (0,2 M) ppm. La [Figure 57](#) et la [Figure 58](#) présentent les courbes de polarisation correspondantes (tests C à H).

Quelle que soit la concentration d'ions Cl^- ajoutés dans la solution NaHCO_3 concentrée à 0,5M, les tracés des courbes de polarisation présentent un pic d'activité et un palier de pseudo-passivation pour les potentiels les plus élevés (entre le potentiel de pseudo-passivation $E_{p\text{-pass}}$ et le potentiel de piqûre E_{piq}). L'allure de ces courbes est identique à celles déjà observées dans la littérature [81], [82]. Le pic maximal de densité de courant i_p du premier pic d'activité, correspond à l'oxydation du fer en ions ferreux, dont la concentration est proportionnelle à celle du bicarbonate présent dans le milieu. Castro *et al.* [83] proposent la formation du complexe FeHCO_3^+ selon (l'Eq.1), alors que Davies et Burstein [84] proposent la formation du complexe $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ selon l'Eq. 2. La formation de Fe(OH)_2 et de FeCO_3 sont également mises en avant [81], [82] :



Quant au pallier de pseudo-passivation, il est limité par le potentiel de pseudo-passivation noté $E_{p\text{-pass}}$ (entre -455 et -470 mV/ECS) et le potentiel de piqûre (E_{piq}). On note que la densité de courant de ce palier ($i_{p\text{-pass}}$ de 1 à 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans 0,5 M NaHCO_3 et de 4 à 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans 0,5 M NaHCO_3 en présence de Cl^-) ainsi que le potentiel de piqûre dépendent de la concentration des ions Cl^- dans le milieu. Au-delà du potentiel E_{piq} , la brusque montée de densité de courant pour des concentrations de Cl^- inférieures à 200 ppm, indique principalement l'oxydation de l'eau et le dégagement de dioxygène selon l'équation : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$. La courbe de polarisation d'un échantillon réalisée dans 0,5 M NaHCO_3 se superpose au-delà du potentiel d'oxydation de l'eau, ce qui signifie que le matériau ne se corrode pas. Mais, la courbe de polarisation relative à 100 ppm de chlorures présente une très faible hystérésis relative à la formation de piqûres qui se repassivent. En revanche, la courbe de polarisation réalisée pour 200 ppm de chlorures présente une hystérésis plus importante caractéristique du développement de la corrosion localisée ([Figure 57-a](#)), notamment cavernuse comme observé en [Figure 59-a](#). Ces observations montrent donc que, pour au moins 100 ppm de chlorures ajoutés, la corrosion localisée intervient tout de même mais au-delà du potentiel d'oxydation de l'eau.

Au-delà de 1000 ppm de Cl^- ajoutés (cf. [Figure 58](#)), les courbes de polarisation présentent toujours un pic d'activité (cf. [Figure 58-a](#)), mais également des hystérésis caractéristiques du développement de corrosion localisée. Des piqûres en surface de l'échantillon et des cavernes à la périphérie proches du joint d'étanchéité de la cellule d'essai sont observées ([Figure 59](#)). Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration en Cl^- diminue la longueur du plateau de pseudo-passivation et conduit à la propagation de ces deux formes de corrosion, à des potentiels plus faibles que le potentiel d'oxydation de l'eau

Dans le [Tableau 19](#) sont regroupées les valeurs des potentiels caractéristiques relevées à partir de ces courbes de polarisation. Le potentiel et la densité de courant maximale du pic d'activité sont

identiques quelle que soit la concentration en chlorure. Ces résultats montrent donc que la concentration en chlorure n'a pas d'influence sur le pic d'activité, qui caractérise l'aptitude à la pseudo-passivation [81], mais seulement sur la longueur du plateau de pseudo-passivation.

Enfin, L'ensemble des courbes présente une boucle cathodique (entre -450 et -250 mV/ECS) relative au palier de diffusion de l'oxygène qui n'est pas terminé. En effet, Lorsque l'acier est nu en solution (-655 mV/ECS), la quantité de fer à dissoudre nécessaire pour atteindre l'état de pseudo-passivité est importante et le courant anodique relatif au pic d'activité du fer est suffisamment important pour que le courant global devienne positif. Mais, lorsque la surface du métal atteint l'état de pré-passivité et de pseudo-passivité, le courant anodique diminue. Le palier de diffusion de l'oxygène n'est pas encore terminé à ce stade. Le courant cathodique devient alors supérieur au courant anodique et la somme des courants anodique et cathodique pousse le courant moyen vers le domaine cathodique. Finalement, lorsque le palier de diffusion de l'oxygène se termine alors le courant anodique, relatif à la pseudo-passivation de l'acier redevient prépondérant et le courant moyen repasse dans le domaine anodique.

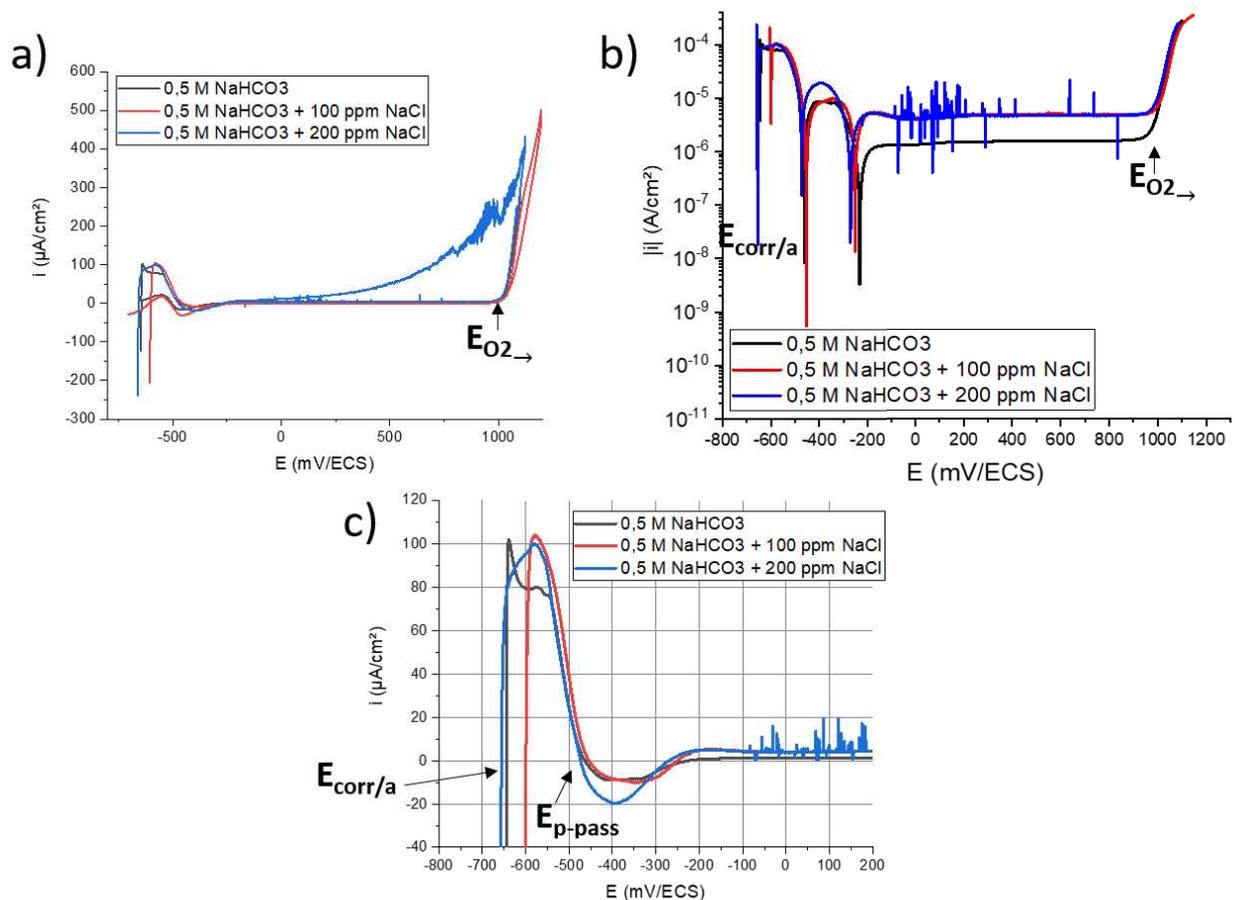


Figure 57: Courbes de polarisation de l'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO₃ contenant 0, 100 et 200 ppm de Cl⁻ a) courbes de polarisation globales, b) courbes de polarisation sens aller, c) agrandissement des courbes au niveau du pic d'activité – test C à E

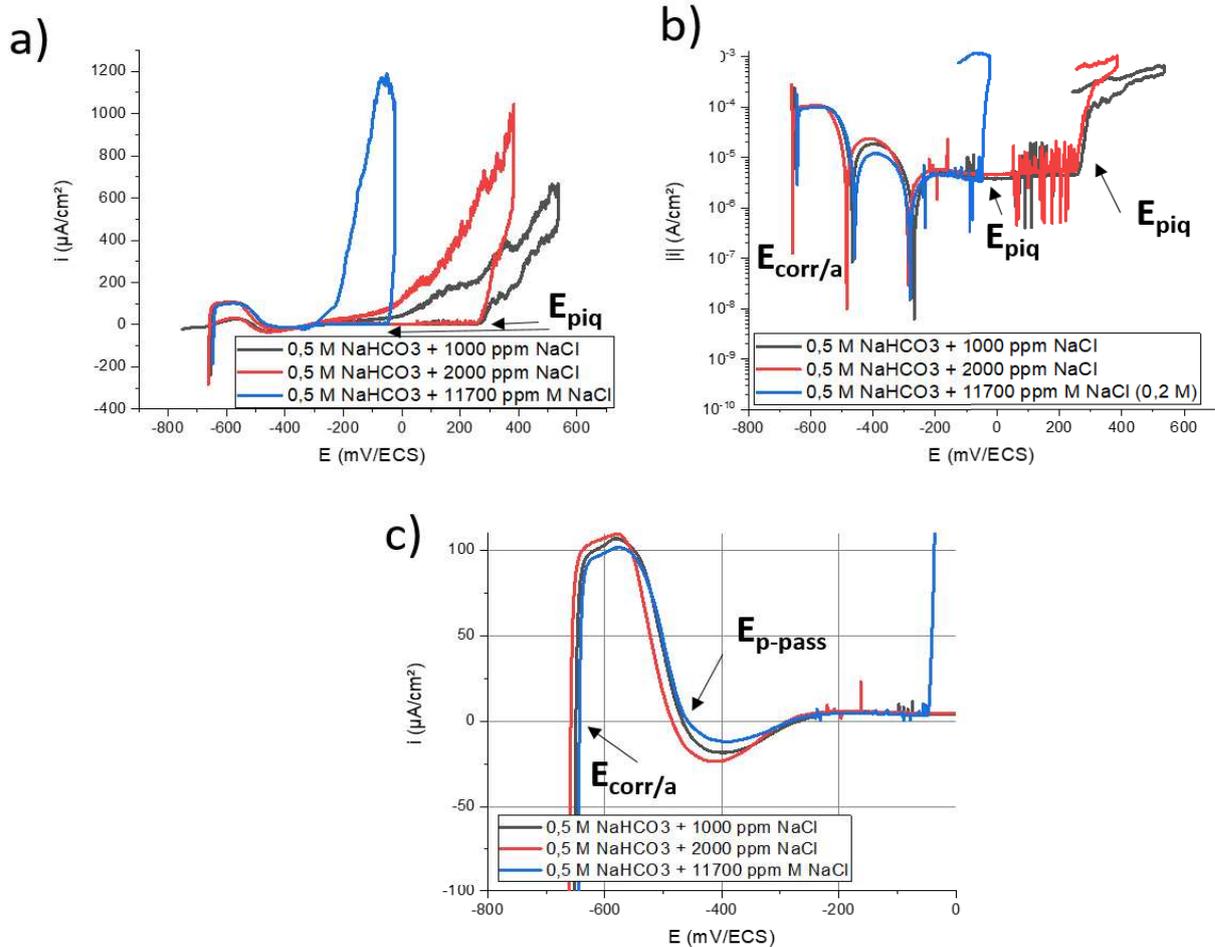


Figure 58: Courbes de polarisation de l'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO₃ contenant 1000, 2000 et 11 700 ppm (0,2 M) d'ions Cl⁻ - a) courbes de polarisation globales, b) courbes de polarisation sens aller, c) agrandissement des courbes au niveau du pic d'activité - tests F à H

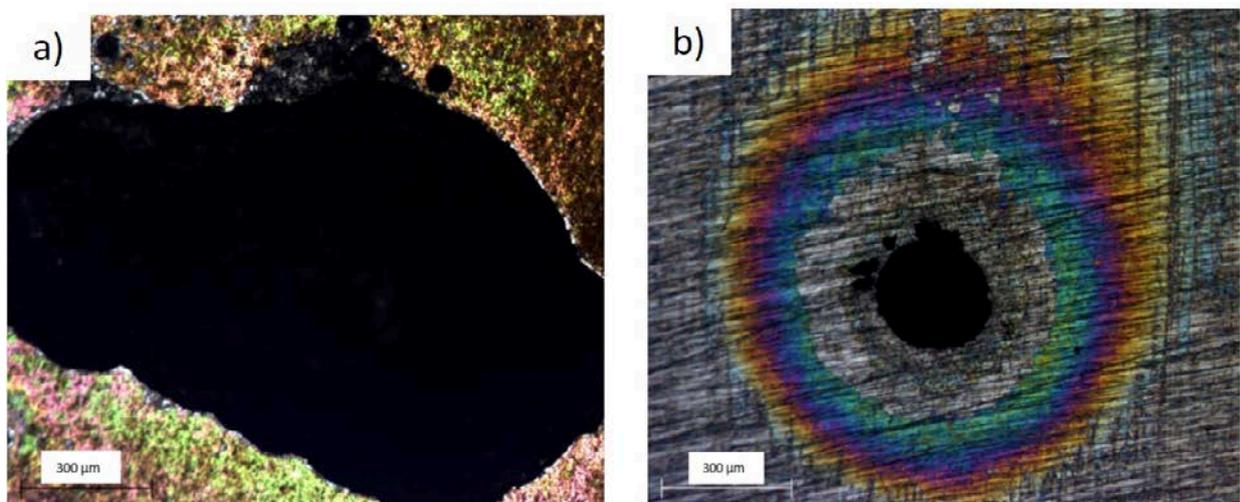


Figure 59: Images réalisées au microscope optique après polarisation d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO₃ contenant a) 200 ppm de Cl⁻ - développement d'une crevasse et b) 0,2 M de NaCl - développement d'une piqûre

Tableau 19 : Valeurs de potentiels caractéristiques pour chaque courbe de polarisation

Potentiel* (mV/SCE)	$E_{\text{corr/a}}$	$E_{\text{p-pass}}$	E_{piq}	$E_{\text{O}_2 \rightarrow}$
[Cl ⁻] (ppm)				
0	- 655	- 450	/	998
100	- 650	- 450	/	998
200	- 655	- 450	/	998
1000	-650	- 450	255	
2000	- 655	- 450	255	
11700	- 640	- 450	- 45	

* $E_{\text{corr/a}}$ potentiel de corrosion dans le sens anodique vers cathodique (aller), $E_{\text{p-pass}}$ potentiel de pseudo-passivation, E_{piq} potentiel de piqûre, $E_{\text{O}_2 \rightarrow}$ potentiel d'oxydation de l'eau

Les produits de corrosion formés sur la surface des échantillons après polarisation dans la solution à 0,5M de NaHCO_3 + 0,2M de NaCl ont été analysés par DRX. Le diffractogramme obtenu (Figure 60) montre la présence de sidérite FeCO_3 , et des traces de goethite FeOOH et d'hydroxycarbonate de fer $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)$ (rouille verte carbonatée).

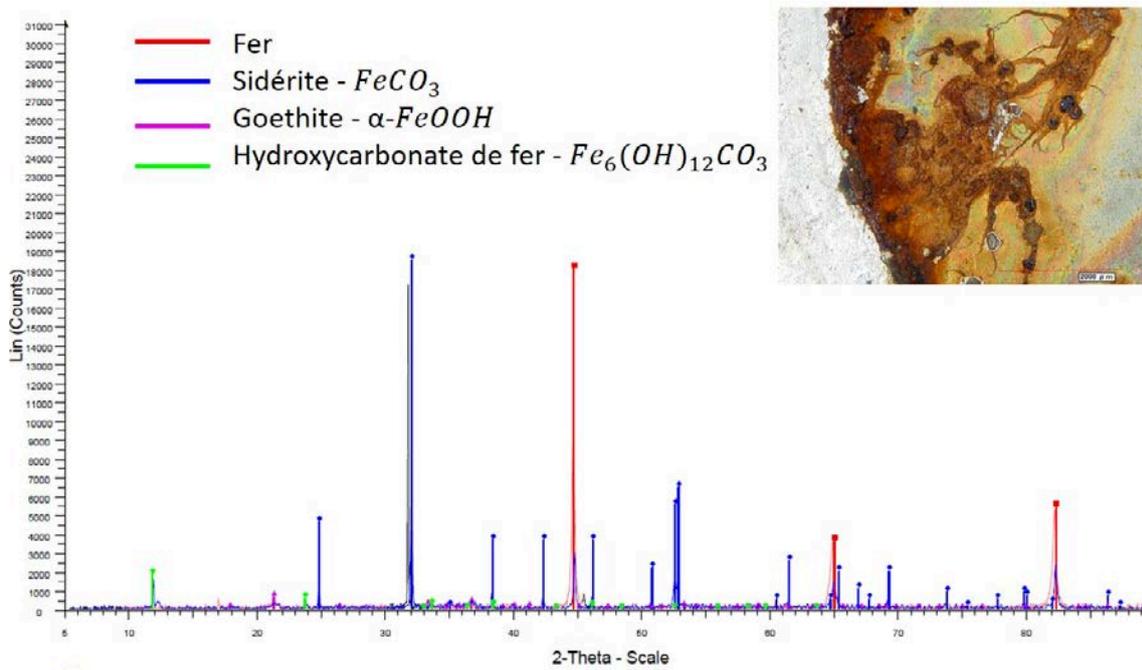


Figure 60: Diffractogramme d'un échantillon d'API 5L X65 après polarisation dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl

L'étude électrochimique réalisée dans ce paragraphe nous a permis, non seulement de caractériser le comportement électrochimique du matériau dans ce milieu mais aussi de reproduire de façon accélérée les phénomènes de corrosion par piqûre et/ou par crevasse. Nous nous sommes ainsi rapprochés des mécanismes de corrosion localisée. Cette démarche a été nécessaire pour ensuite discuter des sources émissives détectables par EA et pour définir le protocole expérimental le mieux adapté pour le suivi par EA.

2. Association EA – mesures électrochimiques lors de l'étude de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 immergé dans une solution de 0,5 M NaHCO_3 chlorurée

La propagation de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 a été suivie par couplage de l'émission acoustique et de la polarisation des échantillons dans une solution à 0,5M de NaHCO_3 contaminée par différentes concentrations en Cl^- .

2.1. Corrélation EA et polarisation entre le potentiel de corrosion E_{corr} et le potentiel de piqûre E_{piq}

Les tracés des courbes de polarisation, entre le potentiel de corrosion $E_{\text{corr}/a}$ et le potentiel de piqûre E_{piq} , de l'acier API 5L X65 dans les solutions de 0,5M de NaHCO_3 chlorurées ou non (Figure 61 et Figure 62) montrent l'émission d'une très faible activité acoustique détectée au pic d'activité et au palier de pseudo-passivation. La couche formée étant inférieure à 10 μm , sa formation ne génère pas d'émission acoustique[77]. Cette activité nous semble donc résulter du dégagement de dioxyde de carbone lié à deux processus. Il est lié, d'une part, à l'évolution des équilibres entre $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ dans le milieu [86], et d'autre part, à l'acidification de l'interface matériau/milieu. En effet, lorsque le pH du milieu est compris entre 7 et 10, l'ion bicarbonate HCO_3^- est l'espèce majoritaire dans le milieu. Pour un pH supérieur à 11, c'est l'ion carbonate CO_3^{2-} qui sera l'espèce majoritaire, et pour un pH inférieur à 6, l'espèce majoritairement présente est l'acide carbonique H_2CO_3 qui se décompose instantanément en H_2O et CO_2 . Par ailleurs, l'immersion de l'acier dans le milieu, comme discuté précédemment, peut conduire à l'oxydation du fer en cations ferreux Fe^{2+} . Le caractère acide des ions $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$, lié à la formation de Fe(OH)_2 par hydrolyse, selon la réaction $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}^+ + \text{H}^+$ peut entraîner l'acidification de l'interface matériau/milieu. De ce fait, la recombinaison entre HCO_3^- et H^+ conduit à la coalescence et au dégagement de bulles de CO_2 près de l'interface métal/solution. Les phénomènes mécaniques qui en résultent sont des sources responsables d'émission acoustique détectée.

2.2. Corrélation EA – courbes de polarisation de l'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 contenant une faible concentration en Cl^-

La Figure 61 (test E) présente l'évolution de l'activité acoustique cumulée et de l'amplitude des signaux enregistrés, d'une part, en fonction de la densité de courant au cours de la polarisation potentiodynamique de l'acier (Figure 61-a) immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 200 ppm de Cl^- , d'autre part, en fonction du potentiel d'abandon après arrêt de la polarisation (Figure 61-b).

Pour une concentration en ions chlorure inférieure à 200 ppm, Lorsque le potentiel imposé à l'acier dans ce milieu atteint une valeur supérieure à 1000 mV/ECS, l'activité acoustique augmente parallèlement à la densité de courant anodique. En effet, à ce potentiel, on assiste au dégagement de bulles de dioxygène issues de la réaction de l'oxydation de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$) [28]. On constate aussi la propagation de la corrosion localisée à partir de ce potentiel. Ceci conduit au dégagement de dihydrogène et de dioxyde de carbone pour les mêmes raisons citées précédemment (acidification locale de l'interface métal/solution). Dans ces conditions, l'ensemble des phénomènes mécaniques liés au dégagement de ces bulles plaide en faveur d'une forte activité acoustique. Ensuite, l'allure de la courbe en polarisation inverse montre une diminution de la densité de courant jusqu'à un

potentiel inférieur au potentiel de corrosion noté $E_{\text{corr}/c}$ (balayage dans le sens cathodique – Figure 61-a). Ce comportement indique une diminution de la cinétique de l'oxydation, et met en évidence, qu'après l'arrêt de la polarisation, la propagation de la corrosion localisée (piqûre et/ou caverne) est caractérisée par des fluctuations du potentiel d'abandon et par la continuité d'une faible activité acoustique (Figure 61-b).*

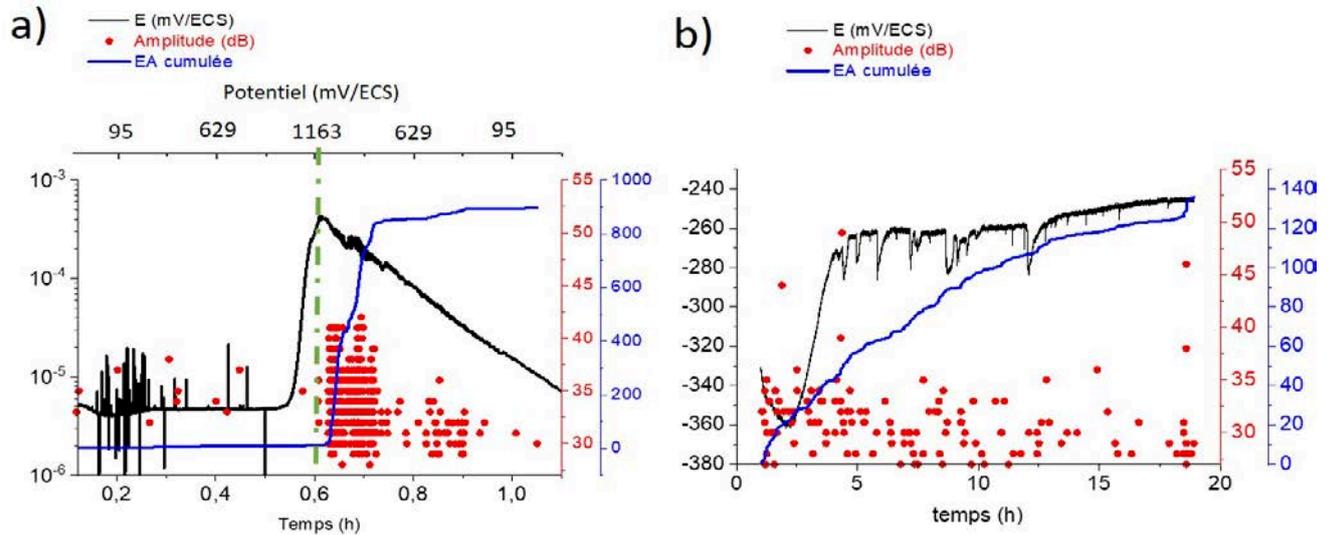


Figure 61 : Activité acoustique cumulée et amplitude des signaux détectés lors de la corrosion d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 200 ppm d'ions Cl^- - a) évolution des paramètres EA au cours du tracé de la courbe de polarisation aller-retour, b) évolution des paramètres EA au potentiel d'abandon après polarisation – (test E)

2.3. Corrélation EA – courbes de polarisation de l'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 contenant une forte concentration en Cl^-

Comme nous l'avons montré précédemment (Figure 59 et Figure 58), les tracés des courbes de polarisation pour différentes concentrations en ions chlorure Cl^- dans 0,5 M NaHCO_3 nous ont permis de mettre en évidence, qu'au-delà de 1000 ppm de Cl^- dans le milieu, le potentiel de piqûre à partir duquel la densité de courant monte brusquement est plus faible que le potentiel d'oxydation de l'eau. En effet, pour une concentration de 0,2M de NaCl dans le milieu utilisé, ce potentiel de piqûre a diminué significativement par rapport à celui mesuré dans des milieux à faible concentration de Cl^- . Nous avons donc poursuivi notre étude dans le milieu contenant 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl (test H).

Dans ce milieu à forte concentration en ions Cl^- , la polarisation anodique de l'acier API 5L X65 provoque, par rapport aux milieux à faible concentration d'ions Cl^- , l'amorçage et la propagation plus précoce de la corrosion localisée (Figure 62-c), dès que le potentiel imposé à l'électrode atteint une valeur d'environ -50 mV/ECS. Dans ces conditions, les corrélations entre la densité de courant/activité acoustique (Figure 62-a) et le potentiel d'abandon/activité acoustique (Figure 62-b) sont identiques à celles enregistrées en milieu contenant seulement 200 ppm de Cl^- . En effet, la dissolution locale de la couche pseudo-passive et/ou de la complexation des ions Fe^{2+} conduisent à l'acidification locale des piqûres, ce qui entraîne le dégagement de dihydrogène et également le dégagement de dioxyde de carbone selon les équations eq. 5 et 6. Après l'arrêt de la polarisation, au potentiel d'abandon, ce processus va continuer avec un degré moindre, et montre aussi des sauts soudains d'activité acoustique dans le temps (Figure 62-b).

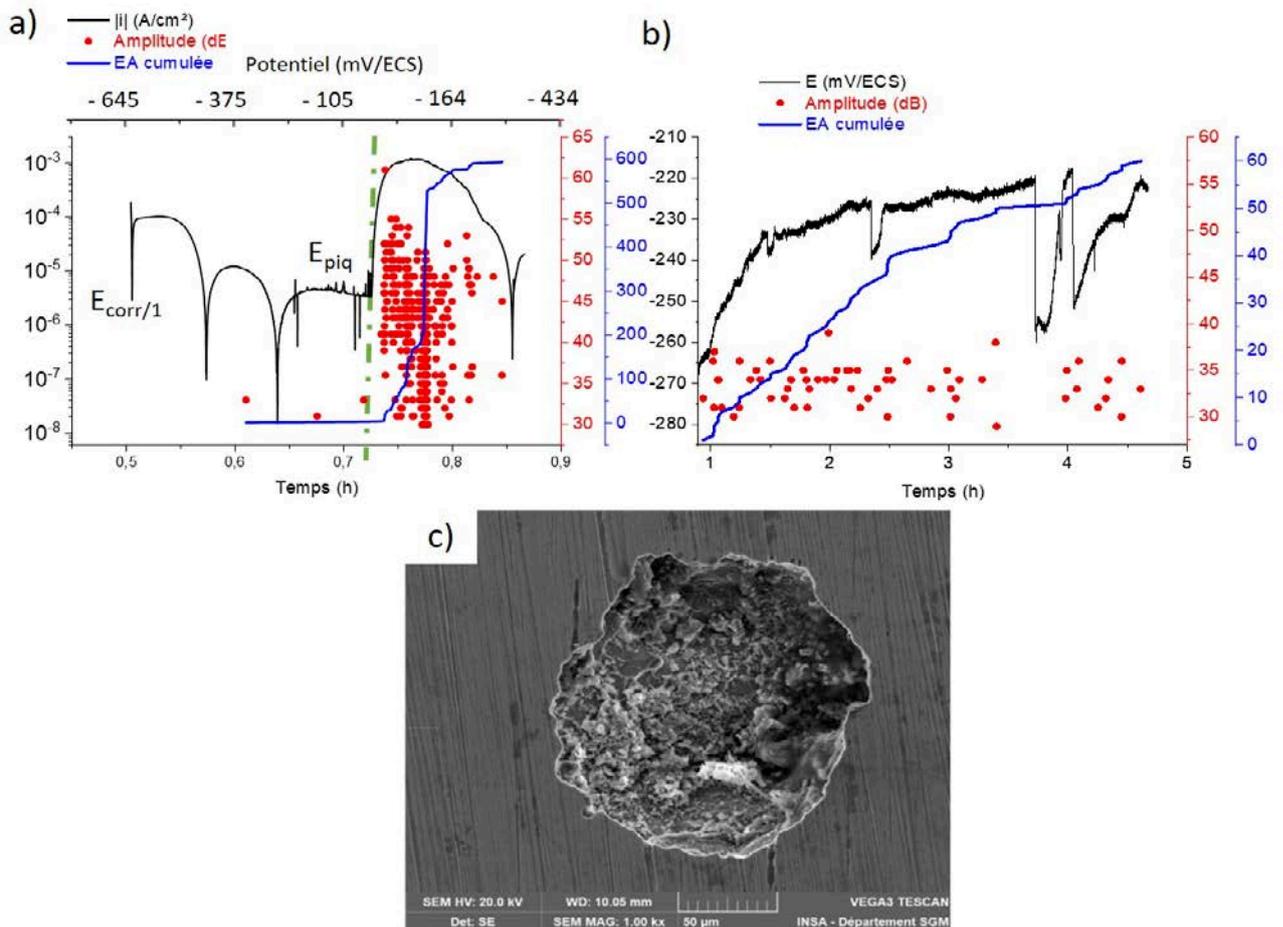
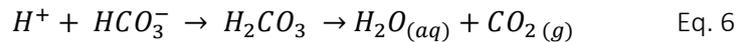


Figure 62: *Activité acoustique cumulée et amplitude des signaux détectés lors de la corrosion d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2M d'ions Cl^- - a) évolution des paramètres EA au cours du tracé de la courbe de polarisation aller-retour, b) évolution des paramètres EA au potentiel d'abandon après polarisation - c) Image réalisée au MEB d'une piqûre développée sous polarisation d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl - test H*

Cependant, une polarisation anodique identique d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl peut également permettre la propagation de la corrosion cavernueuse (Figure 63-a test I) qui peut s'amorcer dans les zones où le milieu est confiné, comme le montre la Figure 63-b présentant une image MEB d'une caverne développée sous le joint d'étanchéité. L'activité acoustique enregistrée, dans ce cas, est toujours liée au dégagement gazeux selon les équations Eq. 5 et Eq. 6. Le comportement à la corrosion représenté par la courbe de polarisation (Figure 63-a) montre de fortes fluctuations de la densité de courant à partir du potentiel de pseudo-passivation. Lorsque le potentiel atteint une valeur d'environ -45 mV/ECS, cette densité augmente pour se stabiliser à une valeur inférieure à celle fixée pour l'arrêt de la polarisation (400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). En effet, contrairement à l'essai précédent, la surface corrodée dans cet essai est plus grande (Figure 63-b). Dans ce cas, la comparaison des densités de courant, relatives à la propagation de la corrosion par piqûre et par crevasse relevées à partir des courbes de polarisation pour un potentiel fixe de -40 mV/ECS, montre que la propagation de la corrosion cavernueuse s'effectue avec une cinétique plus faible, conduisant à un

dégagement de bulles (H_2 et CO_2) moins important et, à des produits de corrosion plus étalés sur les surfaces attaquées (Figure 63-b).

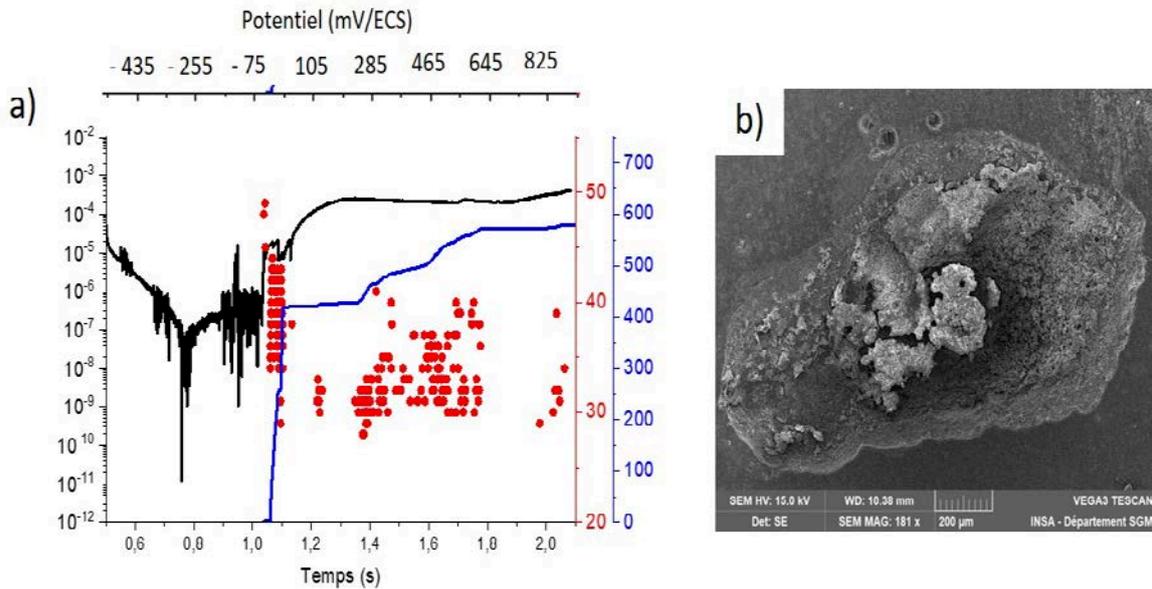


Figure 63: a) Evolution de l'activité acoustique et de la densité de courant lors du développement d'une crevasse sous polarisation potentiodynamique d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M d'ions Cl^- et b) Image réalisée au MEB de la crevasse développée sous polarisation à la périphérie du joint d'étanchéité – test I

2.4. Emission acoustique générée au potentiel d'abandon après le tracé de la courbe de polarisation de l'acier API 6L X65 dans un milieu à 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl

Les essais précédents ont montré que, dans le milieu composé de 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl , l'émission acoustique permettait de mettre en évidence le suivi de la propagation de la corrosion localisée sous polarisation, et que cette propagation continuait après arrêt de la polarisation. A ce stade de l'étude, l'objectif est double, suivre l'évolution de cette émission au potentiel d'abandon et sur de longues durées d'immersion (environ 200 heures – test J) d'une part, et d'autre part, de déterminer, par analyse statistique discriminante, le ou les paramètres pertinents des signaux et formes d'ondes représentatifs de la signature acoustique des sources émissives lors de la propagation de la corrosion localisée.

La Figure 64 présente des observations à l'œil nu et au MEB de l'échantillon en fin d'essai. L'observation à l'œil nu montre plusieurs zones de corrosion localisée de taille millimétrique (Figure 64-a). L'image MEB montre en plus, un nombre important de piqûres de tailles beaucoup plus petites autour de ces zones de corrosion (Figure 64-b).

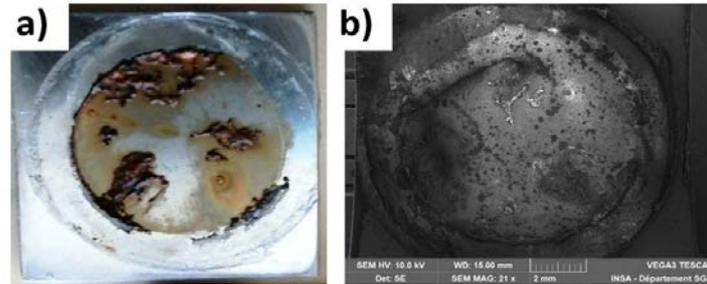


Figure 64: a) Photo et b) image MEB d'un échantillon immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M d'ion Cl^- , polarisé jusqu'au potentiel de piqûre puis laissé 200 heures au potentiel d'abandon – test J

La Figure 65-a présente l'évolution de l'activité acoustique lors de la polarisation de l'acier. Les résultats obtenus et l'origine des sources d'activité acoustique détectée sont identiques à ceux discutés précédemment. Cependant, après arrêt de la polarisation, l'évolution de l'activité acoustique au potentiel d'abandon (cf. Figure 65-b (2)) reste importante durant environ trente heures. Cette forte activité est notamment liée à une forte propagation de la corrosion qui amène, en plus du dégagement des bulles de H_2 , à la croissance des produits de corrosion formant des voutes et/ou des dômes sur les surfaces des zones attaquées (cf. Figure 66).

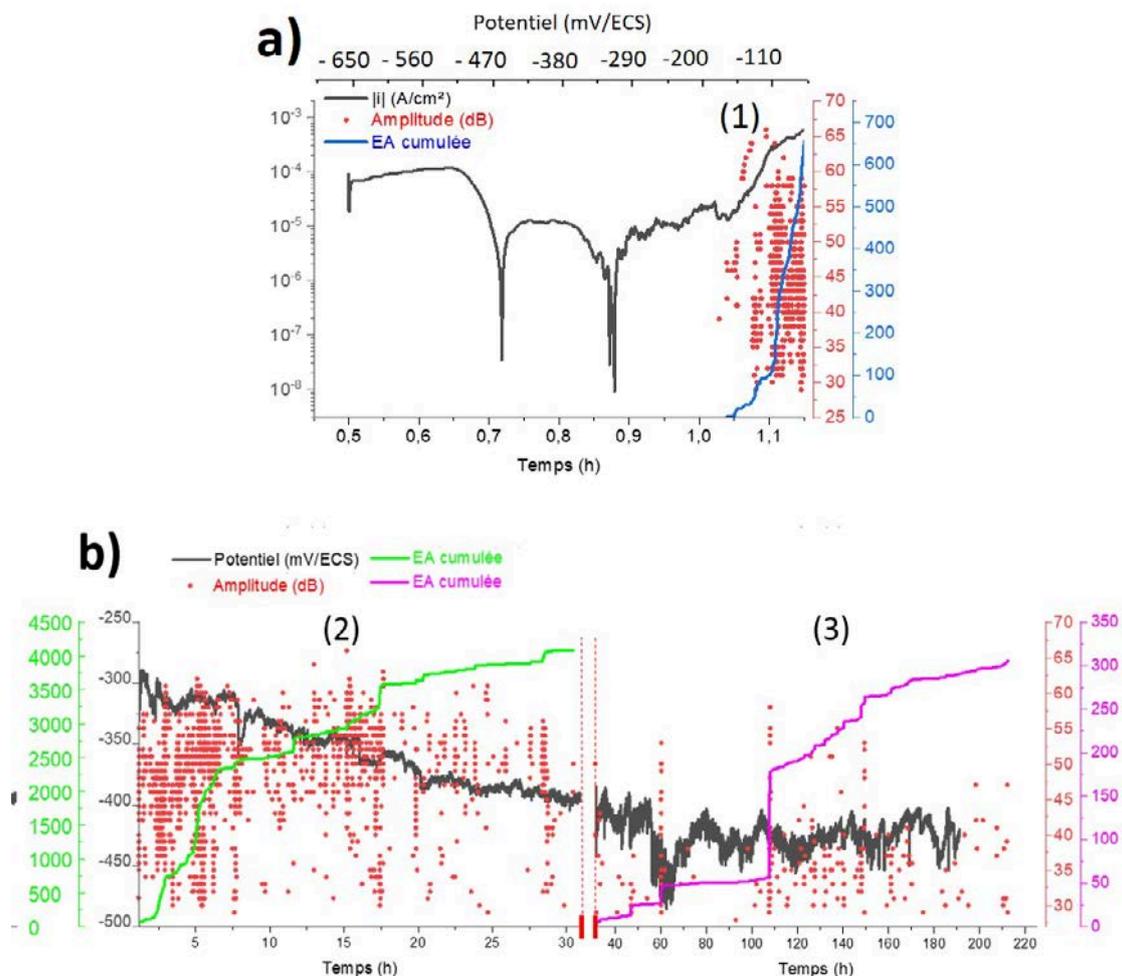


Figure 65: Evolution de l'activité acoustique et de l'amplitude des signaux en fonction a) de l'évolution du courant et du temps de polarisation dynamique d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M d'ion Cl^- et b) de l'évolution du potentiel d'abandon après polarisation – test J

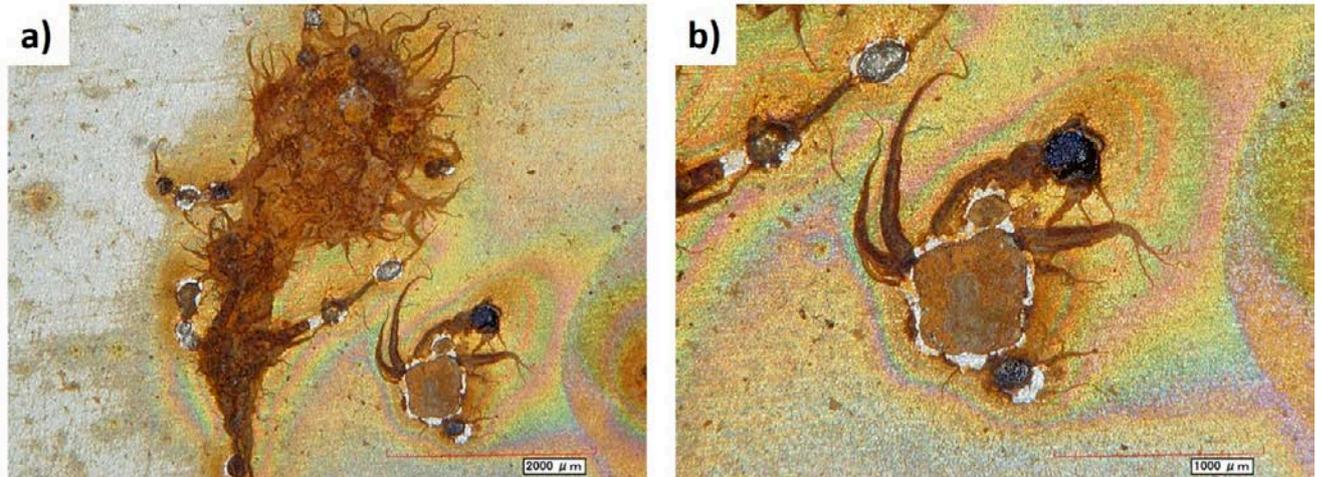


Figure 66: Images réalisées au microscope optique de crevasses et de piqûres recouvertes de produits de corrosion sur un échantillon d'acier API 5L X65 polarisé jusqu'au potentiel de piqûre puis laissé à l'abandon 200 heures dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl – test J

Une fois que l'épaisseur de ces dômes formés devient importante, après une plus longue période d'immersion (Figure 65-b (3)), l'activité diminue et évolue par vagues. Ce comportement nous semble lié à l'effet de ces dômes qui forment des couches partiellement barrières et diminuent les interactions entre les milieux internes et externes des piqûres et des cavernes. Ceci explique la diminution de la cinétique de formation des bulles de H_2 et entraîne, non seulement leur blocage à l'intérieur des cavernes et des piqûres propagées, mais aussi, induit l'augmentation de la pression sur les parois de ces cavités. Lorsque cette pression dépasse une valeur critique, la rupture et l'effondrement des dômes formés (Figure 67) qui sont à l'origine des sauts d'activité acoustique observés (Figure 65-b (3)), devient inévitable.



Figure 67: Images réalisées au microscope optique d'une attaque par corrosion localisée, avec un effondrement partiel de la voûte de produits de corrosion, sur un échantillon d'acier API 5L X65 polarisé jusqu'au potentiel de piqûre puis laissé à l'abandon 200 heures dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl – test J

Les caractéristiques des signaux détectés ont d'abord été étudiées sur ceux enregistrés lors de la propagation de la corrosion sous polarisation (Figure 65-a (1)) puis sur ceux obtenus pendant la période de propagation de la corrosion au potentiel d'abandon (Figure 65-b (2) et Figure 65-b (3)).

Lors de la propagation de la corrosion localisée sous polarisation, la globalité de l'activité acoustique détectée présente deux familles de signaux. Leurs paramètres : amplitude, énergie et temps de montée, sont représentés sur la Figure 68. L'analyse de ces deux familles montre que la première est moyennement énergétique avec un temps de montée court et une amplitude qui s'étale de 27 à 67 dB. La forme d'onde caractéristique des signaux regroupant cette famille est donnée en Figure 69-a. Elle présente le signal type du dégagement et de l'éclatement des bulles gazeuses [87]. La seconde famille de signaux comporte des énergies plus faibles mais des temps de montée plus importants et une gamme d'amplitude plus faible, comprise entre 30 et 55 dB. Le signal caractéristique de cette famille est présenté en Figure 69-b. Il s'agit d'un signal résonant caractéristique de la friction des bulles contre les parois des sites corrodés [70].

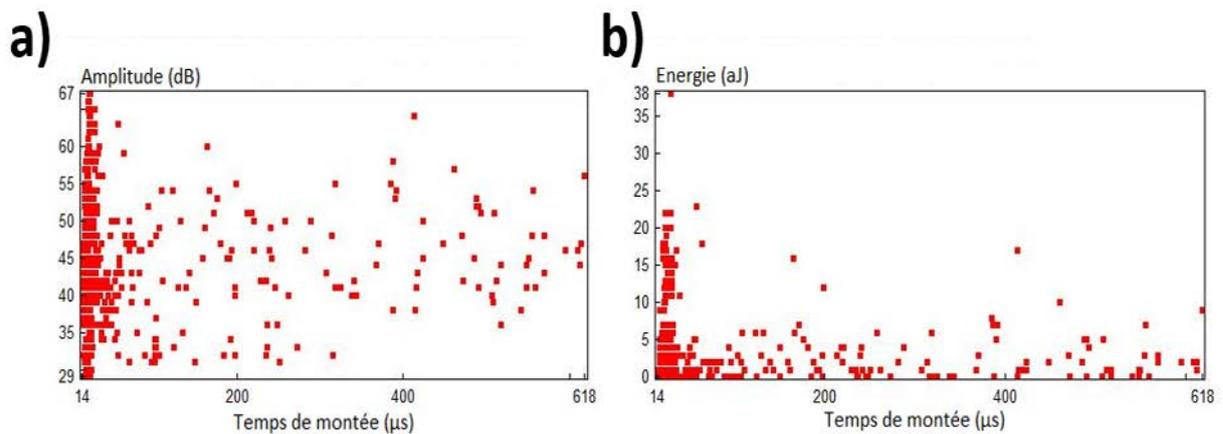


Figure 68: Evolution de l'amplitude et de l'énergie des signaux détectés en fonction de leur temps de montée – test J

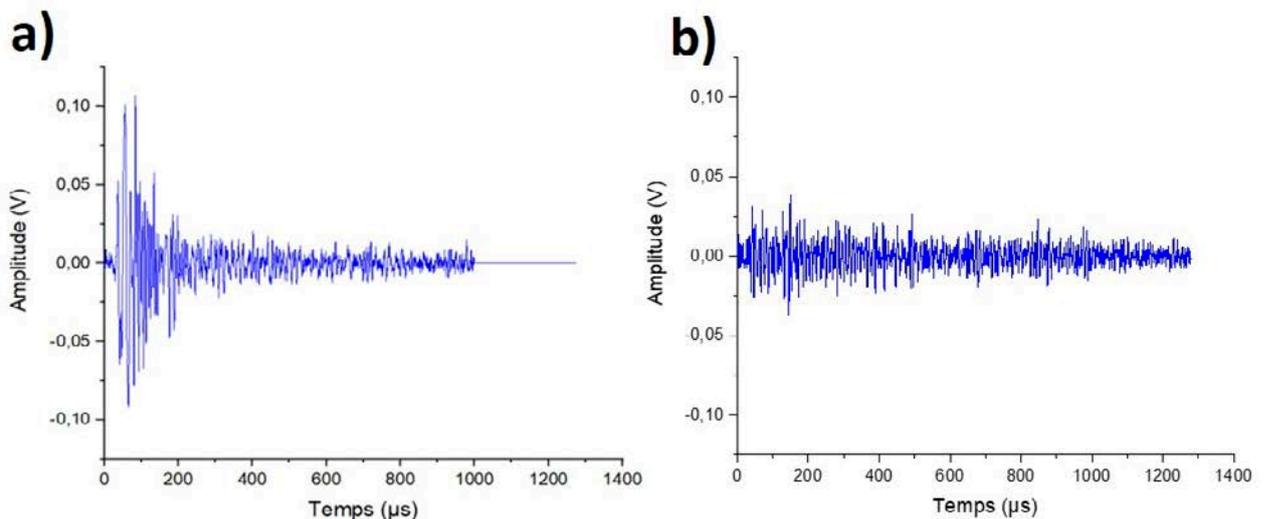


Figure 69: Formes d'onde type lors de la propagation de la corrosion localisée sous polarisation, a) signal impulsionnel, b) signal résonant – test J

Les signaux d'EA générés juste après l'arrêt de la polarisation et sur une durée d'environ 30 heures (Figure 65-b (2)) ont été classés en trois familles par la méthode non supervisée des *k*-moyennes [41] (Figure 70). Ces familles sont notamment différenciables par l'énergie, l'amplitude et les temps de montée propres de leurs signaux. Deux de ces trois familles sont similaires à celles précédemment

identifiées (dégagement et éclatement des bulles – famille 2-bleue et frottement des bulles contre les parois des piqûres et des cavernes – famille 1- rouge). La troisième famille de signaux plus énergétique (cf. Figure 70-b et Figure 70-c - famille 3-verte) apparaît durant cette phase de propagation et nous semble liée aux interactions engendrées par le déplacement du dihydrogène à travers la couche poreuse de produits de corrosion en cours de croissance. Une forme d'onde caractéristique est représentée en Figure 71.

Pour des temps plus longs, au-delà de 30 heures dans cet essai (Figure 65-b(3)), l'activité enregistrée concerne principalement la propagation de cette corrosion après la formation des dômes de produits de corrosion sur les zones corrodées (Figure 66). L'analyse de cette activité montre qu'elle regroupe également trois types de signaux, deux de ces signaux sont majoritaires : l'un résonant (famille rouge-1) et le deuxième impulsionnel (famille bleue-2), identiques à ceux regroupés dans les familles détectées au début la propagation de la corrosion. La troisième famille (verte), constituée de plusieurs paquets d'ondes impulsionnelles (Figure 72) apparaît notamment lors des sauts d'activité d'EA (Figure 73). Ces signaux résultent des contraintes liées à la rupture et à l'effondrement induit par la pression du dihydrogène qui continue à se dégager dans les sites corrodés.

Dans ces conditions expérimentales, la détection instantanée et simultanée de ces trois types de signaux (résonants de faible amplitude, impulsionnels d'amplitude moyenne et mutli-impulsionnels de forte amplitude) lors de la propagation de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M d'ion Cl^- peut constituer la signature acoustique d'une dégradation par corrosion localisée.

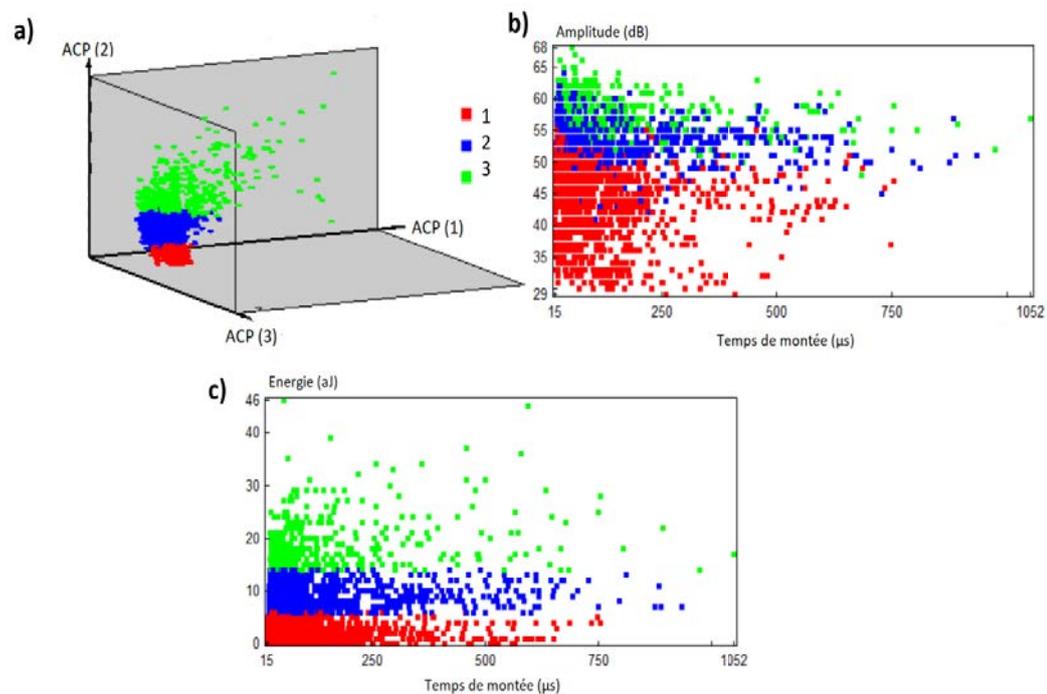


Figure 70: Paramètres caractéristiques : énergie, amplitude et temps de montée des signaux détectés, a) présentation 3D des trois axes 1, 2 et 3, de l'ACP, b) évolution de l'amplitude en fonction de leur temps de montée, c) évolution de l'énergie en fonction de leur temps de montée – test J

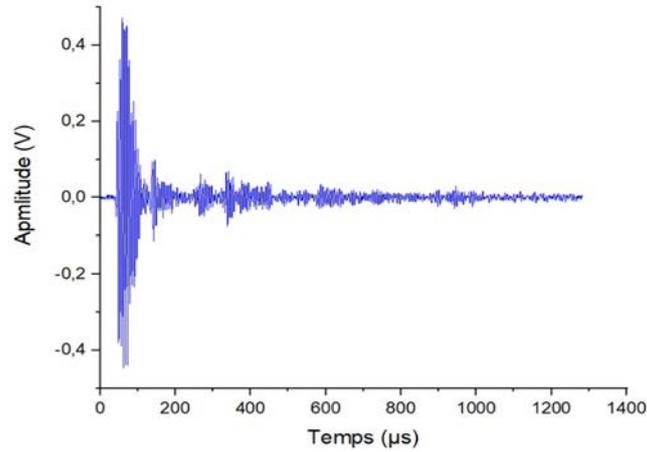


Figure 71: Forme d'onde type des signaux les plus énergétiques détectés lors de la propagation de la corrosion localisée – test J

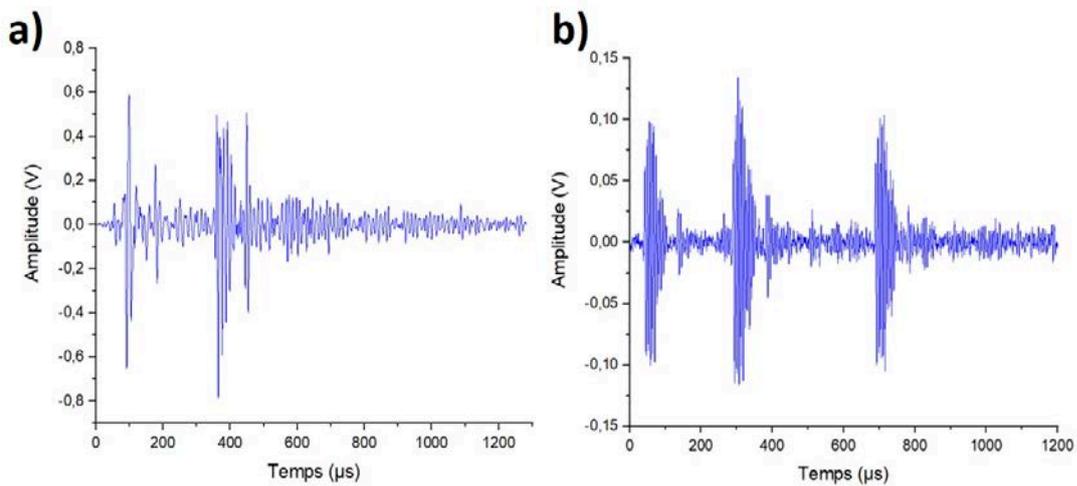


Figure 72: Forme d'onde type des signaux impulsifs composés de plusieurs paquets d'ondes – test J

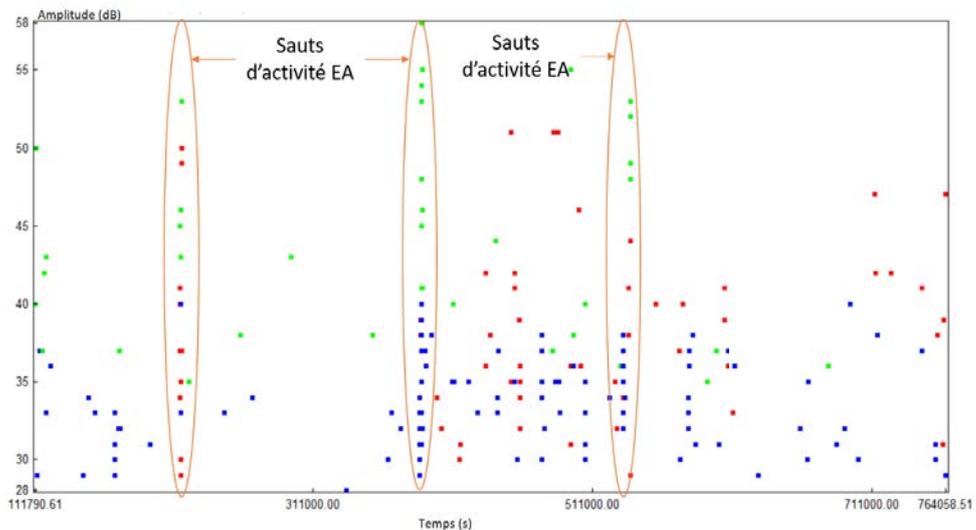


Figure 73: Evolution de l'amplitude des signaux lors de la propagation de la corrosion localisée en fonction du temps d'immersion d'un échantillon d'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl – test J

III. Synthèse

Les milieux $\text{Ca(OH)}_{2,\text{sat}}$ (pH 12-13) et 0,5 M NaHCO_3 (pH 8-9) contenant des chlorures ont été utilisés pour évaluer la potentialités de la technique d'émission acoustique, pour le suivi et le contrôle de la propagation de la corrosion localisée de l'acier API 5L X6 sous polarisation et au potentiel d'abandon.

Les résultats montrent que la propagation de la corrosion localisée est détectable par EA dans ces deux milieux. Néanmoins, en milieu NaHCO_3 , la formation de CO_2 dans le milieu constitue une source d'EA qui n'est pas nécessairement liée à la corrosion et pourrait prêter à confusion. En effet, la formation de CO_2 provient de l'évolution des équilibres entre $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ dans le milieu [19]. Ensuite, l'acidification de l'interface matériau/milieu conduit également à la formation de CO_2 du fait de la formation d'acide carbonique H_2CO_3 qui se décompose instantanément en H_2O et CO_2 . De ce fait, la recombinaison entre HCO_3^- et H^+ conduit au dégagement de bulles de CO_2 près de l'interface métal/solution. Les phénomènes mécaniques qui en résultent sont des sources responsables de l'émission acoustique détectée et sont indirectement liés à la corrosion du matériau (dès son immersion et au palier de pseudo-passivation).

Lorsque la corrosion se propage sous polarisation, l'émission acoustique générée est importante. Mais, lorsque cette propagation évolue librement au potentiel d'abandon après polarisation, l'émission acoustique est moins importante. Cet effet est accentué par la formation des dômes de produits de corrosion qui bloquent le dégagement des bulles de dihydrogène, diminuent les interactions entre les milieux internes et externes des sites corrodés et conduisent à une détection par paquet des signaux d'EA.

Finalement, plusieurs types de signaux peuvent être identifiés : les signaux courts de moyenne énergie, les signaux résonants de faible énergie, les signaux courts et les signaux impulsionnels composés de plusieurs paquets d'ondes. Les signaux courts sont liés au dégagement de bulles tandis que les signaux résonants peuvent être attribués à la friction des bulles le long des parois des sites attaqués. Ils sont d'ailleurs majoritaires lorsque la corrosion est propagée sous polarisation. Mais lorsque la corrosion se propage librement, les produits de corrosion bloquent partiellement le dégagement de dihydrogène et la pression de gaz augmente à l'intérieur des sites attaqués. Dans ces conditions, lorsque cette pression devient trop importante, les dômes de produits de corrosion sont endommagés par le passage de dihydrogène ce qui génère des signaux, de type multi-impulsionnel, d'énergie importante et composés de plusieurs paquets d'onde.

En ce sens, il nous semble que la détection instantanée et simultanée de ces signaux (résonants de faible amplitude, impulsionnels d'amplitude moyenne et mutli-impulsionnels de forte amplitude) puisse être la signature acoustique de la propagation de la corrosion localisée (par piqûre et/ou par crevasse se développant à la surface de l'acier).

En perspectives, ces travaux pourraient s'orienter vers des mesures acoustiques en utilisant des capteurs à larges bandes de fréquences, permettant d'étayer ces résultats par des analyses fréquentielles. Les traitements des formes d'ondes pourraient également être approfondis pour optimiser les informations disponibles.

Chapitre IV

Etude des potentialités du bruit électrochimique pour le contrôle et le suivi de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 en milieu NaHCO₃ contenant des chlorures

SOMMAIRE

I. COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ACIER API 5L X65 IMMERSÉ EN MILIEU NAHCO₃ CONTENANT DES IONS CL⁻ AU POTENTIEL DE CORROSION..... 107

1. DEVELOPPEMENT DE LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER API 5L X65 IMMERSÉ AU POTENTIEL DE CORROSION DANS 0,5 M NAHCO₃ ET 0,5 M NAHCO₃ + 0,2 M NaCl	107
1.1. EVOLUTION DES POTENTIELS DE CORROSION	107
1.2. OBSERVATIONS DES ECHANTILLONS DURANT L'IMMERSION	109
1.3. OBSERVATIONS PAR MEB APRES IMMERSION	109
2. DEVELOPPEMENT DE LA CORROSION CAVERNEUSE SOUS UN DISPOSITIF DE CREVASSE AU POTENTIEL DE CORROSION DANS 0,5 M NAHCO₃ ET 0,5 M NAHCO₃ + 0,2 M NaCl	111
2.1. EVOLUTION DES POTENTIELS DE CORROSION	111
2.2. OBSERVATIONS DES ECHANTILLONS DURANT L'IMMERSION	113
2.3. OBSERVATIONS MACRO-MICROSCOPIQUES APRES IMMERSION	114
3. CONCLUSION	115

II – SUIVI DE LA CORROSION LOCALISEE AMORCEE PAR PIQURE PAR MESURES DE BE..... 115

1. VALIDATION DES MESURES REALISEES SUR LES SYSTEMES DE CORROSION PAR L'ANALYSE DES DSP ET COMPARAISON AVEC LE BRUIT DE L'INSTRUMENTATION	115
2. ETUDE PRELIMINAIRE – ANALYSE TEMPORELLE – TEST 5, S = 27,3 CM² ET TEST 6, S = 4,2 CM²	122
2.1. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE – TEST 5 – S = 27,3 CM ²	122
2.2. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE – TEST 6 – S = 4,2 CM ²	125
3. ANALYSE TEMPORELLE DES ESSAIS APRES OPTIMISATION DE LA PROTECTION DE LA LIGNE D'EAU PAR CATAPHORESE	128
3.1. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE - TEST 7 - S = 7,5 CM ²	128
3.2. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE ET DES MESURES DE SIE – TEST 8 - S = 7,5 CM ²	131
3.3. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE DU TEST 10 - S = 1,5 CM ²	133
4. SYNTHESE	137

III- SUIVI DE LA CORROSION CAVERNEUSE, AVEC CORROSION LOCALISEE AMORCEE PAR PIQUES, PAR MESURES DE BE..... 139

1. VALIDATION DES MESURES REALISEES SUR LES SYSTEMES DE CORROSION PAR L'ANALYSE DES DSP ET COMPARAISON AVEC LE BRUIT DE L'INSTRUMENTATION	139
2. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE EN MODE ZRA	143
3. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE EN MODE GALVANOSTATIQUE	146
4. ANALYSE TEMPORELLE DES ENREGISTREMENTS DE BE EN MODE POTENTIOSTATIQUE	147
5. SYNTHESE	149

IV. DISCUSSION GENERALE..... 149

Introduction

Ce chapitre présente les études de suivi par bruit électrochimique de la corrosion localisée amorcée par piqûre et de la corrosion caverneuse se développant sur des échantillons d'acier API 5L X65 laissés au potentiel de corrosion dans 0,5 M NaHCO_3 contenant des chlorures.

La première partie s'intéresse au comportement électrochimique de l'acier API 5L X65 immergé dans 0,5 M NaHCO_3 avec et sans chlorures au potentiel libre de corrosion. La microscopie électronique à balayage est également utilisée pour observer les attaques par corrosion se développant au potentiel de corrosion en milieu NaHCO_3 contenant des Cl^- .

Les deux parties suivantes présentent les résultats des mesures de BE réalisées en mode ZRA, galvanostatique ou potentiostatique pour le suivi des deux modes de corrosion localisée étudiés.

Nous pourrions alors discuter des potentialités et limites du bruit électrochimique pour le suivi de ces deux modes de corrosion.

I. Comportement en corrosion de l'acier API 5L X65 immergé en milieu NaHCO_3 contenant des ions Cl^- au potentiel de corrosion

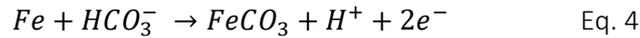
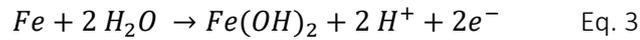
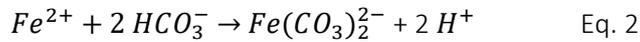
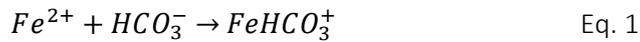
Cette partie présente l'étude du comportement électrochimique de l'acier API 5L X65 immergé, au potentiel de corrosion, dans 0,5 M NaHCO_3 d'une part, et 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl d'autre part, avec et sans dispositif de simulation de crevasse. La microscopie optique et la microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour observer les dissolutions localisées au potentiel de corrosion. L'objectif de cette étape est d'aider à l'interprétation des résultats des mesures de Bruit Electrochimique (BE).

1. Développement de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65 immergé au potentiel de corrosion dans 0,5 M NaHCO_3 et 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl

1.1. Evolution des potentiels de corrosion

La [Figure 74](#) présente le suivi des potentiels de corrosion d'échantillons d'acier API 5L X65 exposés à 0,5 M NaHCO_3 lors du test 1 et 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl lors des tests 2, 3 et 4.

Dans 0,5 M NaHCO₃, le potentiel de corrosion augmente au cours du temps (Figure 74). Cette évolution traduit la passivation du métal dans le milieu selon les équations globales suivantes [81], [82], [83], [84] :



NaHCO₃ se comporte indirectement comme un agent passivant par sa réaction avec le fer lorsque la concentration en HCO₃⁻ (0,5 M), est suffisamment élevée pour conduire à la saturation de la solution en HCO₃⁻ et à la stabilisation de FeCO₃. [32], [88], [31], [81], [89].

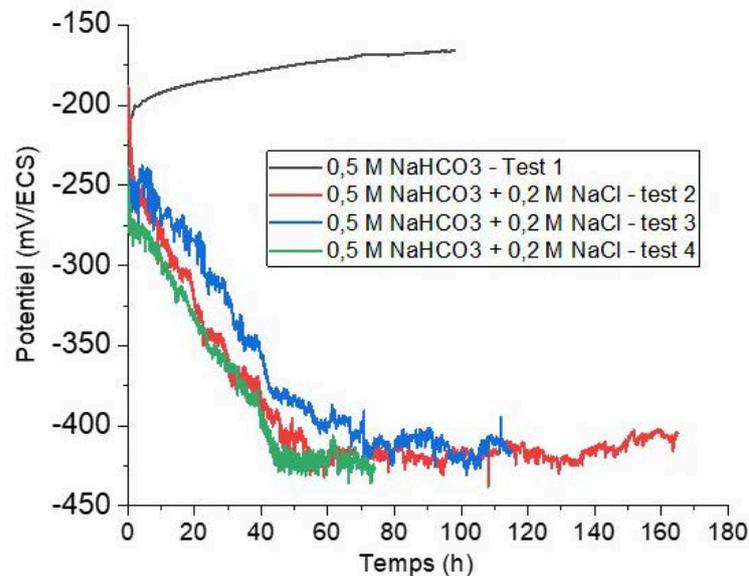


Figure 74: Evolution des potentiels d'abandon d'échantillons d'acier API 5L X65 immergés dans 0,5 M NaHCO₃ et 0,5 M NaHCO₃ + 0,2 M NaCl – tests 1 à 4

Après une pré-immersion pendant 15 min dans 0,5 M NaHCO₃ le potentiel de corrosion de l'échantillon est d'environ -240 mV/ECS. Puis après immersion dans 0,5 M NaHCO₃ + 0,2 M NaCl (Figure 74), le potentiel de corrosion, initialement vers -250 mV/ECS, diminue pendant les 20 à 60 premières heures d'immersion (période P1) jusqu'à se stabiliser vers -425 mV/ECS (période P2). L'ajout de Cl⁻ fait chuter le potentiel, ce qui caractérise une activation du matériau. Cette diminution de potentiel traduit donc un changement de nature et du comportement électrochimique de la couche native présente sur la surface de l'acier. Les observations détaillées plus loin, indiquent des dissolutions localisées du matériau sur ces temps d'immersion, ce qui correspond bien à l'endommagement sous l'effet des chlorures d'un matériau pseudo passivé. Au potentiel de corrosion, il s'installe donc une compétition entre les ions Cl⁻, HCO₃⁻ et OH⁻ dans le milieu qui conduisent respectivement à la destruction locale des zones fragiles et/ou à leur pseudo-passivation et donc à une compétition entre formation et dissolution générale et plus locale du film. Le potentiel de corrosion se stabilise ensuite lorsque la stabilité des processus de formation/dissolution de la couche est atteinte (Figure 74).

Pour la suite de l'étude, la phase de diminution du potentiel de corrosion est appelée phase P1 et la phase de stabilisation du potentiel d'abandon est appelée phase P2.

1.2. Observations des échantillons durant l'immersion

La Figure 75 présente des macrographies d'un échantillon d'acier API 5L X65 prises à différents temps d'immersion. Elles montrent la présence de zones de corrosion localisée dès 6 heures d'immersion. Celles-ci sont recouvertes de produits de corrosion. Après 22 heures d'immersion, l'envergure des attaques a augmenté et de nouvelles zones de corrosion sont observables. Les macrographies réalisées à 67 et 114 heures d'immersion montrent une augmentation du nombre de zones de corrosion

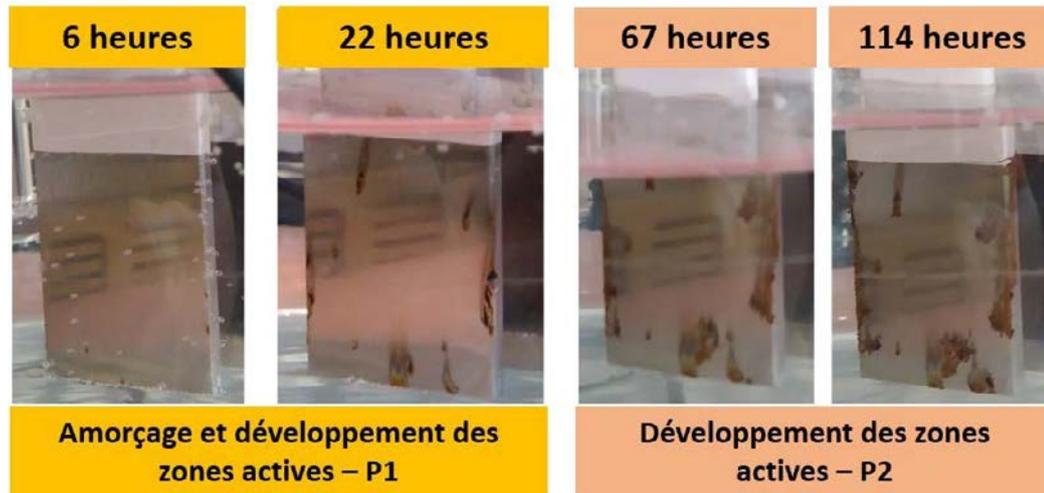


Figure 75 : Photos d'un échantillon d'acier API 5L X65 à différents temps d'immersion dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl

1.3. Observations par MEB après immersion

La Figure 76 présente des images réalisées au MEB de la surface d'un échantillon après plus de 100 heures d'immersion dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl , et après décapage des produits de corrosion. On observe en premier lieu que la surface est recouverte de piqûres de taille micrométrique comme celle présentée en Figure 76-a. La surface de l'échantillon présente également des attaques par corrosion plus importantes, de taille millimétrique comme celle présentée en Figure 76-b. Ces attaques sont formées de zones de dissolution généralisée et de piqûres micrométriques autour desquelles sont réparties de plus petites piqûres (Figure 76-c).

La rupture locale du film peut être expliquée par un modèle bien connu sous le nom de Point Defect Model développé par Macdonald [90]. Les premières piqûres formées se « repassivent » ou se propagent et des produits de corrosion se forment. Ensuite, l'amorçage de nouvelles piqûres métastables sous le dépôt de produits de corrosion, et à proximité, pourrait être directement induit par la propagation stable de ces premières piqûres ou par le principe du « crevice-inducing pit initiation » dont les mécanismes sont expliqués par Dong *et al* [33] et présentés en Figure 77.

Selon ces auteurs, la propagation stable des premières piqûres produit des ions Fe^{2+} qui participent à la formation des produits de corrosion poreux au-dessus des piqûres, par réaction avec les ions OH^- et HCO_3^- [32], [85]. Le caractère anion-sélectif de la couche [16] et son enrichissement local en Cl^- favorise le développement de nouvelles piqûres métastables sous le dépôt de produits de corrosion [91].

Le principe du « crevice-inducing pit initiation » est lié à la mobilité des ions Cl^- et, à la migration des ions OH^- et HCO_3^- de la solution vers l'attaque introduisant alors une compétition avec les ions Cl^- et une

repassivation possible des piqûres. Ceci peut conduire à un processus de nucléation et arrêt stable des piqûres, de plus en plus important dans la zone active recouverte de produits de corrosion

Le confinement et l'acidification locale des zones actives, par les produits de corrosion, conduisent ensuite à la coalescence des piqûres métastables et des premières piqûres, et donc au grossissement des attaques dans les directions horizontales et perpendiculaires.

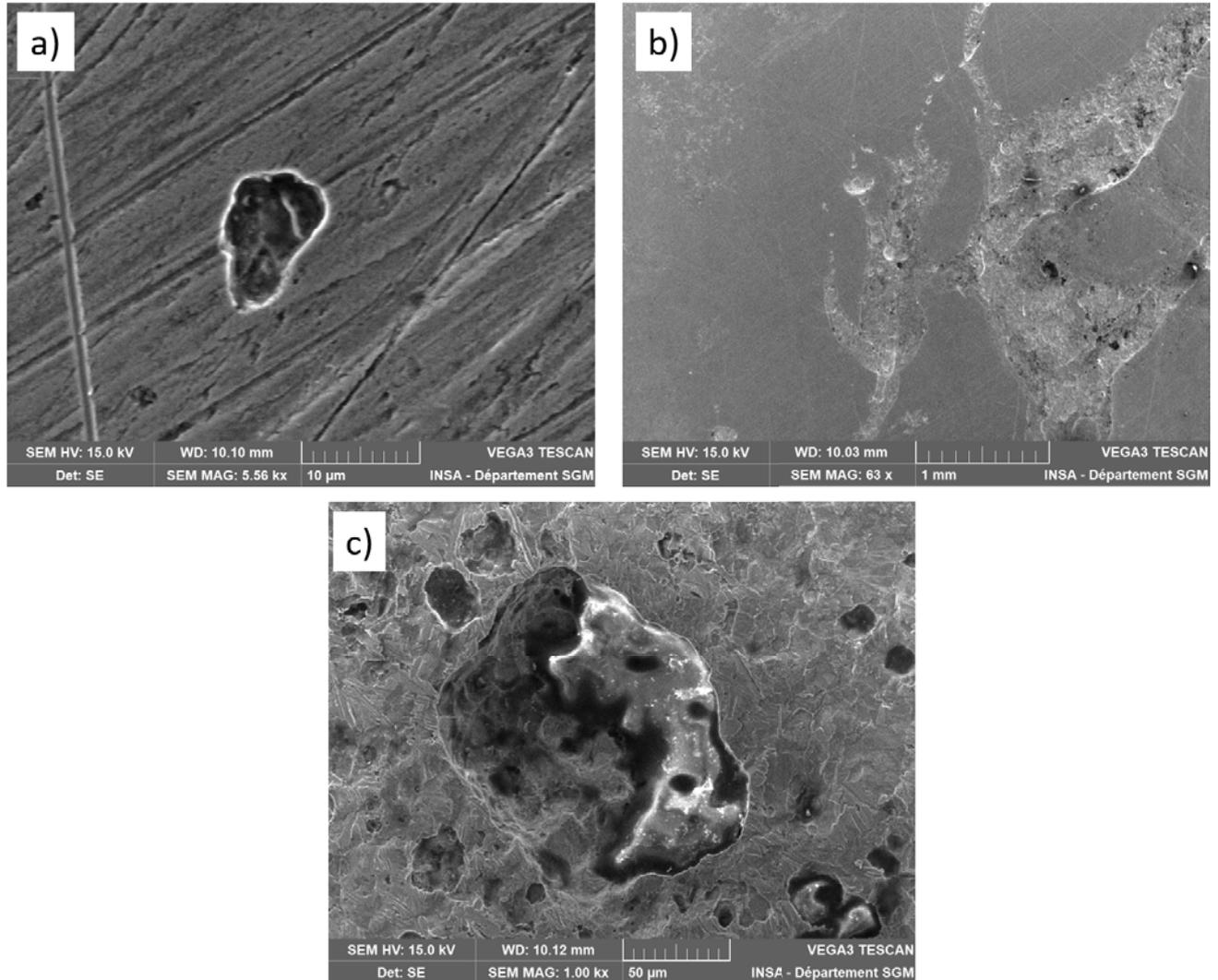


Figure 76 : Images MEB de la surface d'un échantillon après 145 heures d'immersion dans une solution de 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl , et après décapage des produits de corrosion

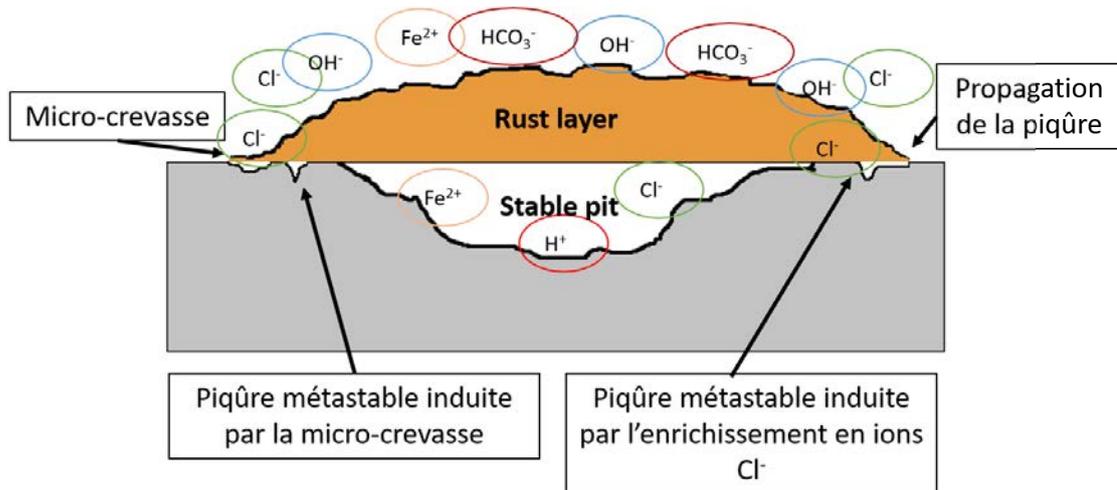


Figure 77 : Représentation schématique de l'amorçage de piqûres métastables sous les produits de corrosion d'après [33]

2. Développement de la corrosion caverneuse sous un dispositif de crevasse au potentiel de corrosion dans 0,5 M NaHCO_3 et 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl

2.1. Evolution des potentiels de corrosion

La Figure 78-a présente le suivi du potentiel de corrosion d'échantillons d'acier API 5L X65 immergés dans 0,5 M NaHCO_3 sans dispositif de crevasse (test 1 - référence) et avec un dispositif de crevasse (test 11).

Lorsque l'acier est immergé dans 0,5 M NaHCO_3 avec un dispositif de crevasse, on peut d'abord observer une diminution rapide du potentiel de corrosion suivie d'une augmentation rapide puis plus lente de ce potentiel avant sa stabilisation autour de -170 mV/ECS. Ce phénomène paraît normal compte tenu du caractère passivant de la solution. En revanche, on peut constater la présence de fluctuations rapides du potentiel caractéristiques de corrosion localisée. L'amorçage de ce mode de corrosion est lié à l'aération différentielle qui entraîne un couplage galvanique entre les zones aérées et non aérées. Entre 5 et 20 heures d'immersion, on peut observer de nombreux sauts de potentiel, rapides, presque périodiques, et d'amplitude d'environ 2 à 3 mV. Après 20 heures d'immersion, ces fluctuations sont moins rapides et d'amplitudes plus importantes (jusqu'à 10 mV) suggérant des processus plus importants comme le montre la Figure 79.

Cottis [56] explique que les processus de formation et de propagation de la caverne sont similaires à ceux liés au développement de piqûres métastables. La corrosion caverneuse est normalement accompagnée d'une chute brutale en potentiel relative à l'apparition d'une nouvelle zone active [31], [56], [92], [93]. Néanmoins, il peut arriver que la zone passive ne soit pas capable de fournir le courant nécessaire pour compenser le courant anodique généré par la propagation de la caverne. On observe alors des oscillations en potentiel assez chaotiques résultant de processus instables. Dans notre cas, ces phénomènes prennent de l'importance au cours du temps sans finalement prendre le pas sur le comportement globalement passif de l'échantillon.

L'évolution du potentiel de corrosion de l'échantillon immergé sans dispositif de crevasse conforte également cette hypothèse puisque son évolution est identique mais ne comporte néanmoins pas de fluctuations caractéristiques de corrosion localisée. Le processus de corrosion en cours de développement sur l'échantillon équipé du dispositif de caverne résulte bien de phénomènes métastables qui n'atteignent pas le stade de la propagation stable.

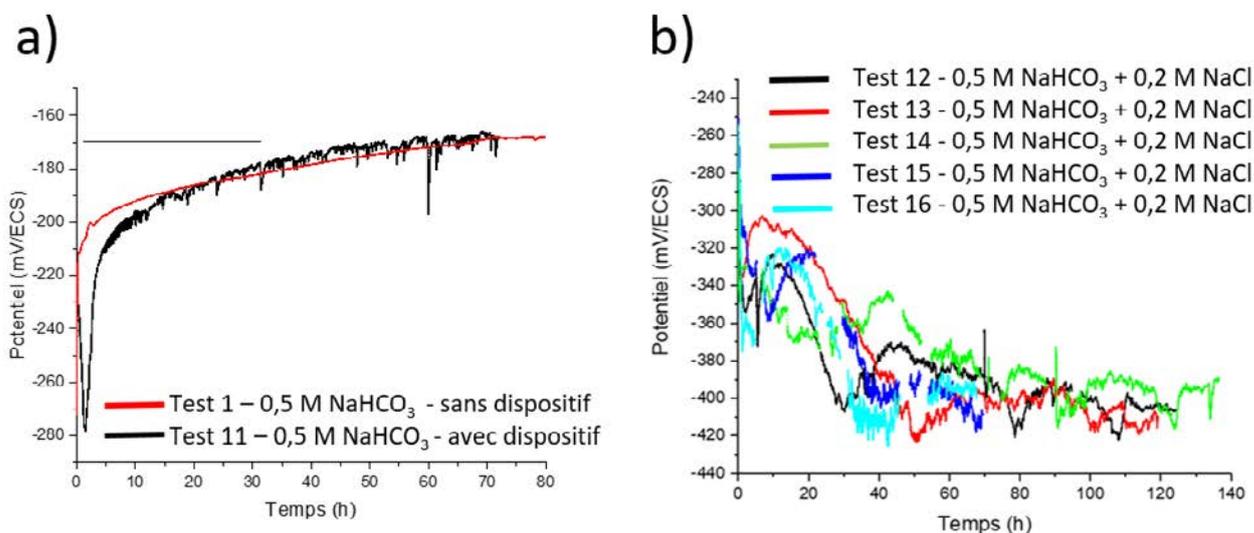


Figure 78: Suivi du potentiel de corrosion des échantillons API 5L X65 immergés dans a) 0,5 M NaHCO_3 (tests 1 et 11) et b) 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl (tests 12 à 16)



Figure 79: Macrographies des deux faces de l'échantillon du test 11 après 90 heures d'immersion dans 0,5 M NaHCO_3

La Figure 78-b présente le suivi du potentiel de corrosion d'échantillons d'acier API 5L X65 immergés dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl (tests 12 à 16). Le potentiel d'abandon évolue en plusieurs étapes. Durant les cinq premières heures d'immersion, le potentiel de corrosion augmente de -350 à -300 mV/ECS. Il diminue ensuite lentement durant 10 à 15 heures puis diminue plus rapidement durant 20 à 30 heures avant de stabiliser aux environs de -425 mV/ECS. Plusieurs auteurs [31], [56], [92], [93] associent la chute lente puis plus rapide du potentiel de corrosion à une caractéristique de la corrosion caverneuse. Pour autant, lorsque la diminution franche du potentiel survient, son évolution est analogue à celle observée précédemment lorsque la corrosion localisée se développe à la surface de l'échantillon.

Pour la suite de l'étude, la phase de diminution du potentiel de corrosion sera également appelée phase P1 et la phase de stabilisation sera appelée phase P2.

2.2. Observations des échantillons durant l'immersion

La Figure 80 présente l'aspect d'un échantillon d'acier API 5L X65 du test 14 après différents temps d'immersion dans $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$. Les résultats montrent l'émergence de deux types de corrosion dès 7 heures d'immersion. En effet, il semble que la corrosion caverneuse ait débuté sous le dispositif de crevasse situé au centre de l'échantillon, tandis que l'on peut également observer, à l'extérieur du dispositif de crevasse, la formation de zones actives isolées de nature identique à celles observées précédemment. Après 45 heures d'immersion, de nouvelles zones sont présentes tandis que les attaques préalablement formées et la caverne au centre de l'électrode continuent de se développer en se recouvrant de produits de corrosion capilotractés. Enfin, il semble qu'après 103 heures d'immersion, aucune nouvelle zone de corrosion visible ne soit formée. La Figure 81 présente un schéma du développement de la corrosion sous le dispositif de caverne.



Figure 80: Présentation de l'aspect d'un échantillon du test 14 à différents temps d'immersion

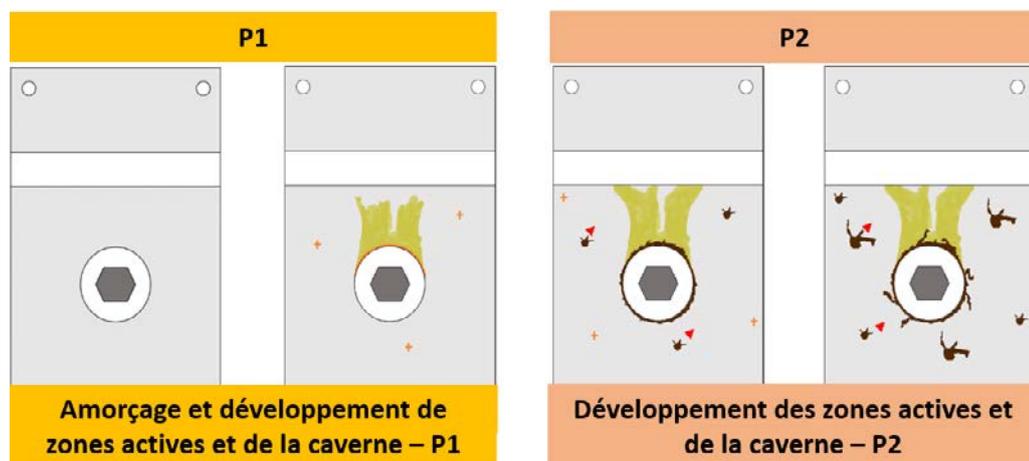


Figure 81: Représentation schématique du développement des dégradations localisées survenant au cours de l'immersion d'un échantillon d'acier API 5L X65 muni d'un dispositif de crevasse crénelé dans une solution de $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$

2.3. Observations macro-microscopiques après immersion

La Figure 82 présente la surface d'un échantillon d'acier API 5L X65 du test 12 après 120 heures d'immersion dans $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$, avant enlèvement des produits de corrosion. La figure présente également des agrandissements des zones attaquées après décapage des produits de corrosion.

La Figure 83 présente des micrographies et une profilométrie d'une crevasse développée sous le dispositif de caverne crénelé. Il semble que les cavernes se soient propagées en profondeur à la périphérie du dispositif de crevasse et sous le dispositif de caverne. La profondeur des cavernes peut atteindre $120 \mu\text{m}$ à la périphérie du dispositif de crevasse mais est peu importante sous le dispositif. On peut noter que les cavernes se propagent de l'extérieur vers l'intérieur du dispositif.



Figure 82: Aspect d'un échantillon du test 12 après 120 heures d'immersion dans $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$

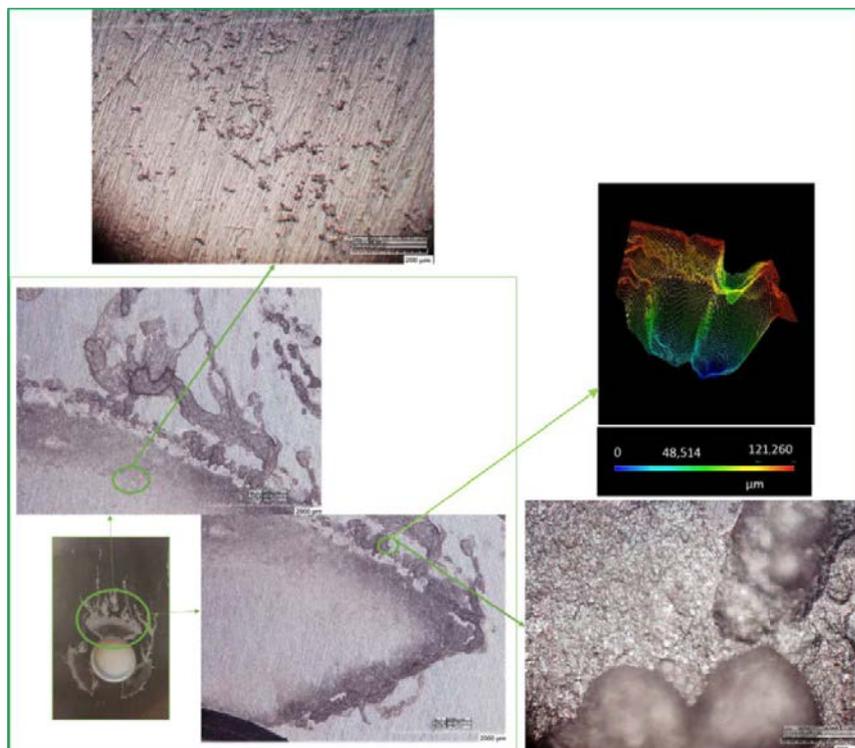


Figure 83 : Micrographies et profilométrie d'une attaque caverneuse en créneaux formée sur un échantillon du test 2 après 120 heures d'immersion dans $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$

3. Conclusion

L'immersion d'un échantillon d'acier API 5L X65 au potentiel de corrosion dans 0,5 M NaHCO₃ + 0,2 M NaCl provoque le développement de processus de corrosion localisée amorcée par piqûre et de corrosion caverneuse sous un dispositif de crevasse.

Dans les deux cas, le potentiel de corrosion diminue rapidement durant les premiers jours d'immersion (phase P1) puis se stabilise aux environs de - 400 à - 420 mV/ECS (phase P2). Cette diminution de potentiel traduit un changement de la nature et du comportement électrochimique de la couche présente à la surface du métal. Lorsque l'échantillon est équipé d'un dispositif de crevasse, la diminution rapide du potentiel est précédée par une très faible diminution du potentiel relative à la période d'incubation de la crevasse avant sa propagation stable.

Le développement de la corrosion localisée amorcée par piqûre se traduit par des piqûres de tailles micrométriques qui se repassivent ou se propagent et se recouvrent de produits de corrosion. Leur propagation stable et le phénomène du « crevice-inducing pit initiation » [33] entraînent la formation de nouvelles piqûres sous le dépôt de produits de corrosion mais également le développement de corrosion généralisée non uniforme sous le dépôt après des temps plus longs d'immersion.

Lorsque l'échantillon est équipé d'un dispositif de crevasse, corrosion caverneuse et corrosion localisée à l'extérieur du dispositif se développent simultanément.

II – Suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre par mesures de BE

Cette section présente les résultats du suivi, par BE en mode ZRA, de la corrosion localisée amorcée par piqûre. Deux paramètres capables d'influencer la qualité des mesures et la visibilité des transitoires liés à la corrosion localisée amorcée par piqûre sont étudiés : la taille de la surface exposée des échantillons ainsi que la valeur de la fréquence d'échantillonnage des mesures.

Nous pourrions alors discuter des jeux de paramètres permettant, dans notre cas, une utilisation optimale de la technique.

1. Validation des mesures réalisées sur les systèmes de corrosion par l'analyse des DSP et comparaison avec le bruit de l'instrumentation

La validation des mesures de BE est une étape essentielle permettant de ne pas induire d'erreurs dans l'interprétation des données. Cette validation repose sur l'analyse des DSP en potentiel et en courant, ainsi que sur l'analyse de l'impédance de bruit qui en découle. Il est en effet impossible de valider des mesures de BE en analysant seulement les enregistrements temporels. Il s'agit, par exemple, de savoir si le bruit enregistré

est entaché d'erreurs dues au repliement de spectre ou bien s'il provient du système de corrosion ou bien encore de l'instrumentation. Il se peut effectivement que les enregistrements soient partiellement altérés par le bruit d'instrumentation ou bien encore que le bruit de l'instrumentation soit plus élevé que le bruit du système de corrosion. Ceci peut notamment arriver en cas de mauvais paramétrage des mesures de BE ou dans le cas d'études de systèmes très peu bruyants comme les systèmes passifs.

Plusieurs tailles d'échantillons ont été successivement étudiées : 27,3 cm², 4,2 cm², 7,5 cm² et 1,5 cm². Il s'agit donc d'abord de valider les mesures et d'observer la contribution du bruit de l'instrumentation en comparant les DSP en potentiel et en courant issues, des enregistrements liés aux système de corrosion et aux cellules fictives dont l'impédance est proche de celle du système de corrosion étudié.

Dans le cas du test 5 - S = 27,3 cm², les enregistrements de BE ont été réalisés pour une valeur de *IE range* égale à 600 μA et une fréquence d'échantillonnage f_e de 10 Hz. Il convient donc de comparer les DSP du BE mesuré aux DSP de cellules fictives ayant les mêmes paramètres d'enregistrement (*IE range* = 600 μA et f_e = 10 Hz) pour quantifier le bruit de l'instrumentation. Pour la comparaison, il faut choisir les cellules fictives dont la valeur des résistances est proche de la valeur de l'impédance des électrodes. Lorsque l'impédance des électrodes n'est pas connue, on a un accès indirect à sa valeur en considérant l'impédance de bruit Z_n définie comme :

$$Z_n = \sqrt{\frac{\Psi_E}{\Psi_I}}$$
 car l'impédance de bruit est égale au module de l'impédance des électrodes lorsque le bruit provient bien de la corrosion des électrodes [61].

La Figure 84 présente l'évolution des DSP de potentiel et de courant ainsi que l'impédance de bruit Z_n en fonction de la fréquence pour les différents enregistrements de bruit réalisés au cours de l'immersion des échantillons. Les résultats montrent d'abord une évolution de Z_n comprise entre 10 Ω et 3000 Ω. Il apparaît ainsi nécessaire de comparer les DSP du bruit du système de corrosion avec les DSP des enregistrements réalisés sur des cellules fictives de résistances de valeurs comprises entre 10 Ω et 10 kΩ (10 Hz, *IE Range* = 600 μA).

En dehors des chutes brutales près de $\frac{f_e}{2} = 5$ Hz dues au filtre anti-repliement, les DSP en potentiel relatives au système de corrosion sont pratiquement au niveau du bruit de l'instrumentation au-dessus de 1 Hz. Ceci suggère donc une légère contribution du bruit de l'instrumentation lorsque la fréquence d'échantillonnage est supérieure à 1 Hz. Par ailleurs, les DSP en potentiel du système de corrosion présentent un pic entre 1 et 2 Hz : dans cette gamme de fréquences, ce pic pourrait provenir d'un phénomène de vibration des échantillons.

Les DSP en courant du système de corrosion se positionnent au-dessus des DSP des cellules fictives, sauf pour celle de résistance égale à 10 Ω pour les temps d'immersion de 6 et 27 h. Ceci montre qu'il n'y a pas de contribution du bruit de l'instrumentation pour les enregistrements réalisés après de longs temps d'immersion (> 27 heures). Dans ce cas, l'impédance de bruit Z_n est égale au module d'impédance $|Z|$ des électrodes que l'on pourrait mesurer par SIE. Pour les temps d'immersion de 6 et 27 h, la valeur de Z_n ne s'approche de 10 Ω que pour les fréquences supérieures à 1 Hz, ce qui montre que le bruit d'instrumentation n'est pas négligeable à ces fréquences. La contribution du bruit de l'instrumentation peut être confirmée d'une seconde manière. En effet, les DSP du BE mesurées à 6 et 27 h d'immersion présentent une légère incurvation au-dessus de 1 Hz. U. Bertocci et F. Huet [94] ont montré que cette augmentation de la DSP avec la fréquence provenait du bruit de l'instrumentation.

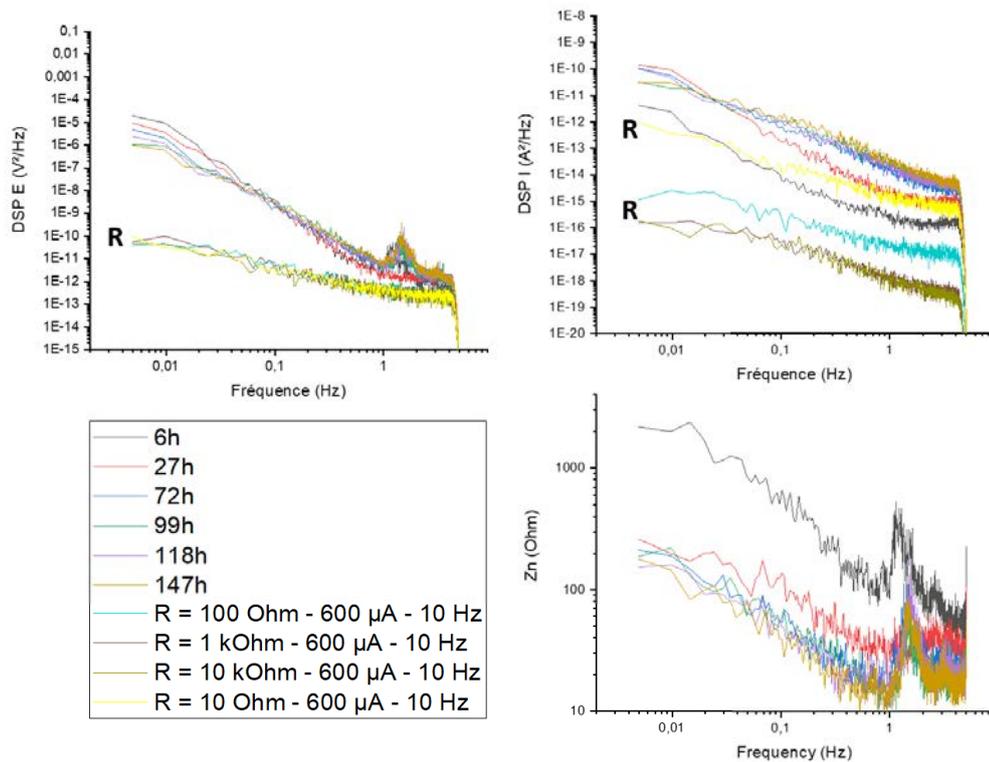


Figure 84 : Evolution de l'impédance de bruit Z_n et des DSP en potentiel et en courant des mesures du bruit de l'instrumentation (10 Hz, IE Range = 600 μA , $R = 100 \Omega$, 1 $\text{k}\Omega$ et 10 $\text{k}\Omega$) et des enregistrements du système de corrosion à différents temps d'immersion – Test 5 ($S = 27,3 \text{ cm}^2$, vernis + teflon)

Pour obtenir une plus forte amplification des signaux, les enregistrements du test 6 - $S = 4,2 \text{ cm}^2$ ont été réalisés pour différentes valeurs de *IE range*, 6 ou 60 μA . Le même protocole de comparaison en utilisant des cellules fictives pour l'analyse des mesures a été utilisé pour ces essais. Les valeurs de résistances des cellules fictives choisies pour la comparaison, dans le cas ici où $f_e = 10 \text{ Hz}$ et *IE Range* = 6 ou 60 μA , sont $R = 100 \Omega$, 1 $\text{k}\Omega$, 10 $\text{k}\Omega$ et 100 $\text{k}\Omega$ puisque l'impédance de bruit évolue entre 100 $\text{k}\Omega$ et 100 Ω comme le montre la Figure 85. Cette figure présente également l'évolution des DSP en courant et potentiel des enregistrements de BE du système de corrosion. Les résultats obtenus sont similaires à ceux du test 5, c'est-à-dire qu'au-delà de 1 Hz, on peut observer une contribution non négligeable du bruit de l'instrumentation en potentiel pour l'ensemble des mesures et en courant, surtout pour la mesure réalisée à 4 h d'immersion.

Ainsi, il semble qu'utiliser une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz, pour analyser les fréquences inférieures à 0,5 Hz, permette de s'affranchir, dans notre cas, de la contribution du bruit de l'instrumentation et d'obtenir des enregistrements traduisant uniquement les processus de corrosion. Néanmoins, les processus de corrosion par piqûres étant des processus rapides, ils sont, sans tenir compte de la contribution du bruit de l'instrumentation, plus aisément visibles lorsqu'une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz est utilisée.

Mais, le test 6 – $S = 4,2 \text{ cm}^2$ comporte un biais puisqu'une forme de corrosion caverneuse s'est développée à la ligne d'eau. Dans le but de minimiser l'apparition d'une seconde forme de corrosion localisée sous la protection de la ligne d'eau des échantillons, les échantillons des tests présentés ensuite ont été protégés en utilisant une résine cataphorétique.

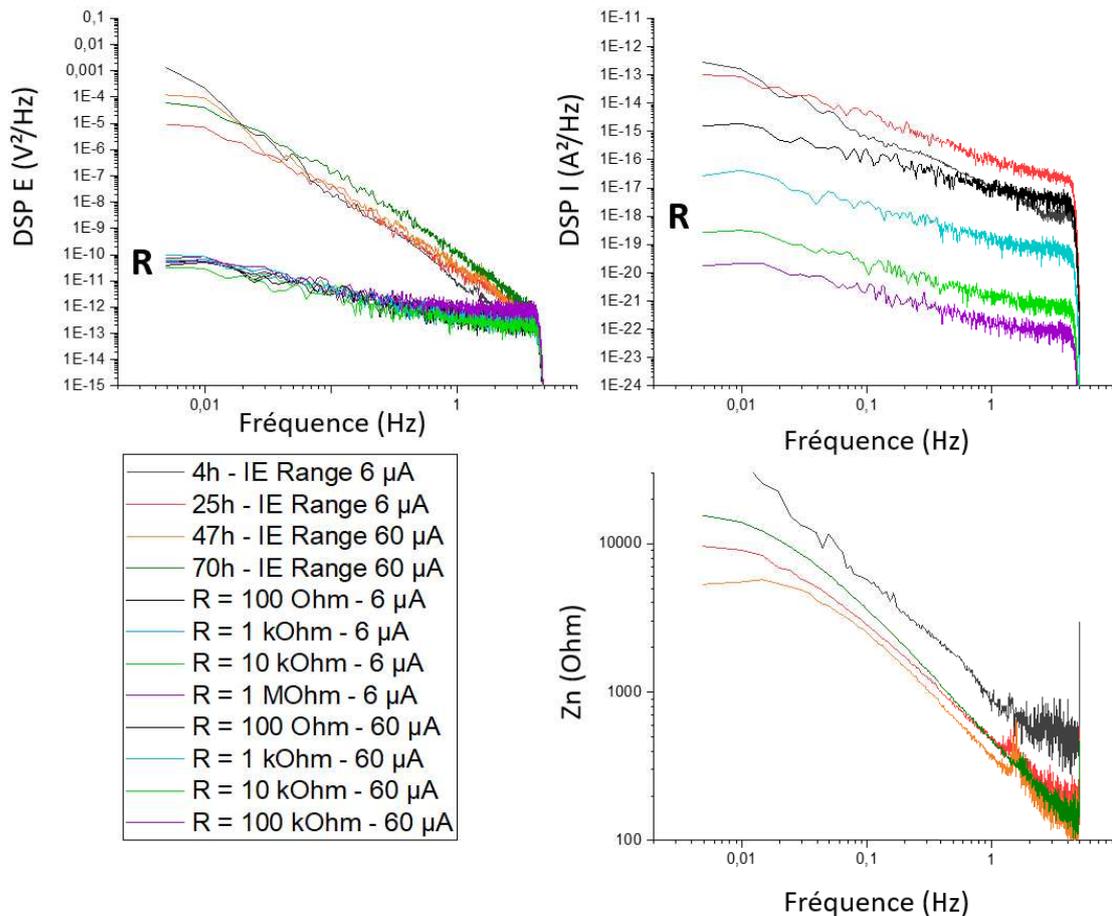


Figure 85: Evolution de l'impédance de bruit Z_n et des DSP en potentiel et en courant des mesures du bruit de l'instrumentation (10 Hz, IE Range = 6 à 60 μ A, R = 100 Ω , 1 k Ω , 10 k Ω et 100 k Ω et des enregistrements du système de corrosion à différents temps d'immersion – Test 6 ($S = 4,2$ cm², vernis + teflon)

De plus, une nouvelle méthodologie de mesure a été proposée : mesures à 10 Hz durant 28 min (étape 1), 1 Hz durant 70 min (étape 2) et 10 Hz durant 28 min (étape 3). Cette méthodologie permet d'abord de vérifier la contribution du bruit de l'instrumentation à 1 Hz et 10 Hz. Pour obtenir des mesures parfaitement fiables, l'état de corrosion du système doit être stationnaire sur le temps de mesure ce qui se traduit par un recouvrement correct des DSP obtenues pour les différentes fréquences d'échantillonnage. La répétition des mesures à 10 Hz de l'étape 3 permet enfin d'observer la stabilité du système.

La [Figure 86](#) et la [Figure 87](#) présentent l'évolution des impédances de bruit, des DSP en potentiel et des DSP en courant des enregistrements réalisés respectivement à 10 Hz et 1 Hz lors du test 7 où la surface des électrodes est de 7,5 cm². De même que pour les essais précédents, on peut constater la contribution du bruit de l'instrumentation au-dessus de 1 Hz sur les DSP en potentiel et en courant des enregistrements à 10 Hz. En revanche, les DSP correspondant aux enregistrements réalisés à 1 Hz montrent que l'ensemble du bruit mesuré est lié à la corrosion.

La [Figure 87](#) et la [Figure 88](#) présentent respectivement une superposition des DSP en potentiel et en courant de mesures réalisées à différents temps d'immersion et différentes fréquences d'échantillonnage. On peut constater une superposition correcte des courbes après 31 heures d'immersion traduisant le fait que le système a atteint un état stationnaire maintenu identique sur le temps des mesures, et que le nombre de transitoires enregistrés par unité de temps à $f_e = 1$ ou 10 Hz est équivalent sur le temps des mesures.

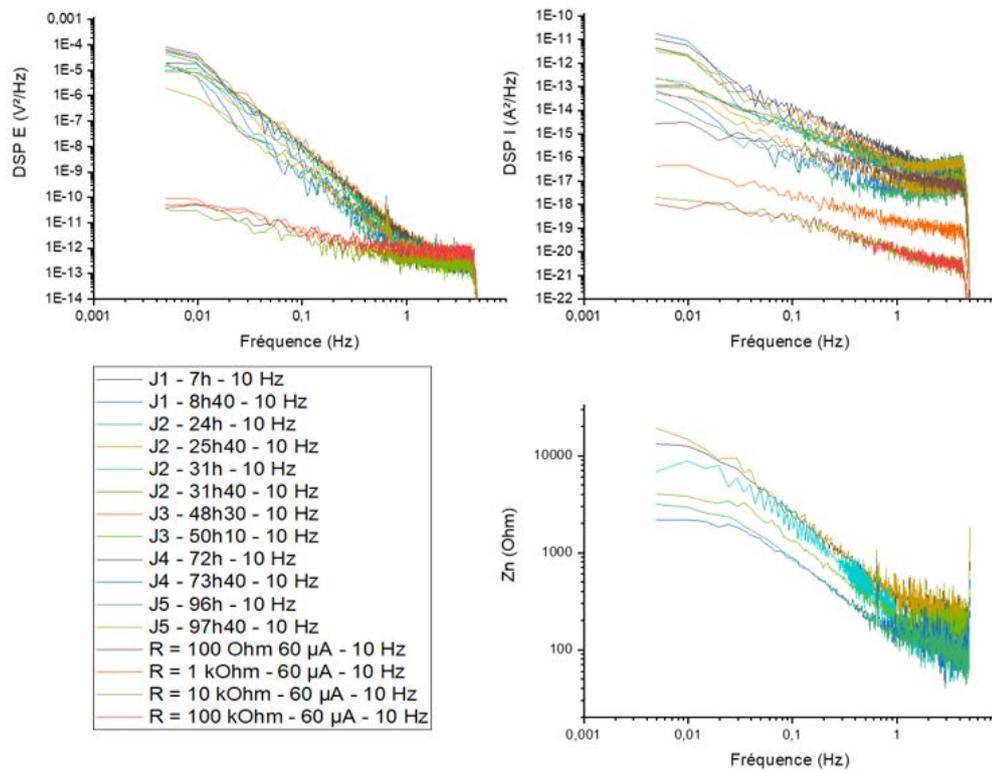


Figure 86: Impédance de bruit, DSP en potentiel et en courant des enregistrements réalisés à 10 Hz lors des étapes 1 et 3 – Test 7 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

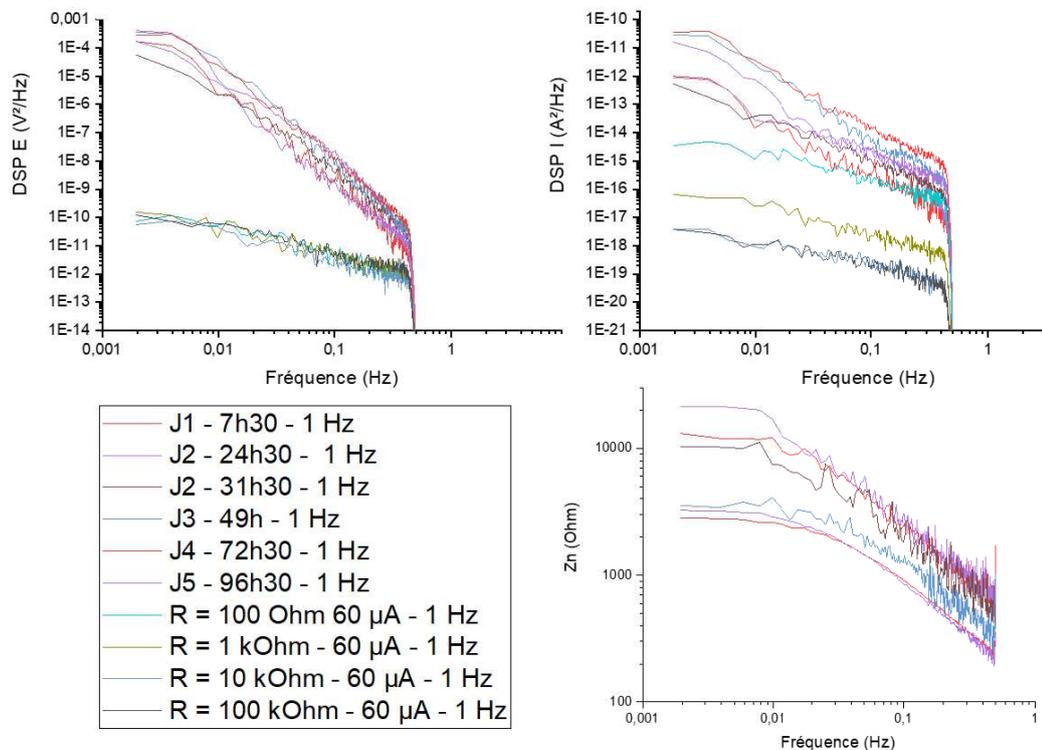


Figure 87: Impédance de bruit, DSP en potentiel et en courant des enregistrements réalisés à 1 Hz lors de l'étape 1 – Test 7 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

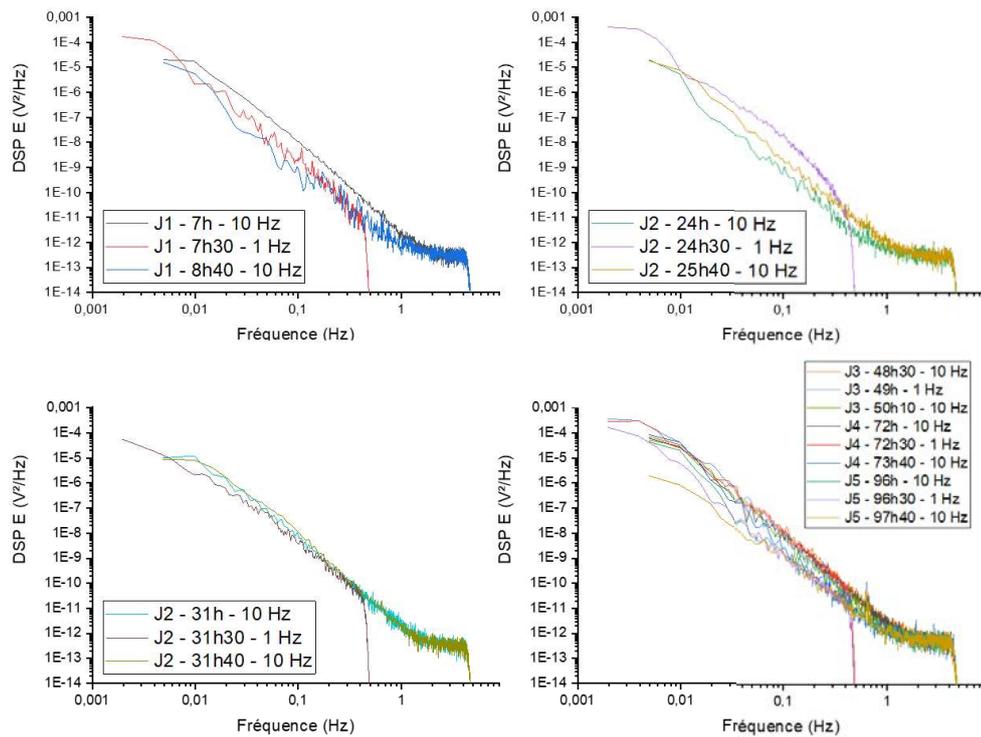


Figure 88: Superposition des DSP de potentiel des enregistrements réalisés à différentes fréquences d'échantillonnage et différents temps d'immersion – Test 7 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

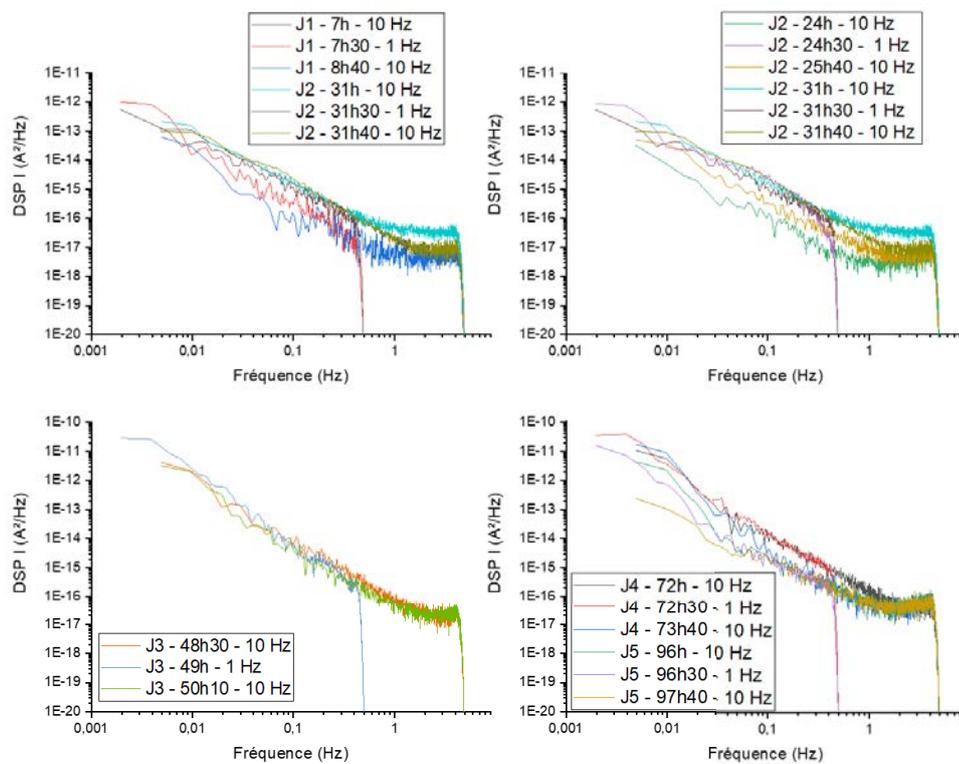


Figure 89: Superposition des DSP de courant des enregistrements réalisés à différentes fréquences d'échantillonnage et différents temps d'immersion – Test 8 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

La Figure 90 présente l'évolution des impédances de bruit, des DSP en potentiel et des DSP en courant des enregistrements réalisés à 10 et 1 Hz lors des étapes 1,2 et 3 d'enregistrement du test 8 réalisé dans les mêmes conditions ($S = 7,5 \text{ cm}^2$). On peut également constater une contribution du bruit de l'instrumentation en courant et en potentiel au-delà de 1 Hz.

Une taille de surface exposée plus petite de $1,5 \text{ cm}^2$ a été utilisée également lors du test 9 où l'une des électrodes a subi de la corrosion cavernueuse sous la ligne d'eau et lors du test 10 où les deux électrodes n'ont pas subi d'attaque sous la ligne d'eau. Les conclusions sur la contribution du bruit d'instrumentation sont identiques à celles des tests 7 et 8 ; les résultats sont présentés en Annexe 5.

L'analyse des enregistrements du BE dans le domaine fréquentiel a permis de prendre conscience de l'importance du choix de la fréquence d'échantillonnage sur la qualité des mesures. L'utilisation consécutive de différentes fréquences d'échantillonnage permet également de constater la stabilité du système de corrosion sur le temps de mesure.

A partir de l'allure des DSP et de la comparaison avec celles d'un système fictif dans les mêmes conditions de mesure, nous avons pu montrer que le bruit de l'instrumentation pouvait avoir une influence sur les enregistrements aux fréquences supérieures à 1 Hz. Par conséquent, ici, lorsque la fréquence d'échantillonnage est fixée à 1 Hz, le BE mesuré provient uniquement des processus de corrosion sur les électrodes. Après cette analyse du BE dans le domaine fréquentiel, nous allons maintenant analyser les signaux dans le domaine temporel, en particulier pour observer les transitoires de potentiel et de courant liés aux processus localisés de corrosion, et observer l'influence de la taille des électrodes et de la fréquence d'échantillonnage pour étudier au mieux ces processus.

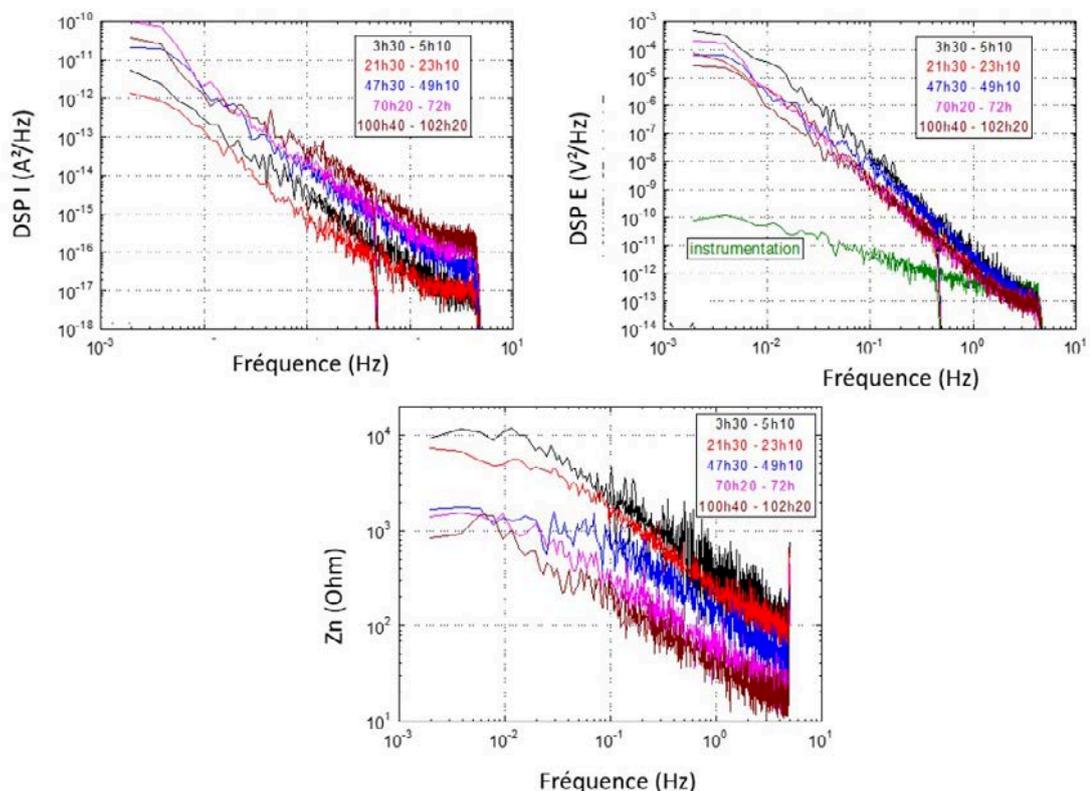


Figure 90: Impédance de bruit, DSP en potentiel et en courant des enregistrements réalisés à 1 Hz et 10 Hz lors des étapes 1,2 et 3– Test 8 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

2. Etude préliminaire – analyse temporelle – Test 5, $S = 27,3 \text{ cm}^2$ et test 6, $S = 4,2 \text{ cm}^2$

2.1. Analyse temporelle des enregistrements de BE – Test 5 – $S = 27,3 \text{ cm}^2$

Durant le test 5 – $S = 27,3 \text{ cm}^2$, les deux échantillons, immergés durant 140 heures dans $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$, ont présenté plusieurs attaques de corrosion de chaque côté comme présenté en Figure 92.

La Figure 92 présente les enregistrements du potentiel de couplage des électrodes mesuré en continu et du courant mesuré à différents temps d'immersion, réalisés lors de ce test ($f_e = 10 \text{ Hz}$). Les résultats montrent que le potentiel de couplage suivi par BE (Figure 92-a) évolue de façon similaire au potentiel de corrosion d'un échantillon immergé dans le même milieu (Figure 74).

En ce qui concerne l'évolution globale du courant moyen (Figure 92-b), elle traduit la symétrie ou dissymétrie des processus de corrosion entre les deux électrodes d'acier API 5L X65. En début d'immersion, à 6 heures, où le système est dans la phase P1 d'activation préférentielle de certaines zones, la valeur moyenne du courant est proche de 0, ce qui signifie que la corrosion des échantillons est identique sur les deux électrodes. Après 27 heures d'immersion, le courant moyen est positif et fluctue entre $+20$ et $+40 \mu\text{A}$, ce qui traduit une accélération de la corrosion sur une des deux électrodes. A partir de 72 heures d'immersion, le courant moyen, jusqu'alors positif, devient négatif et fluctue entre 0 et $-40 \mu\text{A}$. Ce changement de signe du courant moyen entre 27 heures et 72 heures traduit un changement de l'équilibre du système entre les phases P1 et P2, c'est-à-dire que la contribution de la corrosion de chaque électrode a changé entre les deux phases.

La Figure 92-c permet également de constater que l'amplitude des fluctuations de courant varie au cours de l'immersion des électrodes. A 6 heures d'immersion, pendant la phase P1, l'amplitude des fluctuations est de quelques μA tandis qu'en phase P2, elle peut aller jusqu'aux environs de $20 \mu\text{A}$. L'augmentation de l'amplitude des fluctuations traduit donc une augmentation de la corrosion

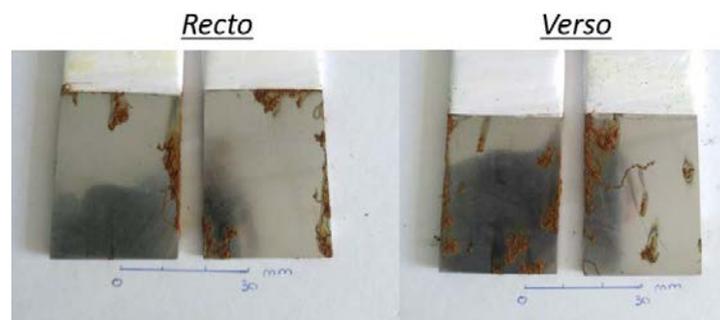


Figure 91: Photos des surfaces des échantillons du test 5 - $S = 27,3 \text{ cm}^2$ après 140 heures d'immersion dans $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$

La Figure 93 présente les enregistrements simultanés de BE en potentiel et en courant réalisés après 6 heures et 27 heures d'immersion durant la phase P1. Le potentiel mesuré présente des fluctuations d'amplitude inférieure à 10 mV pour ces deux durées d'immersion, mais l'amplitude des fluctuations de courant augmente de $3 \mu\text{A}$ (à 6 heures) à $20 \mu\text{A}$ (à 27 heures). Ceci traduit une activité de corrosion de plus en plus soutenue. Sur la Figure 93-a, il est difficile de conclure sur l'apparition d'attaques localisées par l'observation des fluctuations de potentiel car on ne discerne pas de transitoires isolés. Par contre, il est

possible d'observer des transitoires isolés de courant. En réalisant un zoom sur l'axe des temps (Figure 93-b), on voit apparaître des transitoires simultanés sur les enregistrements de courant et de potentiel qui sont caractéristiques de la formation de piqûres sur chacune des électrodes. Le sens de direction des pics de courant (positif ou négatif) dépend de l'électrode subissant l'attaque, alors que les pics de potentiel associés sont toujours dans le sens négatif [31], [65], [95]. L'apparition de ces transitoires spontanés de dépassivation-repassivation démontre le caractère aléatoire de l'amorçage des piqûres durant la phase P1. On peut constater que ces transitoires durent seulement une vingtaine de secondes et sont de faible amplitude. Après 27 heures d'immersion (Figure 93-c), aucun transitoire caractéristique de piqûre n'est discernable.

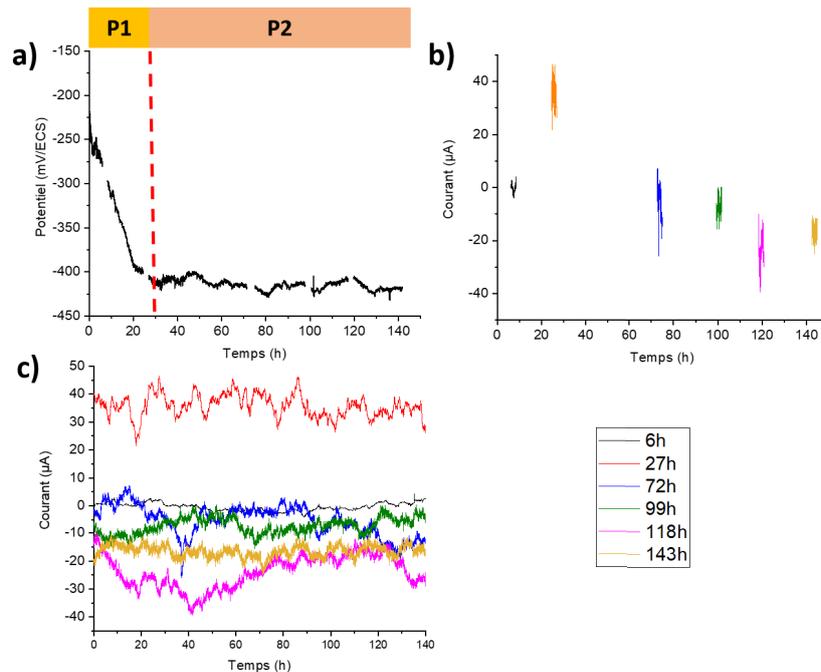


Figure 92: Enregistrements du bruit électrochimique réalisés lors du test 5 ($S = 27,3 \text{ cm}^2$, teflon + vernis) a) BE en potentiel, b) BE en courant et c) comparaison des enregistrements de BE en courant

La Figure 94 présente les enregistrements en courant et en potentiel réalisés à différents temps d'immersion lors de la phase P2 de stabilisation du potentiel. Seuls deux des quatre enregistrements, de temps d'immersion éloignés, sont présentés puisqu'ils présentent tous les mêmes caractéristiques. La première remarque est qu'aucun de ces enregistrements ne présente de signes caractéristiques du développement de piqûres. Néanmoins, l'amplitude des fluctuations du courant est nettement supérieure à celle observée durant la phase P1 montrant une évolution de l'activité en corrosion au cours du temps.

Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer l'absence de transitoires relatifs au développement de piqûres sur les enregistrements. Tout d'abord, la vitesse de formation des piqûres augmente avec le temps d'immersion. De ce fait, cette augmentation induit des transitoires qui deviennent ensuite trop nombreux et se recoupent. Ce phénomène peut également être exacerbé par la taille des électrodes. En effet, dans ce cas, la taille importante des surfaces exposées des électrodes ($27,3 \text{ cm}^2$) conduit nécessairement à la formation d'un nombre important d'attaques et donc à la superposition de transitoires de dépassivation-repassivation nombreux, qui se superposent et deviennent difficilement identifiables. En revanche, ce nombre important de piqûres et le développement des attaques sont à l'origine de l'augmentation de l'amplitude des fluctuations de courant. Ensuite, après des temps longs d'immersion, les processus liés au développement de la corrosion sont plutôt associés à des mécanismes de corrosion

généralisée non uniforme sous dépôt qui peuvent également expliquer la présence de fluctuations d'amplitudes plus lentes mais plus importantes.

Par ailleurs, de la corrosion caverneuse s'est développée à la ligne d'eau et on ne peut pas non plus exclure la contribution, sur les enregistrements, de la corrosion caverneuse sous la ligne d'eau

Enfin, l'analyse des DSP en potentiel montre ici une importante contribution du bruit de l'instrumentation sur les enregistrements au-delà de 1 Hz. Il serait donc intéressant de travailler sur une fréquence d'échantillonnage plus faible de 1 Hz, afin de pouvoir s'affranchir de la contribution du bruit de l'instrumentation et augmenter la qualité des enregistrements.

Ainsi, ces enregistrements de BE sont seulement caractéristiques d'un processus de corrosion continu, qu'il s'agisse de corrosion localisée, de corrosion caverneuse ou de corrosion généralisée non uniforme [31], [65].

Réduire la taille de la surface exposée constitue donc un premier axe de travail pour améliorer la qualité des enregistrements et la visibilité des transitoires. Jiang *et al.* [96] ont d'ailleurs mis en évidence l'influence de la taille de la surface exposée à la solution sur l'allure des enregistrements de BE. En utilisant des surfaces exposées de $0,5 \text{ cm}^2$, Dong *et al.* [33] ont constaté l'apparition de transitoires de piqûres très nombreux lorsqu'un processus continu d'apparition de piqûres s'établit. Dans cette optique, des mesures de BE ont été réalisées sur des échantillons de surface exposée plus petite $S = 4,2 \text{ cm}^2$ (test 6).

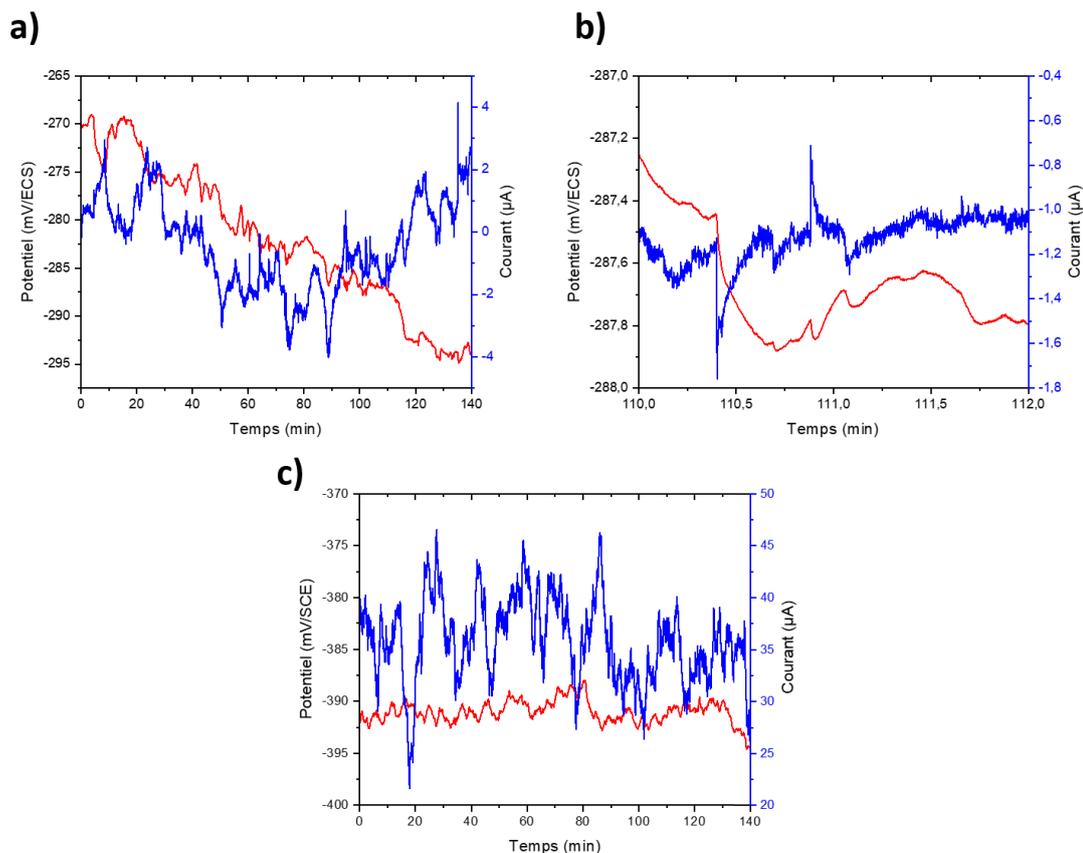


Figure 93: Enregistrements de BE en courant et en potentiel réalisés durant le test 5 ($S = 27,3 \text{ cm}^2$, teflon + vernis) – 10 Hz, phase P1 – a) et b) 6 heures, c) 27 heures

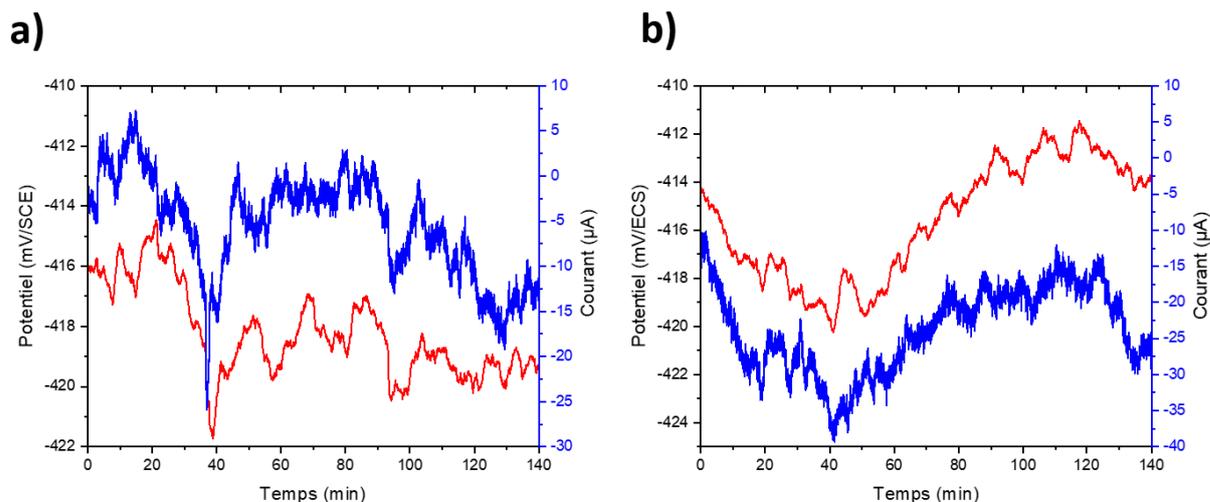


Figure 94: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés durant le test 5 ($S = 27,3 \text{ cm}^2$, teflon + vernis) – 10 Hz, phase P1 – a) 72 heures et b) 118 heures

2.2. Analyse temporelle des enregistrements de BE – Test 6 – $S = 4,2 \text{ cm}^2$

Lors du test 6 – $S = 4,2 \text{ cm}^2$, seul un échantillon a présenté une attaque de taille millimétrique comme le montre la Figure 95 (rouge). Néanmoins, les échantillons ont également présenté des attaques localisées sous la protection de la ligne d'eau (vert).

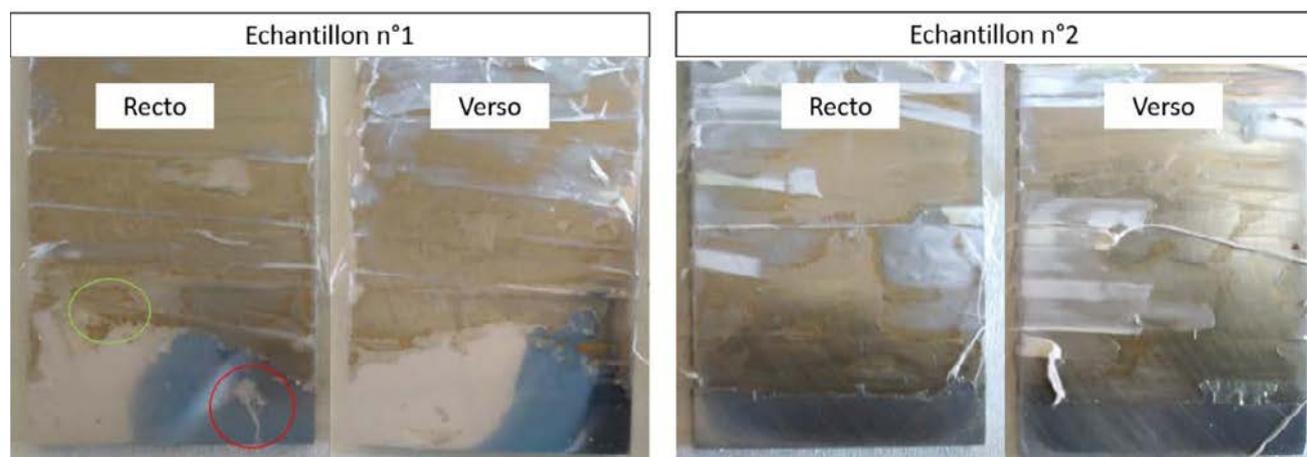


Figure 95 : Photos des échantillons du test 6 ($S = 4,2 \text{ cm}^2$, teflon + vernis) après 100 heures d'immersion dans une solution de $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$, après décapage des produits de corrosion

La Figure 96 présente les suivis de potentiel et de courant par mesures de BE réalisés sur deux échantillons d'acier API 5L X65 de surface exposée égale à $4,2 \text{ cm}^2$. Cette fois ci, le potentiel et le courant ont été mesurés en continu durant toute l'immersion. L'ensemble des enregistrements de BE ont été mis bout à bout afin de pouvoir tracer les courbes d'évolution globale du potentiel et du courant. Les résultats montrent une augmentation du courant moyen de couplage durant la phase P1, avec un maximum lors de la transition entre les deux phases, puis une diminution durant la phase P2. Ceci traduit la dissymétrie du comportement en corrosion entre les deux électrodes qui tendent à revenir vers un comportement symétrique.

La valeur de l'*IE Range* adéquat a dû être révisée deux fois au cours de l'essai du fait de l'augmentation du courant moyen mais, malgré cela, l'amplificateur de courant a saturé entre 30 et 45 heures d'immersion. Il est important d'utiliser la gamme de *IE Range* la plus faible possible par rapport à la mesure afin de pouvoir optimiser la résolution des enregistrements, et diminuer également le bruit de l'instrumentation si celui-ci est significatif, mais lorsque le courant moyen varie dans des proportions importantes et de façon non prévisible, il est prudent d'utiliser un *IE range* plus élevé.

Contrairement aux essais 2, 3 et 4 où les suivis de l'*OCP* montraient une stabilisation du potentiel en phase P2, le potentiel augmente pendant la phase P2 du test 6. Il faut d'abord mentionner une différence sur la grandeur mesurée. Lorsqu'une électrode est immergée seule en solution, alors on mesure son potentiel libre de corrosion puisqu'aucun courant ne la traverse. Lorsque deux électrodes sont connectées en mode ZRA, elles sont parcourues par un courant moyen nul seulement si les potentiels en circuit ouvert des électrodes sont très proches. Si ce n'est pas le cas, le potentiel de couplage mesuré va se situer entre les potentiels de corrosion des deux électrodes, l'électrode de plus faible potentiel de corrosion va se trouver polarisée anodiquement alors que l'autre électrode sera polarisée cathodiquement, ce qui explique pourquoi le courant de couplage n'est pas nul. De ce fait, le changement de comportement d'une électrode entraîne une variation de son potentiel libre de corrosion et donc une variation du potentiel de couplage.

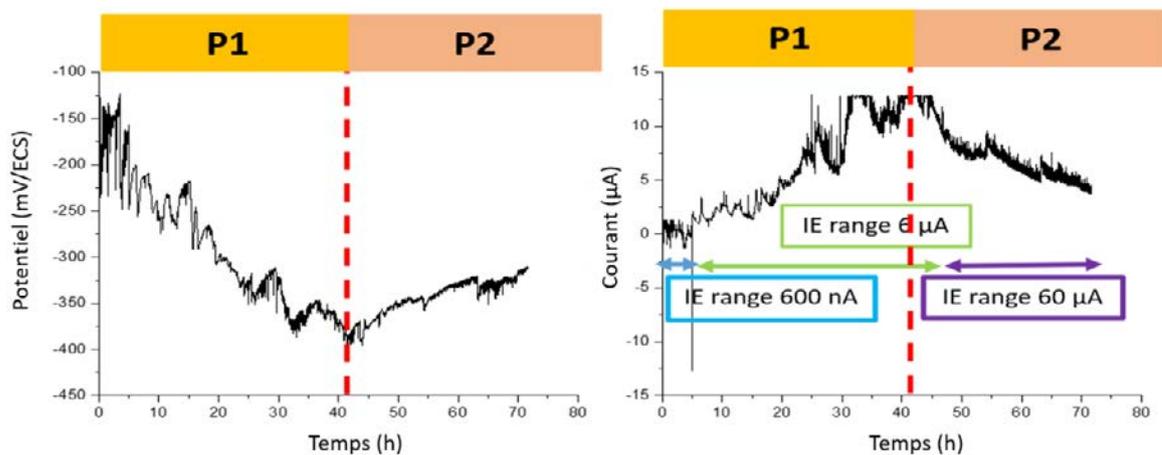


Figure 96: Suivi du potentiel et du courant de couplage par mesures de BE – test 6 ($S = 4,2 \text{ cm}^2$, teflon + vernis)

La Figure 97 présente les enregistrements de BE en courant et en potentiel réalisés à une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz et à différents temps d'immersion lors de la phase P1. L'enregistrement réalisé à 4 heures d'immersion (Figure 97-a et b) présente d'abord un important transitoire en potentiel et en courant un peu avant la 25^{ème} minute d'enregistrement suivi de pics bidirectionnels de courant de moindre amplitude caractéristiques de la formation de piqûres sur chaque électrode. L'enregistrement réalisé à 22 heures d'immersion (Figure 97-c et d) présente une apparition soutenue de pics en potentiel et en courant caractéristiques également de la formation de piqûres, cette fois sur une seule électrode. Il en résulte donc que plus l'apparition de transitoires est importante, plus la vitesse de formation des piqûres est importante.

La Figure 98 présente les enregistrements de BE en courant et en potentiel réalisés à différents temps d'immersion lors de la phase P2. Ces enregistrements sont similaires à ceux de la phase P1. Ils traduisent un phénomène continu d'apparition de piqûres au cours de l'immersion. Les pics de courant sont unidirectionnels, ce qui suggère qu'une des deux électrodes est majoritairement attaquée. Ces résultats sont en accord avec les observations visuelles qui montrent qu'une seule des deux électrodes présente une attaque millimétrique.

Ces résultats sont également en accord avec les travaux de Dong *et al.* [33]. Il semble donc que la taille des surfaces exposées ait une influence sur la visibilité des transitoires. Plus la taille des surfaces exposées est importante, plus le BE donne des informations globales sur les processus de corrosion. Ceci est notamment dû au fait que plus la taille des échantillons est importante, plus le nombre de phénomènes devient important. Ainsi, les transitoires liés à ces phénomènes se superposent et la lecture de l'enregistrement devient moins claire. Au contraire, plus la taille des surfaces exposées est faible, plus le nombre de transitoires diminue et donc plus les informations fournies par les mesures de BE sont représentatives des mécanismes de corrosion locaux.

En d'autres termes, et pour une fréquence d'échantillonnage identique, il est préférable d'utiliser des électrodes de faible taille pour pouvoir discerner des transitoires de corrosion localisée comme les piqûres dans les enregistrements temporels de potentiel et de courant.

Néanmoins, il faut garder à l'esprit qu'un ensemble d'attaques localisées est apparu sous la protection de la ligne d'eau en vernis + teflon. Ces attaques pourraient contribuer à l'apparition de ces nombres importants de transitoires de corrosion dans les enregistrements de bruit, d'une façon qui ne peut être ici appréciée. De ce fait, il apparaît important de réitérer les essais en s'affranchissant de la corrosion localisée sous la protection de la ligne d'eau.

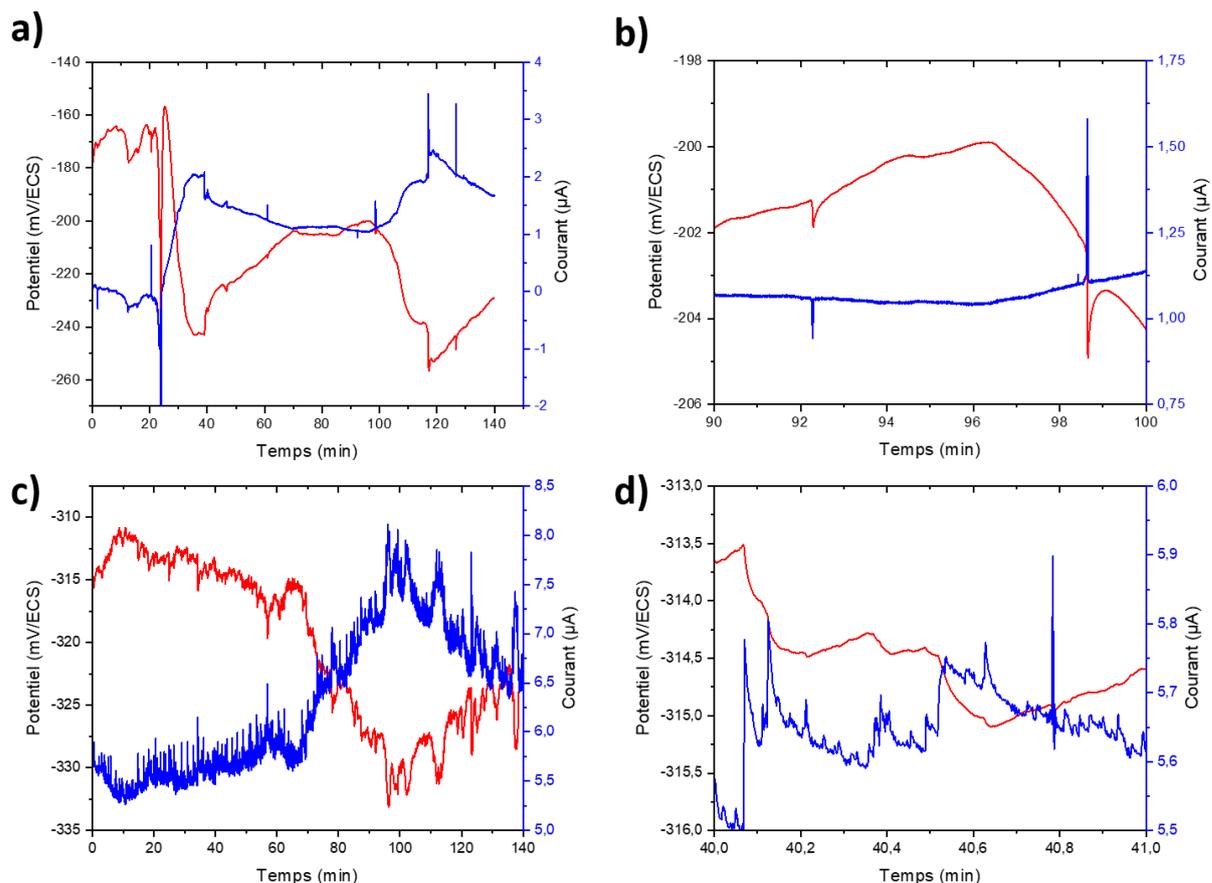


Figure 97: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés durant le test 6 ($S = 4,2 \text{ cm}^2$, teflon + vernis) - 10 Hz, phase P1 - après a) et b) 4 heures, c) et d) 22 heures d'immersion

Afin d'améliorer, la protection de la ligne d'eau et éviter le développement de corrosion localisée non souhaitée sous la protection, une nouvelle méthode de protection des surfaces non exposées a été proposée. En remplacement de la protection par du vernis et du teflon, les surfaces non exposées ont été recouvertes par une résine cataphorétique. Quatre essais ont été réalisés : tests 7 et 8 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$) et tests 9 et 10 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$). De plus, seule une des deux faces par échantillon a été exposée alors que les deux faces étaient auparavant exposées.

Dans l'objectif d'optimiser les mesures, deux fréquences d'échantillonnage ont été utilisées pour la suite de l'étude selon le protocole suivant : $f_s = 10 \text{ Hz}$ durant 28 min, 1 Hz durant 70 min et 10 Hz durant 28 min.

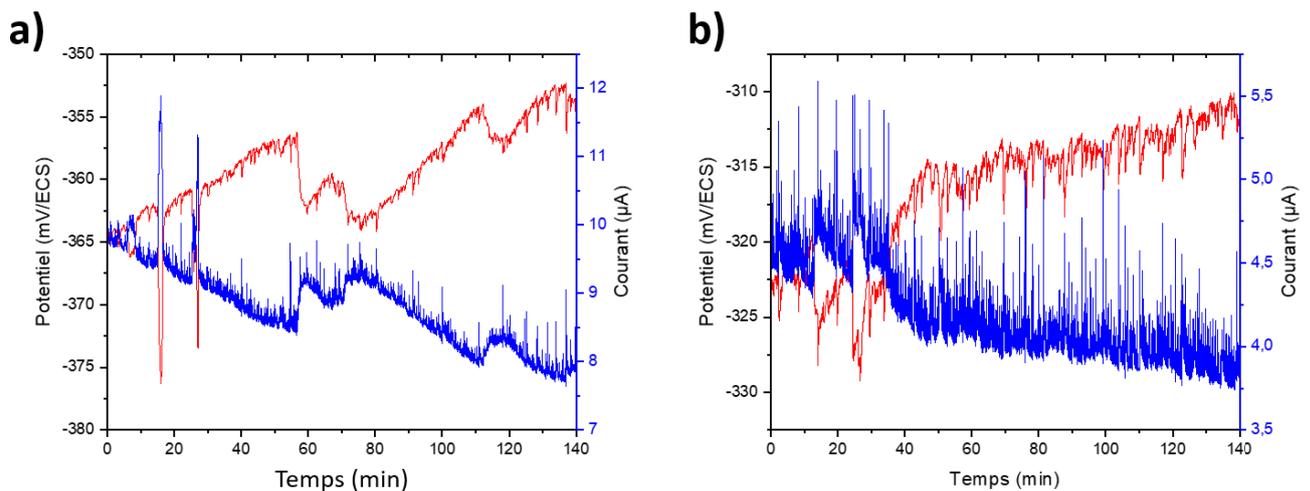


Figure 98: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés durant le test 6 ($S = 4,2 \text{ cm}^2$, teflon + vernis) - 10 Hz , phase P2 - après a) 47 heures et b) 70 heures

3. Analyse temporelle des essais après optimisation de la protection de la ligne d'eau par cataphorèse

3.1. Analyse temporelle des enregistrements de BE - test 7 - $S = 7,5 \text{ cm}^2$

La Figure 99 présente deux photos des faces exposées ($7,5 \text{ cm}^2$) des échantillons d'acier API 5L X65 après 97 heures d'immersion, après décapage des produits de corrosion et enlèvement de la résine cataphorétique. Cette fois-ci, la corrosion cavernueuse ne s'est pas développée à la ligne d'eau. On peut de plus noter qu'une seule des deux électrodes présente une attaque millimétrique.

La Figure 100 montre l'évolution du potentiel et du courant de couplage au cours du temps. Le potentiel et le courant ont été mesurés de façon quasi continue. Les enregistrements ont été mis bout à bout pour obtenir l'évolution globale du courant moyen et du potentiel de couplage. L'évolution du potentiel de couplage est toujours similaire celle du potentiel de corrosion d'une électrode obtenu par suivi OCP lors des

tests 2, 3 et 4 (Figure 74). Contrairement au test 6, où le courant moyen était resté positif pendant tout l'essai, le courant moyen est cette fois-ci resté négatif durant tout l'essai. Il augmente en valeur absolue au cours du temps avant de se stabiliser. Comme pour le test 6 – $S = 4,2 \text{ cm}^2$, le signe du courant dépend de la proportion de l'attaque sur chacune des électrodes. Ici, une seule des deux électrodes a présenté une attaque de taille millimétrique, il est donc normal que le courant ait toujours gardé le même signe.



Figure 99: Photos des deux échantillons du test 7 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$ cataphorèse) après 97 heures d'immersion dans une solution de $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$ et après décapage des produits de corrosion

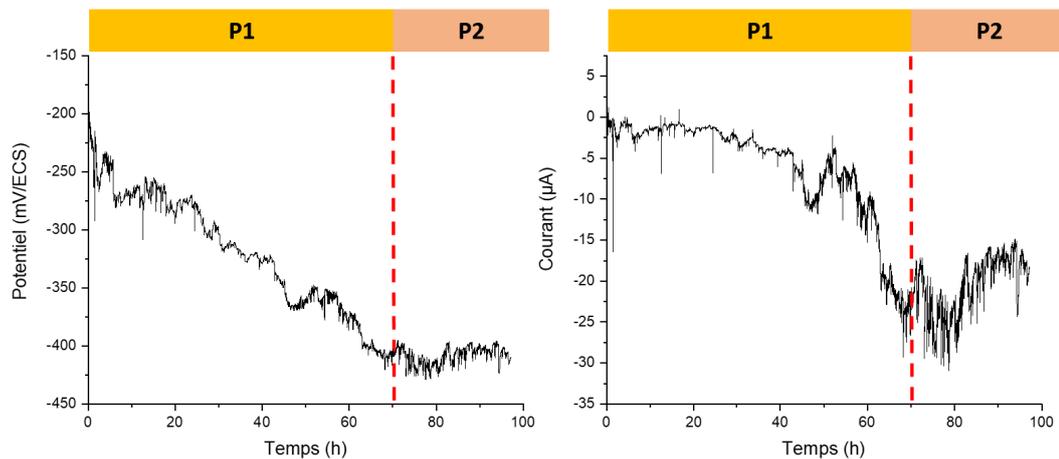


Figure 100: Suivi du potentiel et du courant de couplage par mesures de BE – test 7, $S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse

La Figure 101 présente une partie des enregistrements de BE réalisés à 10 Hz. On peut d'abord observer une contribution du bruit de l'instrumentation, notamment sur les enregistrements en courant, comme suggéré précédemment par l'analyse des DSP (enregistrements bruités). Ensuite, les résultats montrent une très bonne corrélation entre les fluctuations en courant et les fluctuations en potentiel. A 10 Hz, malgré la contribution du bruit de l'instrumentation, des transitoires en courant liés à la présence de piqûres sont visualisables sur l'ensemble des enregistrements, notamment à 7h et 31h. Au-delà de 31 heures d'immersion, on observe également des transitoires de dépassivation-repassivation plus amples et plus lents.

La Figure 102 présente une partie des enregistrements de BE réalisés à 1 Hz tout au long de l'immersion. On peut d'abord noter que le bruit de l'instrumentation est moindre à 1 Hz comme le suggérait l'analyse des DSP. La corrélation entre les fluctuations en potentiel et en courant est toujours excellente. Des transitoires en courant rapides relatifs à la formation de piqûres sont observables sur les enregistrements réalisés à 7h30 et 31h30. En revanche, pour des temps d'immersion plus longs, on observe encore des fluctuations plus lentes et plus amples en potentiel et en courant, et les transitoires relatifs au développement des piqûres ne sont plus identifiables, comme à 10 Hz. Sur des temps longs d'immersion, les enregistrements traduisent le développement de corrosion généralisée non uniforme sous le dépôt de produits de corrosion.

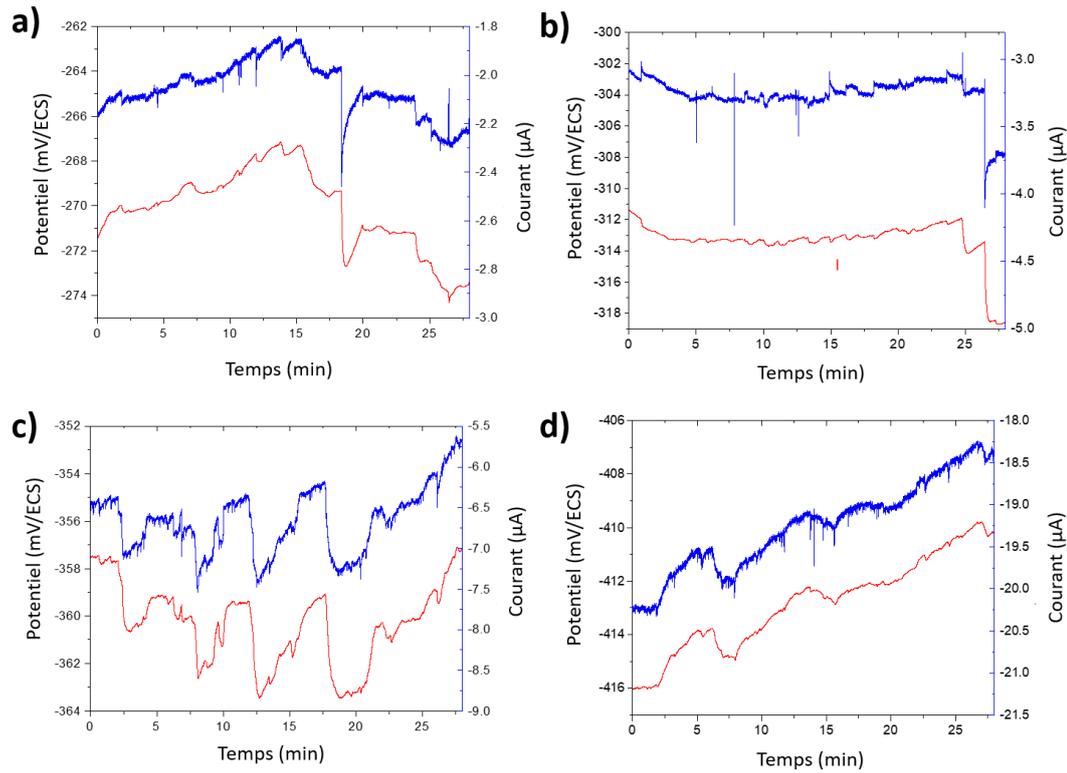


Figure 101: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés à 10 Hz durant le test 7 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 7 heures, b) 31 heures, c) 50 h10 et d) 97h40

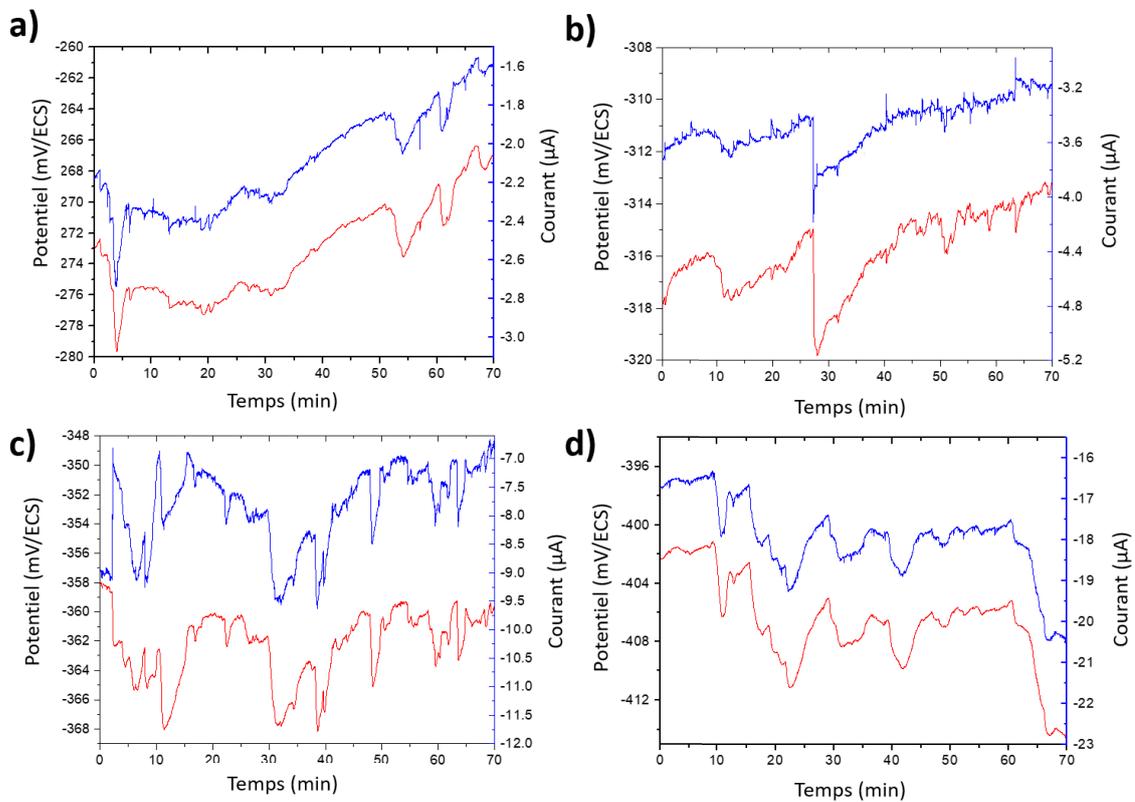


Figure 102: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés à 1 Hz durant le test 7 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 7h30, b) 31h30, c) 49h et d) 96h30

3.2. Analyse temporelle des enregistrements de BE et des mesures de SIE – Test 8 - $S = 7,5 \text{ cm}^2$

Le test 7 – $S = 7,5 \text{ cm}^2$ a été réitéré dans l'objectif de pouvoir observer l'effet du couplage et la contribution de chaque échantillon sur le potentiel de couplage et l'impédance de bruit du système déterminée par mesure de BE. Pour ce faire, lors du test 8 – $S = 7,5 \text{ cm}^2$, les échantillons ont été découplés de temps en temps lors de l'immersion afin de pouvoir mesurer le potentiel libre de corrosion de chaque échantillon et effectuer des mesures de SIE sur chaque électrode à différents temps d'immersion.

Durant cet essai, les deux échantillons ont présenté des attaques localisées comme le montre la [Figure 103](#) mais un des échantillons présente davantage d'attaques que l'autre. L'évolution du potentiel de couplage et des potentiels libres de corrosion est présentée en [Figure 104](#). Les résultats montrent que le potentiel de couplage est compris entre les potentiels libres de corrosion. En début d'immersion et entre 70h et 80h d'immersion, les potentiels libres de corrosion des échantillons sont très différents, mais entre 30 heures et 60 heures et en fin d'immersion les potentiels des deux échantillons sont très proches. Une fois encore, le potentiel de couplage diminue puis se stabilise comme le potentiel de corrosion d'une électrode obtenu par suivi OCP lors des tests 2, 3 et 4 ([Figure 74](#)).

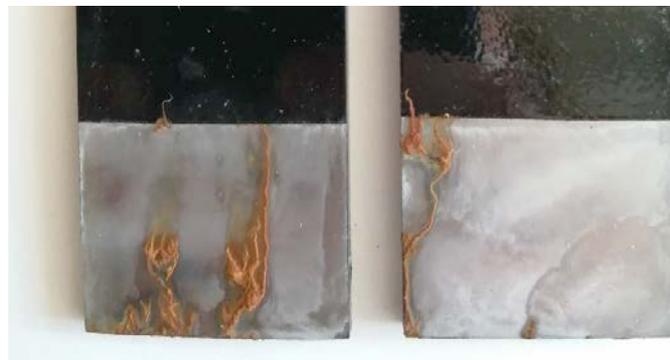


Figure 103: Photos des deux échantillons du test 8 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$ cataphorèse) après 102 heures d'immersion dans une solution de $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$

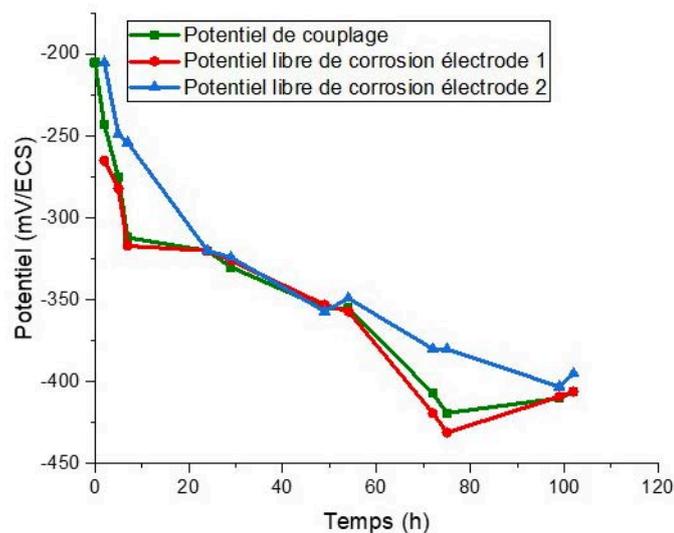


Figure 104: Evolution du potentiel de couplage et des potentiels libre de corrosion des échantillons du test 8 – $S = 7,5 \text{ cm}^2$

La [Figure 105](#) présente l'évolution de l'impédance de bruit du système et des impédances de chaque électrode en fonction du temps d'immersion. Aux temps courts (0 à 1h40), l'impédance de bruit du système

est équivalente aux modules des impédances individuelles de chaque électrode qui sont très proches comme on pouvait l'attendre du fait que les 2 électrodes ont la même surface exposée. Les deux électrodes ont un comportement en corrosion similaire et les enregistrements de BE à 30 minutes d'immersion, présentés en Figure 106-a, montrent que les pics de courant sont bidirectionnels, ce qui suggère effectivement qu'à ce stade la corrosion par piqûre se développe sur les deux électrodes.

Entre 47h30 et 49h10 d'immersion, l'impédance de bruit est comprise entre les modules des impédances individuelles des deux électrodes comme toujours lorsque les modules sont différents [97], [98]. Le fait que les impédances soient différentes suggère que les deux électrodes se corrodent mais que la corrosion est plus importante sur l'une que sur l'autre. Les enregistrements de BE présentés en Figure 106-b montrent effectivement que les transitoires de courant sont bidirectionnels. Néanmoins, le nombre de transitoires est plus important vers le haut que vers le bas, ce qui suggère que l'électrode 1 se corrode plus que l'électrode 2.

Enfin sur des temps longs d'immersion, l'impédance de bruit est plus proche de l'impédance de l'électrode 2 que de l'impédance de l'électrode 1. Ceci résulte de l'augmentation de l'asymétrie du système de corrosion. En effet, les enregistrements de BE présentés en Figure 106-c montre une corrosion préférentielle de l'électrode 1. De ce fait, l'impédance de bruit traduit le comportement de l'électrode la moins bruyante [99].

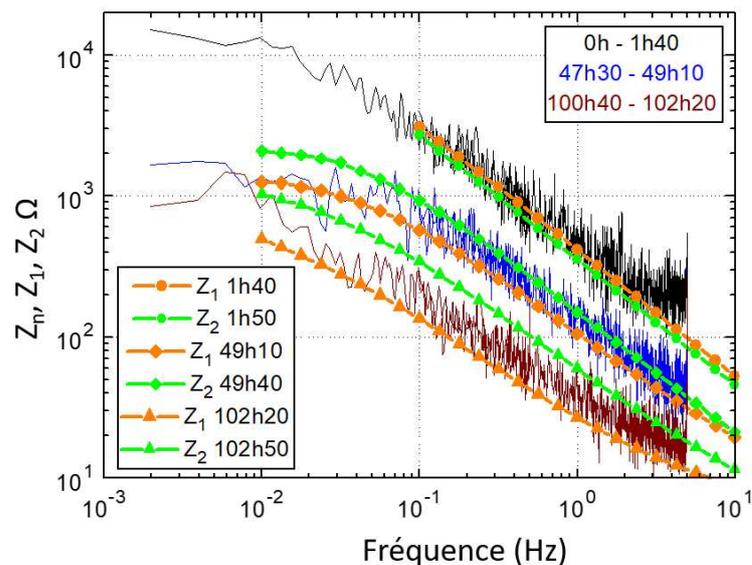


Figure 105: Evolution de l'impédance de bruit du système et des modules d'impédance de chaque électrode en fonction du temps d'immersion – test 8 – $S = 7,5 \text{ cm}^2$

Il s'agit maintenant de diminuer encore la taille de la surface exposée des échantillons afin de réduire le nombre de transitoires liés à l'apparition simultanée de piqûres et de gagner ainsi en qualité de mesure pour relier plus facilement les signaux de BE aux processus de corrosion.

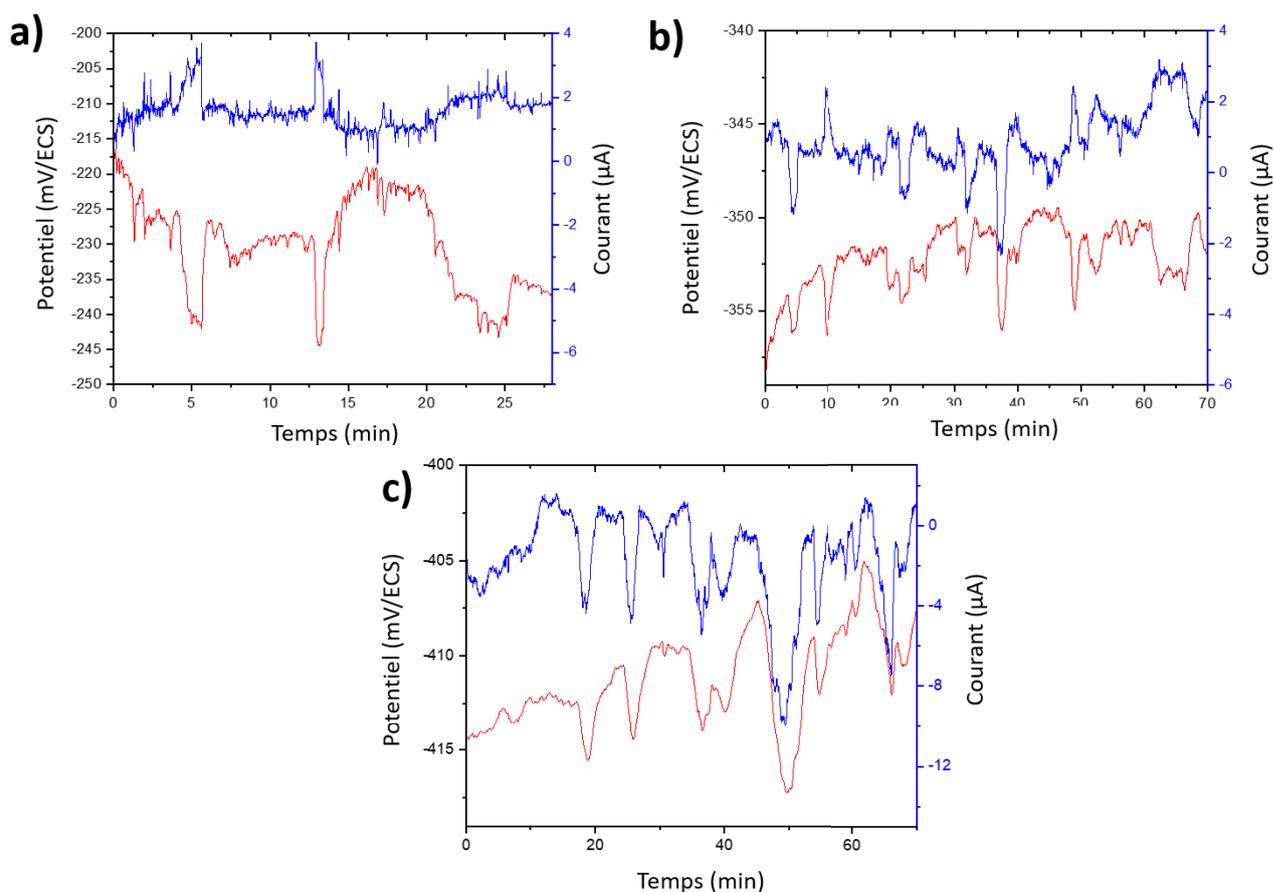


Figure 106: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés durant le test 8 ($S = 7,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 30 min – 10 Hz, b) 52h30 – 1 Hz et c) 97h30 – 1Hz

3.3. Analyse temporelle des enregistrements de BE du test 10 - $S = 1,5 \text{ cm}^2$

Deux tests de suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûres par BE en mode ZRA ont été réalisés en utilisant des surfaces exposées de $1,5 \text{ cm}^2$ (tests 9 et 10). Malheureusement, de la corrosion cavernueuse s'est développée à la ligne d'eau des deux échantillons du test 9. Les résultats sont cependant exploitables et présentés en [Annexe 5](#).

Cette section présente donc uniquement les résultats du test 10 – $S = 1,5 \text{ cm}^2$. La [Figure 107](#) présente deux photos des faces exposées des échantillons d'acier API 5L X65 après 82 heures d'immersion, après décapage des produits de corrosion et enlèvement de la résine cataphorétique. La corrosion cavernueuse ne s'est pas développée à la ligne d'eau et on peut constater le développement de deux attaques de taille millimétrique sur une seule électrode seulement.

La [Figure 108](#) montre les évolutions du potentiel et du courant de couplage au cours du temps mesurées de la même façon que lors des essais précédents. Comme précédemment, l'évolution du courant de couplage s'explique par la contribution plus importante d'une électrode par rapport à l'autre, ce que l'on a pu confirmer visuellement. Il faut noter une saturation du courant à $7 \mu\text{A}$ entre 60 et 70 heures qui est due au choix du *IE Range* fixé à $6 \mu\text{A}$ entre 0 et 60 heures d'immersion. Après 70 heures, compte tenu de l'augmentation du courant, celui-ci a dû être relevé à $60 \mu\text{A}$.

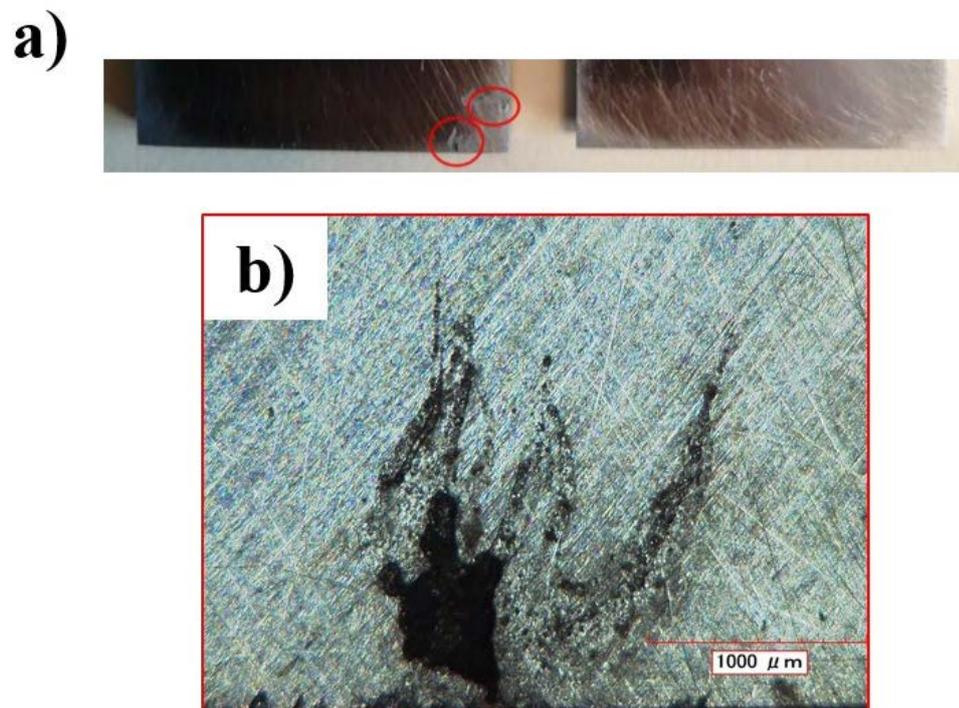


Figure 107: Photos des deux échantillons du test 10 ($S= 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse) après 82 heures d'immersion dans une solution de $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$, a) après décapage des produits de corrosion et enlèvement de la résine cataphorétique et b) macrographie d'une attaque

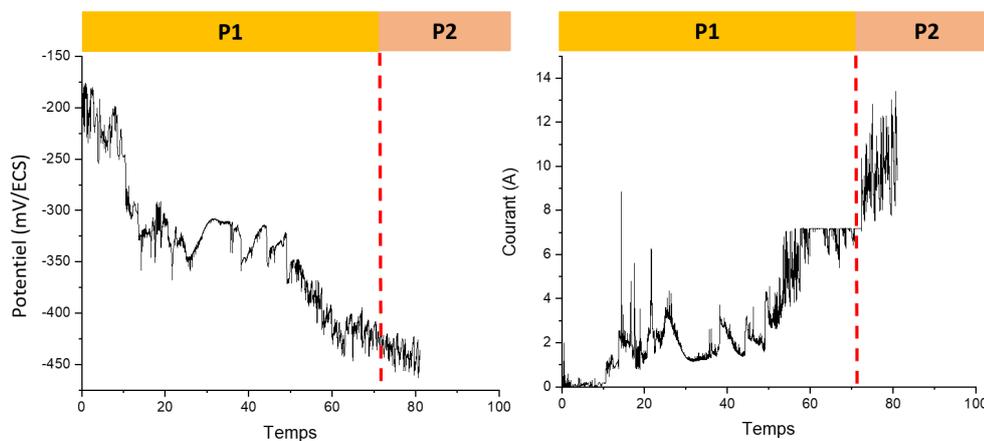


Figure 108: Suivi de la corrosion par mesures de bruit électrochimique en potentiel et en courant – test 10 ($S= 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

La Figure 109 et la Figure 110 présentent une partie des enregistrements de BE réalisés à 10 Hz. La contribution du bruit de l'instrumentation est notamment observable (environ 1 mV crête-crête) sur les enregistrements aux temps d'immersion courts où les phénomènes de corrosion sont rares (Figure 109-a). Les fluctuations en courant et en potentiel se corrélient mais de façon "anti-parallèle" cette fois-ci puisque les transitoires de potentiel sont toujours vers le bas alors que ceux du courant sont maintenant vers le haut. Malgré le bruit de l'instrumentation, on peut observer à 4h30 des pics en courant isolés traduisant la formation de piqûres (Figure 109-a). A 26h40 (Figure 109-b), on peut observer des transitoires de piqûres et un transitoire relatif à une dépassivation brutale d'une zone relativement importante. On peut ensuite constater la formation continue de piqûres à 33h et 47h40 (Figure 109-c et Figure 109-d) par la présence de transitoires

de dépassivation-repassivation très nombreux et rapides. On peut aussi constater la présence de transitoires plus lents, ce qui montre le développement de plusieurs processus simultanés. A 53h (Figure 110-a), on peut observer des transitoires de dépassivation. Après 70 heures d'immersion (Figure 110-b et c), le nombre de transitoires devient trop important pour pouvoir encore observer des transitoires individuels caractéristiques de piqûres.

La Figure 111 et la Figure 112 présentent les enregistrements de BE en potentiel et en courant réalisés à 1 Hz. A 1 heure et 25h30 d'immersion (Figure 111-a et Figure 111-b), plusieurs transitoires de piqûres rapides apparaissent en parallèle de quelques transitoires beaucoup plus lents. A 33h30 et 46h30 d'immersion (Figure 111-c et Figure 111-d), les enregistrements sont caractéristiques de l'apparition de piqûres en nombre important. Après 53h30 (Figure 112-a), les transitoires de dépassivation-repassivation sont plus lents traduisant l'effet collectif de piqûres et la superposition de transitoires. Il n'est pas impossible également que d'autres phénomènes soient à l'origine de ces transitoires, comme par exemple le détachement soudain de produits de corrosion qui libère une surface active importante.

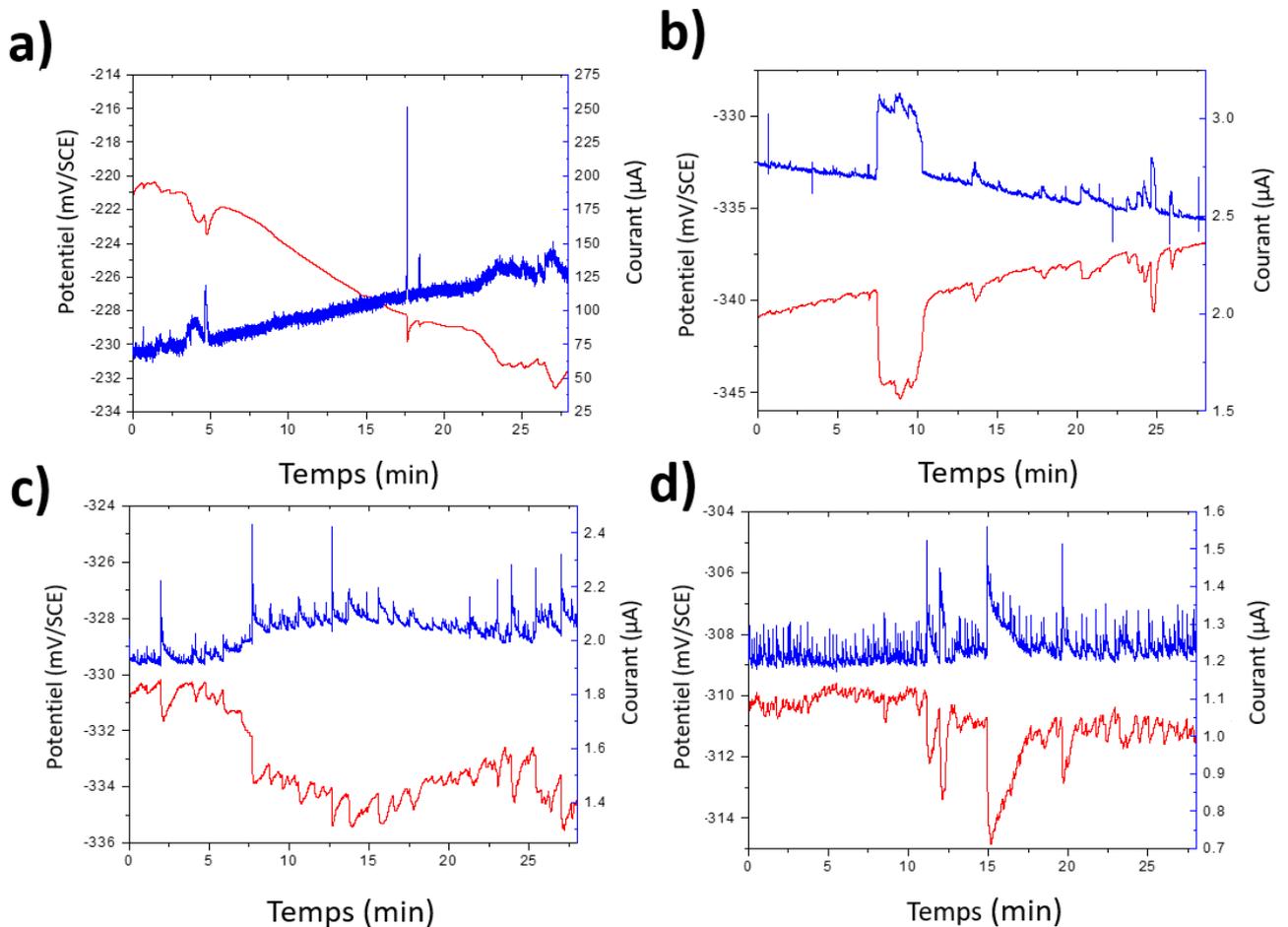


Figure 109: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés à 10 Hz durant le test 10 ($S= 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 4h30, b) 26h40, c) 33 h et d) 47h40

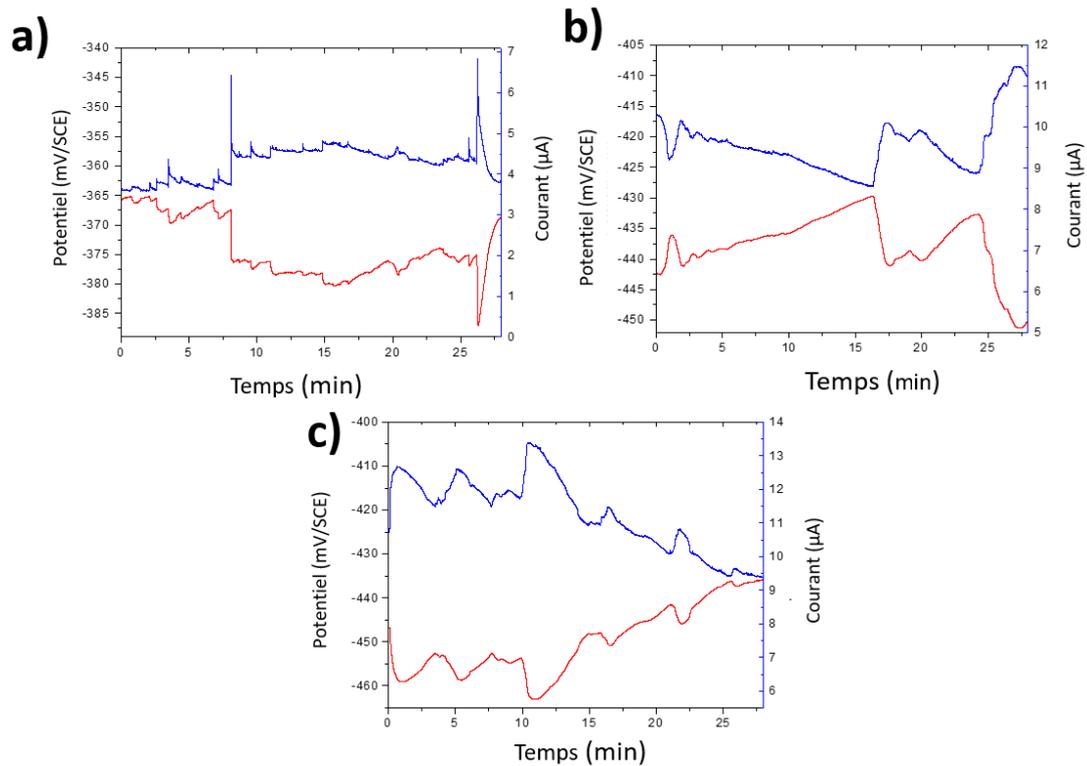


Figure 110 : Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés à 10 Hz durant le test 10 ($S=1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 53 h, b) 73h40 et c) 80h40

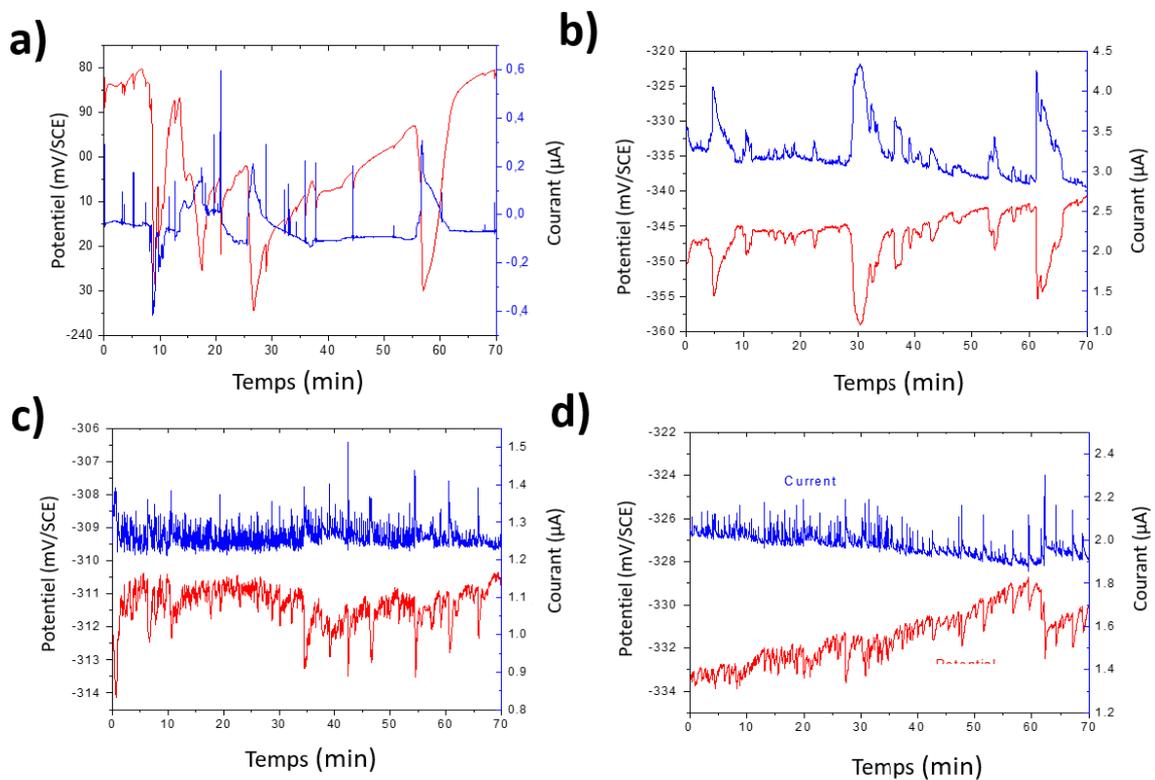


Figure 111: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés à 1 Hz durant le test 10 ($S=1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 1 h, b) 25h30, c) 33h30 h et d) 46h30

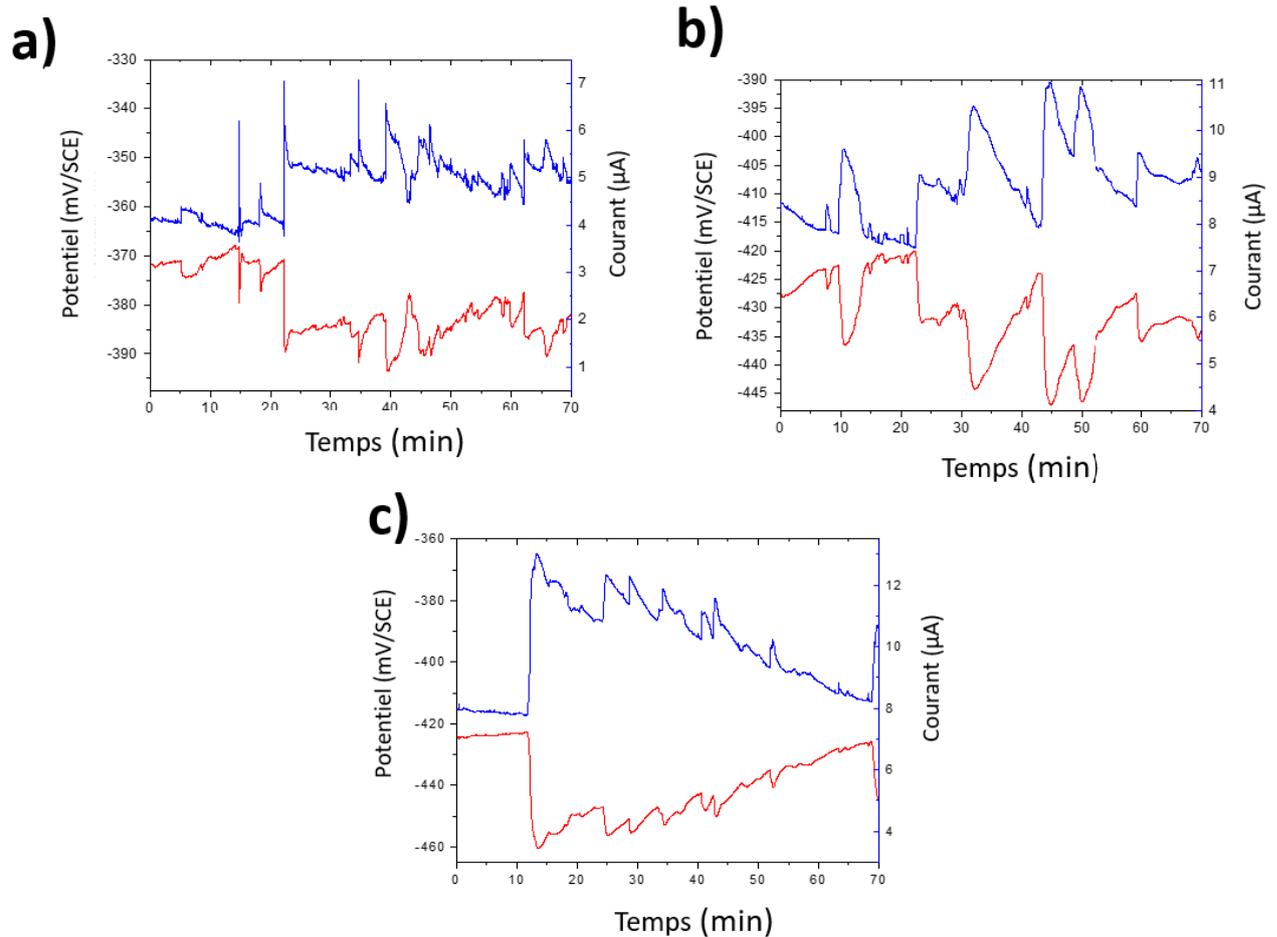


Figure 112: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés à 1 Hz durant le test 10 ($S= 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 53h30, b) 72h30, c) 79h30

4. Synthèse

Le BE est communément utilisé en mode ZRA en couplant deux électrodes identiques, ce qui, en ajoutant une électrode de référence, permet de mesurer simultanément les fluctuations du potentiel des électrodes et du courant circulant entre les deux électrodes. Cette technique émergente a permis de détecter et de suivre le développement de la corrosion amorcée par piqûre sur des échantillons d'acier au carbone API 5L X65 immergés dans $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$.

Au préalable, et dans le but d'assurer la fiabilité des résultats, les DSP des enregistrements de BE des différents systèmes ont été comparées aux DSP des enregistrements liés aux cellules fictives adéquates (Cf protocoles [Annexe 2](#), [Annexe 3](#) et [Annexe 4](#)). Pour rappel, les mesures de BE sur cellules fictives, de différentes valeurs de résistances, permettent de quantifier le bruit de l'instrumentation. Cette étape préliminaire permet d'observer la contribution du bruit de l'instrumentation sur certains enregistrements de BE. En effet, il est important, avant toute interprétation des enregistrements de BE, de chercher à savoir si les fluctuations sont dues à la corrosion, au bruit de l'instrumentation ou bien aux deux.

Les études préliminaires réalisées sur des échantillons de grande surface exposée (test 5 - $S = 27,3$ et test 6 - $S = 4,2 \text{ cm}^2$) ont permis de définir les paramètres pouvant influencer sur la qualité des enregistrements comme la taille de la surface exposée et la fréquence d'échantillonnage.

Tout d'abord, une taille importante de surface exposée (ex : Test 5 - $27,3 \text{ cm}^2$) favorise le développement d'un nombre important d'attaques. Le nombre de piqûres qui se forment à la surface de l'acier est important, les transitoires de courant associés se superposent et deviennent indiscernables. On ne peut alors distinguer que quelques transitoires d'amplitude très importante résultant de la germination de grosses piqûres. Les transitoires caractéristiques en potentiel sont également difficiles à visualiser sur de grandes surfaces du fait de la lenteur de la recharge de la capacité du film passif par les processus faradiques (une vingtaine de secondes pour la surface de $27,3 \text{ cm}^2$). Ces enregistrements restent caractéristiques de la présence de corrosion, sans pour autant pouvoir identifier strictement la corrosion localisée amorcée par piqûre.

De ce fait, diminuer la taille des échantillons a permis de diminuer le nombre d'attaques localisées (ex : Tests 7 et 8 - $S = 7,5 \text{ cm}^2$, Test 6 - $4,2 \text{ cm}^2$, Tests 9 et 10 - $1,5 \text{ cm}^2$) et de limiter le nombre de transitoires liés aux processus de corrosion et leur superposition. En effet, les enregistrements réalisés aux temps courts d'immersion pour des surfaces de $7,5 \text{ cm}^2$, $4,2 \text{ cm}^2$ et $1,5 \text{ cm}^2$ ont présenté des transitoires de dépassement-repassivation de piqûres isolés. Puis, l'augmentation de la vitesse de formation des piqûres, qui se traduit par l'augmentation du nombre de transitoires sur les enregistrements a pu être discernée, même si les enregistrements étaient légèrement bruités. En revanche, sur des temps d'immersion longs, la taille de la surface exposée n'a plus autant d'influence puisque les processus de corrosion sont plutôt liés à la propagation des piqûres.

Ensuite, la corrosion amorcée par piqûre étant liée à des événements de dépassement-repassivation rapides, il peut être nécessaire d'utiliser des fréquences d'échantillonnage suffisamment hautes pour ne pas perdre une partie des événements. De ce fait, les premières mesures de BE ont été effectuées avec une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz. Mais l'analyse des DSP a montré une contribution du bruit de l'instrumentation au-delà de 1 Hz donc il a été intéressant de travailler également avec une fréquence d'échantillonnage plus faible (1 Hz) même si, à 10 Hz, la contribution du bruit de l'instrumentation a joué un rôle mais n'a pas empêché l'analyse des enregistrements sur de faibles surfaces exposées ($7,5$ à $1,5 \text{ cm}^2$). Réaliser des mesures de BE à 1 Hz a également permis de dissocier des transitoires liés à des phénomènes plus lents de transitoires liés à des phénomènes plus rapides (ex : test 10 - $S = 1,5 \text{ cm}^2$),

Par ailleurs, la présence de deux modes de corrosion simultanés peut rendre l'analyse de résultats de BE plus complexe. Dans le cadre de ce travail, une forme de corrosion cavernueuse à la ligne d'eau s'est développée pour certains essais (test 5 - $S = 27,3 \text{ cm}^2$, test 6 - $S = 4,2 \text{ cm}^2$ et test 9 - $S = 1,5 \text{ cm}^2$). Il est difficile de quantifier son influence sur les enregistrements de BE. Il était donc important de s'affranchir de cette corrosion en remplaçant la méthode de protection de cette ligne d'eau par un processus de dépôt de résine par cataphorèse.

Il existe donc un lien entre le mode de corrosion que l'on souhaite suivre, la taille de l'échantillon et la fréquence d'échantillonnage. De ce fait, la réalisation des mesures de BE en suivant le protocole d'enregistrement : 28 min à 10 Hz, 70 min à 1 Hz et 28 min à 10 Hz, permet de visualiser l'ensemble des mécanismes et d'évaluer la stationnarité du système de corrosion. Les mesures de BE ont montré également qu'il était important de suivre ce protocole en utilisant des échantillons de faible taille de surface exposée (ici $S \leq 4,5 \text{ cm}^2$) lorsque l'on souhaite suivre un processus de corrosion débutant par le développement de piqûres.

La partie suivante s'intéresse au suivi de la corrosion cavernueuse par mesures de BE. Dans le même objectif que cette partie, l'optimisation des mesures a été recherchée.

III- Suivi de la corrosion caverneuse, avec corrosion localisée amorcée par piqûres, par mesures de BE

La technique du Bruit Electrochimique regroupe plusieurs méthodes. La mesure de BE en mode ZRA (avec deux électrodes identiques) est la plus communément utilisée. Néanmoins, les mesures de BE peuvent s'effectuer avec une seule électrode en mode galvanostatique (imposition d'un courant et observation des fluctuations de potentiel) ou en mode potentiostatique (imposition d'un potentiel et observations des fluctuations de courant). Le suivi de la corrosion a d'abord été effectué dans ce travail par mesures de BE en mode ZRA avec deux échantillons équipés chacun d'un dispositif de crevasse, puis en modes galvanostatique et potentiostatique avec un seul échantillon équipé d'un dispositif de crevasse dans l'objectif d'identifier la technique la plus adaptée à l'observation de la corrosion caverneuse couplée à la corrosion localisée amorcée par piqûre.

1. Validation des mesures réalisées sur les systèmes de corrosion par l'analyse des DSP et comparaison avec le bruit de l'instrumentation

La méthodologie de validation des données pour une interprétation correcte des résultats est identique à celle utilisée dans la partie précédente.

Le test 14 est relatif au suivi de la corrosion par mesures de BE en mode ZRA. Les mesures ont été effectuées à une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz. Le protocole de mesure mis en place dans la partie précédente (10 Hz durant 28 min, 1 Hz durant 70 min et 10 Hz durant 28 min) n'a pas été appliqué dans cet essai puisqu'il n'avait pas encore été développé à ce stade de l'étude. En effet, la présentation des résultats ne suit pas nécessairement l'ordre chronologique des essais.

La Figure 113 présente l'évolution de l'impédance de bruit et celle des DSP en potentiel et en courant, en fonction de la fréquence, pour les enregistrements du test 14 réalisés à 10 Hz avec un *IE range* de 600 μ A. Ces mesures sont comparées aux mesures du bruit de l'instrumentation réalisées sur des cellules fictives de 100 et 10 Ω pour un *IE range* de 600 μ A puisque l'impédance du système évolue entre 100 et 1 Ω .

Les DSP en potentiel présentent des chutes brutales près de $f_e/2 = 5$ Hz dues au filtre anti-repliement [100]. Les DSP en potentiel relatives au système de corrosion ont le même niveau que les DSP du bruit de l'instrumentation au-dessus de 0,3 Hz. Malheureusement, ceci montre une très forte contribution du bruit de l'instrumentation à ces fréquences de mesure. Il faudrait réaliser des mesures à une fréquence d'échantillonnage inférieure à 0,3 Hz pour s'affranchir totalement de la contribution du bruit de l'instrumentation sur les fluctuations de potentiel. Par ailleurs, les DSP en potentiel relatives au système de corrosion présentent un pic entre 1 et 2 Hz : dans cette gamme de fréquences, ce pic pourrait provenir, comme dans la partie précédente de ce chapitre d'un phénomène de vibration des échantillons.

Les DSP en courant du système de corrosion se positionnent au-dessus des DSP en courant des cellules fictives de 100 Ω et 10 Ω , ce qui semble montrer qu'il n'y a pas de contribution du bruit de l'instrumentation.

Néanmoins, les DSP présentent une légère incurvation au-dessus de 1 Hz. U. Bertocci et F. Huet [94] interprètent cette augmentation de la DSP avec la fréquence par une contribution du bruit de l'instrumentation. Les courbes présentant l'évolution de l'impédance de bruit Z_n aux très longs temps d'immersion montrent que le module de l'impédance au-dessus de 1 Hz est compris entre 1 et 10 Ω : Il est vraisemblable que des mesures de bruit sur une cellule fictive avec des résistances de 1 Ω montreraient des valeurs plus importantes que pour la cellule avec des résistances de 10 Ω pour la DSP en courant, ce qui confirmerait que les DSP en courant au-dessus de 1 Hz proviennent du bruit d'instrumentation. Ainsi, les résultats montrent une très forte contribution du bruit de l'instrumentation sur le bruit en potentiel au-delà de 0,3 Hz et une contribution sur le bruit en courant au-delà de 1 Hz.

Le protocole de mesures de BE en mode ZRA mis en place dans la partie précédente de ce chapitre, mesures à 10 Hz durant 28 min (étape 1), à 1 Hz durant 70 min (étape 2) et à 10 Hz durant 28 min (étape 3) a été utilisé pour les tests 15 et 16 de suivi de la corrosion par mesures de BE en modes galvanostatique et potentiostatique.

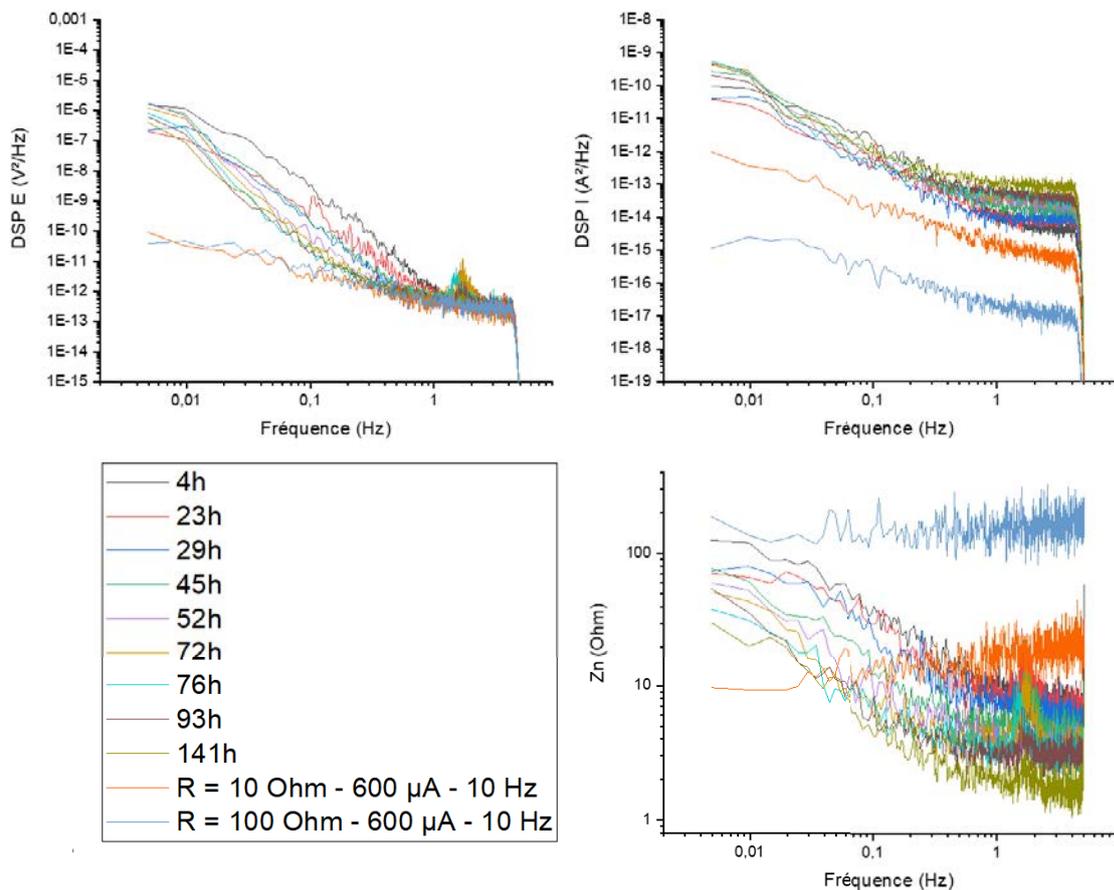


Figure 113: Evolution de l'impédance de bruit Z_n et des DSP en potentiel et en courant des mesures du bruit de l'instrumentation (10 Hz, IE Range = 600 μA , R = 100 Ω et 10 Ω) et des enregistrements du système de corrosion à différents temps d'immersion – Test 14 ($S = 77,4 \text{ cm}^2$)

La Figure 114 présente l'évolution des DSP en potentiel en fonction de la fréquence, pour les enregistrements réalisés en mode galvanostatique à courant moyen nul (test 15) à 10 Hz (étape 1), 1 Hz (étape 2) et 10 Hz (étape 3). Si l'on compare le niveau de ces DSP à celui obtenu sur les DSP en potentiel obtenues sur les cellules fictives, on peut affirmer que le BE mesuré provient bien du système de corrosion, à l'exception des fluctuations au-dessus de 1 Hz lorsque les DSP montrent une incurvation. La Figure 115 présente ces DSP en potentiel en fonction des phases P1 et P2 d'évolution du potentiel de l'électrode. Le recouplement des DSP mesurées à 10 Hz, puis à 1 Hz et enfin 10 Hz n'est pas parfait pour les enregistrements de la phase P1 sauf pour les enregistrements réalisés entre 27h et 28h40 d'immersion. Le recouplement des DSP est ensuite meilleur pour les enregistrements réalisés durant la phase P2. De la même façon que dans la section II de ce chapitre le recouplement exact des DSP traduit la stabilité du système : durant la phase P1, le système évolue au cours du temps tandis qu'en phase P2 la corrosion a atteint un état stable

La Figure 116 présente l'évolution des DSP en courant, en fonction de la fréquence, pour les enregistrements du test 16 réalisés à 10 Hz (étape 1) et 1 Hz (étape 2) avec un IE range de 600 μA . Ces mesures ont été réalisées en mode potentiostatique, le potentiel imposé étant le potentiel de corrosion mesuré préalablement par le potentiostat. Ces mesures sont comparées aux mesures du bruit de l'instrumentation réalisées sur des cellules fictives de 10 Ω pour un IE range de 600 μA puisque l'impédance du système évolue autour de 10 Ω d'après la Figure 113. Les DSP en courant, que ce soit pour les mesures à 1 ou 10 Hz, sont supérieures aux DSP de la cellule fictive de 10 Ω . Néanmoins, les DSP en courant relatives aux enregistrements à 10 Hz semblent s'incurver au-delà de 1 Hz, ce qui suggère une contribution du bruit de l'instrumentation [94]. A ces fréquences où l'impédance de l'électrode est proche de 1 Ω , il est probable que la DSP en courant d'une cellule fictive de 1 Ω soit au même niveau que les DSP en courant du système de corrosion.

La Figure 117 présente les DSP en courant en fonction des phases P1 et P2 d'évolution du potentiel de l'électrode. Comme précédemment, au début de l'immersion, les DSP ont du mal à se recouper du fait que le système évolue. Après 22h30 d'immersion les DSP se recouparent bien, montrant ainsi que les processus de corrosion se stabilisent sur les temps longs.

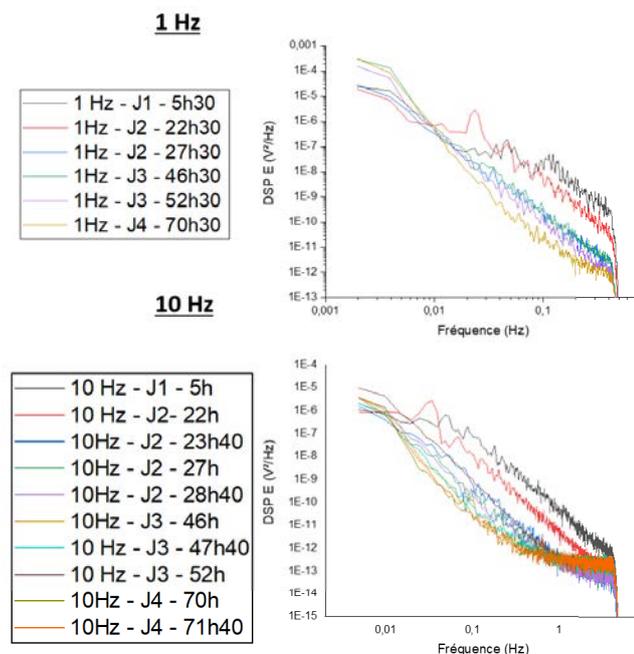


Figure 114: Evolution des DSP en potentiel du BE en mode galvanostatique à courant nul du système de corrosion à différents temps d'immersion et aux fréquences d'échantillonnage 10 Hz (étape 1) et 1 Hz (étape 2) – Test 15 ($S = 77,4 \text{ cm}^2$)

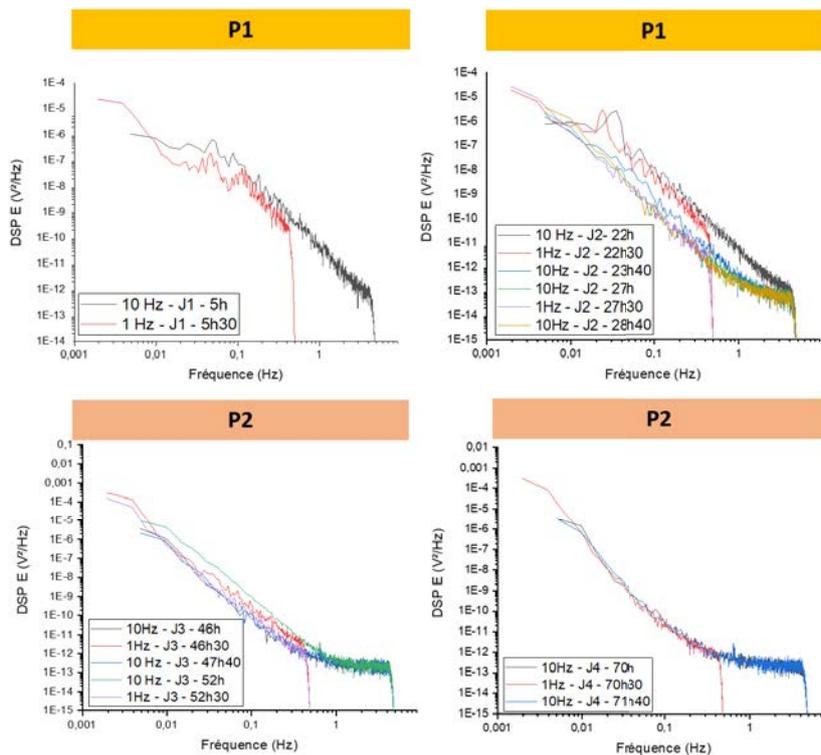


Figure 115 : Evolution des DSP en potentiel du BE en mode galvanostatique à courant nul du système de corrosion en fonction des phases P1 et P2 – Test 15 ($S = 77,4 \text{ cm}^2$)

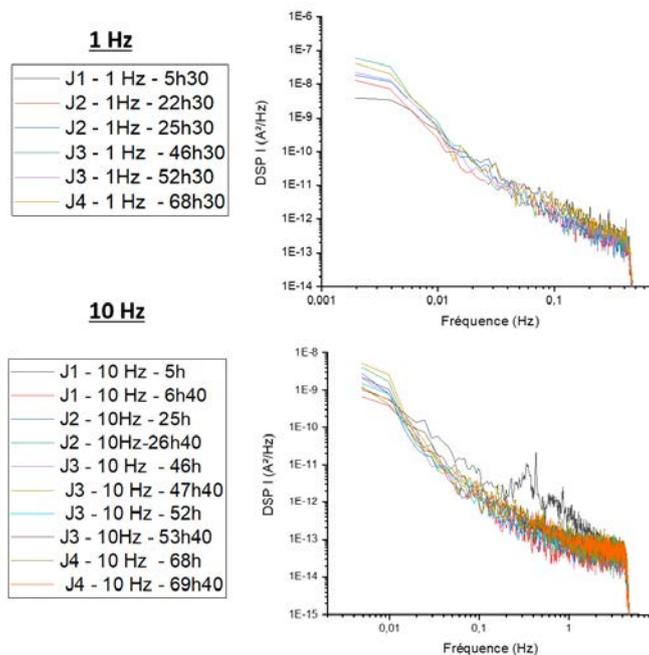


Figure 116 : Evolution des DSP en courant du BE en mode potentiostatique au potentiel de corrosion du système de corrosion à différents temps d'immersion et aux fréquences d'échantillonnage 10 Hz (étape 1) et 1 Hz (étape 2) – Test 16 ($S = 77,4 \text{ cm}^2$)

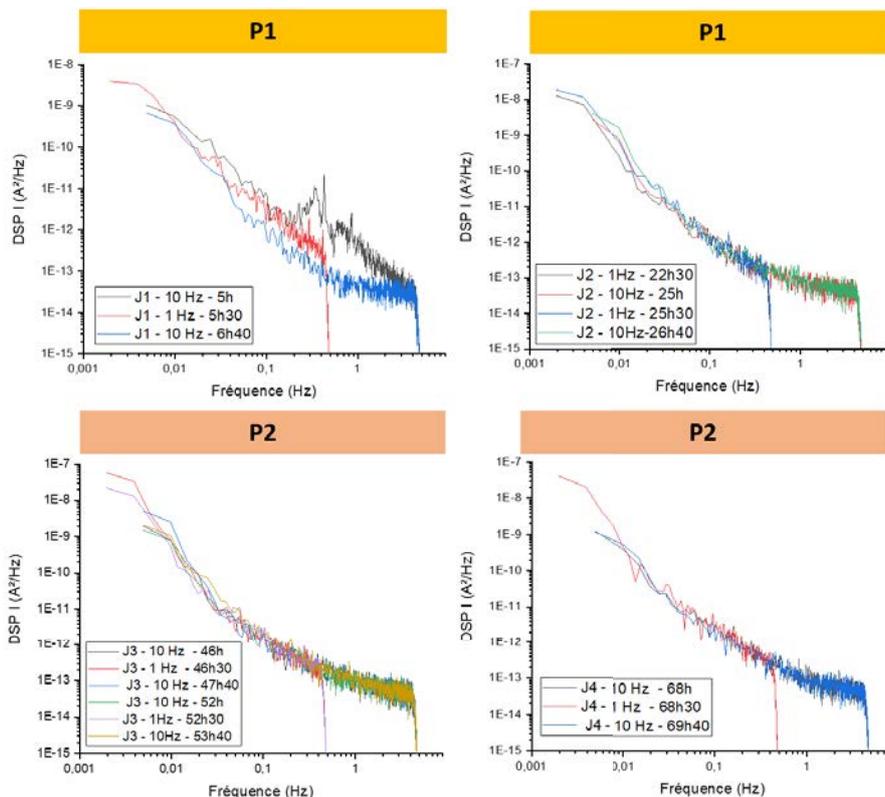


Figure 117: Evolution des DSP en courant des enregistrements de BE en mode potentiostatique au potentiel de corrosion du système de corrosion en fonction des phases P1 et P2 – Test 16 ($S = 77,4 \text{ cm}^2$)

2. Analyse temporelle des enregistrements de BE en mode ZRA

La Figure 118 présente l'ensemble des enregistrements temporels de bruit en potentiel et en courant réalisés lors du test 4 ($S = 77,4 \text{ cm}^2$) à différents temps d'immersion. Leur compilation permet un suivi global de l'évolution de ces deux paramètres.

Le suivi du potentiel montre une allure et des valeurs de seuil comparables à celles obtenues lors d'un suivi de potentiel par *OCP* (diminution du potentiel en phase P1 puis stabilisation de celui-ci en phase P2). Néanmoins, la diminution lente puis plus rapide du potentiel, caractéristique de la corrosion cavernueuse [31], [56], [92], [93], est plus difficile à affirmer que par un suivi continu du potentiel de corrosion. Par ailleurs, aucun élément ne permet encore d'affirmer la présence de piqûres. Il reste donc difficile de conclure sur la nature exacte du processus en cours. Il peut s'agir d'un processus de corrosion cavernueuse et/ou de corrosion localisée amorcée par piqûre sur chacune des électrodes. [31]

Le courant moyen, originellement proche de 0 tend à augmenter durant la phase P1 pour atteindre un pic dont la dernière valeur visible est située aux environs de $250 \mu\text{A}$. Le courant diminue ensuite, toujours durant la phase P1, et se stabilise à des valeurs négatives en phase P2. La valeur moyenne du courant traduit ici encore la symétrie ou dissymétrie des processus de corrosion entre les deux électrodes.

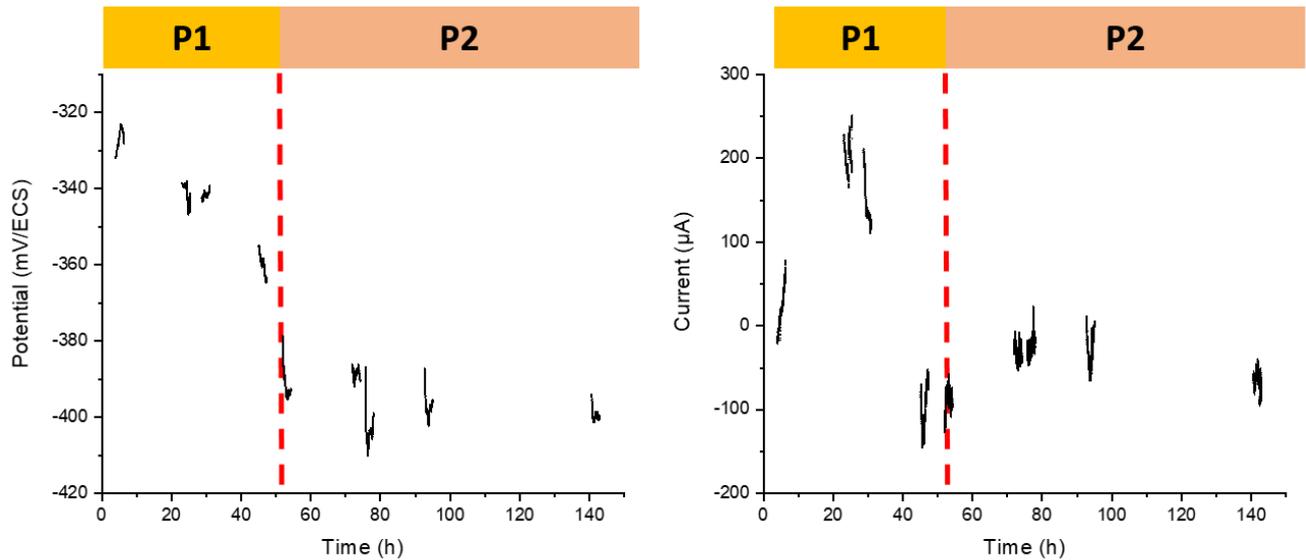


Figure 118: Compilation des enregistrements à 10 Hz du BE en a) potentiel et b) courant réalisés lors du test 14 ($S = 77,4 \text{ cm}^2$)

La Figure 119 présente les enregistrements du BE en courant et en potentiel réalisés lors du test 14 – $S = 77,4 \text{ cm}^2$. Après 4 heures d’immersion (Figure 119-a), les fluctuations en courant ont des amplitudes de l’ordre de $10 \mu\text{A}$. On peut rappeler que les enregistrements de corrosion amorcée par piqûres (section II) présentaient des pics en courant et en potentiel isolés en début d’immersion et de très faibles durées. Ici, à 4 heures d’immersion, les enregistrements présentent une suite de pics en courant, de durée plus importante. Ainsi, l’apparition continue de sauts de courant, compte tenu notamment de leurs durées, pourrait être une signature de la formation des cavernes sous le dispositif de crevasse [93].

A 23 heures d’immersion (Figure 119-b), l’enregistrement présente des pics en courant d’amplitude plus importante ($60 \mu\text{A}$) représentatifs d’une activité de corrosion plus soutenue et d’une non repassivation de la surface du métal plutôt caractéristique de la formation de cavernes. Ici, les fluctuations de potentiel montrent des sauts d’amplitude d’environ 6 mV au maximum qui sont orientés vers le bas et qui sont corrélées aux sauts de courant. Ces fluctuations sont d’amplitude importante pour des surfaces d’électrodes immergées de grande taille : elles traduisent des effets collectifs de dissolution de zones métalliques larges et ne sont pas caractéristiques de transitoires individuels associés à la formation de piqûres.

A 45 heures d’immersion (Figure 119-c), les mêmes observations peuvent être faites : les enregistrements présentent des sauts en courant d’amplitude importante caractéristiques de processus caverneux, plus agressifs que les processus de corrosion localisée amorcée par piqûre. Par contre, il devient difficile de corréler les fluctuations de courant à celles de potentiel car le bruit enregistré à ce moment-là provient du développement simultané de cavernes sur les deux électrodes.

Enfin, après 72 heures d’immersion (Figure 119-d), les enregistrements montrent des caractéristiques similaires avec des fluctuations en courant d’amplitude environ $40 \mu\text{A}$. Ceci traduit le passage vers un processus stable de corrosion dans lequel les fluctuations de potentiel ne peuvent plus être corrélées aux fluctuations de courant.

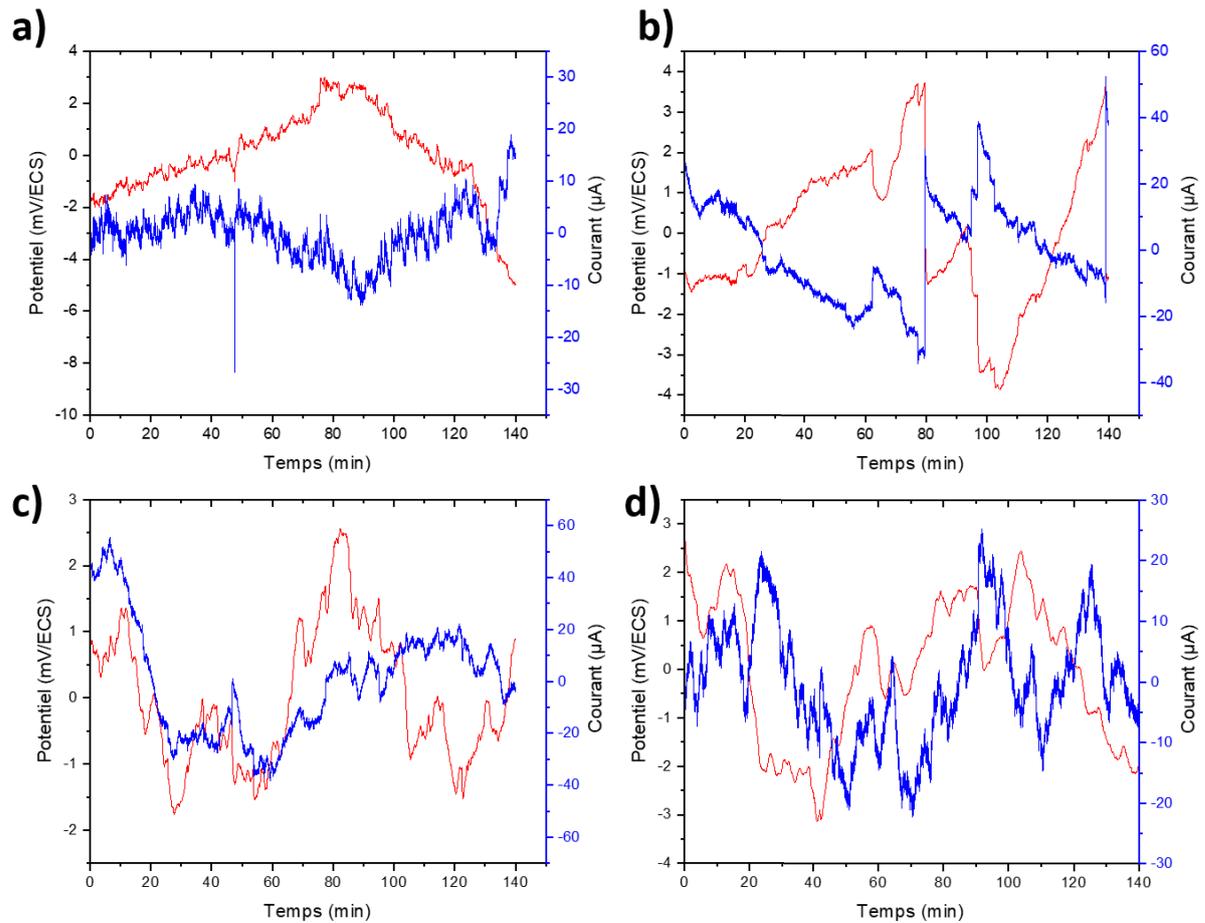


Figure 119: Enregistrements à 10 Hz du BE en courant et en potentiel (après suppression de la dérive linéaire) durant le test 14 – S = 77,4 cm² après a) 4 heures, b) 23 heures, c) 45 heures et d) 72 heures d'immersion

Les observations visuelles ont montré que deux processus de corrosion coexistaient : corrosion cavernueuse et corrosion par piqûres. L'ensemble des résultats de la section II a montré que la formation de piqûres métastables était continue durant les phases P1 et P2. Néanmoins, les enregistrements de BE réalisés ici ne montrent pas de pics caractéristiques de l'amorçage de piqûres. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les fluctuations liées au processus de caverne pourraient être trop importantes et masqueraient celles liées à la corrosion par piqûres, ou bien par le fait que la taille des électrodes est très grande (77,4 cm²) et que les transitoires de piqûration très nombreux se superposeraient et rendraient impossible l'observation de transitoires de piqûres individuelles, ce qu'on avait déjà constaté dans la section II pour les électrodes de grande taille (27,3 cm²). La réduction de la taille des échantillons pourrait permettre de réduire cet effet de superposition des transitoires et pourrait laisser transparaître des transitoires plus significatifs d'un processus de corrosion localisée amorcée par piqûre. Cependant, cette solution paraît difficile à mettre en oeuvre au vu de la taille du dispositif de crevasse. L'utilisation d'une seule électrode permet de réduire par deux la taille de la surface exposée mais les mesures ne peuvent alors être réalisées qu'en mode galvanostatique ou potentiostatique. C'est l'objet des sections suivantes.

3. Analyse temporelle des enregistrements de BE en mode galvanostatique

La Figure 120 présente une partie des enregistrements de BE en potentiel réalisés à une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz en mode galvanostatique (courant imposé nul) lors du test 15. On peut d'abord constater que l'amplitude des fluctuations de potentiel augmente au cours du temps : entre 0 et 2 mV durant la phase P1 (Figure 120-a,b,c) et entre 2 et 6 mV en phase P2 (Figure 120-d).

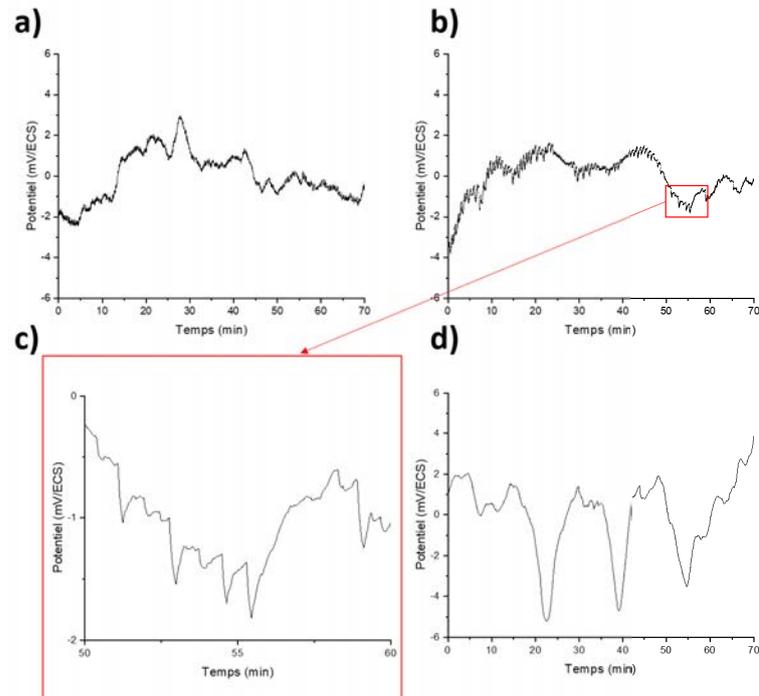


Figure 120: Enregistrements du BE en potentiel (après suppression de la dérive linéaire) réalisés en mode galvanostatique à courant nul durant le test 15 – $S = 77,4 \text{ cm}^2$ après a) 5h30 b) et c) 22h30 et d) 46h30 d'immersion – fréquence d'échantillonnage 1 Hz

L'enregistrement réalisé à 22h30 (Figure 120-a), durant la période de faible diminution du potentiel, présente des fluctuations lentes en potentiel ainsi que des fluctuations plus rapides que l'on retrouve aussi sur l'enregistrement réalisé à 22h à 10 Hz (Figure 121). L'agrandissement de ces dernières (Figure 120-b) montre qu'il s'agit de sauts orientés négativement, donc qui proviennent d'un processus de corrosion. Ces fluctuations sont caractéristiques de processus lents liés à l'apparition de zones actives de taille plus importante que des piqûres. Cela peut être par exemple le cas lorsqu'apparaissent des crevasses ou des fissures au travers de produits de corrosion autour ou sous le dispositif de crevasse. Cependant, il est difficile d'être affirmatif sur l'origine du processus. Après 46h30 (Figure 120-d), ces sauts de potentiel caractéristiques ont disparu et les enregistrements montrent des fluctuations de plus en plus importantes, ce qui traduit le fait que la taille des zones actives soit de plus en plus importante avec le temps d'immersion. Les enregistrements ne présentent pas de signatures caractéristiques de piqûres mais c'est aussi lié au fait de la très grande taille de la surface immergée des échantillons.

Les processus de corrosion par piqûres étant des processus rapides, ils sont plus facilement visualisables sur les signaux de BE acquis à haute fréquence. Il est donc intéressant de regarder les enregistrements temporels acquis à 10 Hz, tout en se rappelant que le bruit d'instrumentation est plus important à cette fréquence d'échantillonnage. La Figure 121 montre ces fluctuations plus rapides à 5 heures d'immersion et à 22 heures, où elles paraissent quasi-périodiques (période de 30 s environ), et qui disparaissent par la suite. Ces

fluctuations plus rapides expliquent la présence des « bosses » dans la DSP entre 20 et 30 mHz et sont sans doute dues à des piqûres répétitives au début de la formation de la caverne.

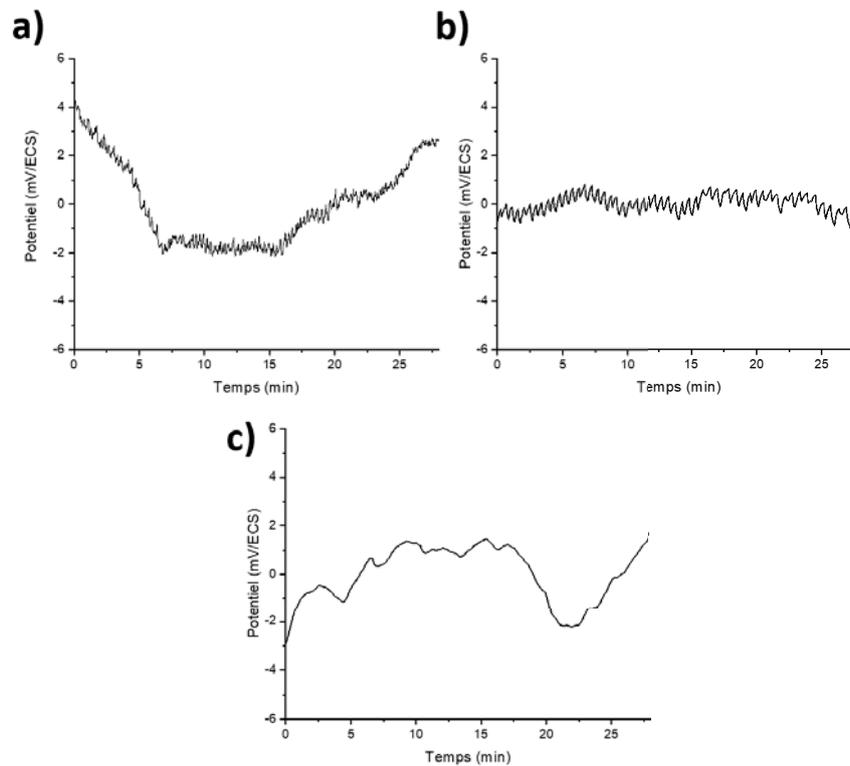


Figure 121: Enregistrements du BE en potentiel (après suppression de la dérive linéaire) réalisés en mode galvanostatique à courant nul durant le test 15 – $S = 77,4 \text{ cm}^2$ a) 5h, b) 22h et c) 46h d'immersion – fréquence d'échantillonnage 10 Hz

4. Analyse temporelle des enregistrements de BE en mode potentiostatique

Afin de savoir si des sauts de courant pourraient être davantage visibles sur des enregistrements de BE, des mesures ont été réalisées en mode potentiostatique au potentiel libre de corrosion. La [Figure 122](#) présente les enregistrements de BE en courant réalisés à 1 Hz lors du test 16 – $S = 77,4 \text{ cm}^2$ après différents temps d'immersion durant les phases P1 et P2. L'ensemble des enregistrements montre exclusivement un processus de corrosion localisée relatif à la « dépassivation-repassivation » de zones actives de plus en plus importantes. A 5h30 d'immersion ([Figure 122-a](#)), l'enregistrement présente des fluctuations d'amplitude environ $20 \mu\text{A}$. Après 22h30 d'immersion ([Figure 122-b](#)), l'amplitude des fluctuations augmente jusqu'à $60 \mu\text{A}$ environ et se stabilise autour de $100 \mu\text{A}$ pendant la phase P2 ([Figure 122-c](#)).

La [Figure 123](#) présente les enregistrements de BE acquis à 10 Hz durant les phases P1 et P2. Le BE en courant étant très important, le bruit d'instrumentation n'a pas d'influence cette fois-ci. Ceci est confirmé par le niveau de la DSP correspondant à la cellule fictive de résistance 10Ω dans la [Figure 114](#) qui est bien inférieur à celui de la DSP du système de corrosion dans la [Figure 116](#). Les fluctuations de courant traduisent la superposition de phénomènes de corrosion très nombreux sans qu'il soit possible d'affirmer qu'ils correspondent à de la corrosion localisée amorcée par piqûre ou de la corrosion caverneuse.

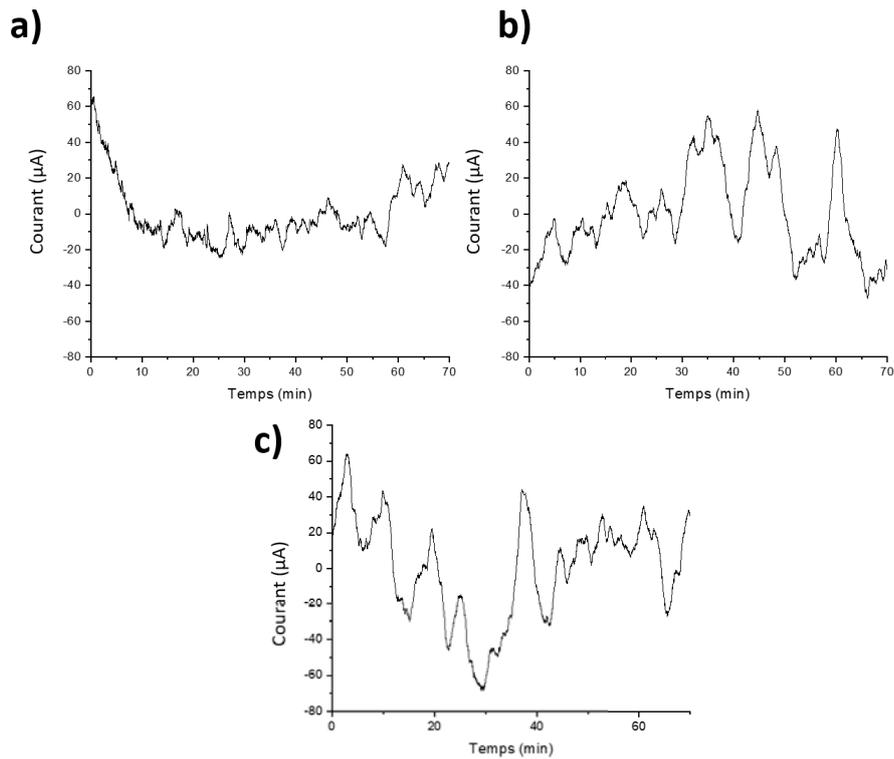


Figure 122: Enregistrements du BE en courant (après suppression de la dérive linéaire) réalisés en mode potentiostatique au potentiel de corrosion durant le test 16 – $S = 77,4 \text{ cm}^2$ après a) 5h30, b) 25h30 et c) 46h30 d’immersion – fréquence d’échantillonnage 10 Hz

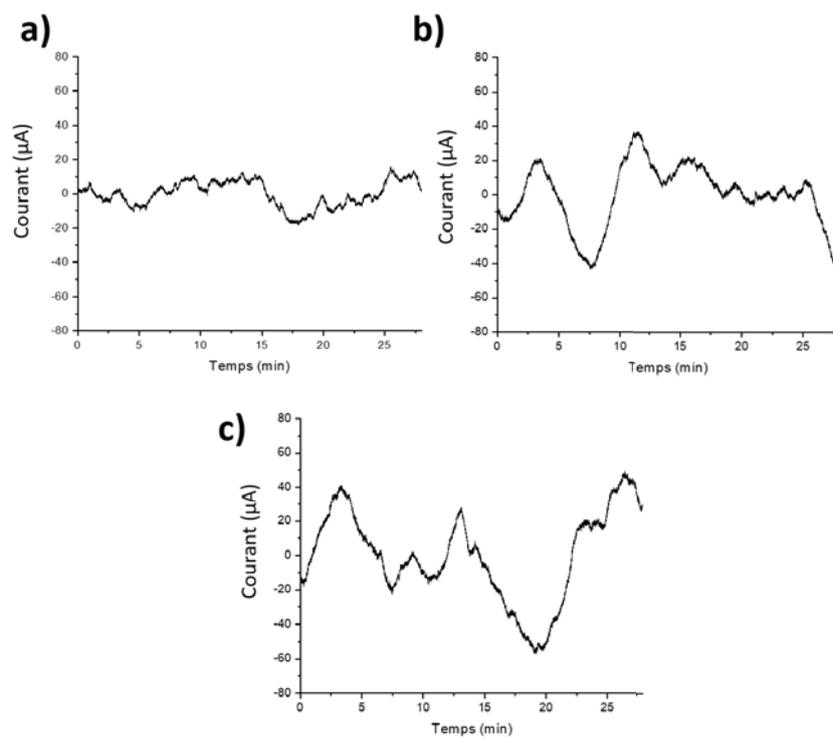


Figure 123: Enregistrements du BE en courant (après suppression de la dérive linéaire) réalisés en mode potentiostatique au potentiel de corrosion durant le test 16 – $S = 77,4 \text{ cm}^2$ après a) 6h40, b) 25h et c) 46h d’immersion – fréquence d’échantillonnage 1 Hz

5. Synthèse

La quantification du bruit de l'instrumentation et sa comparaison avec les mesures expérimentales est toujours une étape clé pour déterminer sa contribution sur les enregistrements. Les différentes caractéristiques des DSP permettant ce travail sont décrites dans la section II.

Dans ce travail, les DSP ont montré que pour s'affranchir totalement de la contribution du bruit de l'instrumentation, la fréquence d'échantillonnage devrait être de 0,3 Hz. En revanche, les processus localisés sont des phénomènes visibles à « hautes fréquences » (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz). Il convient donc de trouver un juste équilibre entre la diminution du bruit de l'instrumentation et la visibilité des phénomènes.

Le suivi du potentiel et du courant de couplage par BE en mode ZRA permet d'obtenir une vision globale des processus. Le suivi du potentiel de couplage montre une allure et des valeurs de seuil comparables à celles obtenues lors d'un suivi de potentiel par OCP (diminution du potentiel en phase P1 puis stabilisation de celui-ci en phase P2).

Quelle que soit la technique de BE utilisée, la cavene se caractérise par un nombre important de fluctuations « lentes » (ordre de la seconde à la minute) en potentiel et de sauts de courant en début de processus. Puis, le nombre de fluctuations diminue mais leurs amplitudes augmentent. Ceci est bien représentatif d'une activité de corrosion de plus en plus soutenue et d'une augmentation de la taille de la surface active du métal. Ces transitoires sont caractéristiques du développement de corrosion généralisée non uniforme à la surface du métal.

Les mesures de BE en mode galvanostatique et potentiostatique permettent de travailler avec une seule électrode munie d'un dispositif de crevasse et de diminuer la taille de la surface exposée par deux. Mais, quelle que soit la technique utilisée, lorsque corrosion caverneuse et corrosion localisée amorcée par piqûre co-existent, les signatures caractéristiques de la présence de piqûres ne sont pas observables que ce soit aux temps courts ou longs d'immersion, du fait de l'importance de la contribution de la corrosion caverneuse et de la taille de la surface immergée encore importante ici.

IV. Discussion générale

Les mesures de BE ont été réalisées sur des échantillons d'acier API 5L X65 immergés dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl, équipés ou non de dispositifs de crevasse.

Lorsqu'un échantillon d'acier API 5L X65 est immergé dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl, à pH 7,90 et à température ambiante, deux modes de corrosion localisée peuvent se développer. Une forme de corrosion amorcée par piqûre se développe. L'ajout d'un dispositif de crevasse permet de développer de la corrosion caverneuse sous le dispositif. Néanmoins, il est difficile de développer de la corrosion caverneuse sans développement simultané de corrosion localisée à l'extérieur du dispositif de cavene dans 0,5 M NaHCO_3 + 0,2 M NaCl. Dans ce cas, les attaques amorcées par piqûre se développent à l'extérieur de la zone confinée.

Le développement de la corrosion localisée amorcée par piqûre se traduit par des piqûres de tailles micrométriques qui se repassivent ou se propagent et se recouvrent de produits de corrosion. Leur propagation stable et le phénomène du « crevice-inducing pit initiation » [33] entraînent la formation de nouvelles piqûres sous le dépôt de produits de corrosion mais également le développement de corrosion généralisée non uniforme sous le dépôt après des temps plus long d'immersion. Ceci conduit au

développement d'attaques de tailles millimétriques à centimétriques, dépendant du temps d'immersion et de la taille des échantillons.

Lorsque l'échantillon est équipé d'un dispositif de crevasse, corrosion caverneuse et corrosion localisée à l'extérieur du dispositif se développent simultanément. La corrosion caverneuse se développe de l'extérieur vers l'intérieur du dispositif à partir d'un mécanisme d'aération différentielle mais la zone la plus agressée se situe sur la ligne périphérique du dispositif de crevasse.

Dans le cas du suivi de la corrosion localisée, les mesures de Bruit Electrochimique ont été réalisées en mode ZRA. Les mesures ont été effectuées et validées selon des protocoles présentés en [annexe 2](#), [annexe 3](#) et [annexe 4](#). L'analyse des DSP est une étape importante pour identifier l'origine des fluctuations (corrosion, bruit de l'instrumentation ou les deux) et la contribution du bruit de l'instrumentation. En effet, il est important, avant toute interprétation du bruit mesuré, de chercher à savoir si les fluctuations sont dues à la corrosion, au bruit de l'instrumentation ou bien aux deux.

Dans le cas du suivi de la corrosion localisée amorcée par piqûre, les résultats ont montré que l'on pouvait suivre l'évolution de ce mode de corrosion par mesures de BE en mode ZRA. La corrosion amorcée par piqûre est, dans un premier temps, liée à des événements de dépassivation-repassivation rapides, il peut donc être nécessaire d'utiliser des fréquences d'échantillonnage suffisamment hautes (ex : 10 Hz) pour ne pas perdre une partie des événements. En revanche, les résultats ont montré que le bruit de l'instrumentation était négligeable pour une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz tandis qu'il n'était pas toujours négligeable à 10 Hz. Réaliser des enregistrements à 1 Hz peut ici améliorer la qualité de fond de l'enregistrement. En contrepartie, ceci implique que les phénomènes extrêmement rapides sont plus difficiles à visualiser. Réduire la fréquence d'échantillonnage (ex 10 Hz à 1 Hz) permet de diminuer l'effet des superpositions de transitoires bien que sur des temps longs, le résultat reste identique.

Ensuite, multiplier les fréquences d'échantillonnage peut donc donner accès à des informations complémentaires. Le protocole de mesure pourrait faire intervenir deux fréquences d'échantillonnage en trois étapes d'enregistrement : 10 Hz (28 min), 1 Hz (70 min) et 10 Hz (28 min). Cette méthodologie permet également de juger de l'état stationnaire de la corrosion. En effet, si les courbes se superposent alors il y a de fortes chances que durant le temps de mesure, les paramètres de corrosion soient identiques. Si, en revanche, les courbes ne superposent pas, alors il se peut que le phénomène de corrosion soit instable. Néanmoins, les phénomènes de corrosion par piqûres étant aléatoires, il se peut que, proportionnellement parlant, un enregistrement comporte plus de pics qu'un autre, ce qui peut aussi engendrer une différence de superposition.

Enfin, les résultats ont également montré une influence de la taille de la surface exposée sur la visibilité des pics caractéristiques. En effet, diminuer la surface permet de diminuer le nombre d'attaques et donc le nombre de transitoires. De ce fait, le nombre de transitoires qui se superposent diminue forcément. Mais cette influence est moins importante sur des temps d'immersion plus longs puisqu'en réalité les processus tendent vers des mécanismes de corrosion généralisée non uniforme sous dépôt (nombre de transitoires trop importants). En ce sens, il est préférable de travailler sur des échantillons de surfaces exposées peu importantes. ($S < 4,2 \text{ cm}^2$ ici).

La [Figure 124](#) présente des enregistrements caractéristiques des différentes phases d'évolution de la corrosion amorcée par piqûre survenant sur des échantillons d'acier API 5L X65 après optimisation des paramètres : surface exposée $S = 1,5 \text{ cm}^2$ à 1 Hz. En début d'immersion, les enregistrements présentent des pics, notamment en courant, caractéristiques de l'apparition de piqûres isolées. Au fur et à mesure de l'immersion, l'apparition de ces pics devient plus commune jusqu'à l'apparition de phénomènes continus. En

revanche, sur des temps d'immersion plus longs, les pics caractéristiques sont remplacés par des fluctuations plus importantes et plus lentes très vraisemblablement résultantes de superpositions importantes de transitoires et de phénomènes de corrosion qui s'orientent vers des processus de corrosion généralisée non uniformes à l'intérieur des attaques.

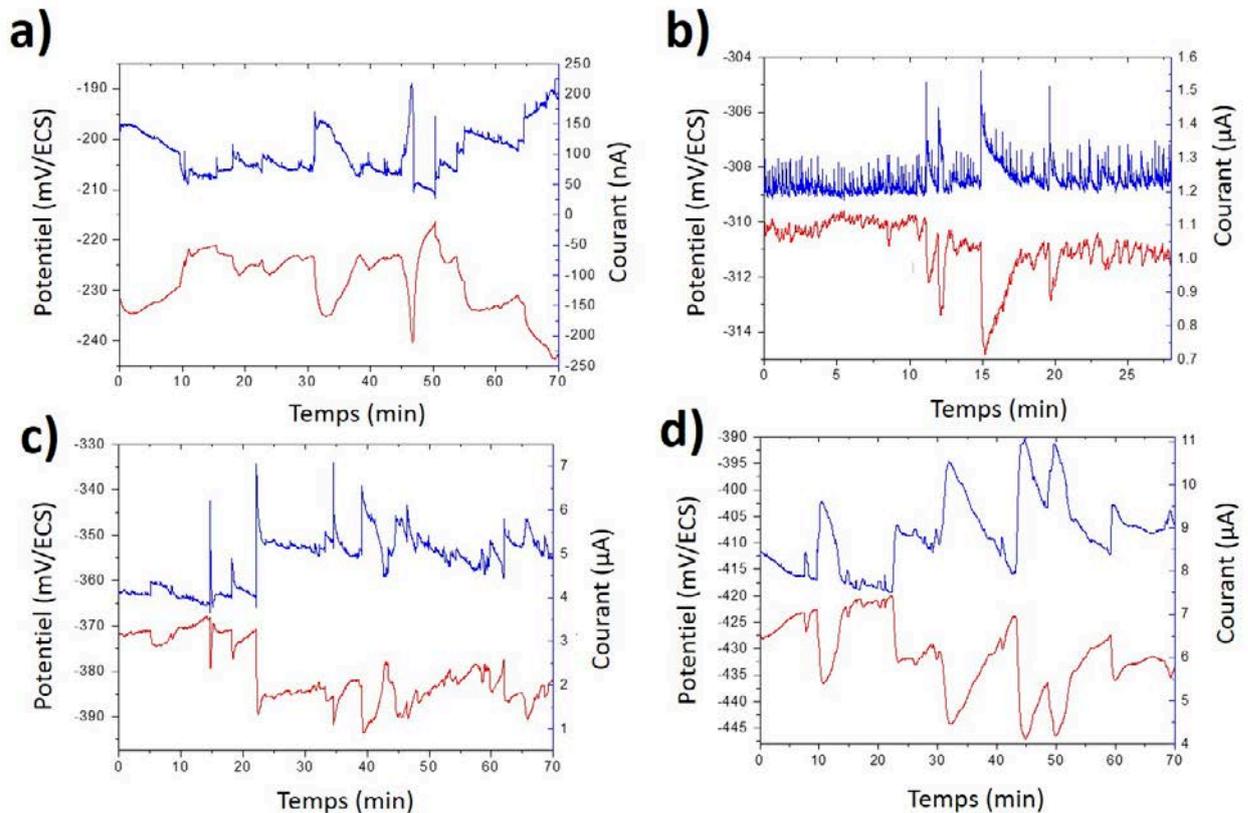


Figure 124 : Enregistrements de BE en mode ZRA réalisés sur des échantillons d'acier API 5L X65 de surface exposée $S = 1,5 \text{ cm}^2$ subissant de la corrosion amorcée par piqûre lors d'une immersion dans $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$

Dans le cas des essais de suivi de la corrosion caverneuse en présence d'attaques localisées amorcées par piqûre, les mesures de BE ont été réalisées selon trois méthodes : ZRA, galvanostatique et potentiostatique.

Les enregistrements réalisés à 10 ou 1 Hz sont caractéristiques de processus de corrosion généralisée non uniforme. Quelle que soit la technique de BE utilisée, le développement des cavernes se caractérise par un nombre important de fluctuations « lentes » (ordre de la seconde à la minute) en potentiel et de sauts de courant en début de processus. Puis le nombre de fluctuations diminue mais leurs amplitudes augmentent. Ceci est représentatif d'une activité de corrosion de plus en plus soutenue.

Toujours dans l'optique de diminuer le nombre de transitoires susceptibles de se superposer, la réalisation de mesures de BE en mode galvanostatique ou en mode potentiostatique permet de réduire le nombre d'échantillons (2 à 1) et donc de diminuer la taille de la surface exposée par 2. Cet effet peut permettre d'obtenir des informations de processus plus fins en cours. Ceci a été notamment le cas pour les mesures de BE en mode galvanostatique qui ont montré des fluctuations « lentes » en potentiel (10 secondes environ) qui traduisent probablement l'amorçage des cavernes lors du premier jour d'immersion.

D'un autre côté, on aboutit à une perte d'une partie de l'information globale puisque que l'on ne peut suivre que l'évolution du potentiel ou l'évolution du courant. De plus, le mode potentiostatique empêche la

réalisation de mesures continues puisqu'il est nécessaire de réajuster le potentiel imposé pour qu'il corresponde au potentiel de corrosion. Autrement, on force le système à se corroder. Le mode galvanostatique est en revanche moins intrusif puisque l'on applique un courant en théorie proche de 0 A.

En revanche, et ce quelle que soit la technique utilisée, lorsque corrosion cavernueuse et corrosion amorcée par piqûre co-existent, les signatures caractéristiques de la présence de piqûres ne sont pas observables aux temps courts d'immersion. Il semble donc que la taille des électrodes et les processus de propagation de la corrosion cavernueuse soient trop importants pour espérer observer des transitoires caractéristiques de piqûres.

Chapitre V

***Suivi de la vitesse de corrosion de l'acier
API 5L X65 immergé en milieu salin sous
atmosphère CO₂ par mesures
électrochimiques***

SOMMAIRE

INTRODUCTION	155
I. ANALYSES DE SURFACE ET ANALYSES ELECTROCHIMIQUES	156
1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SURFACE EXTERNE DE LA COUCHE DE PRODUITS DE CORROSION FORMEE..	156
2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	157
2.1. SUIVI DU POTENTIEL DE CORROSION	157
2.2. COURBES DE POLARISATION	158
2.3. CONCLUSION.....	159
II. SUIVI DE LA VITESSE DE CORROSION UNIFORME PAR METHODES ELECTROCHIMIQUES.....	159
1. SUIVI DE LA VITESSE DE CORROSION PAR MESURES DE RPL	160
2. SUIVI DE LA CORROSION PAR MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....	161
2.1. APPORT DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE	161
2.2. SUIVI DE LA RESISTANCE DE TRANSFERT DE CHARGE ET DE LA VITESSE DE CORROSION	164
3. SUIVI DE LA VITESSE DE CORROSION PAR MESURES DE HDA	164
4. SUIVI DE LA VITESSE CORROSION PAR MESURES DE BE	165
4.2. ANALYSE TEMPORELLE DES DONNEES.....	167
4.3. SUIVI DE DE LA VITESSE DE CORROSION.....	168
5. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES DIFFERENTES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.....	168
III. SYNTHESE	170

Introduction

Ce chapitre propose une étude de suivi de la corrosion uniforme se développant sur des échantillons d'acier API 5L X65 immergés en milieu salin sous atmosphère CO₂ à 80°C et pH proche de la neutralité.

Plusieurs techniques électrochimiques classiques de suivi de la vitesse de corrosion ont été étudiées dont : la mesure de la Résistance de Polarisation Linéaire (RPL) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Des techniques de mesure plus avant-gardistes telles que le Bruit Electrochimique (BE) et l'analyse des harmoniques (*HDA – Harmonic Distorsion Analysis*) ont été comparées aux techniques classiques. Les mesures ont été réalisées en utilisant deux potentiostats de marques différentes : un potentiostat Gamry® REF 600+ et un potentiostat Origastat de Origalys®.

L'objectif a consisté à suivre la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X65 en utilisant différentes techniques électrochimiques : RPL, SIE, BE et *HDA*. Enfin, ces essais ont permis d'effectuer une courte étude comparative entre ces différentes techniques électrochimiques quant au suivi de la vitesse de corrosion.

I. Analyses de surface et analyses électrochimiques

1. Analyse par spectroscopie Raman de la surface externe de la couche de produits de corrosion formée.

Au cours de l'immersion de l'acier API 5L X65 immergé dans 2 g.L⁻¹ de NaCl sous CO₂ à 80°C, pH 7 – 7,10, l'acier se recouvre d'une couche de produits de corrosion comme présenté en [Figure 125](#). La [Figure 126](#) présente le spectre Raman d'un échantillon d'acier API 5L X65 après 100 heures d'immersion dans le milieu d'essai. Ce spectre présente deux pics intenses : 1082-1086 cm⁻¹ et environ 280 cm⁻¹. Romaine [101] a montré que la présence de sidérite était caractérisée par deux pics principaux. Le premier se situe entre 1082-1086 cm⁻¹ et correspond notamment à la présence de carbonates CO₃. Le second pic caractéristique se situe entre 280 et 290 cm⁻¹ [102]–[107].



Figure 125: Photos d'un échantillon d'acier API 5L X65 a) après usinage et b) après 100 heures d'immersion dans 2 g.L⁻¹ NaCl, 0,54 bar CO₂, 80°C, pH 7 – 7,1

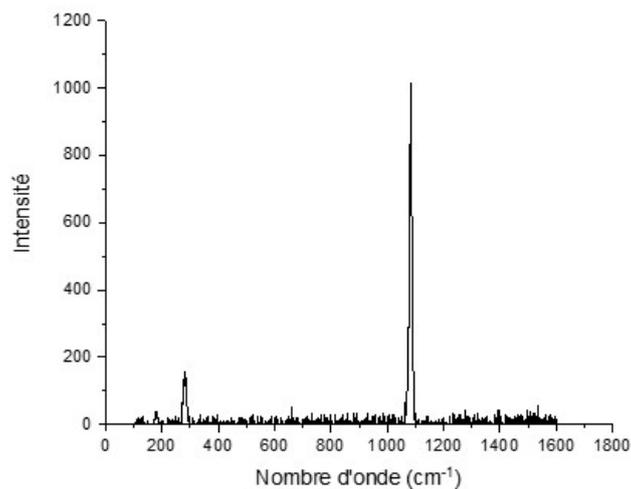


Figure 126: Spectre Raman d'un échantillon d'acier API 5L 65 après 100 heures d'immersion dans 2g.L⁻¹ NaCl, 80°C, pH 7 – 7,1, 0,54 bar CO₂

De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes de corrosion uniforme d'aciers en milieu salin et CO₂ et s'accordent à dire que la sidérite FeCO₃ est le composé majoritaire de cette couche [25], [69], [108]–[111]. Néanmoins, il semble que la composition de la couche puisse légèrement différer en fonction de la température et du pH de la solution. Certaines études montrent par exemple la présence de cristaux de magnétite [25] [111].

2. Caractérisation électrochimique

Le potentiel de corrosion des échantillons a été suivi tout au long de l'essai. Deux échantillons ont ensuite été polarisés, après 74 et 98 heures d'immersion, afin de mieux appréhender leur comportement dans le milieu après un temps long d'immersion.

2.1. Suivi du potentiel de corrosion

La Figure 127 présente l'évolution du potentiel de corrosion des échantillons. Quel que soit l'échantillon, les potentiels de corrosion suivent la même tendance. Le potentiel se positionne d'abord sur un plateau stable sur 20 à 25 heures à des potentiels cathodiques entre – 790 et – 800 mV/ECS. Le potentiel évolue ensuite, entre 20 et 40 heures vers des valeurs plus positives avant d'atteindre un plateau de stabilisation entre – 735 et – 700 mV/ECS. Les faibles différences de potentiel entre les échantillons pourraient s'expliquer par la taille importante de la cellule qui pourrait être à l'origine d'une différence d'homogénéité de milieu aux différents endroits de la cellule.

Parallèlement, on peut observer le recouvrement des échantillons par une couche de produits de corrosion suggérant donc que celle-ci est à l'origine de l'évolution positive du potentiel.

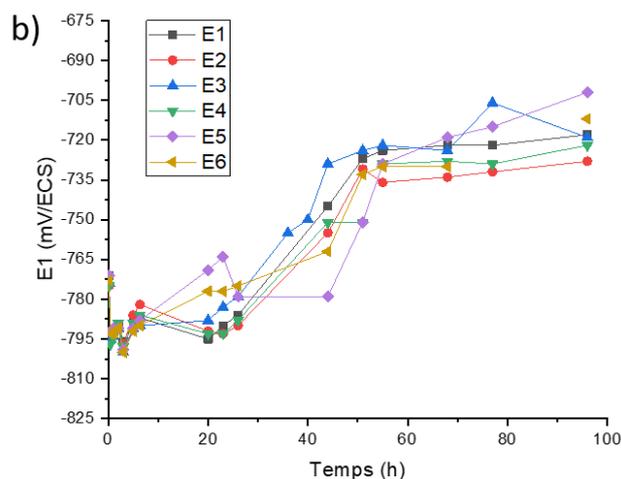


Figure 127: Suivi des potentiels de corrosion d'échantillons d'acier API 5L 65 immergés dans 2g.L⁻¹ NaCl, 80°C, pH 7 – 7,1, 0,54 bar CO₂

2.2. Courbes de polarisation

La Figure 128 présente une courbe de polarisation réalisée sur l'échantillon E₆ après 98 heures d'immersion. On peut d'abord observer un pic d'activité lié à la formation de la couche de produits de corrosion composée à majorité de sidérite. Le graphique présente plusieurs zones :

- **Zone d'activité** : oxydation du métal $\rightarrow E < E_{crit}$;
- **Zone de pseudo-prépassivité** : début de la formation/reconstruction de la couche $\rightarrow E_{crit} < E < E_{pp}$;
- **Zone de pseudo-passivité** : formation stable de la couche $\rightarrow E_{pp} < E$;

E_{crit} correspond au pic d'activité du métal, c'est-à-dire le potentiel pour lequel la vitesse de dissolution du métal est la plus importante. E_{pp} correspond au potentiel de pseudo-passivité et E_{repp} correspond au potentiel de retour à la pseudo-passivité.

Aux environs de -500 mV/ECS, le courant de corrosion augmente significativement. Après inversement de la polarisation, la courbe de polarisation présente une hystérésis relative à une rupture de la pseudo-passivité et plus particulièrement ici au développement de piqûres confirmé par les images réalisées par microscopie optique en Figure 128. A noter que les échantillons ont été séchés puis stockés dans un papier et laissés à l'air ambiant. Les micrographies ont été réalisées longtemps après immersion, ce qui peut expliquer l'oxydation à l'air des produits de corrosion liés à la formation de piqûres.

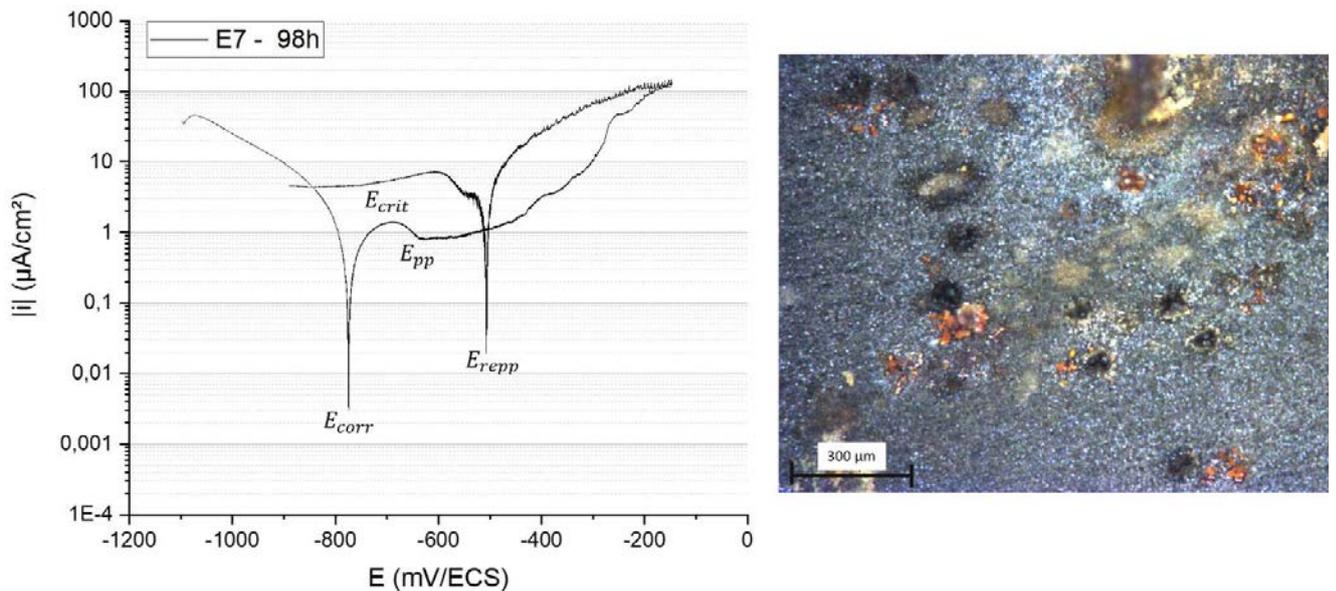


Figure 128: Courbes de polarisation réalisée sur l'échantillon E⁶ de l'essai n°2 après 98 heures d'immersion dans la solution d'essai et micrographie de la surface de l'échantillon après polarisation.

Etant donné la présence d'une couche de produits de corrosion, on peut suggérer qu'à l'état de pseudo passivation le processus anodique est limité par la diffusion des espèces, ce qui suggère que le coefficient B est égal à $-b_c$. [46]. A 74h d'immersion, le coefficient de Stern et Geary est de $0,0148$ V. A 94h d'immersion celui-ci est de $0,015$ V. Ces résultats sont en corrélation avec les résultats de De Motte *et al.* qui ont utilisé un coefficient B de $15,2$ mV pour leurs mesures [24].

Il aurait également été judicieux d'effectuer une polarisation d'un échantillon en début d'immersion afin de pouvoir déterminer le coefficient de Stern et Geary de l'échantillon à nu avant

développement de la couche de produits de corrosion. En l'absence de cette donnée, la valeur du coefficient B utilisée pour la suite de l'étude est de 15 mV pour l'ensemble de l'immersion et l'ensemble des techniques bien qu'ayant conscience que cela puisse induire une erreur non quantifiable sur le calcul de la vitesse de corrosion aux temps courts d'immersion.

2.3. Conclusion

Le milieu d'essai était composé de 2 g.L⁻¹ NaCl sous atmosphère CO₂, à 80 °C et pH 7 – 7,10. Les observations visuelles montrent un recouvrement de l'acier par une couche de produits de corrosion, après 100 heures d'immersion, dont le spectre Raman montre la présence de sidérite. La communauté scientifique s'accorde à dire que cette couche est majoritairement constituée de sidérite FeCO₃ [108]–[110]. Dans certaines conditions de pH et de températures, des fragments de magnétite ont été détectés sous la couche de sidérite [25] [111] mais aucune analyse complémentaire n'a été effectuée dans le cadre de la thèse.

Le suivi du potentiel d'abandon montre d'abord un plateau aux environs de – 790/-800 mV//ECS avant une augmentation du potentiel vers un deuxième plateau aux environs de -735/-700 mV/ECS, relative au développement de la couche de produits de corrosion à la surface de l'acier.

La réalisation de courbes de polarisation sur deux échantillons d'acier API 5L X65, après 78 et 94 heures d'immersion montre une augmentation au cours du temps de la protectivité de la couche de produits de corrosion contre la corrosion. De Motte *et al.* [25] attribuent ce phénomène à un effet barrière de la couche de sidérite provoqué par la diminution de la porosité de la couche avec le temps, réduisant ainsi la diffusion des espèces au travers de la couche. La stabilisation du potentiel d'abandon signe l'atteinte d'un état de pseudo-passivation stable [25].

La section suivante présente un suivi de la vitesse de corrosion par un ensemble de techniques électrochimiques que sont : la mesure de la Résistance de Polarisation Linéaire (RPL), la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), le Bruit Electrochimique (BE), et l'Analyse des Harmoniques (HA).

II. Suivi de la vitesse de corrosion uniforme par méthodes électrochimiques

Cette section propose un suivi, par mesures électrochimiques, de la vitesse de corrosion uniforme de l'acier API 5L X65 immergé dans 2 g.L⁻¹ de NaCl sous 0,54 bar de CO₂ à 80°C, pH 7 – 7,10.

La vitesse de corrosion est d'abord mesurée selon différentes techniques (RPL, SIE, BE et HDA). Une étude comparative entre les différentes techniques est ensuite proposée.

1. Suivi de la vitesse de corrosion par mesures de RPL

La [Figure 129](#) présente les courbes de polarisation mesurées sur l'échantillon E₁ après différents temps d'immersion. Les résultats montrent une diminution des pentes des droites avec le temps d'immersion. Un net changement est observable entre 21 et 45 heures d'immersion. Ceci traduit donc une importante diminution de la vitesse de corrosion avec le temps. Ces résultats sont similaires pour les échantillons E₃ et E₄ présentés en [annexe 6](#).

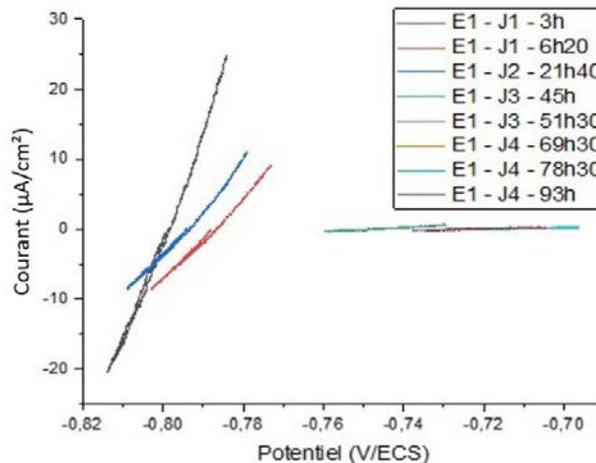


Figure 129: Courbes de polarisation pour mesures RPL réalisées sur l'échantillon E1 à différents temps d'immersion

La [Figure 130](#) présente l'évolution des résistances de polarisation R_p et des vitesses de corrosion V_{corr} des échantillons E₁, E₃ et E₄. Les résultats montrent d'abord une évolution similaire de la résistance de polarisation R_p et de la vitesse de corrosion V_{corr} pour l'ensemble des échantillons.

Les graphiques montrent une augmentation des résistances de polarisation et, en toute cohérence, une diminution des vitesses de corrosion, au cours des soixante premières heures. Ces évolutions reflètent une transition progressive du métal vers un état « pseudo-passif ». Après 5 heures d'immersion la vitesse de corrosion est relativement importante, soit aux environs de 300 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. En revanche, elle diminue jusqu'à 4 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ au plateau de pseudo-passivation. Ces résultats sont relativement en accord avec les travaux de De Motte *et al.* [24]. Dans des conditions similaires mais à pH 6,6, les auteurs montrent que la vitesse de corrosion, mesurée par RPL de l'acier API 5L X65, initialement de 1 $\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$, se stabilise, après 9 jours d'immersion, à une vitesse de corrosion inférieure à 50 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ [24]. Ici, les vitesses de corrosion sont plus faibles mais on peut rappeler que le pH est plus élevé entre 7 et 7,10 au lieu de 6,6.

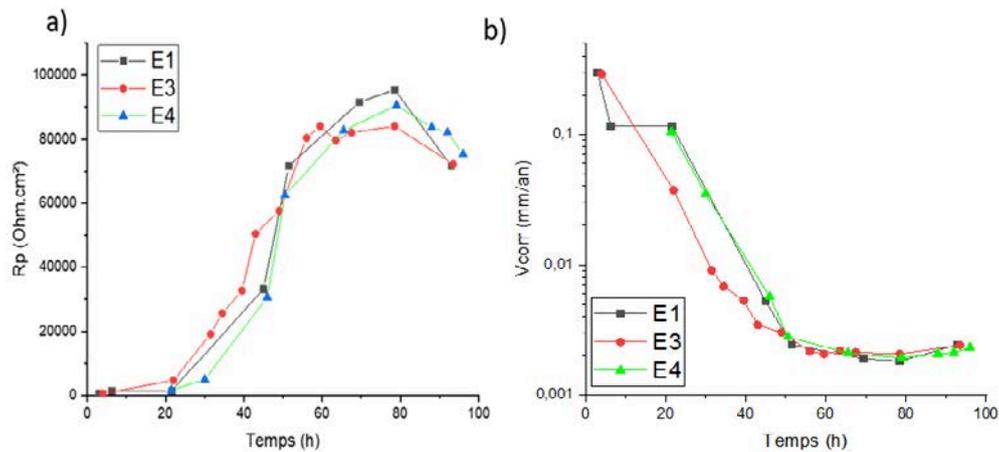


Figure 130: Suivi a) des résistances de polarisation R_p et b) des vitesses de corrosion V_{corr} des échantillons E_1 , E_3 et E_4 , en fonction du temps

2. Suivi de la corrosion par mesures d'Impédance Electrochimique (SIE)

2.1. Apport des diagrammes d'impédance

La Figure 131 présente les diagrammes d'impédance relatifs au premier jour d'immersion, et à l'évolution de la corrosion uniforme sous dépôt se développant sur l'échantillon E_1 . La contribution de l'électrolyte n'est ici pas corrigée puisque la résistivité de l'électrolyte reste inchangée au cours de l'essai et ne porte donc pas d'influence sur la comparaison des diagrammes réalisés aux différents temps d'immersion. Le diagramme de Nyquist montre une augmentation du diamètre des boucles avec le temps d'immersion. Ces changements peuvent être attribués à la formation de la couche de produits de corrosion. Le diagramme de Bode représentant la phase présente un seul minimum, localisé entre 10 et 100 Hz. Le circuit équivalent associé est présenté en Figure 133-a.

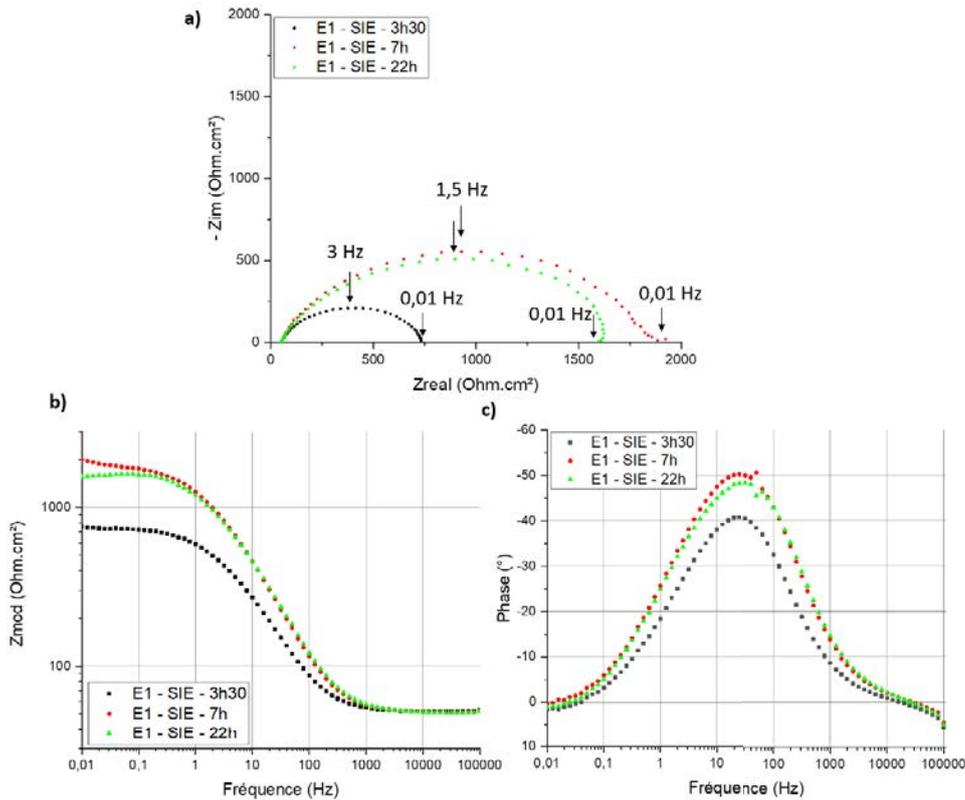


Figure 131: Diagrammes d'impédance de mesures SIE réalisées sur l'échantillon E₁ durant le premier jour d'immersion

La [Figure 132](#) présente les diagrammes d'impédance des mesures de SIE réalisées après plus de 24 heures d'immersion. Le diagramme de Bode représentant la phase montre l'existence cette fois de deux minima bien dissociés, l'un vers 1 Hz, l'autre vers 100 Hz. Ceci suggère un changement structurel de l'interface métal/électrolyte. Le minimum à basse fréquence semble plutôt résulter de processus de corrosion tandis que le minimum à plus haute fréquence est plutôt dû au développement de la couche de produits de corrosion. Celle-ci peut être considérée comme un film diélectrique ayant une faible constante de temps se traduisant par l'apparition d'un minimum à hautes fréquences sur le diagramme de Bode représentant la phase [48]. Dans ce cas, le circuit équivalent associé est présenté en [Figure 133-b](#) [48]. On peut noter que ces résultats sont identiques pour les deux autres échantillons E₃ et E₄ dont les courbes sont présentées en [annexe 6](#). Lors du suivi de la corrosion d'échantillons d'acier API 5L X65 dans des conditions similaires mais à pH 6 et 6,6, De Motte *et al.* [25] ont montré la présence d'une impédance de diffusion de Warburg ajoutée au circuit équivalent et présentée en [Figure 133-b](#) [48].

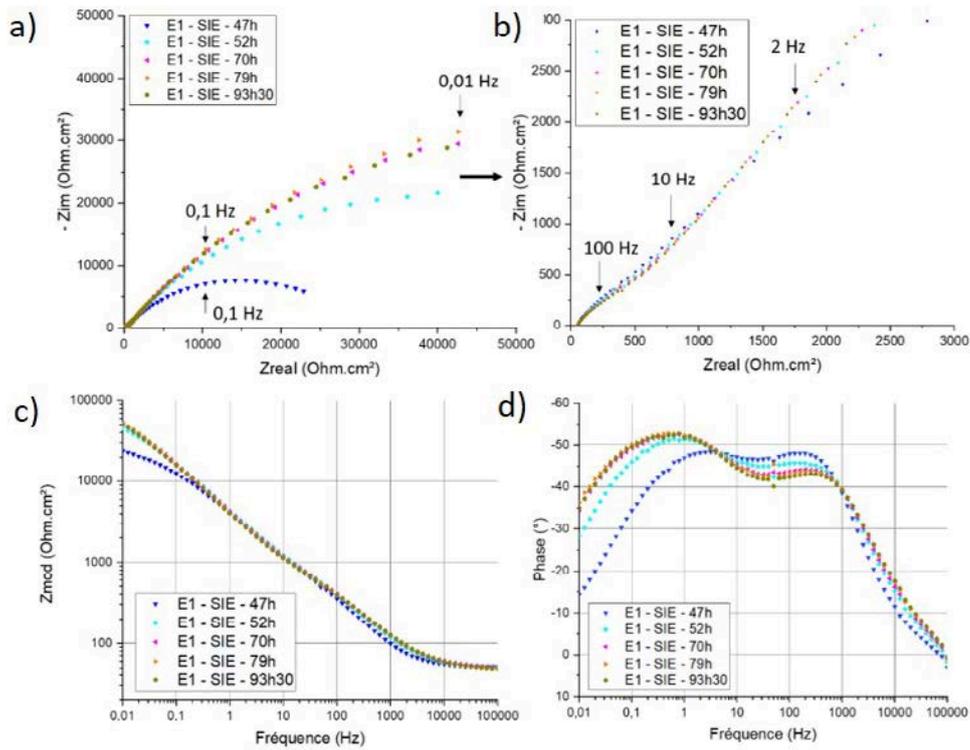


Figure 132: Diagrammes d'impédance de mesures SIE réalisées sur l'échantillon E₁ après 24 heures d'immersion

Les phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte peuvent être modélisés par des circuits équivalents. L'utilisation de ces circuits permet de déterminer les différentes résistances dont notamment ici R_e la résistance de l'électrolyte, R_{pore} la résistance dans les pores de la couche de produits de corrosion et R_t la résistance de transfert de charge.

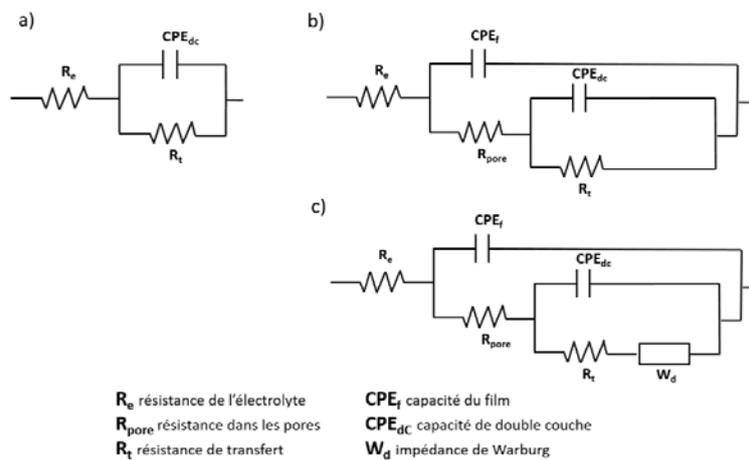


Figure 133: Circuit équivalent correspondant a) au régime de transfert de charge, b) à une électrode recouverte d'une couche de produits de corrosion de faible conductivité, c) à une électrode recouverte d'une couche de produits de corrosion incluant la contribution de la diffusion

2.2. Suivi de la résistance de transfert de charge et de la vitesse de corrosion

La Figure 134 présente l'évolution de la résistance de transfert de charge et de la vitesse de corrosion en fonction du temps. De la même façon que précédemment, la résistance augmente tandis que la vitesse de corrosion diminue au cours du temps. La vitesse de corrosion est initialement d'environ 200 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ avant de se stabiliser entre 4 et 5 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Cette diminution traduit ici encore la formation de la couche protectrice de produits de corrosion conduisant l'acier vers un état « pseudo-passif ».

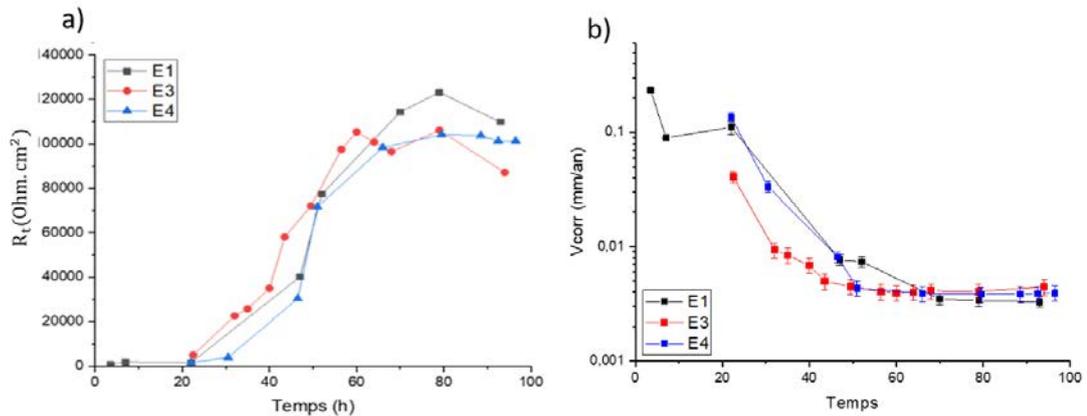


Figure 134: Suivi a) des résistances de polarisation R_p et b) des vitesses de corrosion V_{corr} des échantillons E_1 , E_2 et E_3 , déterminées par SIE, en fonction du temps

3. Suivi de la vitesse de corrosion par mesures de HDA

La technique de mesure de la vitesse de corrosion par l'analyse des harmoniques, repose sur l'analyse de la réponse en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel et permet, en théorie, de s'affranchir du coefficient de Stern et Geary B et du calcul de la résistance de polarisation R_p , bien que ceux-ci puissent être déterminés par cette méthode. Les mesures ont été réalisées pour une fréquence de 10 mHz et une amplitude de signal sinusoïdal de ± 15 mV efficace afin d'utiliser des paramètres proches pour l'ensemble des techniques. Les données de sortie sont les amplitudes des courants i_1 , i_2 et i_3 qui permettent ensuite directement de calculer le courant de corrosion et la vitesse de corrosion.

La Figure 135 présente l'évolution de la vitesse de corrosion au cours du temps pour les échantillons E_1 , E_3 et E_4 . La vitesse de corrosion évolue de façon quasi-identique pour l'ensemble des échantillons et toujours de la même façon. Celle-ci est originellement importante, de l'ordre de 200 à 300 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et se stabilise vers 4 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$.

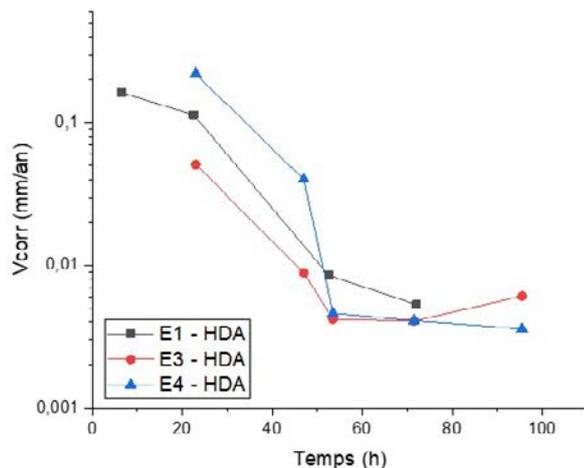


Figure 135: Suivi des vitesses de corrosion V_{corr} des échantillons E_1 , E_3 et E_4 , déterminées par HDA en fonction du temps

4. Suivi de la vitesse corrosion par mesures de BE

Les mesures de BE permettent de calculer la vitesse de corrosion en analysant l'impédance de bruit calculée à partir des DSP du bruit en potentiel et en courant. En effet, lorsqu'un système subit une corrosion généralisée uniforme, sous réserve que le bruit d'instrumentation soit négligeable, alors l'impédance de bruit $Z_n(f)$ est égale au module $|Z(f)|$ de l'impédance. La limite basse fréquence de l'impédance de bruit est alors égale à la résistance de polarisation R_p lorsque le système respecte la loi de Tafel.

Des mesures de BE ont été effectuées entre les échantillons E_1 et E_4 puisqu'en début d'immersion, ces échantillons constituaient le duo aux potentiels de corrosion les plus proches.

4.1. Validation des mesures

La [Figure 136](#) présente l'évolution de l'impédance de bruit des enregistrements réalisés à différents temps d'immersion. Celle-ci évolue entre 10 Ω et 10 k Ω suivant la fréquence.

Le premier enregistrement, réalisé à 24h d'immersion, a été effectué avec un *IE Range* de 60 μ A et une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz. Les DSP du bruit de l'instrumentation correspondant aux cellules fictives de 10 Ω , 100 Ω , 1 k Ω et 10 k Ω pour un *IE range* de 60 μ A ont donc été superposées aux DSP de cet enregistrement pour comparaison dans la [Figure 137](#). Les enregistrements de BE suivants ont été enregistrés pour un *IE Range* de 6 μ A et une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz. Les DSP de ces mêmes cellules fictives mesurées avec un *IE Range* de 6 μ A ont donc été superposées aux DSP de ces enregistrements dans la [Figure 138](#). Pour l'ensemble des mesures, les DSP de potentiel et de courant relatives au système de corrosion, présentées dans la [Figure 137](#) et la [Figure 138](#), sont bien supérieures aux DSP liées au bruit de l'instrumentation. De ce fait, l'ensemble du bruit généré résulte bien de la corrosion, ce qui assure que les impédances de bruit de la [Figure 136](#) sont bien égales aux modules de l'impédance aux différents temps d'immersion. On peut d'ailleurs remarquer que les valeurs de Z_n à

0,01 Hz sont proches des valeurs de $|Z|$ obtenues par mesures de SIE, de l'ordre de 1 kΩ même si la précision des valeurs de Z_n est bien moindre du fait de l'absence de signal d'excitation dans les mesures de BE.

Il faut noter que dans cet essai, toutes les mesures de BE ont été réalisées seulement à la fréquence d'échantillonnage de 1 Hz, faute de temps. Les DSP du bruit en potentiel montrent une augmentation importante vers 0,4 Hz, ce que ne montrent pas les DSP du bruit en courant. Ce phénomène n'a pas pu être interprété en l'absence de mesures à plus haute fréquence d'échantillonnage.

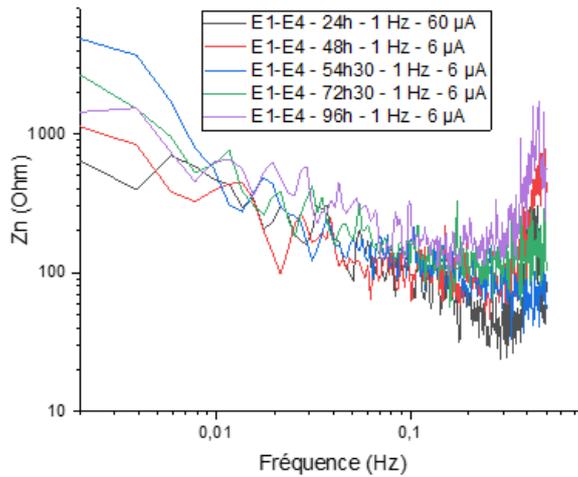


Figure 136: Evolution de l'impédance de bruit Z_n des enregistrements de BE réalisés entre les échantillons E_1 et E_4

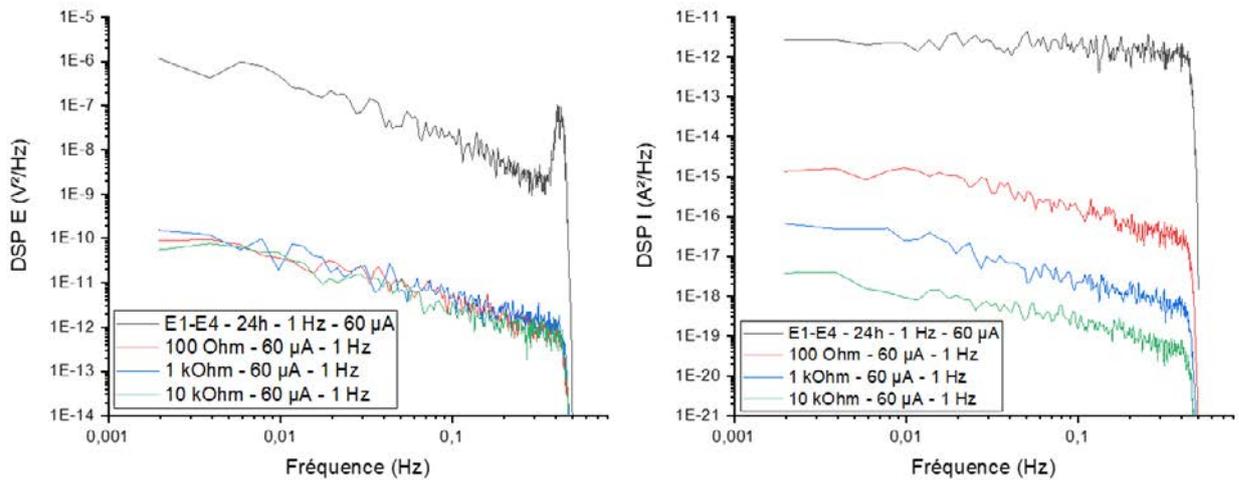


Figure 137: DSP en potentiel et en courant de l'enregistrement de BE réalisé à 24 heures d'immersion entre les échantillons E_1 et E_4 comparées aux DSP du bruit de l'instrumentation pour un IE range de 60 µA

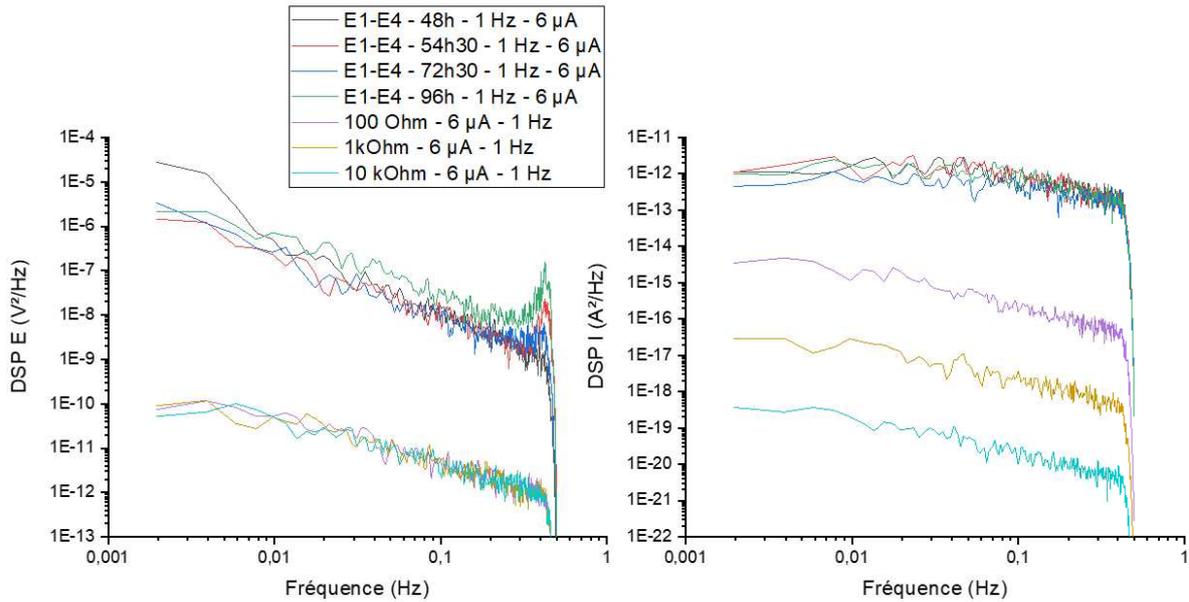


Figure 138: DSP en potentiel et en courant des enregistrements de BE réalisés après 24 heures d'immersion entre les échantillons E₁ et E₄ comparées aux DSP du bruit de l'instrumentation pour un IE range de 6 µA

4.2. Analyse temporelle des données

La Figure 139 présente l'allure des enregistrements de bruit en potentiel et en courant réalisés après 54,5 heures d'immersion. Le bruit en courant présente l'allure d'un bruit de fond sans apparition de transitoires qui pourraient signaler des effets collectifs comme l'apparition de piqûres, le dégagement de bulles, etc. Ceci explique que la DSP soit presque indépendante de la fréquence (bruit blanc) comme le montrent la Figure 137 et la Figure 138. Le bruit en potentiel se caractérise par des fluctuations moins rapides qui ne présentent pas non plus de transitoires.

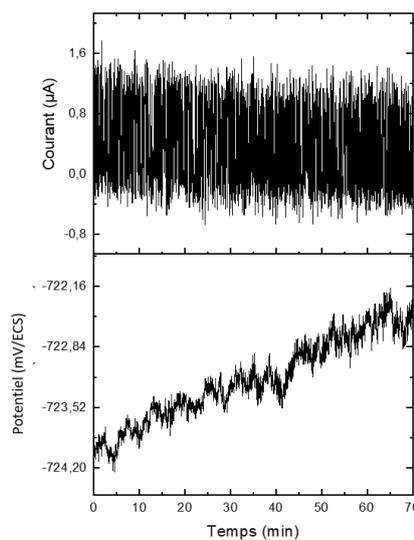


Figure 139: Enregistrements de bruit en potentiel et en courant, sans correction de la dérive linéaire, réalisés après 54,5 heures d'immersion entre les échantillons E₁ et E₄ pour une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz et un IE range de 6 µA

4.3. Suivi de de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion par BE a été déterminée selon deux approches : une approche temporelle utilisant la valeur de la résistance de bruit R_n , définie comme le rapport des écarts-types des bruits en potentiel et en courant, et une approche fréquentielle utilisant la valeur de l'impédance de bruit Z_n en basse fréquence. Dans le cas de la corrosion uniforme, hypothèse est faite que cette valeur de Z_n est égale à celle de R_p et que R_n est égale à la résistance de polarisation R_p . Il faut noter que la théorie montre que $R_n = R_p$ seulement lorsque l'impédance de bruit Z_n atteint un plateau en basse fréquence, de valeur R_p , dans la gamme de fréquence mesurée, ce qui n'est pas tout à fait le cas ici.

La Figure 140 présente l'évolution de la résistance de polarisation R_p et de la vitesse de corrosion V_{corr} en fonction du temps et selon l'utilisation des valeurs de R_n ou Z_n . Les mesures ont été réalisées à partir du deuxième jour d'immersion à cause d'imprévis et de manque de temps sur le premier jour d'essai. Peu de mesures ont été réalisées compte-tenu du nombre important de techniques et d'échantillons, et de la durée longue des mesures. Néanmoins, on peut observer une augmentation de la résistance de polarisation et une diminution de la vitesse de corrosion en fonction du temps quel que soit le paramètre utilisé. Après atteinte du plateau de pseudo-passivation, la vitesse de corrosion se stabilise aux environs de 0,004 mm.an⁻¹.

Au vu de la précision assez faible des valeurs de Z_n . dans la Figure 136, le calcul de R_p et de V_{corr} apparaît plus cohérent lorsque l'on utilise R_n plutôt que Z_n , bien que les résultats se resserrent lorsque l'acier atteint l'état de pseudo-passivation stable et donc une faible vitesse de corrosion.

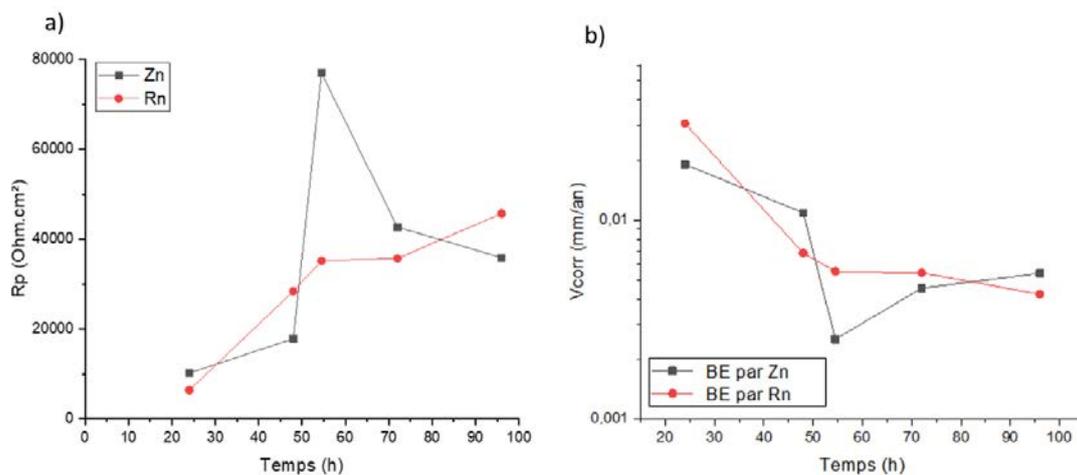


Figure 140: Suivi de la résistance de polarisation et de la vitesse de corrosion V_{corr} des échantillons E_1 et E_4 , déterminée par BE en fonction du temps

5. Etude comparative entre les différentes techniques électrochimiques

La Figure 141 présente l'évolution des vitesses de corrosion des échantillons E_1 , E_3 et E_4 , déterminées en utilisant différentes techniques de suivi de la corrosion : RPL, SIE, HDA et BE. L'ensemble

des résultats montre d'abord que les vitesses de corrosion évoluent de la même façon, en commençant par une diminution au cours des 50-60 premières heures d'immersion, puis une stabilisation.

Ensuite, on peut constater que chaque technique permet de déterminer des vitesses de corrosion dans des gammes de valeurs identiques bien que des écarts subsistent, notamment lorsque la vitesse de corrosion diminue. Cet écart serait donc vraisemblablement dû à l'apparition progressive de la couche de produits de corrosion.

En fonction de cet écart, deux groupes de techniques peuvent être observés. Les mesures de *HDA* et les mesures de BE présentent des vitesses de corrosion d'environ 0,004 à 0,006 mm.an⁻¹. De l'autre côté, les mesures par RPL et SIE présentent des vitesses de corrosion d'environ 0,002 mm.an⁻¹, bien que les résultats par RPL tendent vers une vitesse de corrosion légèrement plus importante mais cet écart n'est pas vraiment significatif.

L'écart entre les deux groupes de techniques peut s'expliquer par la valeur de la résistance/impédance retenue pour les calculs. On peut se rappeler que les mesures de *HDA* ont été réalisées pour une fréquence de 10 mHz tandis que les mesures de BE ont été réalisées pour une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz, donnant une impédance lisible à 2 mHz. Or, les mesures de SIE ont montré qu'à 10 mHz, l'impédance n'atteignait pas un plateau, ce qu'on peut voir également sur le diagramme de Nyquist dont la boucle ne rejoint pas l'axe des abscisses en basse fréquence, indiquant que la résistance de polarisation n'était pas mesurable dans la gamme de fréquences étudiée. Dans le cas de la SIE, la résistance de polarisation a été estimée en utilisant un logiciel de modélisation, ce qui n'est pas possible pour les mesures de BE et les mesures de *HDA*. Dans le cas des mesures de BE et de *HDA*, la résistance et l'impédance sont donc sous-estimées, ce qui amène à sur-estimer la vitesse de corrosion. En revanche, on peut noter que si l'on regarde la valeur de l'impédance/résistance à 10 mHz, on obtient des impédances similaires pour les trois techniques.

Finalement, il est important de mentionner que dans le cadre d'un suivi de la corrosion sur structures, cet écart n'est pas significatif.

En complément, dans le cas des mesures de BE, on peut facilement observer que les mesures de vitesse de corrosion ne sont pas corrélées aux vitesses de corrosion déterminées par les autres techniques durant la première phase d'évolution de la vitesse de corrosion. Il ne s'agit pas, dans le cas de la première phase, d'un problème d'estimation de l'impédance puisque les mesures de SIE montrent que le plateau relatif à l'impédance totale est atteint à la fréquence de 0,1 Hz. Les mesures de BE sont réalisées à la fréquence d'échantillonnage de 1 Hz et permettent de visualiser l'impédance jusqu'à 2 mHz. Il faut se rappeler que les mesures de BE impliquent deux échantillons dont le comportement peut être différent à l'instant de la mesure. En ce cas, la théorie permet de montrer que le bruit plus important de l'électrode qui se corrode le plus sert de signal d'excitation pour mesurer l'impédance de l'autre électrode. L'impédance de bruit se rapproche alors de l'impédance de l'électrode qui se corrode le moins. La vitesse de corrosion calculée est alors comprise entre les vitesses de corrosion des deux échantillons. Au contraire, lorsque les deux échantillons atteignent le comportement pseudo-passif, leur comportement est similaire au moment des mesures de BE et la vitesse de corrosion obtenue est proche des valeurs obtenues par les techniques de SIE, RPL et *HDA*.

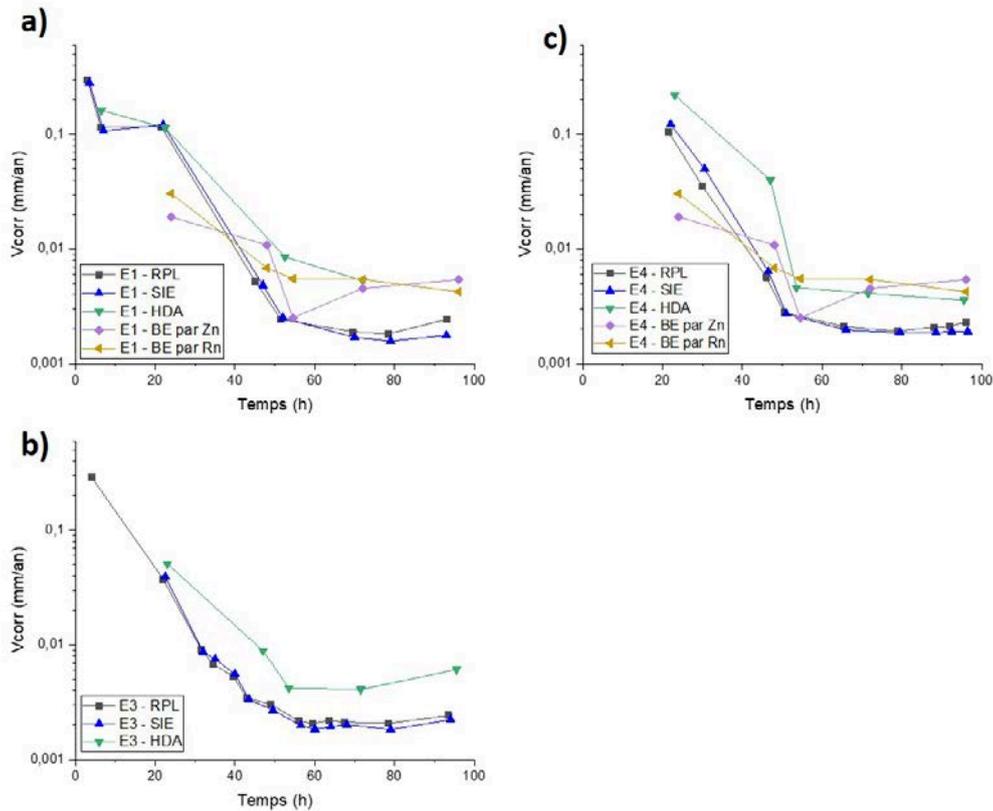


Figure 141: Evolutions des vitesses de corrosion déterminées par l'utilisation de différentes techniques électrochimiques de suivi de la corrosion pour les échantillons E₁, E₃ et E₄

III. Synthèse

L'immersion d'un échantillon d'acier API 5L X65 dans 2 g/L de NaCl, 0,54 bar CO₂, pH 7-7,1, T = 80°C amène l'échantillon à se recouvrir progressivement d'une couche de produits de corrosion dont le spectre Raman indique la présence de sidérite. Des analyses plus poussées auraient probablement permis d'obtenir plus d'informations sur les composés minoritaires de cette couche comme par exemple la présence de magnétite en couche interne. [25], [111].

L'apparition progressive de cette couche de produits de corrosion se traduit par une évolution positive du potentiel de corrosion. Lors des 20 à 30 premières heures, le potentiel est stable et compris entre – 800 et – 790 mV/ECS. Le potentiel évolue ensuite vers des valeurs moins négatives après 50-60 heures d'immersion. Ce changement traduit l'évolution du caractère protecteur de la couche de produits de corrosion. La stabilisation aux environs de – 735/-700 mV/ECS traduit l'atteinte de l'état pseudo-passif.

Dans le cas du suivi de la vitesse de corrosion, plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées : RPL, SIE, HDA et BE. L'apparition progressive de la couche de produits de corrosion se traduit par la diminution de la vitesse de corrosion pour l'ensemble des techniques. Initialement aux environs

de 0,3 mm.an⁻¹, celle-ci diminue durant les 60 premières heures d'immersion et se stabilise à moins de 0,005 mm.an⁻¹.

L'ensemble des techniques présente des valeurs de vitesses de corrosion sensiblement proches bien que l'on puisse identifier deux groupes de techniques : RPL, SIE et BE, *HDA*. Cet écart est notamment observable lorsque la vitesse de corrosion diminue. Il existe des logiciels de modélisation capables d'estimer l'impédance réelle dans le cas de mesures de SIE, ce qui n'est pas le cas des mesures de BE et de *HDA*. Dans ce cas, la résistance de transfert de charge est sous-estimée et la vitesse de corrosion est sur-estimée. Mais, dans notre cas, cet écart n'est probablement pas significatif si l'on souhaite discuter d'un suivi de la corrosion sur une structure industrielle.

Mais ces résultats doivent être consolidés. En ce sens, il serait intéressant de reproduire les essais pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Il serait également nécessaire d'étudier chaque technique séparément afin de pouvoir augmenter le nombre de mesures sur un même essai et de pouvoir établir des comparatifs entre techniques plus robustes. Des mesures par perte de masse pourraient également être ajoutées pour comparaisons. Finalement, il pourrait également s'agir de se tourner vers des systèmes à trois électrodes identiques pour se rapprocher des sondes industrielles de mesure à trois électrodes identiques.

Chapitre VI

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'intègre dans le projet SCCoDRa (Suivi et Contrôle de la Corrosion des composants métalliques pour le stockage des Déchets radioactifs). Financé par les Fonds d'Investissement d'Avenir, ce projet partenarial s'articule autour de deux thématiques :

- le développement d'un prototype de contrôle automatisé capable de réaliser des cartographies de perte d'épaisseur des colis primaires de déchets MA-VL.
- une méthodologie établie sous forme d'un cahier des charges permettant de réaliser à moyen terme un démonstrateur destiné à évaluer les performances de sondes et outils pour le suivi des phénomènes de corrosion dans un milieu représentatif des conditions réelles.

Dans le cadre du second volet, ces travaux de thèse ont, dans un premier temps, visé à étudier les potentialités de la technique de bruit électrochimique et de l'émission acoustique pour la détection et la surveillance de la corrosion localisée de type crevasse ou amorcée par piqûre, simulée par immersion d'échantillons d'acier API 5L X65 dans des milieux de $\text{Ca(OH)}_{2, \text{sat}}$ et de NaHCO_3 contenant des Cl^- .

➤ **Suivi de la corrosion localisée par émission acoustique**

Dans le cadre de l'étude des potentialités de l'émission acoustique pour le suivi et le contrôle de la propagation de la corrosion localisée de l'acier API 5L X65, le milieu $\text{Ca(OH)}_{2, \text{sat}}$ (pH 12-13) a été choisi comme milieu de référence. Le milieu NaHCO_3 (pH 8-9) a ensuite été choisi comme milieu d'étude. La corrosion localisée a été amorcée par ajout de chlorures dans ces deux milieux et par polarisation des échantillons jusqu'à leur potentiel de piqûre.

La propagation de la corrosion dans ces deux milieux est détectable par EA. Mais, en milieu NaHCO_3 , le dégagement de CO_2 constitue une source d'EA qui peut être liée à deux phénomènes. Sur de courts temps d'immersion, le dégagement de CO_2 peut provenir de l'évolution des équilibres entre $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ dans le milieu. Ensuite, l'acidification de l'interface matériau/milieu conduit également à la formation de CO_2 du fait de la formation d'acide carbonique H_2CO_3 qui se décompose instantanément en H_2O et CO_2 . De ce fait, la recombinaison entre HCO_3^- et H^+ conduit au dégagement de bulles de CO_2 près de l'interface métal/solution. Dans ce cas, les phénomènes mécaniques qui en résultent sont des sources responsables de l'émission acoustique détectée et sont indirectement liés à la corrosion du matériau.

Lorsque l'attaque est propagée sous polarisation, l'émission acoustique générée est importante. Lorsque la propagation de l'attaque évolue au potentiel d'abandon, l'émission acoustique est moins importante. Cet effet est accentué par la formation et la croissance des produits de corrosion à la surface des sites corrodés qui conduit à un blocage partiel puis quasi-total du dégagement des bulles de dihydrogène, diminue les interactions entre les milieux internes et externes des sites corrodés et conduit à une détection par paquet des signaux d'EA.

Trois types de signaux ont été identifiés. Il s'agit d'abord de signaux courts de moyenne énergie liés au dégagement de bulles, de signaux résonants de faible énergie liés notamment à la friction des bulles le long des parois des sites corrodés. Enfin, lorsque la corrosion se propage librement, les produits de corrosion bloquent partiellement le dégagement de dihydrogène et la pression de gaz augmente à l'intérieur des sites attaqués. Dans ces conditions, lorsque cette pression devient trop importante, les dômes de produits de corrosion sont endommagés par le passage de dihydrogène, ce qui génère des signaux, de type multi-impulsionnel, d'énergie importante et composés de plusieurs paquets d'onde.

Ainsi, la détection instantanée et simultanée de ces signaux (résonants de faible amplitude, impulsionnels d'amplitude moyenne et mutli-impulsionnels de forte amplitude) pourrait être une

signature acoustique de la propagation de corrosion localisée (par piqûre et/ou par crevasse) se développant à la surface de l'acier.

➤ **Suivi de la corrosion localisée par mesures de bruit électrochimique**

Les mesures de bruit électrochimique ont été effectuées sur des échantillons d'acier API 5L X65 immergés dans 0,5 M NaHCO₃ + 0,2 M NaCl. Ce milieu a été retenu pour sa capacité à développer des formes de corrosion localisées sur des temps courts (inférieurs à une semaine) au potentiel de corrosion de l'acier. En l'absence de dispositif de caverne, seule une corrosion que l'on a appelée corrosion localisée amorcée par piqûre se développe à la surface de l'acier en des points d'hétérogénéité de la surface. Lorsque l'on rajoute un dispositif de caverne, la corrosion se développe sous le dispositif de caverne en sus de la corrosion générée par piqûre.

Avant toute analyse des enregistrements, il convient de s'assurer de leur fiabilité et de l'origine des fluctuations en comparant les DSP des enregistrements aux DSP du bruit de l'instrumentation. Les annexes 2, 3 et 4 proposent des méthodologies simples pour le paramétrage des mesures de BE, la quantification du bruit de l'instrumentation et la validation des mesures.

Dans le cas de la corrosion localisée amorcée par piqûre, les mesures de BE ont été réalisées en mode ZRA (*zero resistance ammeter*). Plusieurs tailles de surfaces exposées ont été utilisées. Par exemple, les piqûres métastables se traduisent par un court transitoire de courant anodique sur l'électrode qui subit l'attaque. Dans le cas des aciers, le transitoire en courant se caractérise par une augmentation rapide puis une diminution plus lente. Un transitoire cathodique de potentiel est également observé dont le démarrage est dû à la décharge de la capacité de double couche qui est ensuite rechargée par les processus cathodiques sur l'électrode.

Les résultats montrent d'abord une influence de la taille de la surface exposée sur la détection des transitoires de potentiel et de courant associés aux mécanismes de corrosion en cours. Lorsque la surface des échantillons est de taille importante (27,3 cm²), les enregistrements aux temps courts d'immersion montrent des transitoires caractéristiques du développement de piqûres. Mais, la présence d'un nombre de transitoires très important qui se superposent apparaît rapidement. Lorsque la taille de la surface exposée est réduite (7,5 cm², puis 1,5 cm²), on observe, aux temps courts d'immersion, des transitoires isolés caractéristiques de piqûres, puis la fréquence d'apparition de ces transitoires augmente avec le temps d'immersion. Aux temps d'immersion plus longs, on peut encore observer l'apparition de transitoires caractéristiques de piqûres sur des temps plus longs d'immersion.

Les transitoires liés à l'amorçage de piqûres sont des phénomènes rapides que l'on a pu notamment observer pour une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz. Réduire la fréquence d'échantillonnage (par exemple de 10 Hz à 1 Hz) permet dans certains cas de s'affranchir de la contribution du bruit de l'instrumentation et d'améliorer la qualité des enregistrements. En revanche, diminuer la fréquence d'échantillonnage peut entraîner une diminution de la détectabilité de transitoires rapides comme ceux liés à la formation de piqûres. De ce fait, il est intéressant de coupler des mesures à différentes fréquences d'échantillonnage pour maximiser le nombre d'informations disponibles. Dans le domaine fréquentiel, la superposition des DSP à différentes fréquences d'échantillonnage permet également de caractériser le degré de stabilité du processus de corrosion en cours.

Dans le cas de la corrosion caverneuse, les enregistrements de BE en mode ZRA ont montré d'importantes fluctuations en potentiel et en courant. Mais, ils n'ont pas montré la présence de transitoires liés à la formation de piqûres bien que la corrosion localisée amorcée par piqûre se développe dans le même temps. Ces résultats paraissent cohérents avec le fait que la corrosion se développant sous le dispositif de caverne est un processus d'intensité trop importante pour laisser transparaître la présence de phénomènes d'intensités plus faibles comme la formation de piqûres. Des mesures de BE en mode potentiostatique ont également été réalisées mais n'ont pas apporté d'informations complémentaires. En revanche, les enregistrements de BE en mode galvanostatique réalisés durant la période d'amorçage présentent, à 10 Hz ou 1 Hz, des fluctuations en potentiel différentes.

Finalement, sur des temps longs, les enregistrements de BE présentent des fluctuations similaires quel que soit le mode de polarisation retenu (ZRA, galvanostatique ou potentiostatique) et les deux types d'attaques deviennent indiscernables l'un de l'autre, bien que les amplitudes des fluctuations soient plus importantes lors du développement de la corrosion caverneuse que lors du développement de la corrosion amorcée par piqûre seule.

Le milieu d'étude retenu, bien que très concentré en ions chlorure, a permis de mettre en avant certaines recommandations. Il convient en premier lieu de choisir une taille d'échantillon adéquate pour le mode de corrosion à étudier. Par exemple, si l'objectif est de déterminer la présence de corrosion localisée amorcée par piqûre, il convient d'utiliser des échantillons de faible taille. En effet, plus la taille de la surface exposée est faible, plus le nombre de zones de corrosion sera faible et plus la superposition de transitoires sera limitée. De ce fait, plus la taille de l'échantillon est faible, plus les informations sur les mécanismes de corrosion sont précises. Cette précaution sera particulièrement importante pour l'implémentation de coupons de corrosion instrumentés par BE sur un dispositif pilote, ou sur site d'exploitation.

Il est également important d'effectuer des enregistrements à différentes fréquences d'échantillonnage, généralement 1 et 10 Hz, afin de visualiser une large gamme de processus. Un protocole de mesures est disponible en Annexe 3. Plus la fréquence d'échantillonnage est importante, plus elle rend visible les phénomènes rapides. Mais, plus celle-ci est importante, plus le nombre de transitoires est important, et plus il peut être difficile d'exploiter visuellement les enregistrements.

Dans un deuxième temps, le travail de thèse s'est concentré sur l'étude des potentialités des techniques électrochimiques telles que le suivi du potentiel d'abandon (*OCP*), la mesure de la résistance de polarisation linéaire (*RPL*), la spectroscopie d'impédance électrochimique (*SIE*), l'analyse de la dispersion des harmoniques (*HDA*) et le BE, pour la surveillance de la corrosion uniforme et la détermination des vitesses de corrosion. Dans l'objectif d'étudier les potentialités du BE et de l'*HDA*, l'immersion d'échantillons d'acier API 5L X65 dans 2 g.L⁻¹ de NaCl sous atmosphère CO₂ (T=80°C, pH = 7-7,10) a permis de développer une corrosion généralisée dans des gammes de vitesses de corrosion comprises entre 300 et 5 μm.an⁻¹.

➤ **Techniques électrochimiques pour le suivi et la détermination de la vitesse de corrosion**

Le suivi de la corrosion uniforme a montré que l'ensemble des techniques permet de mesurer des valeurs de vitesses de corrosion cohérentes entre elles (dans la gamme de vitesses explorée), bien que l'on puisse identifier deux groupes de techniques : *RPL*, *SIE* d'une part, et *BE*, *HDA* d'autre part. L'écart

est notamment observable lorsque la vitesse de corrosion diminue. Il reste cependant peu significatif si l'on considère un suivi de la corrosion sur une structure industrielle.

Les techniques de RPL, SIE et BE nécessitent de connaître le coefficient de Stern et Geary (noté B). Celui-ci peut être calculé par la détermination des pentes de Tafel. Mais, en pratique, la détermination des pentes de Tafel nécessite d'effectuer des polarisations anodiques et cathodiques sur des plages de potentiel suffisamment importantes pour obtenir des branches anodiques et cathodiques linéaires sur plusieurs décades. De ce fait, la technique est destructive et n'est pas applicable en pratique sur des structures. Un coefficient B est souvent utilisé par défaut et l'utilisation de ce coefficient introduit nécessairement des sources d'erreur.

L'analyse des harmoniques (HDA) permet de déterminer la vitesse de corrosion en s'affranchissant du coefficient de Stern et Geary et du calcul de la résistance de polarisation en effectuant des mesures rapides. Mais, les résultats ont montré que son utilisation pouvait amener à une surestimation de la vitesse de corrosion. L'optimisation des mesures doit également être recherchée.

La détermination de la vitesse de corrosion par BE nécessite de procéder à des mesures en mode ZRA. Au vu de la précision assez faible des valeurs d'impédance de bruit obtenues (Z_n), le calcul de la résistance de polarisation (R_p) et de la vitesse de corrosion apparaît plus cohérent lorsque l'on utilise la résistance de bruit (R_n) plutôt que Z_n , et ce bien que les résultats se resserrent lorsque l'acier atteint l'état de pseudo-passivation stable et donc une faible vitesse de corrosion. Ces résultats doivent cependant être consolidés.

➤ **Perspectives de travail à l'échelle du laboratoire**

A l'échelle du laboratoire, plusieurs axes de travail peuvent être envisagés. Tout d'abord, les études de suivi de la propagation de la corrosion localisée par émission acoustique pourraient être approfondies en utilisant des capteurs à large bande permettant de travailler sur une plus grande gamme de fréquences. Les analyses concernant les formes d'ondes pourraient également être approfondies pour optimiser les informations disponibles.

L'étude des potentialités du BE pour la détection et la surveillance de la corrosion localisée pourrait s'orienter vers l'étude de l'impact d'un couplage continu ou discontinu sur le développement de la corrosion localisée entre les deux électrodes lorsque les mesures sont réalisées en mode ZRA. En effet, ces travaux de thèse se sont principalement orientés vers des mesures continues de BE et donc un couplage continu entre les deux électrodes lorsque les mesures ont été réalisées en mode ZRA. Mais les mesures de BE auraient pu être effectuées seulement de façon discontinue.

Finalement, le travail pourrait s'organiser autour de l'étude des potentialités de couplage entre les mesures de bruit électrochimique et les mesures d'émission acoustique pour le suivi et la surveillance du développement de la corrosion localisée.

Dans le cas du suivi de la corrosion uniforme de l'acier API 5L X65, il serait intéressant de réitérer les essais pour s'assurer d'abord de la reproductibilité des résultats. Il serait également nécessaire d'étudier chaque technique séparément afin de pouvoir augmenter le nombre de mesures sur un même essai et de pouvoir établir des comparatifs entre techniques plus robustes. Des mesures par perte de masse pourraient également être ajoutées pour comparaisons. Finalement, l'utilisation de systèmes de mesure à trois électrodes identiques pourrait être explorée.

Chapitre VI : Conclusion et perspectives

Dans la continuité de ce travail de thèse et dans le cadre du projet SCCoDRa, l'émission acoustique, les techniques de CND et électrochimiques sont actuellement à l'étude sur des bancs d'essai. Ceux-ci se composent d'un tronçon de chemisage métallique inséré dans tube en PVC. Un matériau cimentaire est coulé entre le tronçon et le tuyau PVC. Autour du chemisage métallique est, par exemple, enroulée la sonde Müre composée de pseudo références formant un maillage homogène de la structure. Celle-ci permet le suivi du potentiel de corrosion du chemisage en différents points. Le dispositif de mesure Origacorr®, complètement automatisé, est également mis en pratique sur ces bancs d'essais. Celui-ci permet de réaliser des mesures de potentiométrie, de RPL, de SIE et de *HDA* et de tester la fiabilité des mesures lorsque l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire sont identiques.

Annexes

Sommaire

ANNEXE 1 : MECANISMES DE CORROSION SOUS DEPOT –APPROCHE DE SATO ET APPROCHE DE CROLET	180
ANNEXE 2 : PROTOCOLE DE PARAMETRAGE DES MESURES DE BE EN MODE ZRA REALISEES A L'AIDE D'UN POTENTIOSTAT GAMRY® REF 600+ ET DU LOGICIEL ESA 410 DATA ACQUISITION	183
ANNEXE 3 : PROTOCOLE DE MESURE SUR CELLULES FICTIVES.....	190
ANNEXE 4 : PROTOCOLE DE VALIDATION DES MESURES DE BRUIT	192
ANNEXE 5 : SUIVI DE LA CORROSION LOCALISEE PAR PIQUES – ANALYSES FREQUENTIELLES ET TEMPORELLES DES ENREGISTREMENTS DE BE EN MODE ZRA DES TESTS 9 ET 10 – S= 1,5 CM²	194
ANNEXE 6 : RESULTATS DE MESURE DE RPL ET DE SIE POUR LE SUIVI DE LA CORROSION UNIFORME SOUS DEPOT DE L'ACIER API 5L X65 EN MILIEU HYDROGENOCARBONATE SALIN SOUS CO₂, T = 80°C, PH = 7 – 7,10	204

Annexe 1 : Mécanismes de corrosion sous dépôt –Approche de Sato et approche de Crolet

Les mécanismes de corrosion sous dépôt peuvent être définis selon deux approches : l'approche de Sato, et l'approche de Crolet.

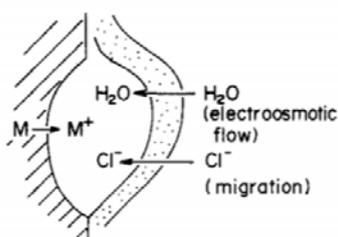
➤ **Caractéristiques des dépôts : approche de Sato** [15]

Cette première approche appréhende les propriétés des dépôts à partir de la théorie des membranes et de leur sélectivité ionique. Lorsqu'un dépôt de produits de corrosion a précipité à la surface du métal, la corrosion peut se poursuivre par migration d'espèces ioniques au travers du dépôt. Les cations doivent diffuser de la zone occluse vers la solution et les anions doivent diffuser à l'inverse. Le mouvement de charges engendre des modifications de composition à l'intérieur du dépôt fonction de la sélectivité du précipité. La capacité de la couche de produits de corrosion à filtrer ou non les ions est donc responsable de la propagation de la corrosion [15].

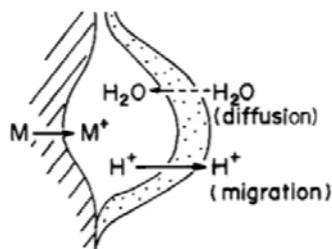
Trois principaux types de dépôts sont définis par Sato :

- *Le dépôt anion-sélectif* est présenté en Figure 142 a) en présence d'ions chlorures. Le précipité est uniquement perméable aux anions. Lorsque la dissolution du métal est amorcée, la zone confinée s'enrichit en cations métalliques et en ions chlorures. La migration des ions chlorures est également accompagnée d'un flux osmotique (augmentation de la teneur en eau dans la zone confinée). En présence d'eau, les chlorures métalliques vont subir une hydrolyse générant l'acidification de la solution dans la zone occluse et une accélération de la corrosion. Le dépôt anion-sélectif provoque une accélération de la corrosion sous le dépôt [15].
- *Le dépôt cation-sélectif* est uniquement perméable aux cations mobiles tels que les protons. Seuls les ions métalliques sont susceptibles de stagner dans la zone confinée du fait de leur faible mobilité. Le processus est présenté en Figure 142 b). Il n'existe plus de flux d'eau par électro-osmose mais par diffusion. Ceci va provoquer la formation d'hydroxydes métalliques et retarder le processus de corrosion [15].
- *Le dépôt bipolaire* se compose d'une membrane anion-sélective et d'une membrane cation-sélective. Si la membrane anion-sélective est côté métal (Figure 142 c), la résistance à la corrosion sera maximale. La migration des cations métalliques étant stoppée, la dissolution anodique est limitée. De plus, la migration des anions vers le métal sera limitée et l'acidification du milieu sera donc aussi limitée (membrane cations sélective côté solution). D'autre part, un dépôt conducteur et une forte augmentation du potentiel du métal peut produire la décomposition de l'eau au sein du dépôt et mener à la formation d'une couche barrière d'oxydes déshydratés. La couche finalement obtenue est très protectrice. Si la membrane cation sélective est côté métal et la membrane anion-sélective est côté solution, une aggravation de la corrosion sous le dépôt apparaîtra [15].

a) Membrane cation-sélective



b) Membrane anion-sélective



c) Membrane bipolaire

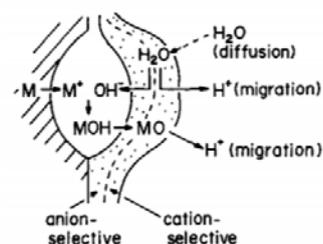


Figure 142: Représentations schématiques d'un a) dépôt anion-sélectif et b) dépôt cation sélectif d'après Sato [15]

Lorsque le pH est inférieur à 6, les oxydes de fer sont anion-sélectifs, et cation-sélectifs dans des solutions de pH supérieur à 6. Ce pH critique est appelé point d'isosélectivité. Ceci peut donc conduire à des corrosions sous dépôt avec des vitesses hétérogènes [15].

D'autre part, la sélectivité ionique des précipités est également influencée par le signe et la concentration des charges fixes localisées en surface. En effet, si les espèces adsorbées sont des anions, le dépôt sera alors cation-sélectif. A l'inverse, si les espèces adsorbées sont des cations, le dépôt sera anion-sélectif [15].

Cependant, Crolet [2] propose une seconde approche de classification des couches de produits de corrosion.

- **Caractéristiques des dépôts : approche de Crolet [14], [16]**

Lorsqu'une couche de produits de corrosion se forme, les cinétiques de transport en solution ne peuvent pas empêcher la propagation de la précipitation en zone confinée. D'autre part, un même composé solide pourrait conduire à trois types de dépôts différents : les dépôts insolubles anioniques, les dépôts insolubles cationiques et les dépôts solubles [14], [16].

- *Les dépôts anioniques insolubles* présentent une concentration en anions susceptibles de précipiter avec les ions métalliques trop insuffisante pour que le transport des anions du milieu liquide vers la surface du métal soit le paramètre de contrôle de la vitesse de corrosion. L'évacuation des ions métalliques de la zone confinée vers la solution a lieu grâce au fort gradient de concentration. Le dépôt est donc faiblement protecteur et la vitesse de corrosion en régime stationnaire est élevée [14], [16].
- *Les dépôts cationiques insolubles* possèdent une concentration en anions suffisante pour ne pas être le facteur limitant. La cinétique de précipitation dépend de la saturation en Fe_mX_2 qui est cette fois élevée. Le métal se recouvre rapidement d'une couche de produits de corrosion créant une barrière étanche au liquide. La réaction de corrosion est alors stoppée jusqu'à élimination du fer par transport en phase liquide. Ceci abaisse suffisamment la concentration locale en Fe^{2+} et permet la dissolution de la couche formée. Il s'agit alors d'un processus cyclique. Le facteur limitant est ici la diffusion des cations métalliques au travers des porosités

Annexes

de la couche de produits de corrosion qui s'ouvrent et se referment selon les teneurs locales en cations métalliques. Ce type de dépôt est protecteur et peu sensible à l'agitation[14], [16].

- Les dépôts solubles possèdent une concentration en anions suffisante pour ne pas être le facteur limitant. La cinétique de corrosion dépend uniquement du degré de sursaturation locale du composé en Fe_mX_2 . Lorsqu'un surplus en Fe_mX_2 apparaît, le nouveau solide va se former préférentiellement au niveau du dépôt déjà existant. Les porosités du dépôt vont alors rester ouvertes, la corrosion et la précipitation vont agir en permanence et à des vitesses constantes. Ainsi, la quasi-totalité des cations métalliques vont transiter au travers du dépôt. Il s'agit d'un mécanisme de précipitation-redissolution. La précipitation a lieu au voisinage de la surface du métal et la dissolution a lieu à la surface du dépôt. Il s'agit d'un dépôt moyennement protecteur et sensible à l'agitation[14], [16].

La corrosion sous dépôt peut se traduire par un phénomène généralisé et uniforme mais aussi induire un phénomène localisé au niveau de défauts de protection de la couche de produits de corrosion.

Annexe 2 : Protocole de paramétrage des mesures de BE en mode ZRA réalisées à l'aide d'un potentiostat Gamry® REF 600+ et du logiciel ESA 410 data acquisition

Les mesures de bruit sont réalisées à l'aide du potentiostat Gamry® REF 600+ et de son logiciel de mesure ESA410 data acquisition. Les mesures sont faites en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter) avec deux échantillons métalliques identiques.

I. Branchements en montage à trois électrodes dont deux identiques

Les bornes de sortie du potentiostat sont présentées en [Figure 143](#). L'électrode de référence est reliée à la borne « référence » (pince crocodile blanche). Le premier échantillon est branché à la borne « contre-électrode » (pinces crocodiles rouge et orange). Le deuxième échantillon est relié à la borne « électrode de travail » (pinces crocodiles verte et bleue). Enfin, la masse arrière du potentiostat est branchée à la terre et la masse avant du potentiostat (pince crocodile noire) est branchée à la cage de Faraday.

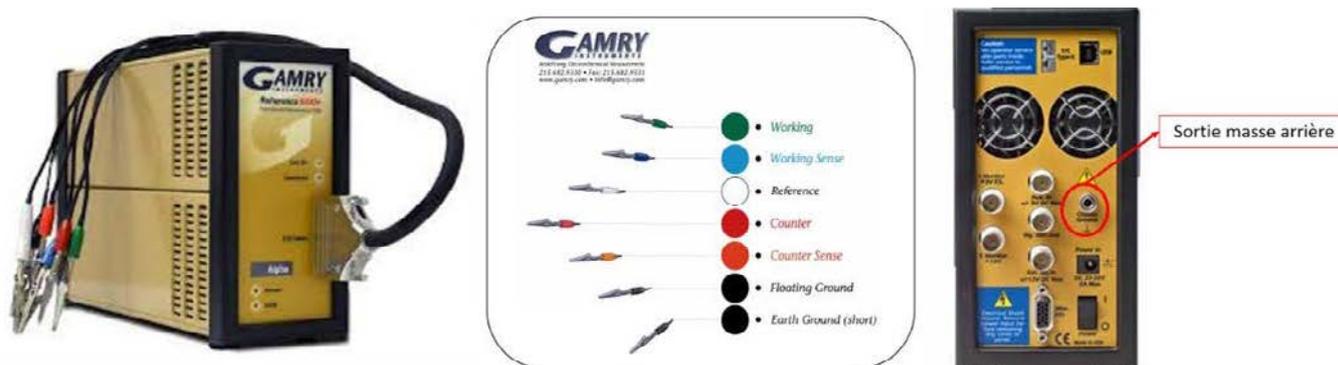


Figure 143: Bornes de sortie du potentiostat Gamry REF 600+ et masse arrière

II. Ouverture du logiciel Gamry ESA 410 Data acquisition® et mise en marche de la cellule

La procédure d'ouverture du logiciel d'enregistrement et la procédure de mise en marche de la cellule sont définies ci-après :

- Ouvrir le logiciel « *Gamry ESA 410 Data acquisition* ® » ;
- Appuyer sur le bouton « Toggle » pour mettre la cellule en marche. Vérifier que le curseur passe de « Off » à « On » ([Figure 144](#)).
- Les signaux s'acquièrent à la fréquence d'échantillonnage indiquée dans la case *Output Frequency*.

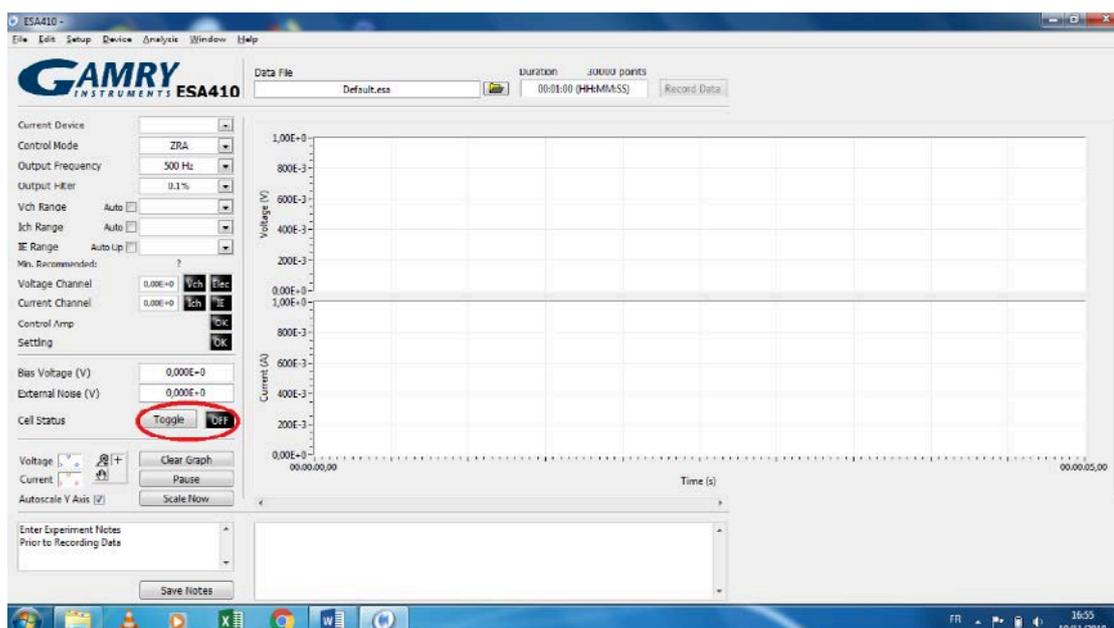


Figure 144: Ouverture du logiciel Gamry ESA 410 Data acquisition® et mise en marche de la cellule

III. Détermination des paramètres *I/E Range*, *Vch Range* et *Ich Range* pour les mesures

Placer les paramètres *I/E Range*, *Vch Range* et *Ich Range* en mode Auto durant quelques minutes et enlever le mode Auto pour que, par la suite, il n'y ait pas de changement de gamme automatique pendant les mesures de BE (Figure 145). Réduire au maximum les valeurs d'abord de *I/E range*, puis de *Vch Range* et *Ich Range* en s'assurant que cela n'implique pas une saturation des amplificateurs du potentiostat.

IV. Enregistrement des mesures de BE

La procédure de détermination du *I/E Range* pour les mesures est présentée ci-après :

- Dans « *Data file* », cliquer sur l'onglet dossier et entrer le nom du fichier de l'essai (Figure 146), NB : attention à ne pas lancer l'acquisition) ;
- Paramétrer l'essai selon le Tableau 20 ;
- Vérifier le nom du fichier et la durée de l'essai (Figure 147) ;
- Lancer l'acquisition (Figure 148) ;
- Changer la fréquence d'échantillonnage et réitérer l'essai ;

Attention : Ne pas oublier de renommer le fichier avant une nouvelle acquisition sinon l'ancien sera automatiquement écrasé !

Pour l'analyse des données :

- Dans l'onglet du logiciel, choisir *Analysis* → *Post acquisition analysis* (Figure 149) ;
- Charger le premier enregistrement via l'onglet *FILE* → *Load Data File* (Figure 150) ;
- Charger le reste des enregistrements via l'onglet *Overlay* → *Add...* (Figure 151) ;
- Enlever la dérive (*shift*) des courbes via l'onglet *Tools* → *Options* → Cliquer sur la case « *Detrend Data* » et choisir un polynôme de degré 1. Ceci permet d'éliminer la composante continue des signaux. Attention, augmenter le degré du polynôme risque d'éliminer du signal en basse fréquence (Figure 152) ;

Annexes

- Calculer les DSP des courbes via l'onglet « *Transforms* » → « *Fourier Power Spectrum* » (Figure 153 et Figure 154). Attention, la version actuelle du logiciel donne des erreurs dans le calcul des DSP, il est plutôt conseillé d'utiliser le programme *psd_ECG-COMON.exe* téléchargeable sur le site <http://www.ecg-comon.org> avec son fichier de configuration *config_psd.txt*, après avoir sauvegardé le fichier d'acquisition (extension ".esa") en fichier texte (extension ".dta") par la commande « *Analysis/Post Acquisition Analysis/File/Export Data File* ».

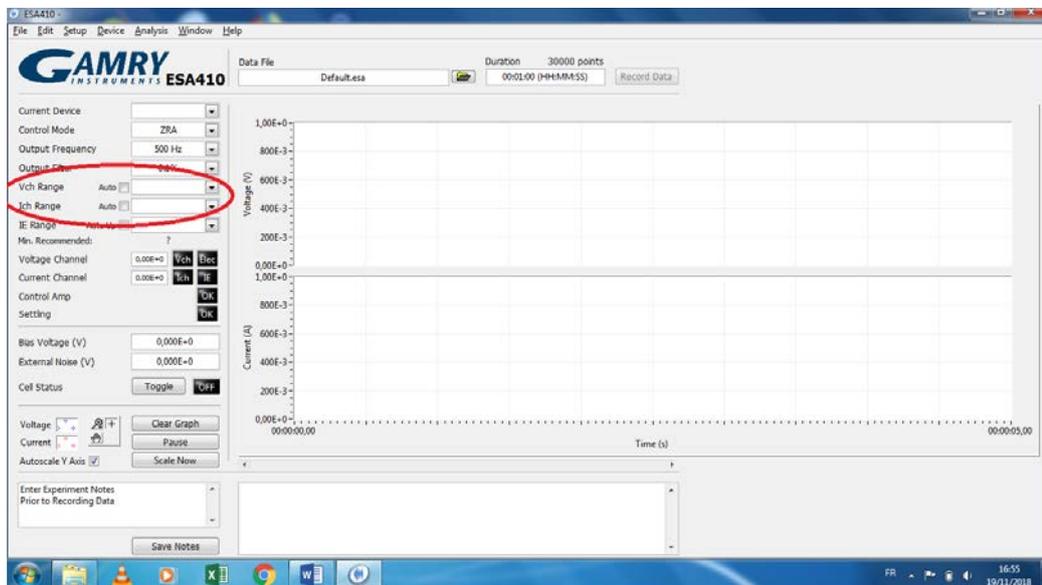


Figure 145: Détermination des paramètres Vch et Ich Range

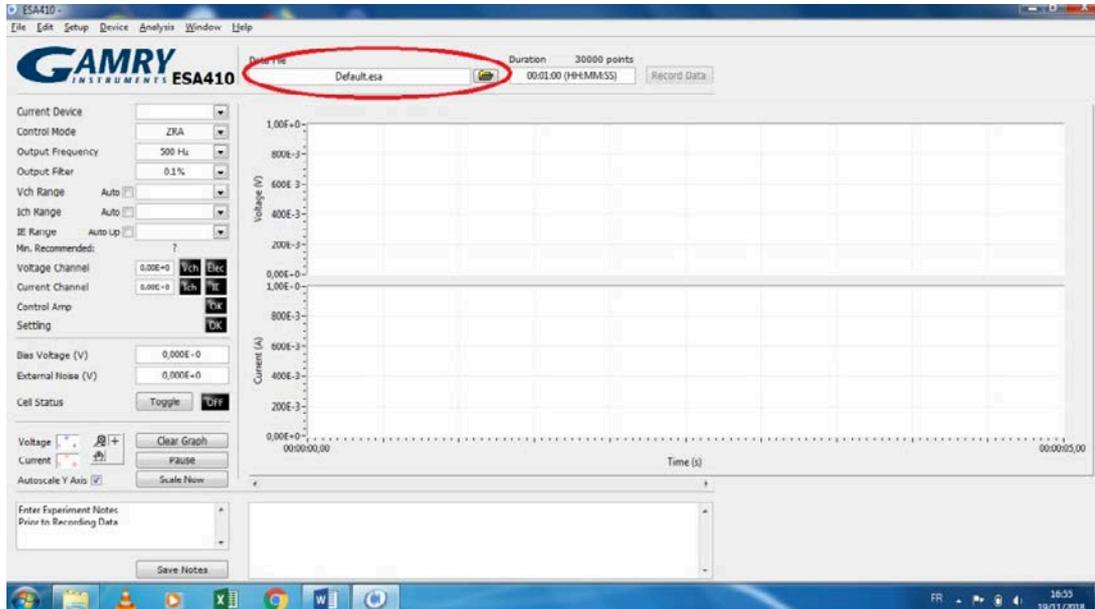


Figure 146: Enregistrement du nom du fichier contenant l'essai

Tableau 20: Paramètres de mesure du bruit électrochimique

Control Mode	ZRA
Output Frequency	1000 Hz, 100 Hz, 10 Hz ou 1 Hz
Output filter	0,1 %
Vch Range	Déterminé lors de l'étape III
Ich Range	Déterminé lors de l'étape III
IE Range	Déterminé lors de l'étape III
Duration	durée pour obtenir au moins 20 480 points si possible

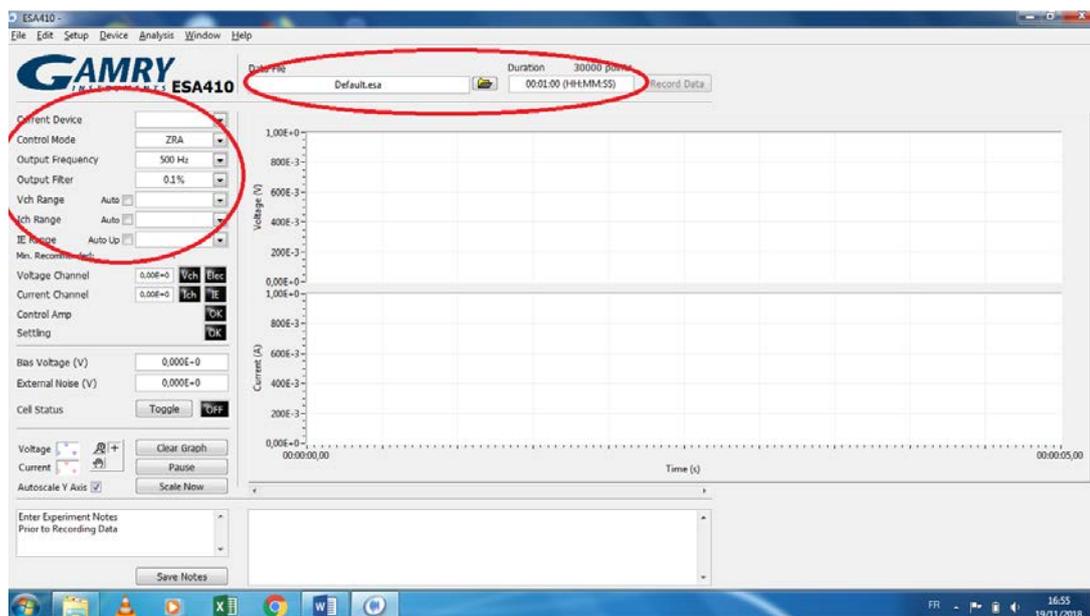


Figure 147: Vérification du nom du fichier et de la durée de l'essai

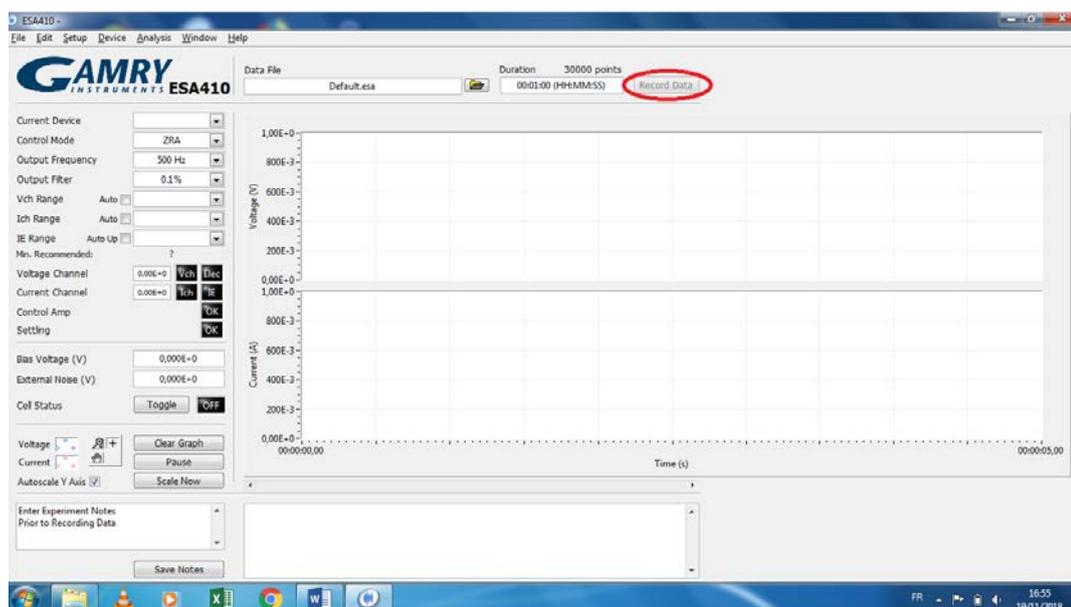


Figure 148: Lancement de l'acquisition des données

Annexes

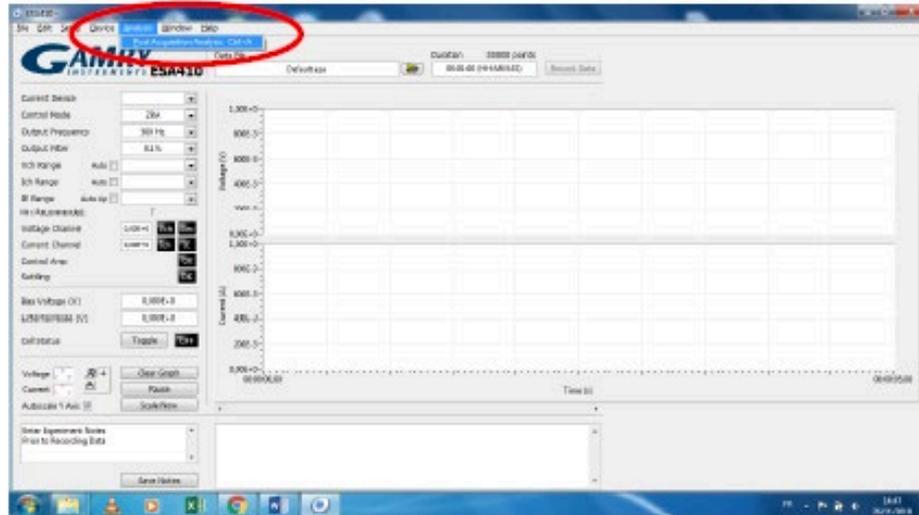


Figure 149: Lancement du traitement des données ("Post acquisition analysis")



Figure 150: Téléchargement du premier enregistrement via l'onglet Load Data File

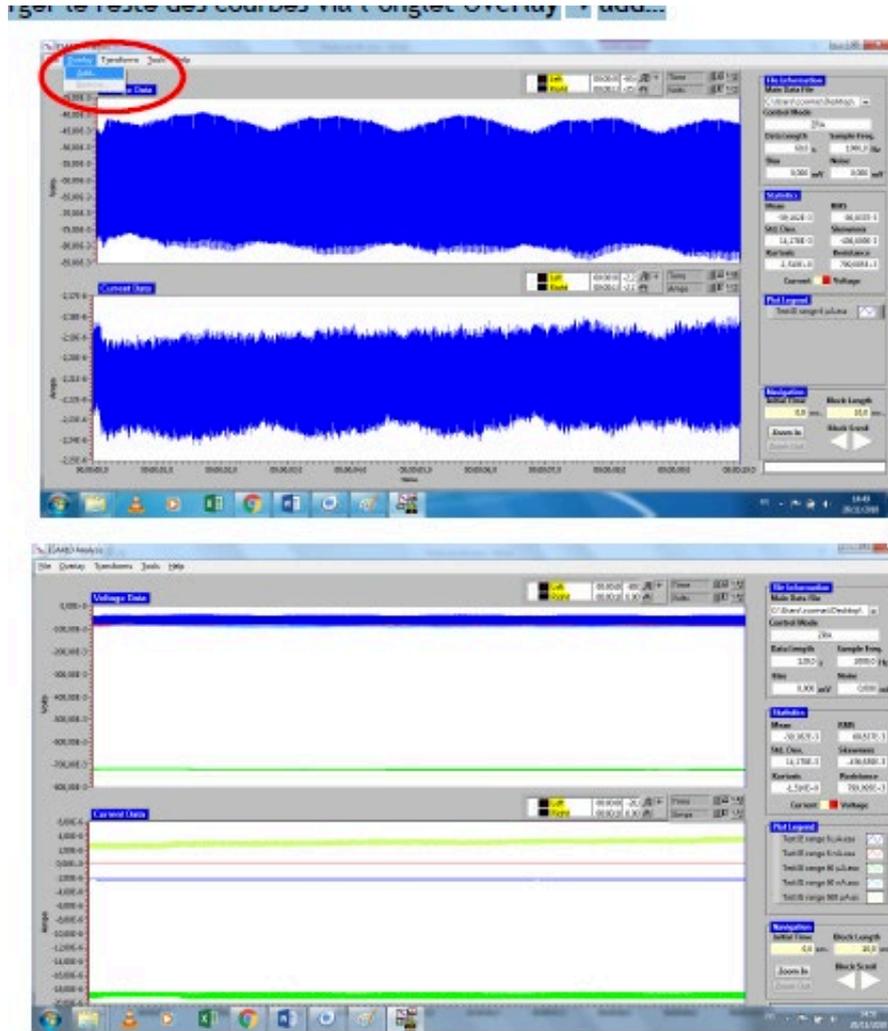


Figure 151: Téléchargement des autres enregistrements via l'onglet Overlay / Add

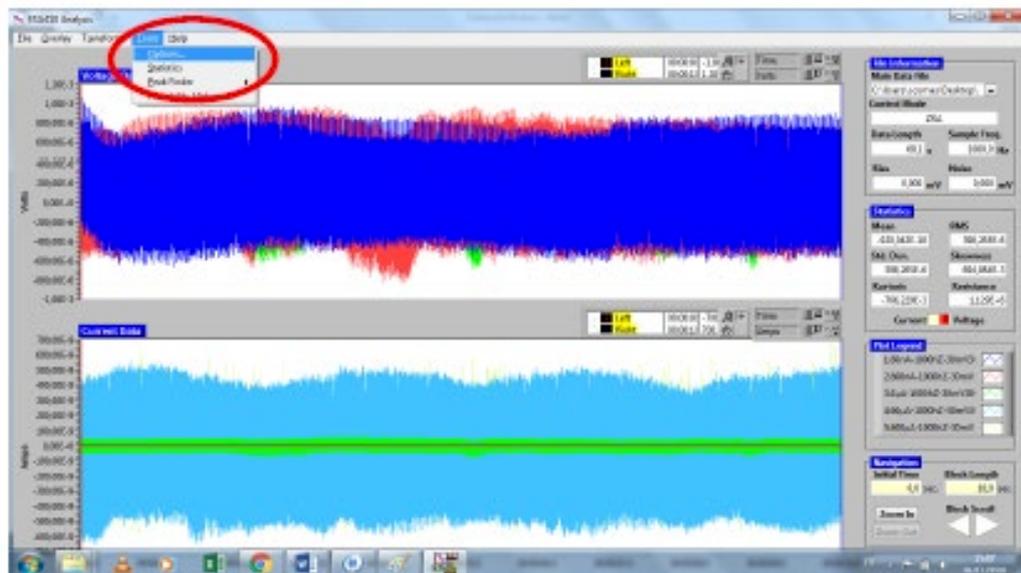


Figure 152: Enlèvement de la dérive des signaux via l'onglet Tools / Options – P1

Annexes

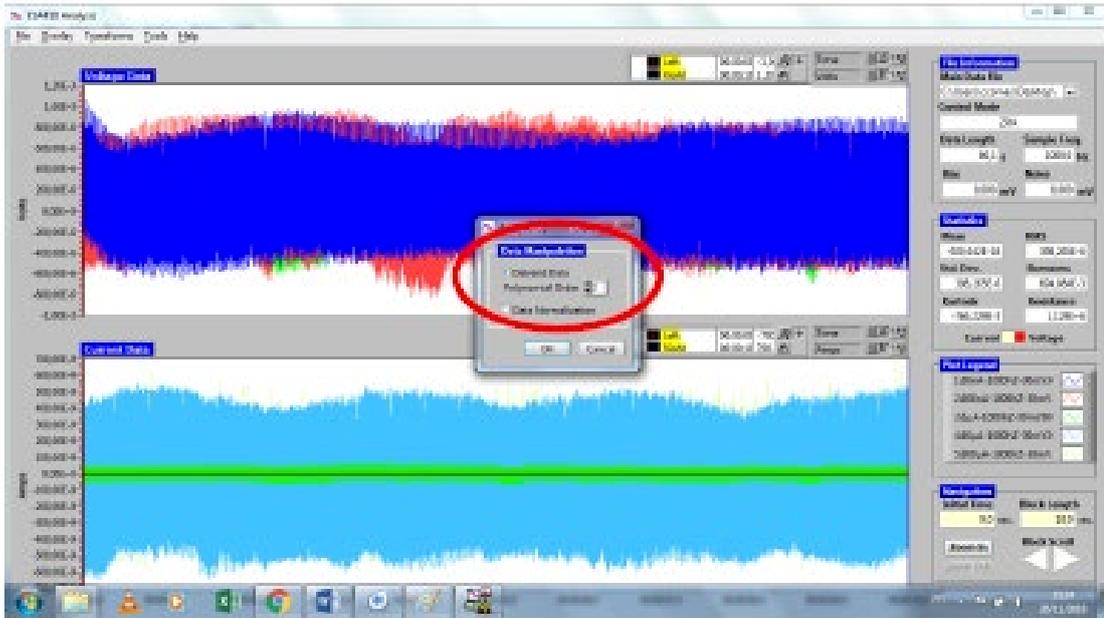


Figure 153: Enlèvement de la dérive des signaux via l'onglet Tools / Options – P2

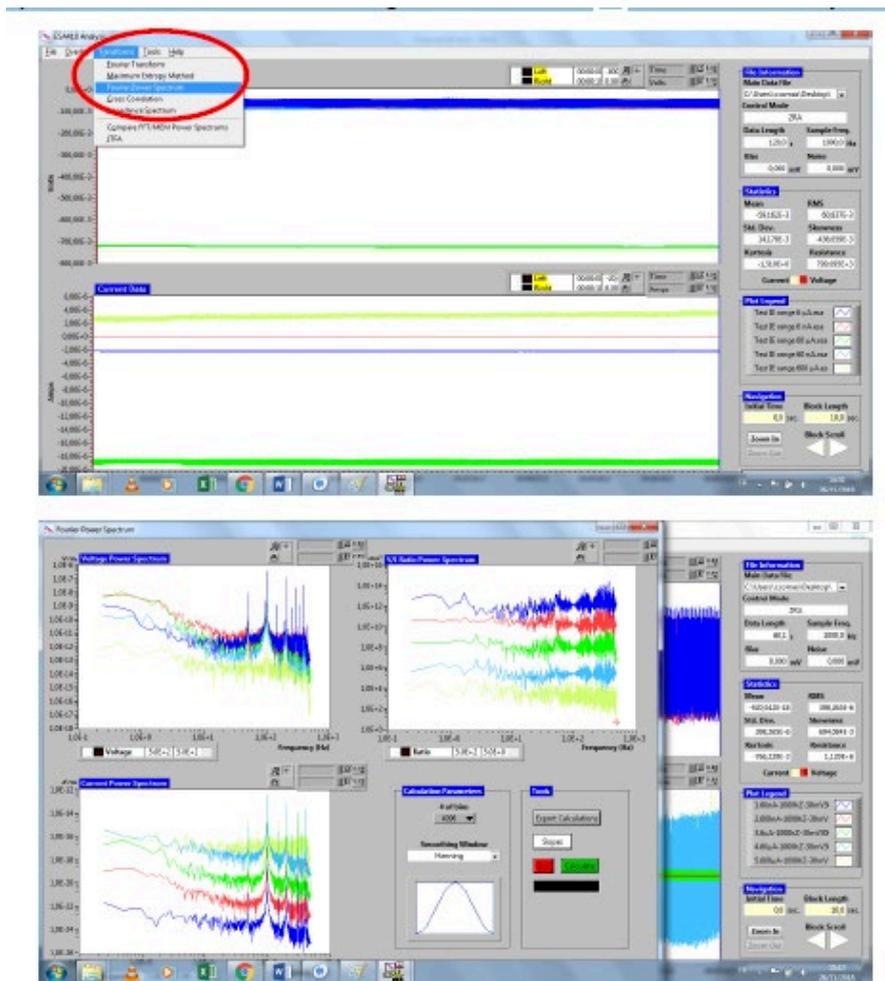


Figure 154: Superposition des DSP calculées via l'onglet Transforms / Fourier Power Spectrum

Annexe 3 : Protocole de mesure sur cellules fictives

Avant toute chose, il convient de lire l'annexe 2 relative à l'établissement du protocole de mesure de Bruit Electrochimique.

Les mesures de BE sur cellules fictives composées de résistances permettent de prendre en main le fonctionnement du logiciel ESA410, de mesurer le bruit thermique généré par les résistances et d'évaluer le bruit de l'instrumentation. Une méthodologie a été développée par Huet et al. Les mesures sur cellules fictives sont réalisées dans une cage de Faraday et le calcul des DSP est réalisé par le logiciel *psd_ECG-COMON.exe* développé par le groupement européen ECG-COMON [60], [61].

Les mesures de bruit sont réalisées sur des cellules constituées de trois résistances identiques positionnées selon un arrangement « en étoile » présenté en Figure 155. Une branche de la cellule est reliée à la sortie de l'électrode de référence (RE), la deuxième est reliée à la sortie de l'électrode de travail (WE1) et la troisième est fixée à la sortie de la contre électrode (WE2) du potentiostat. Comme le montre la figure, plusieurs cellules fictives ont été utilisées, chacune d'entre elles étant composée de trois résistances identiques de valeurs 10 Ω , 100 Ω , 1 k Ω , 10 k Ω , 1 M Ω , voire 100 M Ω [60] [61]. Le bruit thermique généré par les résistances est d'amplitude faible, mais est du même ordre de grandeur que celui généré par les systèmes passifs : la mesure de BE sur cellules fictives constitue donc un bon exercice, simple à mettre en œuvre, pour se perfectionner dans les mesures de BE avant l'étude du bruit généré par des systèmes de corrosion.

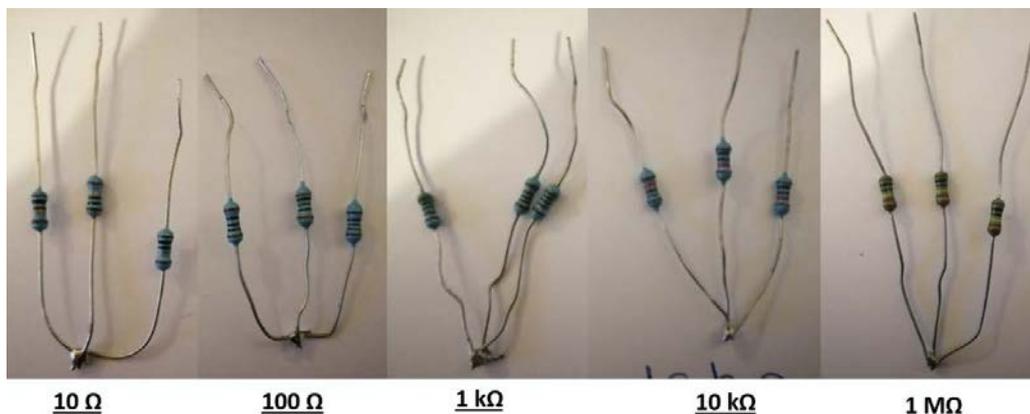


Figure 155: Cellules fictives composées de trois résistances arrangées en « étoile » avec différentes valeurs de résistances

Pour chaque cellule fictive, les mesures doivent être réalisées en utilisant les différents *IE Range*, de 600 nA à 6 mA. Les mesures doivent être répétées pour trois fréquences d'échantillonnage f_s associées à trois durées : 1 Hz (durée : 1h10), 10 Hz (durée : 28 min), 100 Hz (durée : 170s).

Dans tous les cas, la durée d'échantillonnage doit satisfaire aux besoins du logiciel ECG-COMON pour le calcul des DSP. Celui-ci utilise le calcul par *FFT (Fast Fourier Transform)* explicité en [60]. Ce logiciel utilise ses propres paramètres d'entrée, définis dans son fichier de configuration, qui sont : le nombre de blocs de données, le nombre de points par bloc de données, l'élimination ou non d'une dérive linéaire sur chaque bloc, l'utilisation ou non d'une fenêtre de Hann sur chaque bloc de données [60].

Annexes

Pour chaque cellule fictive, on peut superposer les DSP en potentiel et en courant réalisées à différentes fréquences d'échantillonnage f_e et différents IE Range. Un exemple est donné en Figure 156. Ces DSP sont relatives à une cellule fictive composée de trois résistances de 10Ω .

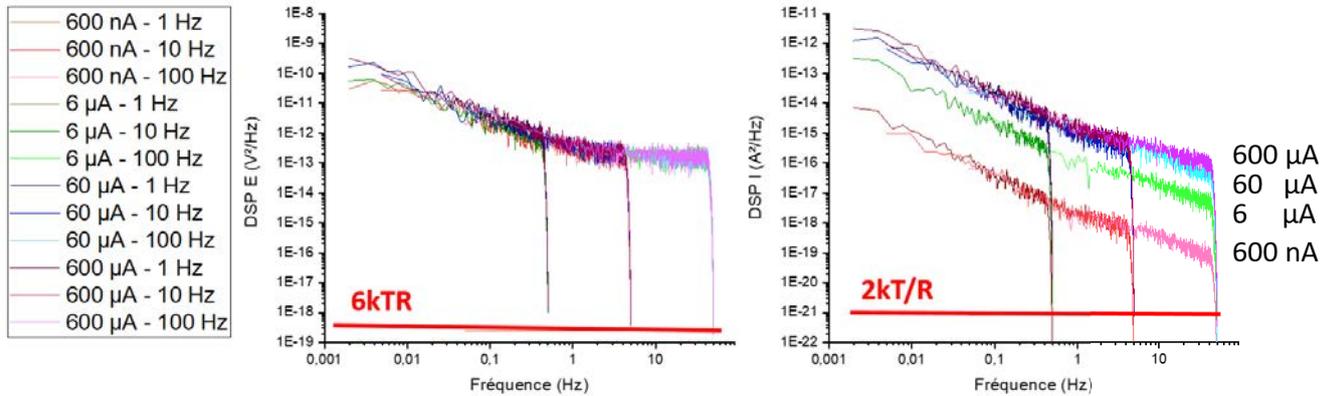


Figure 156: DSP en potentiel et en courant mesurées sur une cellule fictive de $R = 10 \Omega$

Les DSP doivent respecter plusieurs principes de base :

- Les courbes de DSP doivent décroître aux fréquences légèrement inférieures à $f_e/2$. Cette décroissance est caractéristique de la présence d'un filtre anti-repliement dans la chaîne d'acquisition des signaux [60] [61] et assure qu'il n'y a pas de repliement de spectre des hautes vers les basses fréquences. En effet, la présence d'un filtre anti-repliement avant le convertisseur analogique-numérique est primordiale pour assurer l'équivalence entre le signal analogique à mesurer et le signal numérique réellement mesuré, c'est-à-dire que les deux signaux contiennent les mêmes fréquences avec les mêmes amplitudes. Malheureusement, à l'heure actuelle, très peu de potentiostats commerciaux possèdent des filtres anti-repliement dans leur chaîne d'acquisition, et sont donc capables de réaliser des mesures de BE valides [60] [61].
- Les courbes de DSP réalisées à différentes fréquences d'échantillonnage, pour une valeur de résistance et une valeur de IE range identiques, doivent se superposer dans les gammes de fréquences qui se recoupent. Ceci montre que le signal mesuré est bien stationnaire, ses propriétés statistiques ne varient pas pendant la mesure.
- Les DSP du bruit thermique théorique des résistances est de $6kTR$ pour le potentiel et de $2kT/R$ pour le courant. Les DSP d'amplitude supérieure à ces niveaux sont caractéristiques du bruit de l'instrumentation.

Annexe 4 : Protocole de validation des mesures de bruit

Les enregistrements de BE réalisés sur des systèmes de corrosion peuvent être validés, c'est-à-dire qu'on peut s'assurer que le bruit mesuré provient bien des phénomènes de corrosion, en comparant leurs DSP aux DSP relatives au bruit de l'instrumentation. Pour cela, il faut choisir les DSP de « référence » appropriées en fonction de la fréquence d'échantillonnage f_e , du *IE Range* et de la gamme de résistance. Par exemple, si l'enregistrement a été réalisé pour un *IE Range* de 600 μA et une fréquence d'échantillonnage f_e de 10 Hz alors il faut comparer les DSP mesurées aux DSP relatives au bruit mesuré avec les cellules fictives pour les mêmes paramètres.

Pour connaître la gamme de résistances à utiliser, on peut observer l'évolution de l'impédance de bruit Z_n . Dans l'exemple présenté en [Figure 157](#), on peut voir que Z_n évolue entre 200 Ω et 10 k Ω . De ce fait, il convient de comparer les DSP de potentiel et de courant mesurées avec le système de corrosion aux DSP du bruit de l'instrumentation mesurées sur des cellules fictives de 100 Ω , 1k Ω et 10 k Ω .

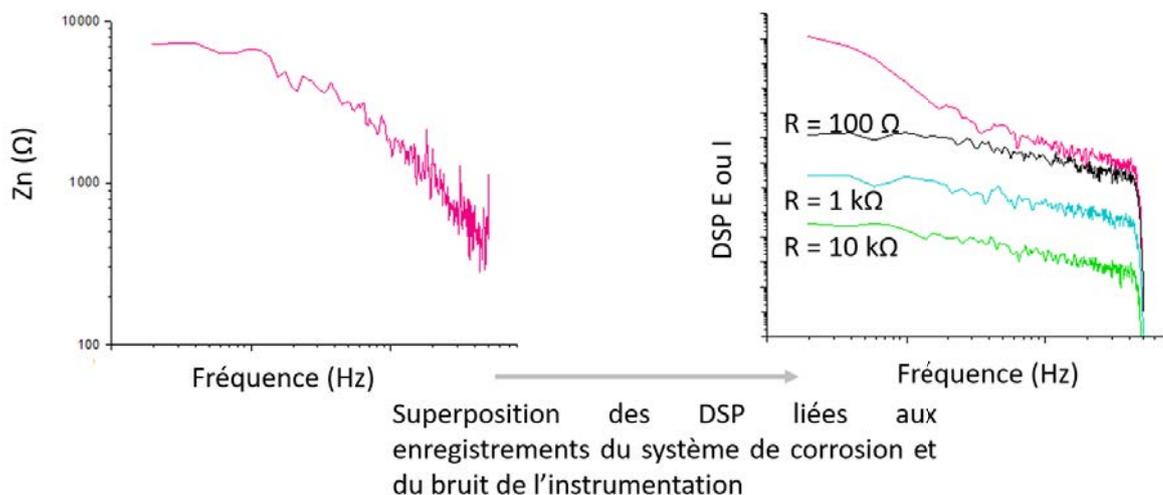


Figure 157: Impédance de bruit et superposition d'une DSP liée à un système de corrosion avec les DSP liées au bruit de l'instrumentation

Quatre cas de figures sont principalement rencontrés ([Figure 158](#)). Ceux-ci sont présentés successivement :

- cas n°1 : les DSP de potentiel et/ou de courant mesurés pour le système de corrosion se superposent à celles du bruit de l'instrumentation. Le bruit mesuré provient alors du bruit d'instrumentation, le bruit de la corrosion étant à un niveau inférieur. C'est souvent le cas pour les systèmes passifs.
- cas n°2 : les DSP de potentiel et/ou de courant mesurés pour le système de corrosion se superposent à celles du bruit de l'instrumentation au-delà d'une certaine fréquence. On constate alors la contribution du bruit de l'instrumentation au-delà de cette fréquence. Pour s'affranchir de cette contribution, les mesures de BE doivent être réalisées en utilisant une fréquence d'échantillonnage plus petite où l'on ne constate pas de contribution du bruit de l'instrumentation.

- cas n°3 : les DSP de potentiel et/ou de courant mesurés pour le système de corrosion sont au-dessus des DSP liées au bruit de l'instrumentation. Néanmoins, on constate une incurvation des DSP qui tendent à montrer un plateau en haute fréquence. Cette incurvation révèle souvent la contribution du bruit de l'instrumentation.
- cas n°4 : les DSP de potentiel et/ou de courant mesurés pour le système de corrosion sont supérieures aux DSP liées au bruit de l'instrumentation. Le bruit provient alors intégralement du système de corrosion.

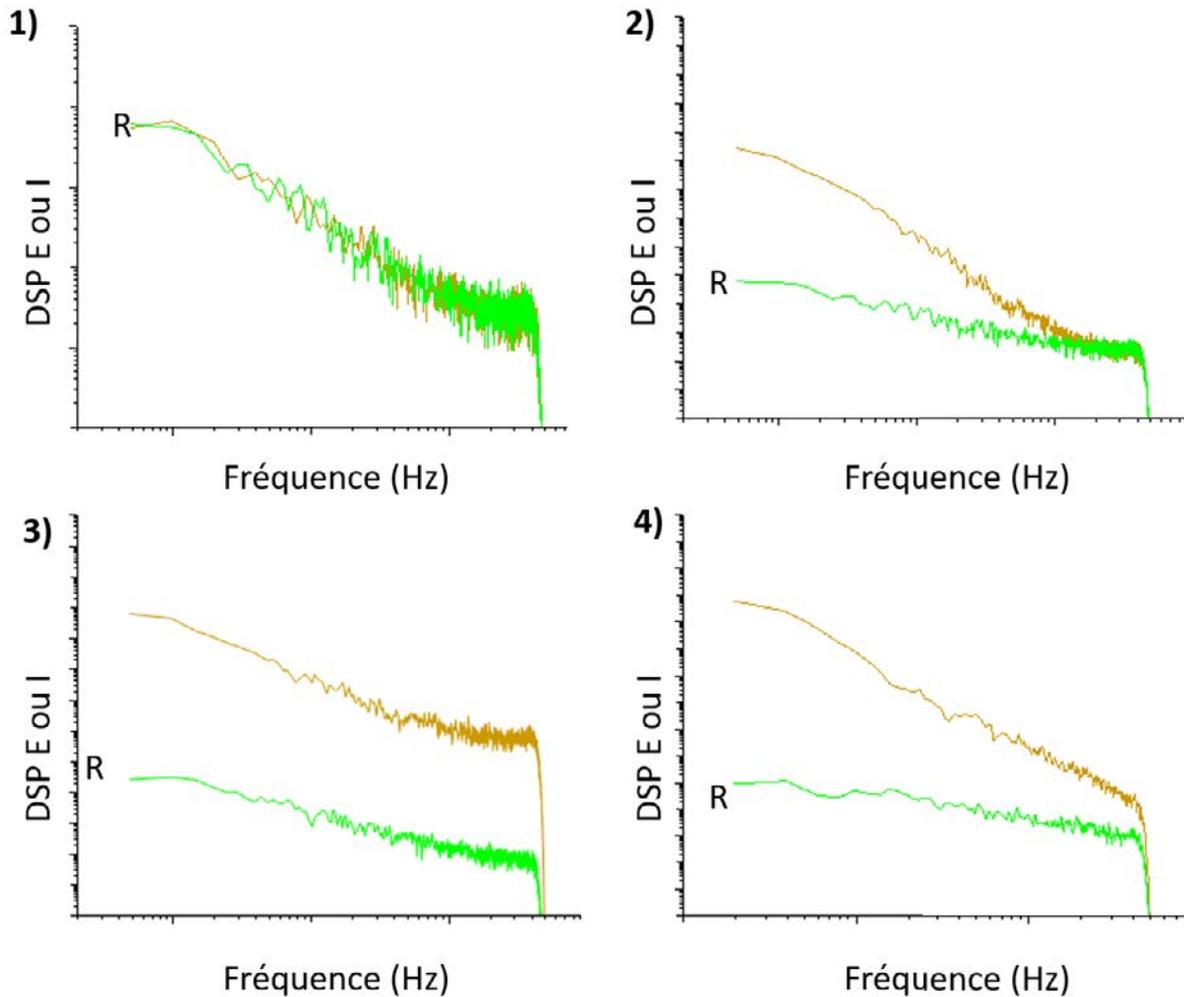


Figure 158: Exemples des différents cas rencontrés lors de la superposition des DSP mesurées pour le système de corrosion et celles du bruit de l'instrumentation

Annexe 5 : Suivi de la corrosion localisée par piqûres – Analyses fréquentielles et temporelles des enregistrements de BE en mode ZRA des tests 9 et 10 – S= 1,5 cm²

Cette annexe présente les analyses fréquentielles et temporelles des enregistrements de BE en mode ZRA réalisés durant les tests 9 et 10 au cours desquels le système était composé de deux échantillons de surfaces exposées S = 1,5 cm².

1. Analyse des enregistrements de BE du test 9 – S = 1,5 cm²

Afin d'améliorer la protection de la ligne d'eau et éviter le développement de corrosion localisée non souhaitée sous la protection, les surfaces non exposées en solution des deux électrodes ont été recouvertes d'une résine cataphorétique à la place du vernis + teflon. De plus, seule une des deux faces de chaque échantillon a été exposée tandis que l'autre face a été protégée par la résine cataphorétique. Malheureusement, le procédé n'a pas permis d'éviter le développement de corrosion caverneuse sous la protection de la ligne d'eau sur les deux électrodes.

1.1. Analyse fréquentielle

Comme pour les tests 7 et 8, la méthodologie suivante a été proposée pour le test 9 (1,5 cm²) : mesures à 10 Hz durant 28 min (étape 1), 1 Hz durant 70 min (étape 2) et 10 Hz durant 28 min (étape 3). Cette méthodologie permet d'évaluer la contribution du bruit d'instrumentation et de s'assurer d'un correct recouvrement des DSP obtenues pour différentes fréquences d'échantillonnage. La répétition des mesures à 10 Hz de l'étape 3 permet enfin d'observer la stabilité du système.

La Figure 159 présente l'évolution de l'impédance de bruit et celle des DSP de potentiel et de courant du test 9, en fonction de la fréquence, pour les enregistrements réalisés à 10 Hz lors de l'étape 3 (toutes les mesures ont été réalisées avec un *IE range* de 6 μ A). L'impédance évolue entre 40 k Ω et 200 Ω . Comme dans les essais précédents, la figure montre une superposition des DSP en potentiel du système de corrosion avec les DSP des cellules fictives au-delà de 1 Hz. En revanche, les amplitudes des DSP en courant du système de corrosion sont supérieures à celles des DSP des cellules fictives. Néanmoins, un plafonnement des DSP peut être observé au-delà de 1 Hz, sans doute dû au début de la contribution du bruit de l'instrumentation qui augmente avec la fréquence. Ces résultats restent donc cohérents avec les résultats précédemment obtenus.

La Figure 160 présente les mêmes grandeurs cette fois pour des enregistrements réalisés à une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz. L'impédance évolue entre 50 k Ω et 400 Ω dans cette gamme de fréquence. Cette fois-ci les DSP de potentiel et de courant du système de corrosion ont un niveau largement supérieur à celui des DSP des cellules fictives. De plus, aucun plafonnement des DSP en courant n'est observé lorsque la fréquence augmente. On peut donc conclure que l'ensemble du bruit enregistré est issu du système de corrosion. Ainsi, ces résultats montrent, dans notre cas, une contribution du bruit de l'instrumentation dans les enregistrements lorsque la fréquence d'échantillonnage choisie est de 10 Hz mais pas lorsqu'elle est de 1 Hz.

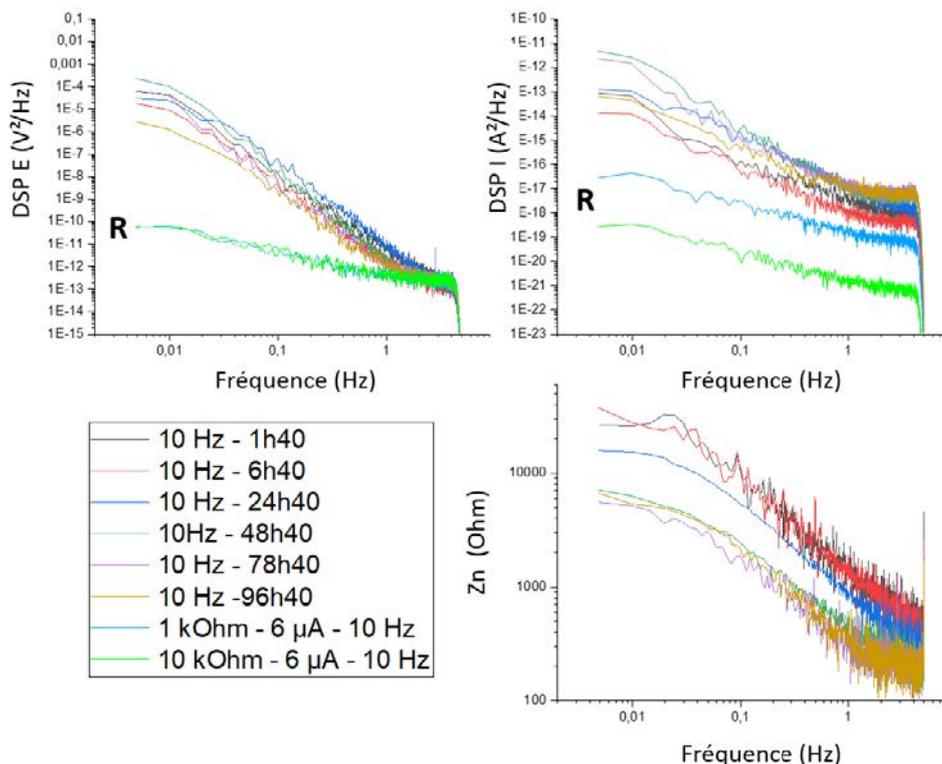


Figure 159 : Impédance de bruit, DSP en potentiel et en courant des enregistrements réalisés à 10 Hz lors de l'étape 3 – Test 9 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

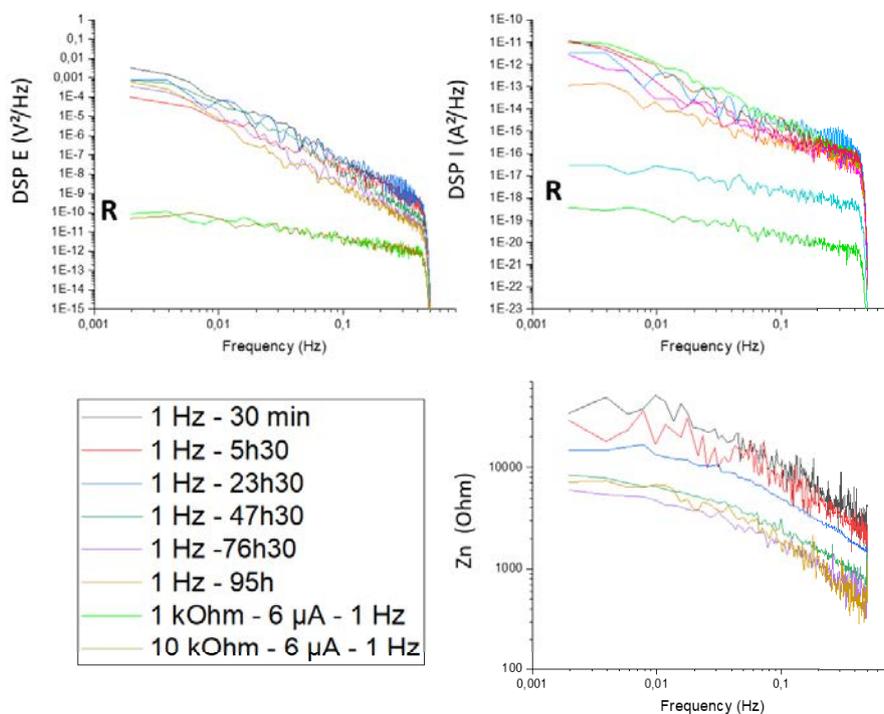


Figure 160 : Impédance de bruit, DSP en potentiel et en courant des enregistrements réalisés à 1 Hz lors de l'étape 3 – Test 9 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

Enfin, ce protocole d'enregistrement ($f_e = 10$ Hz durant 28 min, 1 Hz durant 70 min, 10 Hz durant 28 min) permet d'étudier le comportement dynamique du système. La Figure 161 et la Figure 162 présentent respectivement les DSP de courant et de potentiel mesurées à différentes fréquences d'échantillonnage et différents temps d'immersion. On peut constater que la superposition des DSP entre les temps t_0 (début de l'immersion) et 24h40 n'est pas parfaite. Ceci peut s'expliquer par le fait que le système de corrosion évolue au cours du temps, voire même pendant le temps des mesures. Une deuxième explication prend en compte l'effet du nombre de transitoires sur l'amplitude et la forme des DSP. Lorsque la fréquence d'échantillonnage est de 10 Hz, les transitoires sont moins nombreux que pour une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz. De ce fait, les DSP correspondant à ces deux fréquences ne se superposent pas.

En revanche, autour de 47- 48 h d'immersion, les courbes de DSP de courant et de potentiel se superposent parfaitement et cela reste globalement vrai pour les durées d'immersion plus longues. Il semble ainsi que le système de corrosion ait atteint un état stationnaire après un temps d'immersion que l'on peut estimer entre 30 et 47 h d'immersion. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions émises suite au suivi du potentiel de corrosion. En effet, celles-ci montrent effectivement que le potentiel de corrosion atteint le plateau de stabilisation entre 30 et 60 heures d'immersion (Etape 2 – propagation stable de l'attaque millimétrique).

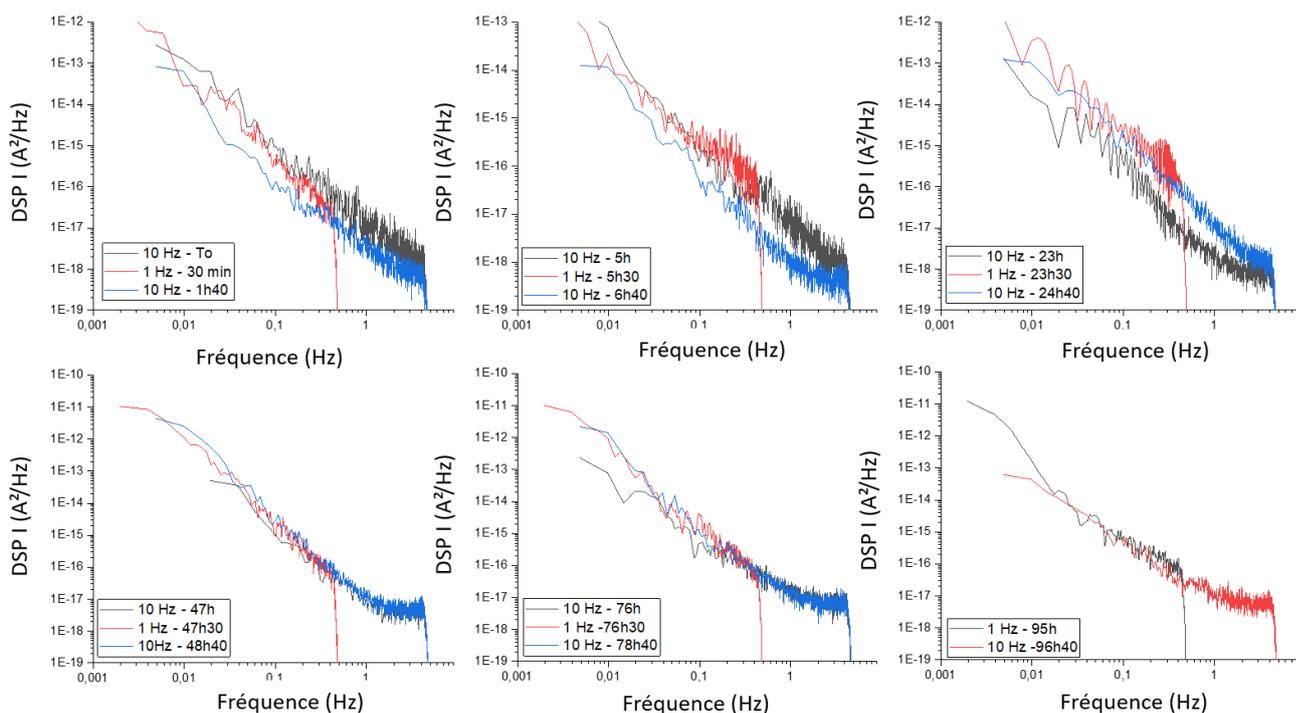


Figure 161 : Superposition des DSP de courant des enregistrements réalisés à différentes fréquences d'échantillonnage et différents temps d'immersion – Test 9 ($S = 1,5$ cm², cataphorèse)

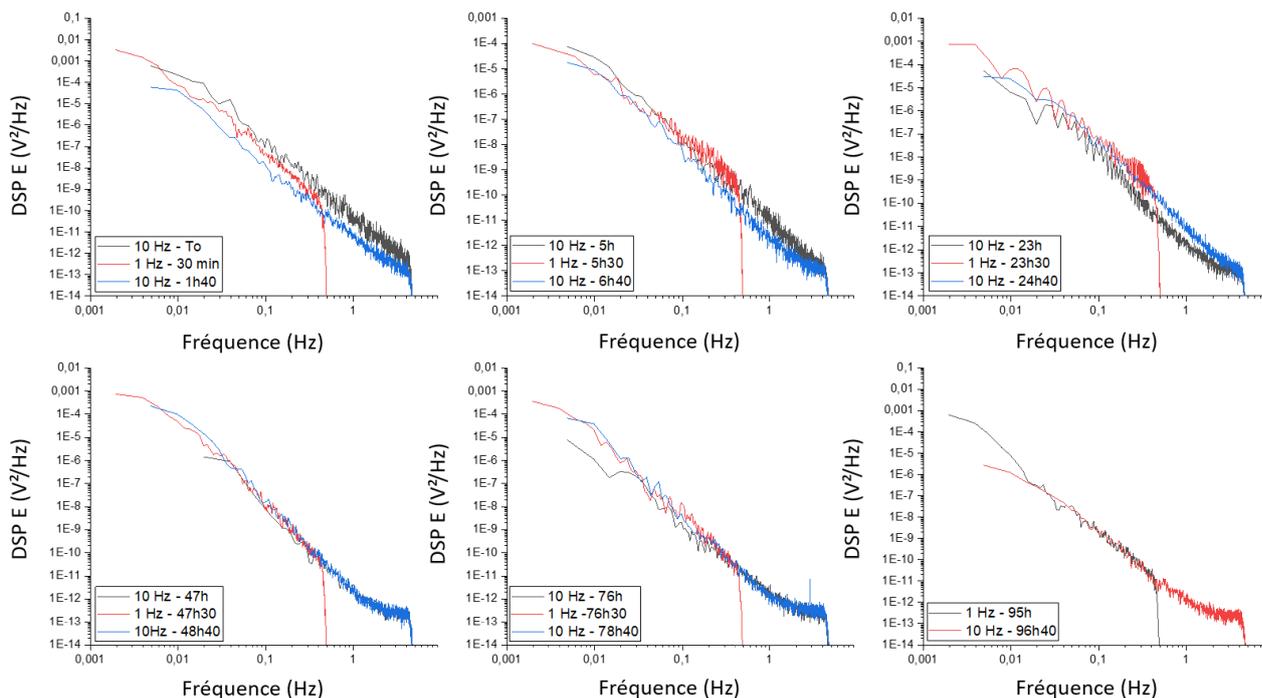


Figure 162 : Superposition des DSP de potentiel des enregistrements réalisés à différentes fréquences d'échantillonnage et différents temps d'immersion – Test 9 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

1.2. Analyse temporelle

La Figure 164 présente les suivis de potentiel et de courant par mesures de BE réalisées sur les échantillons d'API 5L X65 de surface exposée égale à $1,5 \text{ cm}^2$. Le potentiel et le courant ont été mesurés en continu durant toute l'immersion à une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz. Comme pour le test 6, les résultats montrent une augmentation du courant moyen de couplage durant la phase P1, avec un maximum lors de la transition entre les deux phases, puis une stabilisation durant la phase P2. Le courant moyen est resté positif durant tout le test 9. Ceci indique que la corrosion localisée s'est développée de façon privilégiée sur l'une des deux électrodes. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par les observations de la Figure 163 qui montrent effectivement que seule une des deux électrodes présente une attaque par corrosion de taille millimétrique bien que les deux électrodes présentent de la corrosion cavernueuse à la ligne d'eau. Le suivi du potentiel de corrosion montre une diminution du potentiel en phase P1 puis une stabilisation de celui-ci en phase P2, en accord avec les observations faites sur les essais 2, 3 et 4.

La Figure 165 présente les enregistrements de BE en potentiel et en courant réalisés peu après l'immersion des électrodes à $t_0 + 30 \text{ min}$ ($f_e = 1 \text{ Hz}$) et $t_0 + 1\text{h}40$ ($f_e = 10 \text{ Hz}$), $t_0 + 5\text{h}30$ ($f_e = 1 \text{ Hz}$), $t_0 + 6\text{h}40$ ($f_e = 10 \text{ Hz}$) lors de la phase P1. Dans le cas des enregistrements réalisés à 1 Hz, on peut observer une corrélation très nette entre les pics de courant et de potentiel, alors que ces corrélations sont moins triviales pour les enregistrements réalisés à 10 Hz. Par ailleurs, on peut observer une nette différence de clarté entre les mesures de bruit en courant réalisées à 1 et 10 Hz, celles réalisées à 10 Hz étant plus bruitées du fait de la contribution du bruit du potentiostat. Néanmoins, les quatre enregistrements montrent des sauts brutaux de potentiel et de courant qui sont les signatures caractéristiques de l'apparition de piqûres.

Annexes

La [Figure 166](#) et la [Figure 167](#) présentent l'ensemble des enregistrements de BE réalisés à différents temps d'immersion durant les phases P1 et P2. Ils montrent d'abord qu'aux temps longs, on peut encore observer l'amorçage de piqûres en phase P1 comme en phase P2. De plus, ces amorçages deviennent plus fréquents au cours du temps. Néanmoins, si les enregistrements réalisés à 10 Hz sont plus bruités que les enregistrements réalisés à 1 Hz, les transitoires de piqûres métastables, lorsqu'elles sont nombreuses, sont plus facilement observables à 10 Hz. Ceci est notamment vrai pour les enregistrements réalisés à 95h et 96h10. Ceci paraît normal puisque les piqûres étant des phénomènes de corrosion rapides, un enregistrement à 1 Hz peut entraîner la superposition des transitoires dans ce laps de temps et laisser place à la somme de ces transitoires dont l'allure n'est plus caractéristique de piqûres.

On peut enfin observer que la plupart des sauts brutaux de courant ont lieu dans la direction positive, ce qui indique une corrosion privilégiée sur l'une des deux électrodes. Il ne faut pas écarter la possibilité que cette corrosion soit liée à la mauvaise protection de la résine cataphorétique sur l'une des électrodes. Il est donc nécessaire de réitérer le protocole de protection de la ligne d'eau par une résine cataphorétique de meilleure qualité afin d'obtenir des résultats sans potentielle contribution de corrosion caverneuse à la ligne d'eau.

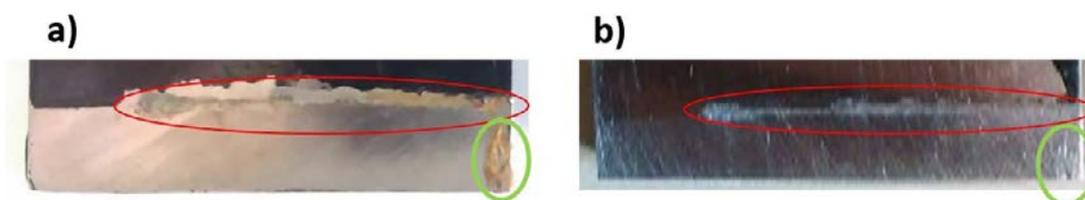


Figure 163 : Photos de l'un des deux échantillons du test 9 ($S= 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse), celui attaqué par corrosion localisée amorcée par piqûre et corrosion caverneuse à la ligne d'eau, après 100 heures d'immersion dans une solution de $0,5 \text{ M NaHCO}_3 + 0,2 \text{ M NaCl}$, a) avant décapage des produits de corrosion et b) après décapage des produits de corrosion

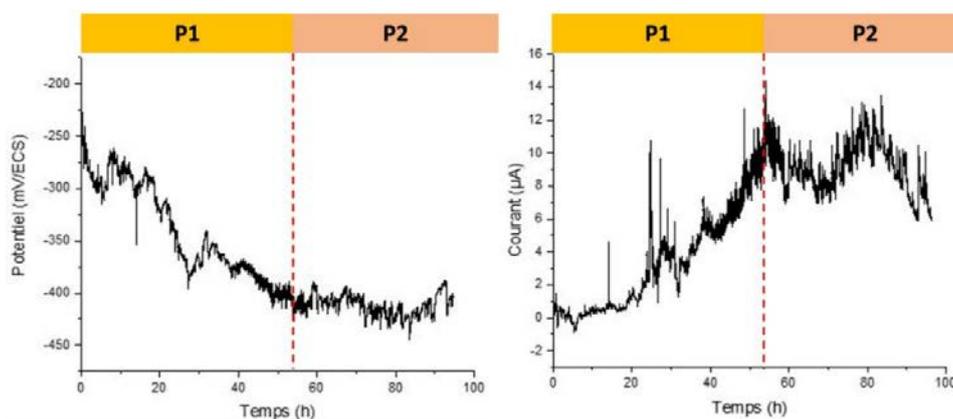


Figure 164: Suivi de la corrosion par mesures de bruit électrochimique en potentiel et en courant – test 9 ($S= 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

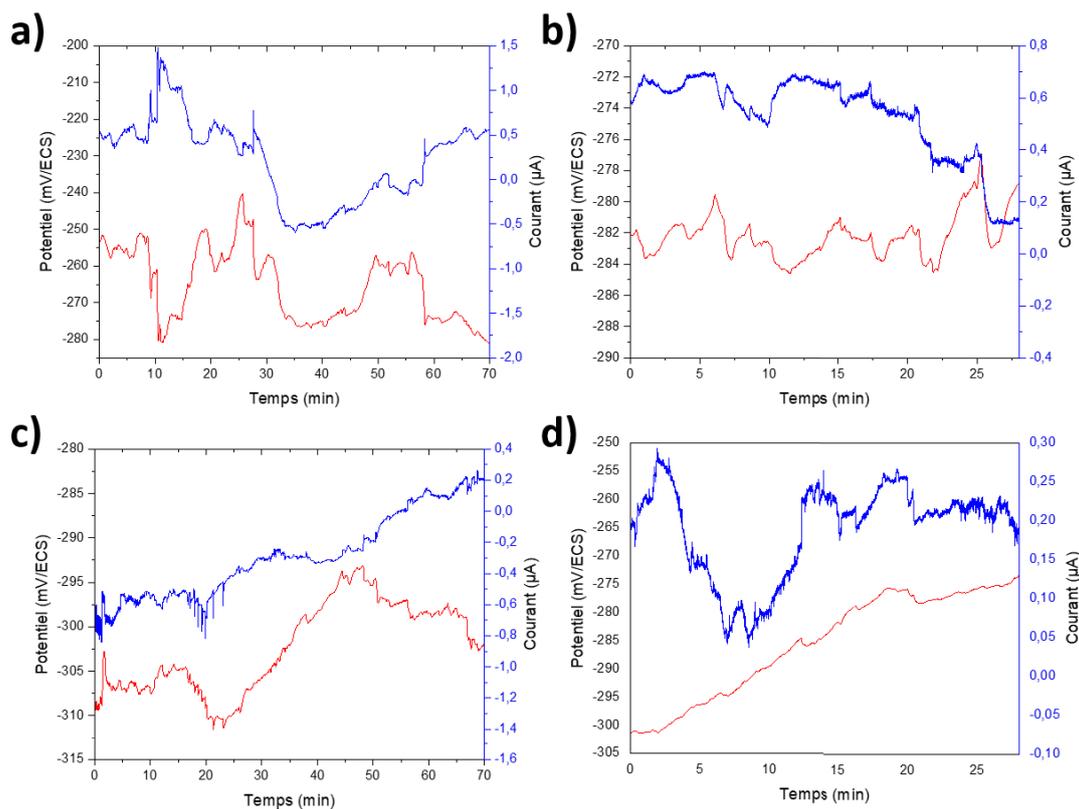


Figure 165: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés durant le test 9 ($S=1,5\text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 30 min (1 Hz), b) 1h40 (10 Hz), c) 5h30 (1 Hz) et d) 6h40 (10 Hz) d'immersion

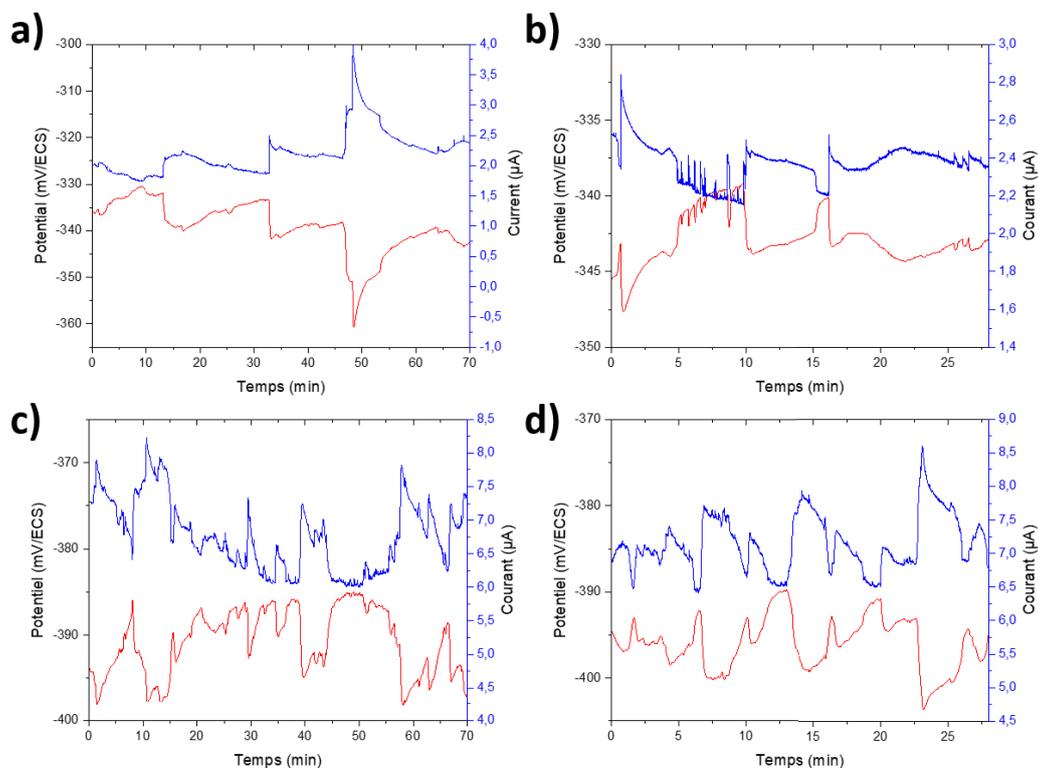


Figure 166: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés durant le test 9 ($S=1,5\text{ cm}^2$, cataphorèse) après a) 23h30 min (1 Hz), b) 24h40 (10 Hz), c) 47h30 (1 Hz) et d) 48h40 (10 Hz) d'immersion

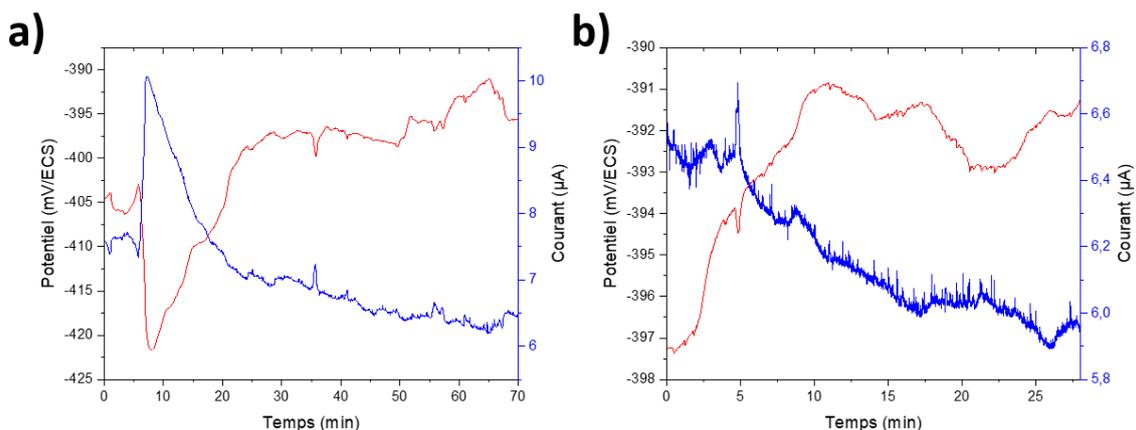


Figure 167: Enregistrements de bruit électrochimique en courant et en potentiel réalisés durant le test 9 ($S= 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse), après a) 96 h (1 Hz) b) 96h10 (10 Hz) d'immersion

2. Analyse fréquentielle des enregistrements de BE du test 10 – $S = 1,5 \text{ cm}^2$

Cette partie présente l'analyse fréquentielle des enregistrements de BE en mode ZRA réalisés durant le test 10 au cours duquel le système était composé de deux échantillons de surface exposée $S = 1,5 \text{ cm}^2$ qui n'ont pas subi de corrosion cavernueuse sous la ligne d'eau.

La Figure 168 présente l'évolution de l'impédance de bruit des enregistrements réalisés à 1 et 10 Hz en fonction du temps d'immersion. L'impédance évolue globalement entre 1 M Ω et 100 Ω selon les enregistrements.

La Figure 169 présente les DSP en potentiel des enregistrements réalisés à 1 et 10 Hz à différents temps d'immersion avec les DSP de potentiel du bruit de l'instrumentation. On peut observer une contribution du bruit de l'instrumentation, au-delà de 1 Hz pour les enregistrements réalisés avec une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz. En revanche, les DSP en potentiel relatives aux enregistrements réalisés à 1 Hz montrent que l'ensemble du bruit provient de la corrosion.

La Figure 170 présente une superposition des DSP en courant des enregistrements réalisés à 1 et 10 Hz et des DSP en courant mesurées sur les cellules fictives. A 1 Hz, il semble que l'ensemble du bruit soit lié aux processus de corrosion. A 10 Hz, par observation de l'incurvation des courbes, il semble qu'il y ait pas ou peu de contribution du bruit de l'instrumentation aux temps d'immersion courts. En revanche, la contribution du bruit de l'instrumentation est visible aux temps longs, notamment après 72 heures d'immersion.

La Figure 171 et la Figure 172 présentent respectivement une superposition des DSP en potentiel et en courant des enregistrements réalisés à 10 et 1 Hz lors des étapes 1, 2 et 3. On peut noter une stabilisation du système de corrosion après 46 heures d'immersion par recouplement correcte des DSP, que ce soit en potentiel ou en courant.

Annexes

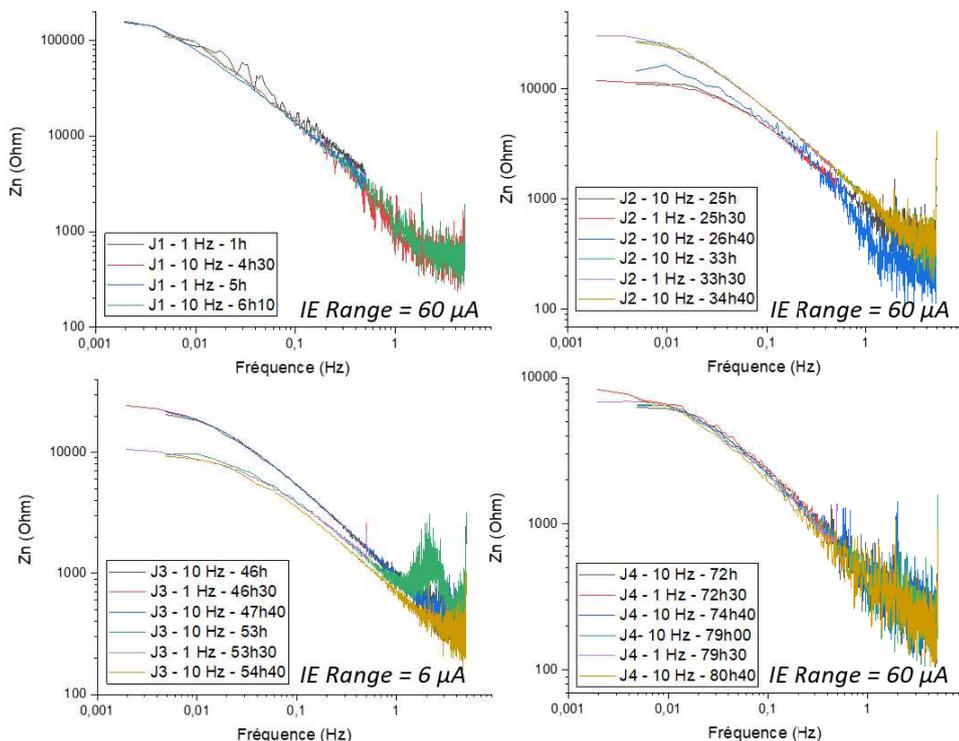


Figure 168: Evolution de l'impédance de bruit des enregistrements réalisés à 1 Hz et 10 Hz lors des étapes 1, 2 et 3 – Test 10 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

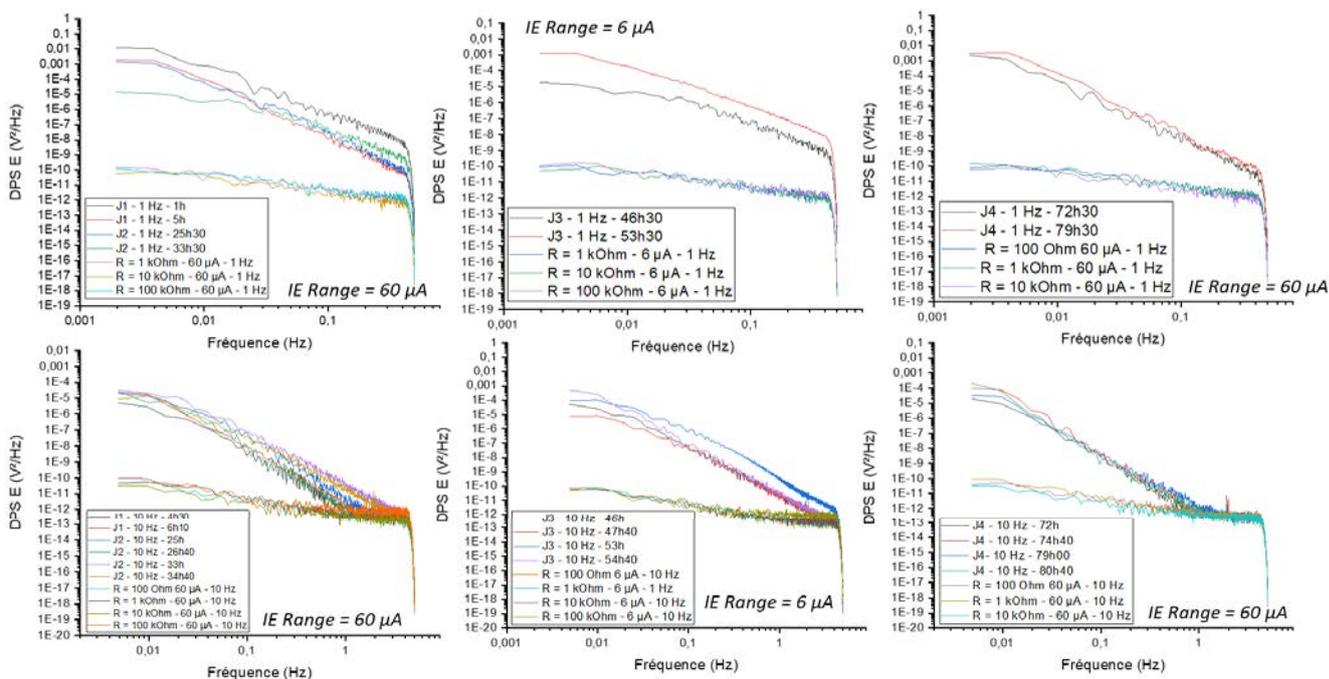


Figure 169: Evolution des DSP en potentiel des enregistrements réalisés à 1 Hz et 10 Hz lors des étapes 1, 2 et 3 – Test 10 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

Annexes

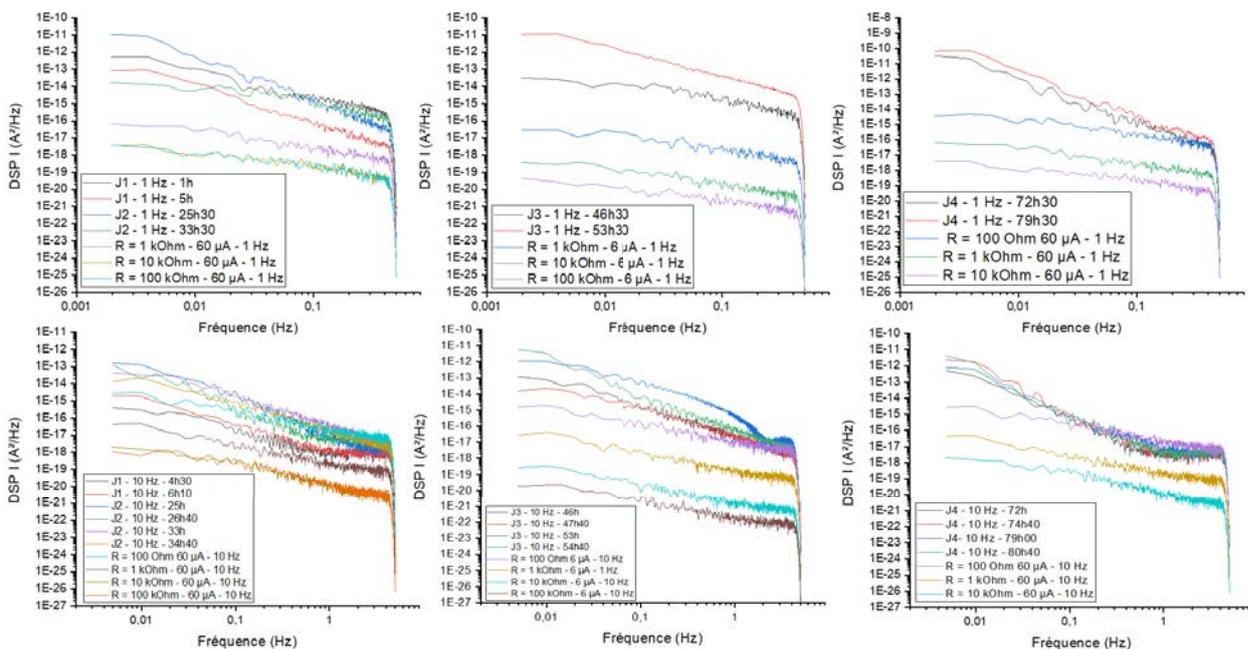


Figure 170: Evolution des DSP en courant des enregistrements réalisés à 1 Hz et 10 Hz lors des étapes 1, 2 et 3 – Test 10 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

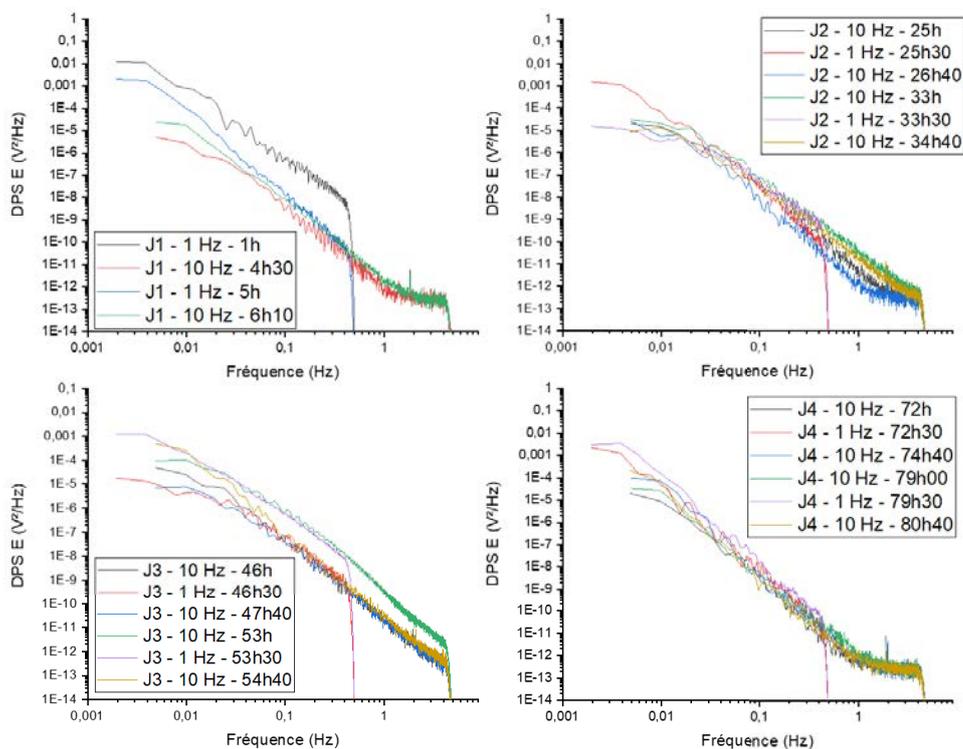


Figure 171: Superposition des DSP de potentiel des enregistrements réalisés à différentes fréquences d'échantillonnage et différents temps d'immersion – Test 10 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

Annexes

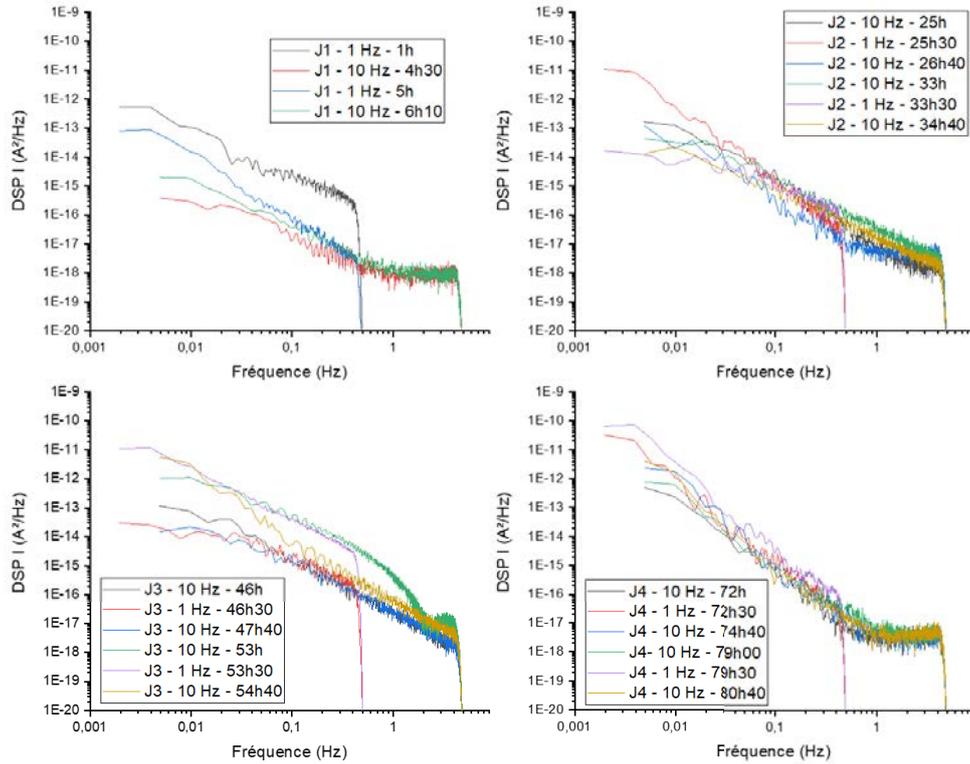


Figure 172 : Superposition des DSP de courant des enregistrements réalisés à différentes fréquences d'échantillonnage et différents temps d'immersion – Test 10 ($S = 1,5 \text{ cm}^2$, cataphorèse)

Annexe 6 : Résultats de mesure de RPL et de SIE pour le suivi de la corrosion uniforme sous dépôt de l'acier API 5L X65 en milieu hydrogénocarbonaté salin sous CO₂, T = 80°C, pH = 7 – 7,10

- **Suivi de la corrosion par RPL – résultats des mesures effectuées sur l'échantillon E₃**

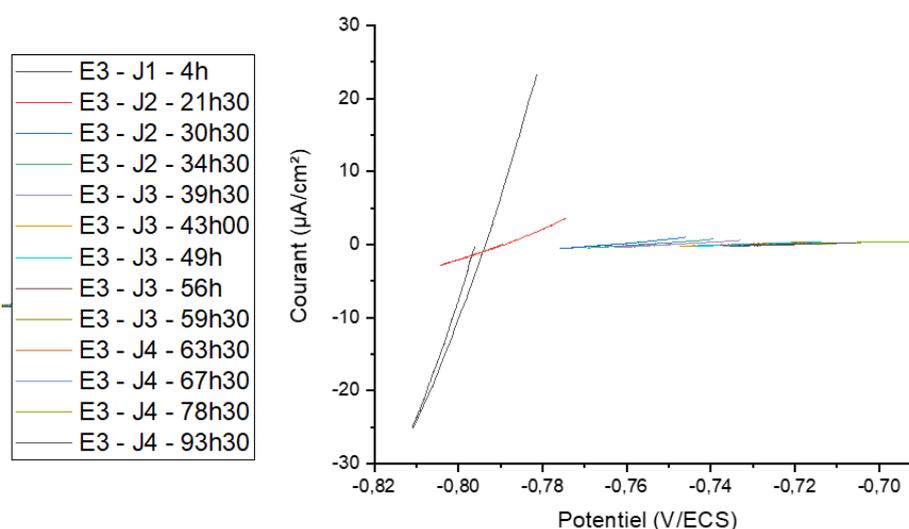


Figure 173: Courbes de RPL de l'échantillon E₃ réalisées à différents temps d'immersion

- **Suivi de la corrosion par RPL – résultats des mesures effectuées sur l'échantillon**

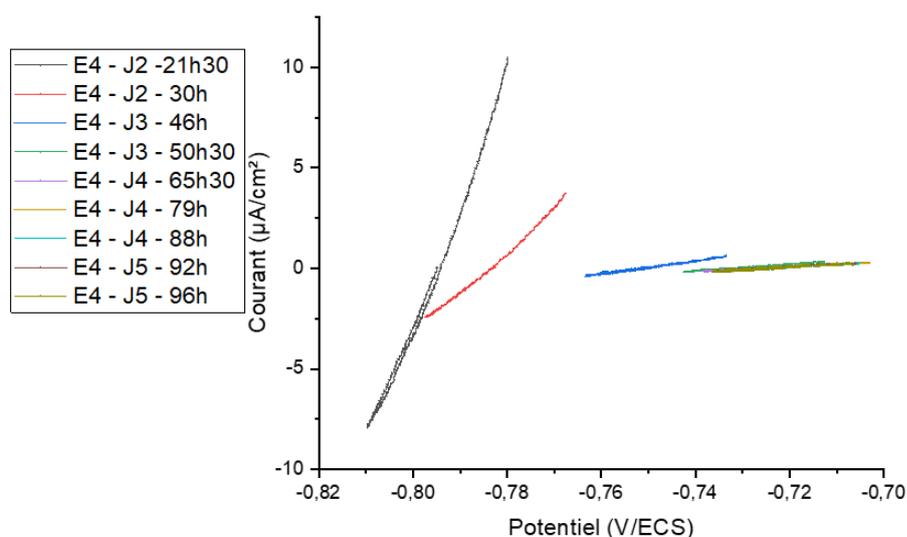


Figure 174: Courbes de RPL de l'échantillon E₄ réalisées à différents temps d'immersion

• Suivi de la corrosion par SIE – résultats des mesures effectuées sur l'échantillon E₃

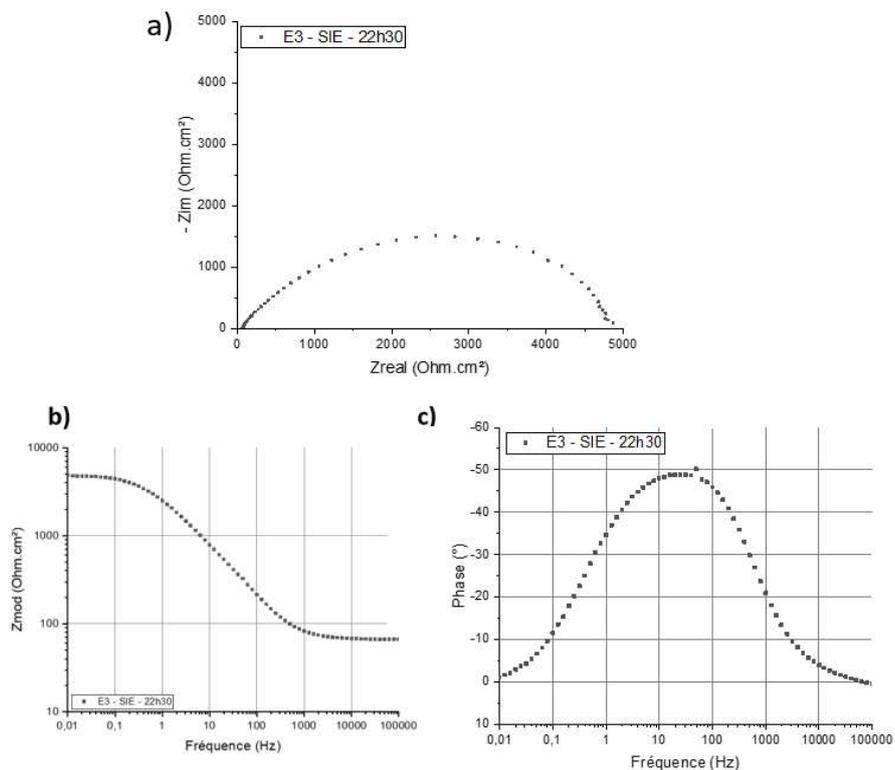


Figure 175: Diagrammes de Nyquist de mesures SIE réalisées sur l'échantillon E₃ durant le premier jour d'immersion

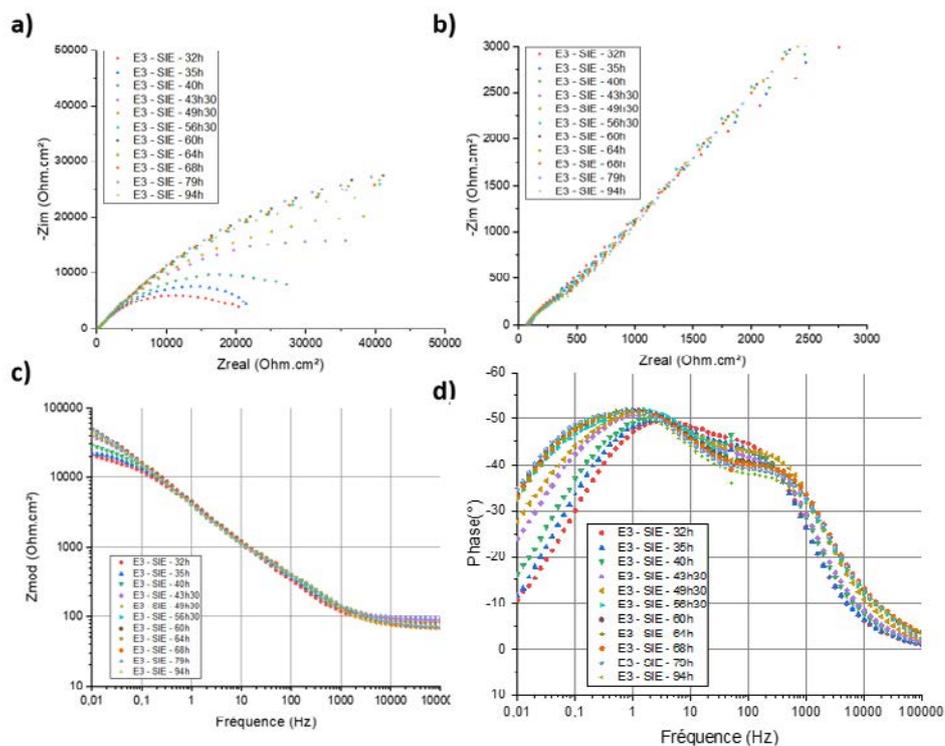


Figure 176: Diagrammes de Nyquist de mesures SIE réalisées sur l'échantillon E₃ après 24 heures d'immersion

• Suivi de la corrosion par SIE – résultats des mesures effectuées sur l'échantillon E₄

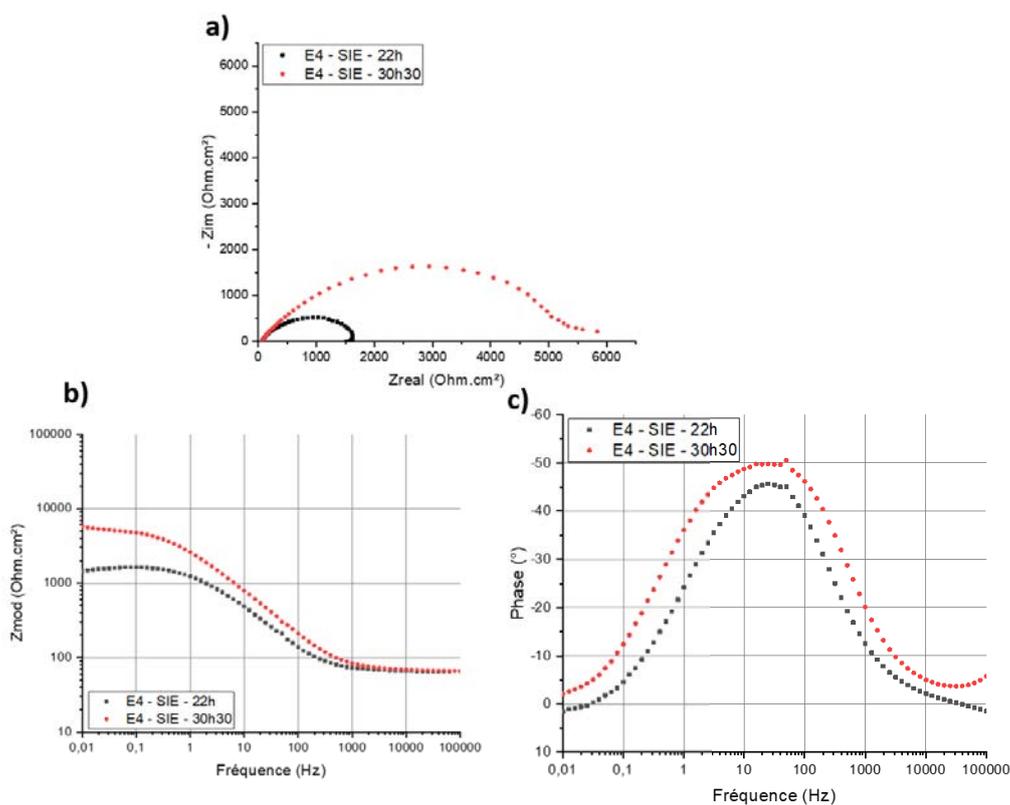


Figure 177: Diagrammes de Nyquist de mesures SIE réalisées sur l'échantillon E₄ durant le premier jour et demi d'immersion

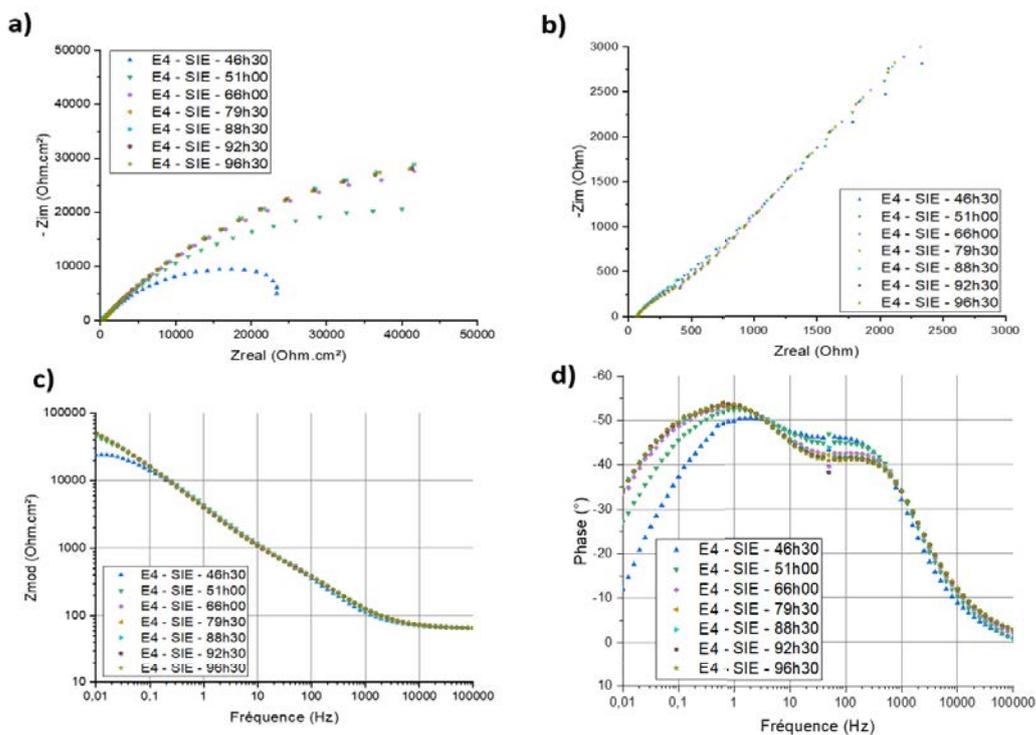


Figure 178: Diagrammes de Nyquist de mesures SIE réalisées sur l'échantillon E₄ après 30 heures d'immersion

Références

- [1] « Histoire de l'énergie nucléaire en France : origine, développement du parc, futur », janv. 11, 2016. <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/histoire-de-lelectronucleaire-en-france> (consulté le nov. 13, 2020).
- [2] « Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs - Andra ». <https://www.andra.fr/> (consulté le nov. 13, 2020).
- [3] *LOI n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs (1)*. 1991.
- [4] « Page d'accueil », *Cetim*. <https://wordpress.prod.cetim.nimeops.net/> (consulté le mars 01, 2021).
- [5] « Institut de la corrosion – Institut de la corrosion ». <https://www.institut-corrosion.fr/> (consulté le mars 01, 2021).
- [6] « VLM Robotics ». <http://www.vlm-robotics.fr/> (consulté le mars 01, 2021).
- [7] « Appareils d'Analyse et Mesure en Electrochimie - OrigaLys ». <https://www.origalys.com/> (consulté le mars 01, 2021).
- [8] « MATERiaux : Ingénierie et Science ». <https://mateis.insa-lyon.fr/> (consulté le mars 01, 2021).
- [9] « Laboratory of Vibration and Acoustics (LVA) ». <https://lva.insa-lyon.fr/> (consulté le mars 01, 2021).
- [10] « Cigéo », *Drupal*. <https://www.andra.fr/cigeo> (consulté le mars 28, 2021).
- [11] IRSN, « Projet de stockage Cigéo — Examen du dossier d'options de sûreté », 2017-00013, 2017.
- [12] D. Crusset *et al.*, « Corrosion of carbon steel components in the French high-level waste programme: evolution of disposal concept and selection of materials », *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 52, n° sup1, p. 17-24, avr. 2017, doi: 10.1080/1478422X.2017.1344416.
- [13] « NF EN 10028-2 - Septembre 2009 ». <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-10028-2/produits-plats-en-aciers-pour-appareils-a-pression-partie-2-aciers-non-allies-et-allies-avec-des-caracteristiques-specifiees-a-t/article/692121/fa159800> (consulté le nov. 13, 2020).
- [14] J. L. Crolet, « Mechanism of uniform corrosion under corrosion deposits », *Journal of Material Science*, p. 2589-2606, 1993.
- [15] N. Sato, « Some concepts of corrosion fundamentals », *Corros. Sci.*, vol. 27, n° 5, p. 421-433, janv. 1987, doi: 10.1016/0010-938X(87)90086-2.
- [16] J. L. Crolet, « The Electrochemistry of corrosion beneath corrosion deposits », p. 2577-2588, 1993.
- [17] D. Landolt, *Traité des matériaux - Tome 12: Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Première édition., vol. 12. Presses polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [18] « NF EN ISO 8044 - Février 2020 ». https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-iso-8044/corrosion-des-metaux-et-alliages-vocabulaire/article/925311/fa190223?gclid=Cj0KCQiA-rj9BRCAARIsANB_4AD9P7-PpSyrgL9N_caBslh2BG_qH4MWY_rvoTaoyaX5B8wFgtM5lfcaAtJuEALw_wcB (consulté le nov. 13, 2020).
- [19] L. Bertolini, E. Bernhard, P. Pedferri, et R. Polder, *Corrosion of steel in concrete*. Germany: WILEY VCH, 2003.
- [20] R. Newman, « Pitting Corrosion of Metals », *Electrochem. Soc. Interface*, p. 7, 2010.
- [21] V. Lapointe, « INITIATION ET PROPAGATION DE LA CORROSION DANS UN ÉLÉMENT DE BÉTON ARMÉ », p. 116.
- [22] J. Soltis, « Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review », *Corros. Sci.*, vol. 90, p. 5-22, janv. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.006.
- [23] S. Tricoit, « Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en

Références

- conditions de stockage géologique », phdthesis, Université de Bourgogne, 2012. Consulté le: mai 04, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01083061>
- [24] R. De Motte *et al.*, « Near surface pH measurements in aqueous CO₂ corrosion », *Electrochimica Acta*, vol. 290, p. 605-615, nov. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.09.117.
- [25] R. De Motte *et al.*, « A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO₂ corrosion of low alloy steel », *Corros. Sci.*, vol. 172, p. 108666, août 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108666.
- [26] H. Idrissi et A. Limam, « Study and characterization by acoustic emission and electrochemical measurements of concrete deterioration caused by reinforcement steel corrosion », *NDT E Int.*, vol. 36, n° 8, p. 563-569, déc. 2003, doi: 10.1016/S0963-8695(03)00064-1.
- [27] S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, et H. Idrissi, « Detection of stress corrosion cracking of high-strength steel used in prestressed concrete structures by acoustic emission technique », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 8, p. 2255-2261, févr. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.011.
- [28] H. Nahali, « Effect of phosphate based inhibitor on the threshold chloride to initiate steel corrosion in saturated hydroxide solution », *Constr. Build. Mater.*, p. 8, 2014.
- [29] H. Nahali, « Effect of Na₃PO₄ addition in mortar on steel reinforcement corrosion behavior in 3% NaCl solution », *Constr. Build. Mater.*, p. 10, 2015.
- [30] H. B. Mansour, « Effect of Phosphate-based inhibitor on prestressing tendons corrosion in simulated concrete pore solution contaminated by chloride ions », *Constr. Build. Mater.*, p. 11, 2018.
- [31] M. Z. Yang, M. Wilmott, et J. L. Luo, « Crevice corrosion behavior of A516-70 carbon steel in solutions containing inhibitors and chloride ions », *Thin Solid Films*, vol. 326, n° 1, p. 180-188, août 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(98)00517-3.
- [32] Y. F. Cheng, M. Wilmott, et J. L. Luo, « The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 152, n° 3, p. 161-168, nov. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00328-1.
- [33] Z. H. Dong, W. Shi, et X. P. Guo, « Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 4, p. 1322-1330, avr. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.12.028.
- [34] Y. Hou, C. Aldrich, K. Lepkova, L. L. Machuca, et B. Kinsella, « Monitoring of carbon steel corrosion by use of electrochemical noise and recurrence quantification analysis », *Corros. Sci.*, vol. 112, p. 63-72, nov. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.07.009.
- [35] CETIM, LVA de Lyon, « Lot 2.2 Présentation des méthodes potentiellement applicables », CETIM, Rapport technique interne L.2.2.2., sept. 2018.
- [36] Q. Lemarié, F. Alloin, P. X. Thivel, H. Idrissi, et L. Roué, « Study of sulfur-based electrodes by operando acoustic emission », *Electrochimica Acta*, vol. 299, p. 415-422, mars 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.019.
- [37] « NF A09-350 - Juillet 1984 ». <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-a09-350/vocabulaire-utilise-en-emission-acoustique/article/855257/fa030453> (consulté le nov. 15, 2020).
- [38] S. Yuyama, T. Kishi, et Y. Hisamatsu, « AE analysis during corrosion, stress corrosion cracking and corrosion fatigue processes », *J Acoust Emiss U. S.*, vol. 2, p. 71-93, janv. 1983.
- [39] J. Roget, « Émission acoustique », p. 13, 1990.
- [40] N. Guel, « Comportement mécanique de composites oxydes : Relations procédé-microstructure-propriétés », phdthesis, Université de Lyon, 2018. Consulté le: janv. 04, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02061776>
- [41] N. Godin, P. Reynaud, et N. Fantozzi, *Émission acoustique et durabilité des composites. Godin, P. Reynaud et G. Fantozzi*, ISTE., vol. 2. 2018. Consulté le: nov. 15, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.istegroup.com/fr/produit/emission-acoustique-et-durabilite-des-composites/>
- [42] K. Ono, « Calibration Methods of Acoustic Emission Sensors », *Materials*, vol. 9, p. 508, juin 2016, doi: 10.3390/ma9070508.
- [43] B. Trémillon et G. Durand, « Electrochimie - Présentation générale », p. 7, 1999.

Références

- [44] C. Gabrielli et H. Takenouti, « Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques stationnaires », p. 22, 2010.
- [45] C. Gabrielli, « Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances », p. 24, 1994.
- [46] C. Gabrielli, M. Keddam, et H. Takenouti, « Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion », *Matér. Tech.*, vol. 95, p. 385-395, 2007, doi: 10.1051/mattech:2008035.
- [47] G. J. Brug, « THE ANALYSIS OF ELECTRODE IMPEDANCES COMPLICATED BY THE PRESENCE OF A CONSTANT PHASE ELEMENT », p. 21.
- [48] B. Kinsella, Y. J. Tan, et S. Bailey, « Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales », *Corrosion*, vol. 54, n° 10, p. 835-842, oct. 1998, doi: 10.5006/1.3284803.
- [49] P. R. Roberge, E. Halliop, et V. S. Sastri, « Corrosion of Mild Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Analysis », *Corrosion*, vol. 48, n° 6, p. 447-454, juin 1992, doi: 10.5006/1.3315959.
- [50] F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nestic, et H. Castaneda, « Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 2, p. 509-517, févr. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.007.
- [51] R. Cabrera-Sierra, I. García, E. Sosa, T. Oropeza, et I. González, « Electrochemical behavior of carbon steel in alkaline sour environments measured by electrochemical impedance spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 4, p. 487-497, déc. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00567-3.
- [52] J. S. Gill, L. M. Callow, et J. D. Scantlebury, « Corrosion Measurements Derived from Small Perturbation Non-Linearity—Part 1: Harmonic Analysis », *Corrosion*, vol. 39, n° 2, p. 61-66, févr. 1983, doi: 10.5006/1.3580816.
- [53] L. Mészáros, G. Mészáros, et B. Lengyel, « Application of Harmonic Analysis in the Measuring Technique of Corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, n° 8, p. 2068, août 1994, doi: 10.1149/1.2055062.
- [54] H. Gerengi, « HARMONIC ANALYSIS FOR CORROSION MONITORING », *akademikpersonel.duzce.edu.tr*, Consulté le: nov. 28, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.academia.edu/2000038/HARMONIC_ANALYSIS_FOR_CORROSION_MONITORING
- [55] C. A. Loto, « Electrochemical Noise Measurement Technique in Corrosion Research », *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, p. 23, 2012.
- [56] R. A. Cottis, « Interpretation of Electrochemical Noise Data », *CORROSION*, vol. 57, n° 3, p. 265-285, mars 2001, doi: 10.5006/1.3290350.
- [57] J. Bolivar, « Experimental study of the behavior of colonies of environmentally-assisted short cracks by Digital Image Correlation, Acoustic Emission and Electrochemical noise, » », Université de Lyon, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2017.
- [58] A. m. Homborg *et al.*, « A Critical Appraisal of the Interpretation of Electrochemical Noise for Corrosion Studies », *CORROSION*, vol. 70, n° 10, p. 971-987, juin 2014, doi: 10.5006/1277.
- [59] Y. Tan, « Sensing localised corrosion by means of electrochemical noise detection and analysis », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 139, n° 2, p. 688-698, juin 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.03.061.
- [60] S. Ritter, F. Huet, et R. A. Cottis, « Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices », *Mater. Corros.*, vol. 63, n° 4, p. 297-302, 2012, doi: 10.1002/maco.201005839.
- [61] F. Huet et K. Ngo, « Electrochemical Noise—Guidance for Improving Measurements and Data Analysis », *CORROSION*, vol. 75, n° 9, p. 1065-1073, juin 2019, doi: 10.5006/3211.
- [62] F. Huet et S. Ritter, « Electrochemical Noise Measurements with Dummy Cells: Evaluation of a Round-Robin Test Series », *CORROSION*, vol. 74, n° 12, p. 1457-1465, déc. 2018, doi: 10.5006/3007.
- [63] F. Huet, « EN measurements with a GAMRY Ref 600 and ESA 410 software », présenté à 4th anual ECG-COMON meeting, 2008.

Références

- [64] S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, et H. Idrissi, « Assessment of the stress corrosion cracking in a chloride medium of cables used in prestressed concrete structures by the acoustic emission technique », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 11, p. 115702, sept. 2008, doi: 10.1088/0957-0233/19/11/115702.
- [65] Y. Hou, C. Aldrich, K. Lepkova, L. L. Machuca, et B. Kinsella, « Monitoring of carbon steel corrosion by use of electrochemical noise and recurrence quantification analysis », *Corros. Sci.*, vol. 112, p. 63-72, nov. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.07.009.
- [66] N. Bulidon, « Etude de la fissuration assistée par l'environnement des aciers peu alliés en situation de stockage géologique des déchets radioactifs », p. 210.
- [67] Y.-P. Kim, « Etude de la corrosion cavernueuse d'un acier inoxydable austénitique : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [68] *Norme ASTM-G1-90 : Standard Practice for preparing, cleaning and evaluating test specimens, 1994.*
- [69] R. A. De Motte, R. Barker, D. Burkle, S. M. Vargas, et A. Neville, « The early stages of FeCO₃ scale formation kinetics in CO₂ corrosion », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 216, p. 102-111, sept. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.077.
- [70] H. Idrissi, S. Ramadan, J. Maghnoij, et R. Boulif, « Modern concept of acoustic emission (AE) coupled with electrochemical measurements for monitoring the elastomer-coated carbon steel damage in phosphoric acid medium », *Prog. Org. Coat.*, vol. 63, n° 4, p. 382-388, nov. 2008, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.06.011.
- [71] K. H. W. Seah, K. B. Lim, C. H. Chew, et S. H. Teoh, « The correlation of acoustic emission with rate of corrosion », *Corros. Sci.*, vol. 34, n° 10, p. 1707-1713, oct. 1993, doi: 10.1016/0010-938X(93)90042-F.
- [72] J. K. Boah, S. K. Somuah, et P. LeBlanc, « Electrochemical Behavior of Steel in Saturated Calcium Hydroxide Solution Containing Cl⁻, SO₄²⁻, and CO₃²⁻ Ions », *Corrosion*, vol. 46, n° 2, p. 153-158, févr. 1990, doi: 10.5006/1.3585081.
- [73] M. Saremi et E. Mahallati, « A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution », *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, n° 12, p. 1915-1921, déc. 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00895-5.
- [74] T. Cheewaket, C. Jaturapitakkul, et W. Chalee, « Initial corrosion presented by chloride threshold penetration of concrete up to 10 year-results under marine site », *Constr. Build. Mater.*, vol. 37, p. 693-698, déc. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.07.061.
- [75] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, et P. Castro, « Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar », *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, n° 7, p. 1047-1055, juill. 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00265-9.
- [76] K. Y. Ann et H.-W. Song, « Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 11, p. 4113-4133, nov. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.05.007.
- [77] Rawlings R.D., *Acoustic emission methods. Techniques in electrochemistry, corrosion and metal finishing: a handbook.* A.T. Kuhn, 1987.
- [78] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », thèse, Lyon, INSA, 2004.
- [79] H. Mazille, R. Rothea, et C. Tronel, « An acoustic emission technique for monitoring pitting corrosion of austenitic stainless steels », *Corros. Sci.*, vol. 37, n° 9, p. 1365-1375, sept. 1995, doi: 10.1016/0010-938X(95)00036-J.
- [80] M. Fregonese, H. Idrissi, H. Mazille, L. Renaud, et Y. Cetre, « Initiation and propagation steps in pitting corrosion of austenitic stainless steels: monitoring by acoustic emission », *Corros. Sci.*, vol. 43, n° 4, p. 627-641, avr. 2001, doi: 10.1016/S0010-938X(00)00099-8.
- [81] K. Videm et A. M. Koren, « Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO₃⁻, CO₂, and Cl⁻ », *Corrosion*, vol. 49, n° 9, p. 746-754, sept. 1993, doi: 10.5006/1.3316127.

Références

- [82] L. Xu, H. Xiao, W. Shang, B. Wang, et J. Zhu, « Passivation of X65 (UNS K03014) carbon steel in NaHCO₃ solution in a CO₂ environment », *Corros. Sci.*, vol. 109, p. 246-256, août 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.04.012.
- [83] E. B. Castro, C. R. Valentini, C. A. Moina, J. R. Vilche, et A. J. Arvia, « The influence of ionic composition on the electrodisolution and passivation of iron electrodes in potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 8.4–10.5 pH range at 25°C », *Corros. Sci.*, vol. 26, n° 10, p. 781-793, janv. 1986, doi: 10.1016/0010-938X(86)90063-6.
- [84] D. H. DAVIES et G. T. BURSTEIN, « The Effects of Bicarbonate on the Corrosion and Passivation of Iron », *Corrosion*, vol. 36, n° 8, p. 416-422, août 1980, doi: 10.5006/0010-9312-36.8.416.
- [85] M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, et Ph. Refait, « Localised corrosion of carbon steel in NaHCO₃/NaCl electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds », *Corros. Sci.*, vol. 48, n° 3, p. 709-726, mars 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.02.016.
- [86] J. Chivot, « Thermodynamique des produits de corrosion », p. 142.
- [87] M. Perrin, L. Gaillet, C. Tessier, et H. Idrissi, « Hydrogen embrittlement of prestressing cables », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 6, p. 1915-1926, juin 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.02.041.
- [88] Y. F. Cheng, M. Wilmott, et J. L. Luo, « Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements », *Corros. Sci.*, vol. 41, n° 7, p. 1245-1256, juill. 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00181-4.
- [89] X. Mao, X. Liu, et R. W. Revie, « Pitting Corrosion of Pipeline Steel in Dilute Bicarbonate Solution with Chloride Ions », *CORROSION*, vol. 50, n° 9, p. 651-657, sept. 1994, doi: 10.5006/1.3293540.
- [90] D. D. Macdonald, « The Point Defect Model for the Passive State », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 12, p. 3434-3449, déc. 1992, doi: 10.1149/1.2069096.
- [91] T. Okada, « A two-step initiation hypothesis of pitting corrosion in passive metals », *Corros. Sci.*, vol. 31, p. 453-458, janv. 1990, doi: 10.1016/0010-938X(90)90145-U.
- [92] M. L. Ungaro, R. M. Carranza, et M. A. Rodriguez, « Crevice Corrosion Study on Alloy 22 by Electrochemical Noise Technique », *Procedia Mater. Sci.*, vol. 1, p. 222-229, janv. 2012, doi: 10.1016/j.mspro.2012.06.030.
- [93] F. Huet, « 14 Electrochemical Noise Technique », in *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, P. Marcus and S. Mansfeld, Taylor&Francis., vol. 22, CRC Press, 2005, p. 507-570.
- [94] U. Bertocci et F. Huet, « Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements: III. Influence of the Instrumental Noise on the Measurements », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 8, p. 2786, août 1997, doi: 10.1149/1.1837896.
- [95] R. A. Cottis, « Sources of electrochemical noise in corroding systems », *Russ. J. Electrochem.*, vol. 42, n° 5, p. 497-505, mai 2006, doi: 10.1134/S1023193506050077.
- [96] X. Jiang et S. Netic, « Selection of Electrode Area for Electrochemical Noise Measurements for CO₂ Corrosion in Different NaCl Solutions », *ECS Trans.*, vol. 19, n° 29, p. 207, nov. 2009, doi: 10.1149/1.3259810.
- [97] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, et M. Keddam, « Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements: I. Theoretical Analysis », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 1, p. 31, janv. 1997, doi: 10.1149/1.1837361.
- [98] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Kecedam, et P. Rousseau, « Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements », *J Electrochem Soc*, vol. 144, n° 1, p. 8, 1997.
- [99] A. Bautista, U. Bertocci, et F. Huet, « Noise resistance applied to corrosion measurements: V. Influence of Electrode asymmetry », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 10, p. 412-418, 2001.
- [100] I. N. Bastos, F. Huet, R. P. Nogueira, et P. Rousseau, « Influence of Aliasing in Time and Frequency Electrochemical Noise Measurements », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 2, p. 671, févr. 2000, doi: 10.1149/1.1393251.
- [101] A. Romaine, « Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés: hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques », p. 225.
- [102] D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, N. Boucherit, et A. Hugot-le Goff, « Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on FeMo alloys in alkaline solutions », *Corros. Sci.*, vol. 32, n° 3, p. 273-284, janv. 1991, doi: 10.1016/0010-938X(91)90073-X.

Références

- [103] S. Savoye *et al.*, « Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate- containing solutions at 90°C », *Corros. Sci.*, p. 16, 2001.
- [104] M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, et E. Foy, « Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts », *J. Nucl. Mater.*, p. 6, 2008.
- [105] M. Saheb, D. Neff, L. Bellot-Gurlet, et P. Dillmann, « Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, n° 5, p. 1100-1108, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.2828>.
- [106] M. L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Prêt, et E. Foy, « Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 4, p. 1503-1508, févr. 2010, doi: [10.1021/es9021987](https://doi.org/10.1021/es9021987).
- [107] D. Bersani, P. P. Lottici, et A. Montenero, « Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 30, n° 5, p. 355-360, 1999, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199905\)30:5<355::AID-JRS398>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199905)30:5<355::AID-JRS398>3.0.CO;2-C).
- [108] S. Nestic, M. Nordsveen, et A. Stangel, *A Mechanistic Model for CO2 Corrosion with Protective Iron Carbonate Films*.
- [109] M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, et A. Stangeland, « A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 1: Theory and Verification », *CORROSION*, vol. 59, n° 5, p. 443-456, mai 2003, doi: [10.5006/1.3277576](https://doi.org/10.5006/1.3277576).
- [110] S. Nešić, M. Nordsveen, R. Nyborg, et A. Stangeland, « A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 2: A Numerical Experiment », *CORROSION*, vol. 59, n° 6, p. 489-497, juin 2003, doi: [10.5006/1.3277579](https://doi.org/10.5006/1.3277579).
- [111] T. Tanupabrunsun, B. Brown, et S. Nestic, « 2348: Effect of pH on CO2 Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures », p. 11.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : COMAS	DATE de SOUTENANCE : le 5 juillet 2021
Prénoms : Chloé	
TITRE : Etude des potentialités des techniques électrochimiques et de l'émission acoustique pour la détection et la surveillance de la corrosion des structures métalliques	
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre : 2021LYSEI039
Ecole doctorale : ED Matériaux	
Spécialité : Matériaux	
RESUME : Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet SCCoDRa (Suivi et Contrôle de la corrosion des Composant métalliques pour le stockage des Déchets Radioactifs). L'étude vise à contribuer à des propositions de combinaisons de techniques capables d'apporter des informations complémentaires pour la détection et le suivi de la corrosion localisée et uniforme d'un acier au carbone. Dans un premier temps, les potentialités du Bruit Electrochimique (BE) et de l'Emission Acoustique (EA) ont été étudiées pour la détection, l'identification et le suivi de la corrosion localisée d'un acier au carbone. Des milieux $\text{Ca(OH)}_{2,\text{sat}}$ et NaHCO_3 contenant des ions chlorure ont été utilisés afin d'activer cette corrosion et d'obtenir des sites corrodés de taille millimétrique sur des temps d'immersion courts. Les essais effectués dans ces milieux ont permis de définir l'apport et les limites de chaque technique. Dans un deuxième temps, plusieurs techniques électrochimiques telles que l'Analyse des Harmoniques (<i>HDA – Harmonic Distorsion Analysis</i>), le bruit électrochimique, la Résistance de Polarisation Linéaire (RPL) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ont été utilisées pour suivre la vitesse de corrosion uniforme d'un acier au carbone lorsqu'il est immergé dans une solution saline sous atmosphère CO_2 .	
MOTS-CLÉS : corrosion localisée, corrosion uniforme, bruit électrochimique, émission acoustique, techniques électrochimiques	
Laboratoire (s) de recherche :	
MATEIS – UMR CNRS 5510 – INSA de Lyon. 21 Avenue Jean Capelle, 69 621 Villeurbanne Cedex (France)	
Directeurs de thèse: Marion FREGONESE (Professeur des Universités) et Hassane IDRISSE (Maître de conférence – HDR)	
Président de jury :	
M. Normand Bernard	(Professeur des Universités à l'INSA de Lyon)
Composition du jury :	
M. NOGUEIRA Ricardo,	(Professeur à The Petroleum Institute, Abu Dhabi, Rapporteur)
M. GAILLET Laurent,	(Directeur de Recherche-HDR à IFSTTAR Nantes, Rapporteur)
M. NORMAND Bernard,	(Professeur des Universités à l'INSA de Lyon, Président du jury)
M. HUET François,	(Professeur émérite à Sorbonne Université Paris, Examineur)
Mme. ZHANG Fan,	(Docteur au CETIM de Senlis, Examinatrice)
Mme. FREGONESE Marion,	(Professeur des Universités à l'INSA de Lyon, Directrice de thèse)
M. IDRISSE Hassane,	(Maître de Conférences - HDR à l'INSA de Lyon, Directeur de thèse)
M. SARAVIA Alvaro	(Docteur à l'Andra, Invité)
M. ROMAINE Alexandre	(Docteur au CETIM de Nantes, Invité)