

## COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ACIER ORDINAIRE AU CONTACT D'EAUX NATURELLES AÉRÉES

L. BOUSSELMI \*, E. TRIKI\*\*

\*Laboratoire Environnement, Institut national de Recherche scientifique et technique, BP95, Hammam-Lif, Tunisie.

\*\*Laboratoire de corrosion, École nationale d'ingénieurs de Tunis, BP 37, 1002 Tunis-Belvédère, Tunisie.

(Soumis en avril 1994, accepté en octobre 1995)

### RÉSUMÉ

Cette étude s'intéresse au comportement de l'acier ordinaire au contact des eaux naturelles chargées de la nappe du Complexe Terminal (région Tozeur-Kébili). Ce système est complexe étant donné la nature des produits qui se déposent à la surface de l'électrode et l'importance du processus de diffusion. C'est pourquoi nous avons fait appel à l'électrode à disque tournant. Celle-ci assure, d'une part, des conditions hydrodynamiques bien définies et permet, d'autre part, l'application d'une théorie quantitative du transport de matière. Les produits de corrosion déposés à l'interface interviennent non seulement comme un obstacle générant une diffusion moléculaire de l'oxygène au sein de la couche poreuse formée, mais aussi comme facteur de blocage partiel de l'interface (sous polarisation cathodique). Ils constituent aussi un écran à la diffusion des ions  $Fe^{2+}$  vers la solution dans le domaine anodique. Au potentiel de corrosion le processus est sous contrôle mixte d'activation - diffusion, dans le domaine des vitesses de rotation de l'électrode étudiée.

### ABSTRACT

This study interests in the behaviour of the plain steel in the contact of the loaded natural waters (high mineralization) of the underground water of Complex Terminal (Tozeur-Kebili area).

This system is complex because of the nature of the products which settle at the surface of the electrode and the importance of the diffusion process. This is why we use the rotating electrode disk. This assures on one hand a hydrodynamic conditions well defined and allows on the other hand the application of the quantitative theory of matter transport.

The settled corrosion products on the interface intervenes like an obstacle generating a molecular diffusion of the oxygen in the formed porous layer, but also a partial blockage of the interface (under cathodic polarization). They also constitute an obstacle to the diffusion of the ions  $Fe^{2+}$  toward the solution in the anodic domain. At the corrosion potential, the process is under mixed control of activation-diffusion, in the domain of the rotation speeds of the studied electrode.

### INTRODUCTION

Ce travail porte sur le comportement des crépines de forages d'eau. Plusieurs auteurs ont abordé le problème du côté pratique (réf.1). D'autres ont essayé de relier le choix du matériau à la qualité de l'eau sur la base de son indice de Ryznar (réf.2) ou par la mesure de la résistance de

polarisation de différentes nuances de crépines au contact des eaux (réf.3) ; (réf. 4). Nous avons tenté au cours de travaux antérieurs (réf. 5) ; (réf. 6), de caractériser le comportement de l'acier ordinaire et galvanisé au contact d'eaux de forage de différentes compositions et minéralisations pour une meilleure concordance à l'aide de méthodes électrochimiques et analytiques. La présente étude vise à examiner l'influence des deux facteurs - hydrodynamique et formation de produit de corrosion à l'interface - sur le processus de corrosion de l'acier ordinaire au contact d'eaux naturelles appartenant à la nappe du Complexe Terminal (fortement chargées). Il s'avère que les résultats de cette étude diffèrent de ceux obtenus pour des solutions de NaCl (réf.7 à réf.10) et sont plutôt proches des solutions contenant en plus d'éléments agressifs (chlorures ou les sulfates) des éléments d'entartrage (réf.11) ; (réf.16).

### CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'acier ordinaire utilisé est couramment employé pour le tubage des forages d'eau. Les échantillons ont été découpés à partir d'une crépine réelle. La composition en éléments majeurs de cette nuance est reproduite au tableau 1.

Tableau 1 : Composition en éléments majeurs de l'acier.

<i>Élément</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>
<i>Concentration en % poids</i>	0,28	0,29	1,25	0,01	0,16	0,07	<0,03	0,12	0,04

Afin d'isoler l'aire d'étude, l'électrode est constituée d'un échantillon enrobé dans une résine inerte chimiquement.

Les essais sont réalisés dans une cellule aérée naturellement et maintenue à 25°C au moyen d'une circulation d'eau. En vue de l'étude électrochimique, elle est munie, en plus de l'éprouvette, d'une électrode de référence au calomel saturée (E.C.S.) et d'une contre-électrode en platine. Pour l'étude de l'influence des conditions hydrodynamiques sur le comportement électrochimique du système, nous avons utilisé une électrode tournante.

Les électrolytes sont des eaux naturelles provenant de forages captant la nappe du Complexe Terminal (C.T.). Cette dernière constitue un réservoir important pour la région du sud-ouest tunisien. Les différentes analyses effectuées sur cette nappe ont mis en évidence la diversité de la qualité d'eau de la nappe du C.T. (réf.17 à réf.19). Le Tableau 2 rassemble les résultats d'analyses des eaux des forages sélectionnés. Le résidu sec (R.S.) est important et varie entre 2 et 8 g.l<sup>-1</sup>, il s'agit donc d'eaux moyennement à fortement minéralisées. Les principaux constituants sont les sulfates, les chlorures, le calcium, le magnésium et le sodium.

Tableau 2 : Composition physico-chimique des eaux .

Eaux	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	RS	pH
	mmole.l <sup>-1</sup>							g.l <sup>-1</sup>	
Chakmou	72,48	12,00	13,50	0,59	1,41	72,50	22,50	8,02	7,5
Dhafria	19,35	10,07	10	0,64	2,34	27,49	17,85	3,60	7,8
Jhim	10,09	5,00	7,00	0,49	2,29	13,10	11,01	2,45	7,5

La force ionique de ces eaux étant assez élevée, nous avons jugé nécessaire de prendre en considération la possibilité d'association d'anions et de cations au sein de l'eau (réf.20) ; (réf. 21) et le coefficient d'activité correspondant à chaque élément, dans la détermination de la position de ces eaux par rapport à l'équilibre calco-carbonique. Le caractère agressif ou calcifiant est déduit du calcul du coefficient de sursaturation :  $\delta_s$  à 25°C. Ce dernier est défini comme étant égal au rapport du produit des activités de Ca<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> au produit de solubilité thermodynamique de CaCO<sub>3</sub> à la même température :

$$\delta_s = \frac{(Ca^{2+}) (CO_3^{2-})}{P_{sCaCO_3}}$$

Il s'avère que l'eau de Dhafria est calcifiante, celles de Chakmou et Rjim sont plutôt agressives au marbre. Le faciès chimique évolue d'un faciès chloruré (Chakmou) à sulfaté (Dhafria) (cf. tableau 3).

Tableau 3 : Coefficient de sursaturation et classification des eaux

Eaux	Force ionique : I	$\delta_s$	Nature chimique
Chakmou	0,17	0,76	sodique chlorurée , agressive
Dhafria	0,10	2,43	sodique, calcique, magnésienne sulfatée ; calcifiante
Jhim	0,05	0,79	magnésienne sulfatée, agressive

### PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

L'éprouvette utilisée, de surface 0,2 cm<sup>2</sup>, est montée sur une électrode à disque tournant, de type TACUSSEL (EDI), reliée à l'unité d'asservissement. Pour maintenir le régime laminaire au voisinage de l'électrode, la vitesse de rotation varie dans l'intervalle 0-1500 tr.min<sup>-1</sup>. Elle est mesurée à l'aide d'un tachymètre. Le tracé des courbes de polarisation est effectué au moyen d'un potentiostat-galvanostat "Wenking modèle P.G.S.81" relié à une

table traçante type Kipp et Zonen BD 30 xyt. Les courbes de polarisation sont tracées avec une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ .

La résistance de polarisation est déterminée à l'aide d'un CORROVIT (TACUSSEL) relié au même type de table traçante. Une vérification à l'aide de la méthode d'impédance a été effectuée. Le montage correspondant est composé d'un analyseur de fréquence Schlumberger Solartron 1250, et d'un potentiostat Schlumberger Solartron 1186.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Comportement au potentiel de corrosion

#### *a- Aspect électrochimique.*

Le potentiel de corrosion de l'acier immergé dans les différentes eaux répertoriées dans le tableau 2 varie faiblement d'une eau à une autre. Il demeure dans la fourchette :  $-560 \leq E \leq -550 \text{ mV/E.C.S.}$  Il a tendance à devenir plus négatif en fonction du temps (Fig. 1 : cas de l'eau Chakmou). Simultanément, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) augmente légèrement (au début) puis fortement, traduisant une diminution du courant de corrosion (Fig. 2 : cas de l'eau Chakmou).

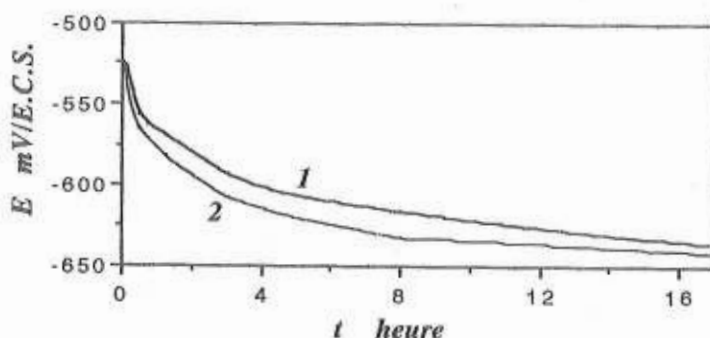


Fig. 1 : Evolution du potentiel libre au cours du temps : cas de l'eau Chakmou ,  
1 :  $1000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ , 2 :  $600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$

Dans un premier stade, cette double évolution (variation de la  $R_p$  et de  $E_{\text{corr}}$  en fonction du temps) peut s'expliquer, en considérant que la présence d'une couche qui se développe en fonction du temps, ralentit la réaction cathodique (plus que la réaction anodique au voisinage du potentiel de corrosion) et entraîne une diminution du courant de corrosion. L'augmentation de la résistance de polarisation au cours du temps, laisse présager un ralentissement important du processus une fois que cette couche est plus élaborée.

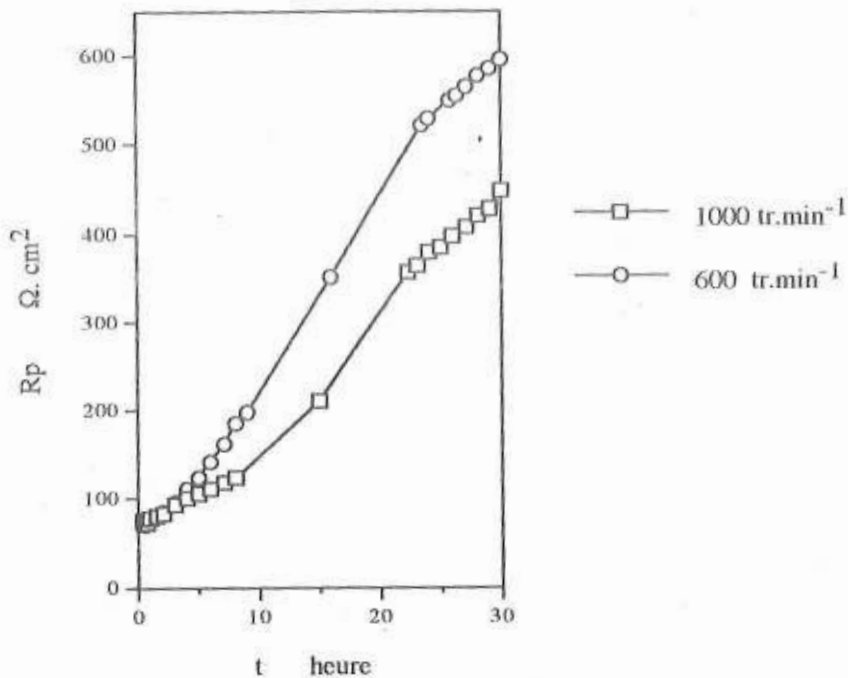


Fig. 2 : Évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps et de la vitesse de rotation : cas de l'eau Chakmou.

Après une courte durée d'immersion (figure 1), une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs nobles, cette évolution est plus prononcée au niveau des abscisses de la figure 4. Elle entraîne une légère variation de la résistance de polarisation.

Pour des périodes d'immersion plus importantes,  $R_p$  évolue inversement à la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui montre la dépendance du processus vis-à-vis de la vitesse d'apport des réactifs vers l'interface.

Par ailleurs, le potentiel de corrosion n'atteint réellement l'état stationnaire (environ -640 mV/E.C.S.) qu'après 12h (de sorte que l'écart entre sa valeur à l'immersion et l'état stable est de 120 mV). En réalité, la valeur du potentiel stationnaire englobe l'ensemble "interface-couche des produits de corrosion". Dans le cadre de la présente étude, nous nous sommes fixés 0,5h comme laps de temps nécessaire puisqu'il offre une bonne répétabilité des résultats électrochimiques ainsi que de l'état de surface de l'électrode. L'intervalle de temps compris entre 0,5h et 12h caractérise une évolution transitoire de la couche des produits de corrosion. Enfin, un temps

d'immersion de 14h a été choisi pour mettre en évidence le rôle joué par la couche formée (par comparaison à 0,5h d'immersion).

### *b- Aspect de l'état de l'électrode*

Au potentiel de corrosion, et après 0,5h d'immersion de l'électrode, la surface de celle-ci est non uniforme. A l'œil nu, elle est constituée d'une multitude de petits points verts épousant dans leur juxtaposition le mouvement de rotation du fluide. Entre ces formations se situent des plages dénudées résultant du mouvement abrasif du fluide. Ce même aspect global de l'électrode soumise à une rotation, a été observé par Duprat (NaCl 3%, (réf.7)) et Mai (eau de mer, (réf.15)) dans le cas de l'acier et You (réf.22) avec du fer. Toutefois, il convient de signaler que dans le cas étudié, l'électrode présente un aspect verdâtre ; alors que pour les travaux (réf.22) ; (réf.23), elle est recouverte de deux couches : une première noire située au contact de la surface et une deuxième moins adhérente de couleur rouille. L'observation en microscopie électronique à balayage (M.E.B.), effectuée au niveau des proliférations importantes, montre qu'il s'agit d'émergence vers l'extérieur de produits de corrosion, suivie d'une traînée dans la direction de circulation du fluide. Il s'agit d'une attaque localisée assez importante en accord avec la référence (réf.22). D'après les analyses effectuées à l'aide de la microsonde, cette prolifération s'appuie sur les carbonates et autres produits déposés à partir de la solution. Ces derniers semblent résister plus au mouvement du fluide alors que les composés à base de fer sont entraînés par le mouvement de rotation (Micrographie 1-(a)). Lorsque la durée de l'immersion atteint 14h, l'électrode change d'aspect (Micrographie 1-(b)). Elle est totalement recouverte d'un produit de couleur rouille. Ce dernier peut être facilement éliminé au jet d'eau. En dessous, l'aspect est verdâtre. L'observation au M.E.B. montre qu'en certains points, les émergences semblent se colmater par des produits provenant de l'électrolyte et qui se trouvaient, après un temps de 0,5h, à la périphérie de l'émergence (carbonates, silicates, sulfates). En d'autres points, ils ont continué à se développer en oxyhydroxydes ferriques. La présence de la rouille verte révèle une difficulté d'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  dont les oxyhydroxydes de fer correspondants sont de couleur rouille. Par ailleurs, l'oxygène se réduit à l'extérieur de la couche au niveau des sites cathodiques (calcite). En effet, c'est à ce niveau, qu'en fonction du temps, cette réduction permet l'oxydation des ions ferreux et la couleur devient rouille alors qu'à l'intérieur elle est toujours verte. Ceci rejoint les restrictions de Janciecki (réf.23) concernant une réduction de l'oxygène au fond des pores et confirme les travaux de You (réf.22) quant au passage à une réduction ayant lieu à l'extérieur de la couche lorsque le temps de vieillissement augmente.

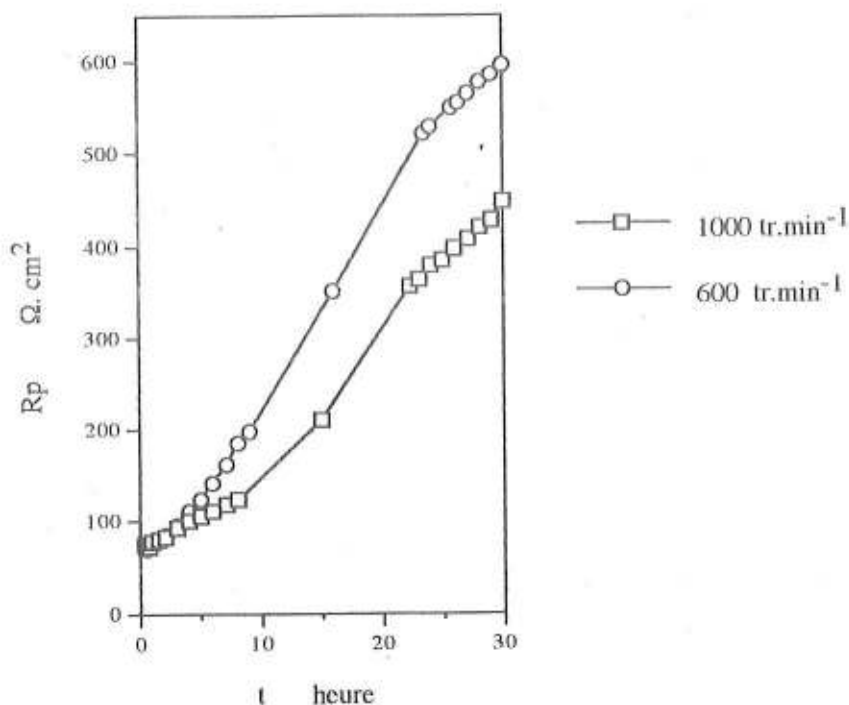


Fig. 2 : Évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps et de la vitesse de rotation : cas de l'eau Chakmou.

Après une courte durée d'immersion (figure 1), une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs nobles, cette évolution est plus prononcée au niveau des abscisses de la figure 4. Elle entraîne une légère variation de la résistance de polarisation.

Pour des périodes d'immersion plus importantes,  $R_p$  évolue inversement à la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui montre la dépendance du processus vis-à-vis de la vitesse d'apport des réactifs vers l'interface.

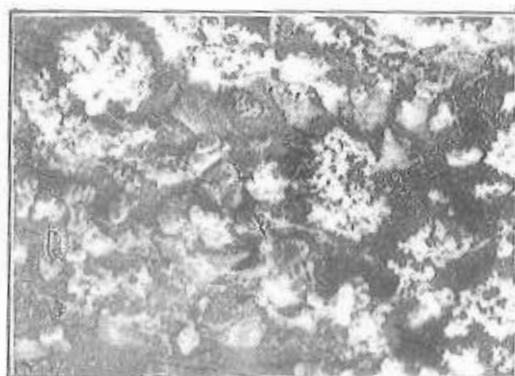
Par ailleurs, le potentiel de corrosion n'atteint réellement l'état stationnaire (environ -640 mV/E.C.S.) qu'après 12h (de sorte que l'écart entre sa valeur à l'immersion et l'état stable est de 120 mV). En réalité, la valeur du potentiel stationnaire englobe l'ensemble "interface-couche des produits de corrosion". Dans le cadre de la présente étude, nous nous sommes fixés 0,5h comme laps de temps nécessaire puisqu'il offre une bonne répétabilité des résultats électrochimiques ainsi que de l'état de surface de l'électrode. L'intervalle de temps compris entre 0,5h et 12h caractérise une évolution transitoire de la couche des produits de corrosion. Enfin, un temps

d'immersion de 14h a été choisi pour mettre en évidence le rôle joué par la couche formée (par comparaison à 0,5h d'immersion).

### *b- Aspect de l'état de l'électrode*

Au potentiel de corrosion, et après 0,5h d'immersion de l'électrode, la surface de celle-ci est non uniforme. A l'œil nu, elle est constituée d'une multitude de petits points verts épousant dans leur juxtaposition le mouvement de rotation du fluide. Entre ces formations se situent des plages dénudées résultant du mouvement abrasif du fluide. Ce même aspect global de l'électrode soumise à une rotation, a été observé par Duprat (NaCl 3%, (réf.7)) et Mai (eau de mer, (réf.15)) dans le cas de l'acier et You (réf.22) avec du fer. Toutefois, il convient de signaler que dans le cas étudié, l'électrode présente un aspect verdâtre ; alors que pour les travaux (réf.22) ; (réf.23), elle est recouverte de deux couches : une première noire située au contact de la surface et une deuxième moins adhérente de couleur rouille. L'observation en microscopie électronique à balayage (M.E.B.), effectuée au niveau des proliférations importantes, montre qu'il s'agit d'émergence vers l'extérieur de produits de corrosion, suivie d'une traînée dans la direction de circulation du fluide. Il s'agit d'une attaque localisée assez importante en accord avec la référence (réf.22). D'après les analyses effectuées à l'aide de la microsonde, cette prolifération s'appuie sur les carbonates et autres produits déposés à partir de la solution. Ces derniers semblent résister plus au mouvement du fluide alors que les composés à base de fer sont entraînés par le mouvement de rotation (Micrographie 1-(a)). Lorsque la durée de l'immersion atteint 14h, l'électrode change d'aspect (Micrographie 1-(b)). Elle est totalement recouverte d'un produit de couleur rouille. Ce dernier peut être facilement éliminé au jet d'eau. En dessous, l'aspect est verdâtre. L'observation au M.E.B. montre qu'en certains points, les émergences semblent se colmater par des produits provenant de l'électrolyte et qui se trouvaient, après un temps de 0,5h, à la périphérie de l'émergence (carbonates, silicates, sulfates). En d'autres points, ils ont continué à se développer en oxyhydroxydes ferriques. La présence de la rouille verte révèle une difficulté d'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  dont les oxyhydroxydes de fer correspondants sont de couleur rouille. Par ailleurs, l'oxygène se réduit à l'extérieur de la couche au niveau des sites cathodiques (calcite). En effet, c'est à ce niveau, qu'en fonction du temps, cette réduction permet l'oxydation des ions ferreux et la couleur devient rouille alors qu'à l'intérieur elle est toujours verte. Ceci rejoint les restrictions de Janciecki (réf.23) concernant une réduction de l'oxygène au fond des pores et confirme les travaux de You (réf.22) quant au passage à une réduction ayant lieu à l'extérieur de la couche lorsque le temps de vieillissement augmente.



(a) — 100 $\mu$ m(b) — 100 $\mu$ m

Micrographie 1 : Aspect de l'électrode, après une durée d'immersion de 0,5h (a) et 14h (b).  $\Omega = 1000 \text{ tr.min}^{-1}$

### Comportement sous polarisation

Après un séjour d'une demi-heure dans l'électrolyte, nous procédons au tracé des courbes  $I = f(E)$  à partir du potentiel de corrosion vers la zone anodique ou cathodique.

#### *1- Domaine anodique*

##### *a- Aspect électrochimique*

La figure 2 relative aux courbes de polarisation montre clairement, pour les eaux étudiées, l'existence de deux domaines : une faible augmentation du courant au début (1er domaine) qui devient très importante à mesure que le potentiel croît anodiquement (2ème domaine). Cette allure de la courbe a été observée par de nombreux chercheurs (réf. 8) ; (réf.11) ; (réf.23). Par ailleurs, la minéralisation de l'eau favorise dans le cas de la réaction anodique une dissolution plus importante du métal, traduite par une augmentation du courant anodique. Contrairement à d'autres travaux (réf.23) ; (réf.24), la branche anodique n'est pas affectée par la vitesse de rotation de l'électrode dans la gamme étudiée, néanmoins ce résultat est en accord avec les travaux de Mai (réf.11). Le processus anodique semble indépendant du phénomène de transport.

En revanche, un prolongement du temps de maintien au potentiel de corrosion, s'accompagne d'une diminution appréciable du courant aux fortes surtensions. A titre d'exemple, nous avons présenté sur la figure 3 : (a), la courbe de polarisation anodique de l'eau de Chakmou obtenue après deux périodes d'immersion (0,5h et 14h). La couche de produit formée au potentiel de corrosion a donc un effet ralentisseur sur la dissolution métallique : plus elle est développée, plus l'augmentation brusque du courant est déplacée vers des potentiels plus anodiques. Une forte surtension est donc nécessaire pour permettre le passage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  depuis l'interface vers la solution.

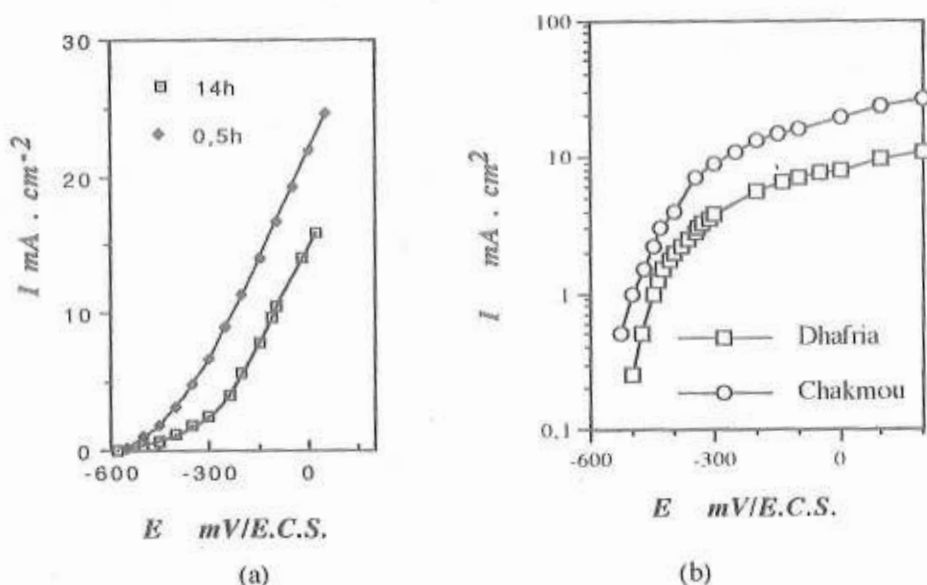


Fig. 3 : Branches anodiques, influence (a) : du temps d'immersion (cas de l'eau Chakmou); (b) : de la minéralisation (eaux Chakmou et Dhafria).

### b - Aspect de l'état de surface

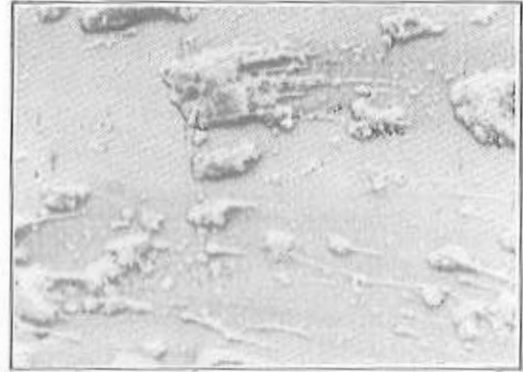
L'observation de l'état de surface de l'électrode après polarisation anodique suggère que l'augmentation du courant vers  $-400 \text{ mV/E.C.S.}$  correspondrait au changement de l'état de surface d'une couche formée au potentiel de corrosion, à une deuxième couche interne (noire) dont la croissance entraînerait des craquelures au niveau de la première couche (externe) facilitant le contact métal-électrolyte. Le passage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  vers la solution se fait à travers ces craquelures. En effet, une électrode portée directement à  $-400 \text{ mV/E.C.S.}$ , présente un aspect totalement différent : une couche fine de couleur noire. Celle-ci est non uniforme, avec présence de dépôts superficiels épousant le mouvement du fluide et se trouvant dans des cratères (micrographie 2). L'attaque demeure localisée.

## 2- Comportement cathodique :

### a - courbes de polarisation

Les courbes cathodiques sont enregistrées après une stabilisation de 0,5h au potentiel de corrosion. L'allure est la même que celles observées dans le cas des milieux aérés (réf. 8) ; (réf.9) ; (réf.11) ; (réf.23). La courbe est formée de trois parties (figure 4) :

- un premier domaine s'étalant depuis le potentiel de corrosion jusqu'aux alentours de  $-700 \text{ mV/E.C.S.}$  (correspondant à une surtension proche de  $200 \text{ mV/E.C.S.}$ ) appelée domaine mixte.



(a) — 10µm

(b) — 100µm

Micrographie 2 : Aspect de l'électrode, après une durée d'immersion de 0,5h ,

(a) : au potentiel de corrosion puis polarisation jusqu'à -400 mV/E.C.S.,

(b) : à -400mV/E.C.S..  $\Omega = 1000 \text{ tr.min}^{-1}$

- un deuxième domaine à densité de courant sensiblement constante (courant limite). Cette partie de la courbe cathodique, couramment appelée palier de diffusion, est relative à une réduction de l'oxygène sous contrôle purement diffusionnel selon la réaction classique :



- Enfin, le dernier domaine caractérisé par une augmentation du courant cathodique à partir de potentiels plus négatifs ( $\geq$  à -1000 mV/E.S.C.), correspond à la réaction de réduction de l'eau :



L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode entraîne un accroissement du courant limite et un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus positives.

Le domaine de cinétique mixte est perturbé pour les eaux de Jhim et Chakmou. Cette anomalie est plus prononcée en présence de cette dernière. Elle se traduit par un ralentissement suivi d'une augmentation du courant (un pseudo-palier). Nous pensons que ce comportement résulte d'une compétition entre la vitesse de réduction de l'oxygène et les propriétés de la couche de tartre développée sur la surface métallique. En effet, l'augmentation de la surtension cathodique entraîne une production locale plus importante d'ions  $\text{OH}^-$  (suite à la réduction de l'oxygène) et favorise le dépôt de carbonates et d'autres composés (tel que  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Il s'en suit une diminution du courant. Ce phénomène est plus prononcé en présence d'eau fortement minéralisée. L'eau de Chakmou en est un exemple. Le dépôt est alors très important et la chute du courant est aisément perceptible. Cependant, et suite à l'effet d'une polarisation plus cathodique, le courant augmente de nouveau. Le même phénomène a été observé dans le cas du système : Acier au carbone/solution de NaCl enrichie en  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  et/ou  $\text{Mg}^{2+}$  (réf.11).

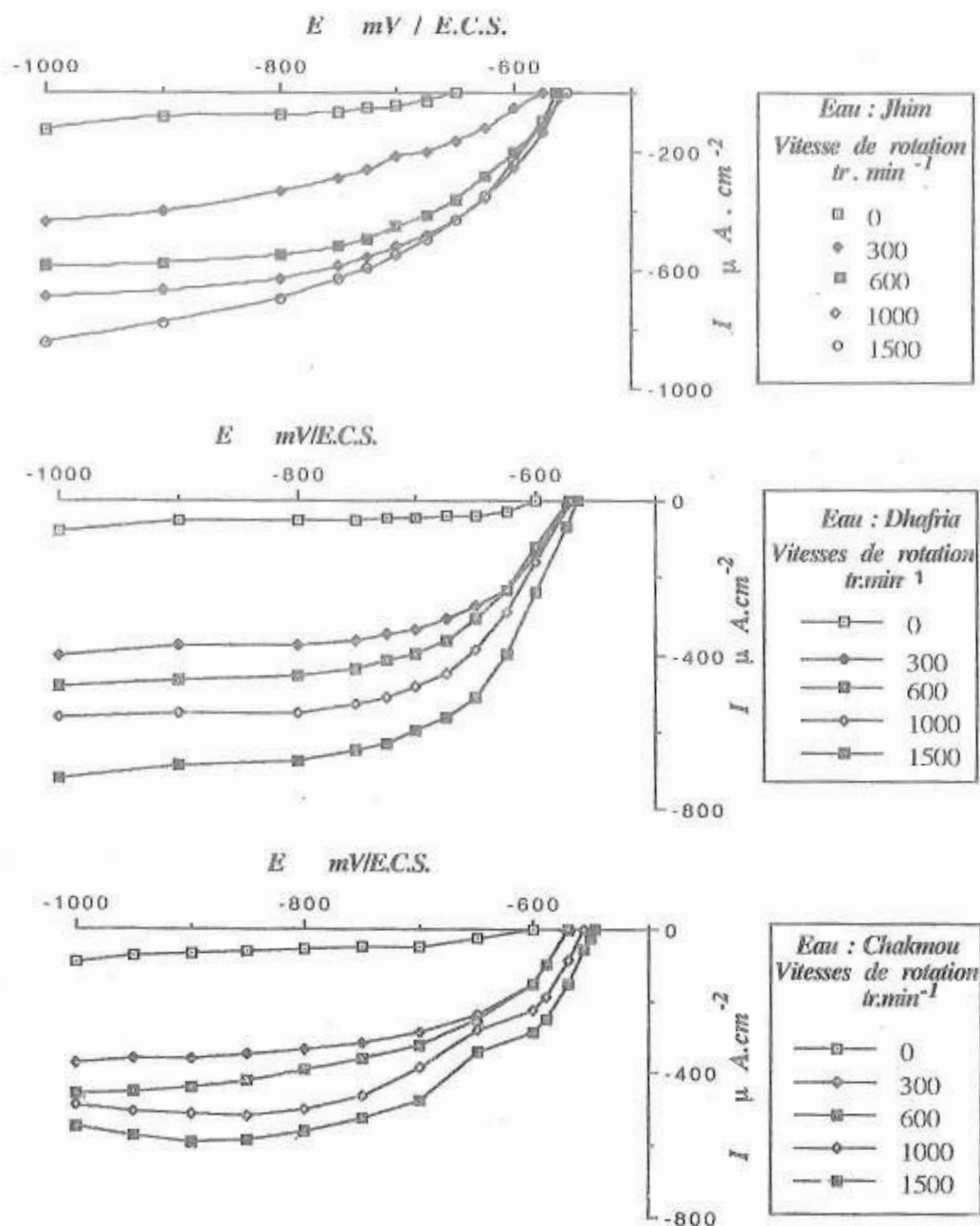


Fig. 4 : Courbes cathodiques pour différentes vitesses de rotation relatives aux trois eaux étudiées

En revanche, lorsque l'eau est très calcifiante (Dhafria), la couche de carbonate se forme aisément au bout de 0,5h et aucun ralentissement du courant n'est enregistré dans ce domaine

mixte de la courbe. Les caractéristiques du dépôt formé au cours de la stabilisation du potentiel de corrosion restent les mêmes après polarisation cathodique.

Le palier de diffusion, quant à lui, est moins régulier lorsque l'eau est plus chargée et pour des vitesses de rotation supérieures à  $600 \text{ tr.min}^{-1}$  (Chakmou). Une augmentation de la vitesse de rotation favorise la réaction cathodique mais aussi la mise en place d'une barrière de dépôt des produits de réduction entre le métal et l'électrolyte.

#### *b - Détermination du courant de corrosion :*

La correction de la diffusion des courbes cathodiques selon la méthode de Duprat (réf.7); (réf.9) ne permet pas de retrouver une allure de type Tafel, sans doute à cause de la coexistence du dépôt des carbonates. En effet, aucune droite ne peut être extrapolée au potentiel de corrosion, ne permettant pas, ainsi, l'accès à la valeur de  $i_{\text{corr}}$ . Le diagramme d'impédance obtenu du côté des hautes fréquences ne permet pas une détermination précise de la résistance d'électrolyte, toutefois celle-ci demeure faible et n'introduit donc pas de correction appréciable au niveau des courbes de polarisation. La somme des résistances électrolyte et film est assez faible et varie inversement à la minéralisation de l'eau (voir tableau 3).

Tableau 3 : Résistance des électrolytes

Eaux	Chakmou	Dhafria	Jhim
Résidu Sec $\text{g.l}^{-1}$	8,02	3,60	2,45
Résistance de l'électrolyte et du film : $\Omega.\text{cm}^2$	23	34	58

Devant la difficulté d'exploiter la branche cathodique et étant donné que l'état de surface obtenu au potentiel de corrosion change suite à une polarisation anodique importante, nous nous appuyons sur la pente de la droite de Tafel anodique à proximité du potentiel de corrosion (après 0,5h d'immersion) pour la détermination de  $I_{\text{corr}}$ . La portion rectiligne intéresse seulement la moitié d'une décade. Son utilisation ultérieure pour la détermination d'un courant de corrosion nous permet d'obtenir un ordre de grandeur de ce paramètre.

Il est à souligner que les valeurs de  $\beta_a$  sont plus élevées que celles rencontrées dans la bibliographie et relatives au fer/acier en milieu neutre aéré qui varient, suivant le milieu et les conditions expérimentales, de 89 à  $155 \text{ mV.dec}^{-1}$  (réf.8); (réf.9); (réf. 11); (réf.23); (réf.24) (tableau 4). Une estimation possible du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) a été effectuée à partir de l'intersection de la droite de Tafel avec l'axe du courant au potentiel de corrosion. L'ordre de grandeur du courant de corrosion (tableau 4) est proche de celui obtenu par Sekine (eau riche en

$\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ , (ref.25) et Mai (eau de mer artificielle, (réf.11)). Cette analogie peut provenir de la composition de l'eau (présence de carbonates à la surface métallique) plus proche des électrolytes étudiés.

Tableau 4: Pentas de Tafel anodiques

Eaux	j <sub>lim</sub>	Dhafria	Chakmou
$\beta_a$ mV/dec	.*	166	144
$i_{\text{corr}}$ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	-	251	200

\*la courbe ne présente pas une portion rectiligne sur une demi décade

### c-Vérification du critère de Levich

Dans un but comparatif, les courants limites sont lus au potentiel -900 mV/E.C.S. Ces valeurs notées  $i_L$  sont consignées dans le tableau 5. La vérification du critère de Levich est effectuée à partir de la variation du courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante. Le courant théorique de Levich a été calculé à partir de la formule (réf.26) :

$$i_L = 0,620 n F S D_1^{2/3} \Omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_1^* \quad (\text{E-1})$$

Ce courant correspondant à une valeur maximale varie proportionnellement à  $C_1^*$  et  $\Omega^{1/2}$ .

Pour effectuer le calcul, nous avons adopté les valeurs numériques suivantes, relatives à l'eau pure à 25°C (réf.8) (la concentration de l'oxygène dans l'eau a été vérifiée à l'aide d'une sonde) :

constante de faraday  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mole}^{-1}$

coefficient de diffusion de l'oxygène  $D = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,

concentration de l'oxygène en solution  $C_{O_2}^* = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mole}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,

viscosité cinématique de l'eau  $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,

le nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réduction de l'oxygène est considéré égal à 4 ( $n=4$ ) et  $S$  représente la surface active.

Sur le même tableau 5, nous avons également reporté les valeurs théoriques des courants de Levich. Les valeurs expérimentales du courant (à -900 mV/E.C.S.) sont plus faibles que celles du courant de Levich. Cet écart entre expérience et théorie est plus accentué pour l'eau de Chakmou laquelle est très chargée. Cette différence est généralement attribuée à la formation au niveau du potentiel de dissolution des produits de corrosion (essentiellement des oxydes) (réf.7); (réf.9). Dans le cadre du présent travail, il s'agit d'une couche très riche en carbonates et sulfates. L'ensemble agit comme une barrière vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène vers l'interface.

Dans le domaine des vitesses étudiées, l'ordre de grandeur du courant de corrosion déterminé à partir des courbes anodiques, est inférieur aux courants limites obtenus. Le processus n'est pas totalement sous contrôle de la diffusion et nous conduit à envisager plutôt l'hypothèse d'un contrôle mixte d'activation-diffusion au potentiel de corrosion.

La variation de  $I(-900\text{mV})$  en fonction de  $\Omega^{0,5}$  peut être considérée linéaire sans que la droite correspondante ne passe par l'origine (Fig.5). Ce résultat confirme la nature laminaire du régime hydrodynamique. Les pentes calculées par la méthode des moindres carrés pour toutes ces eaux sont en dessous de celle de Levich (tableau 6). L'écart tend à augmenter en fonction de la minéralisation de l'eau.

Le tracé des droites  $IL^{-1}$  en fonction de  $\Omega^{-0,5}$  (Fig. 6) montre que les pentes correspondantes sont plus proches de l'inverse de la pente de Levich calculée pour un nombre d'électrons égal à 4. Cet écart faible pour l'eau jhim (la moins minéralisée) tend à s'amplifier avec la minéralisation de l'eau (Tableau 6). Ce comportement affine peut résulter de différentes causes pouvant coexister :

- contrôle mixte de la réaction cathodique (ref.26)

- existence d'une couche de produit de corrosion entraînant une diffusion moléculaire à travers la couche si elle est poreuse (ref.8) et/ou un blocage partiel de la surface active (sites actifs dépendants, (ref.27)).

L'expression du courant limite devient alors :  $\frac{1}{I_L} = \frac{1}{B} + \frac{1}{I_{Levich}}$ , où B traduit la contribution d'une cinétique mixte et/ou d'une couche poreuse et/ou partiellement bloquante.

Plusieurs travaux (réf.7) ; (réf. 8) ont démontré que le dépôt formé à l'interface de l'acier immergé dans une solution de NaCl au potentiel de corrosion est poreux. Il est responsable de la diffusion moléculaire en plus de la diffusion convective de l'oxygène au sein de la solution. Cependant, dans le cas de cet électrolyte, il s'agit d'une couche poreuse renforcée par des dépôts provenant de l'eau pouvant conduire - lorsque l'eau est très minéralisée - à un blocage partiel à sites indépendants caractérisé par une pente différente de celle de Levich (réf.27) ; (réf.28). D'ailleurs l'analyse par spectroscopie infra rouge des produits récupérés de la surface métallique (immersion à  $E_{CORR}$  puis polarisation cathodique) détecte essentiellement des carbonates cristallisés en calcite ainsi que des sulfates.

Afin d'argumenter en faveur de l'hypothèse du blocage, nous avons cherché à mieux expliciter la relation entre le courant limite et la vitesse de rotation en traçant  $\log(IL)$  en fonction de  $\log(\Omega)$  afin de réduire l'influence des autres paramètres. Les valeurs sont introduites dans le tableau 6. La valeur de la pente obtenue a tendance à s'écarter de plus en plus de la valeur théorique 0,5 en fonction de la minéralisation de l'eau. Il est à noter que certains auteurs ont

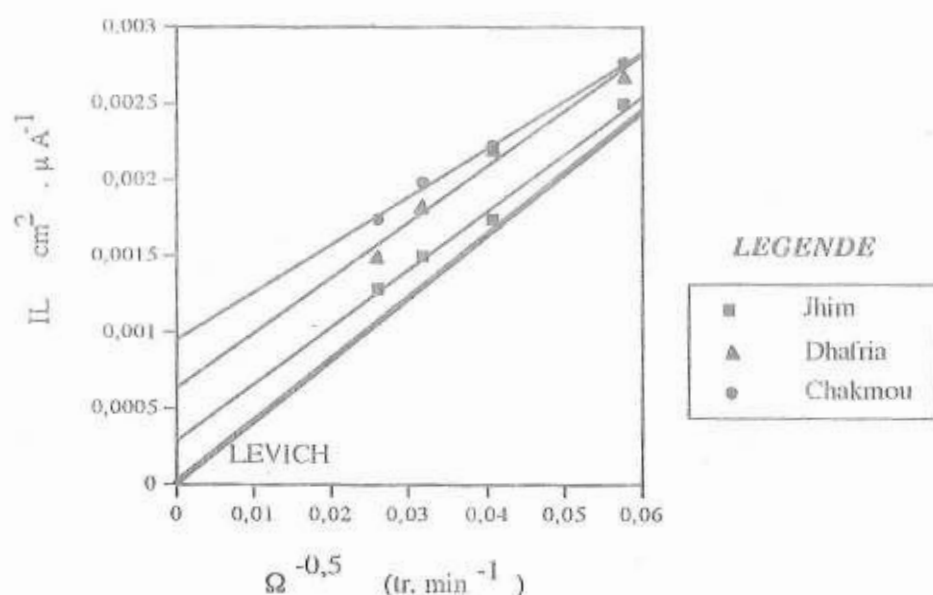


Fig. 6 : Variation de  $IL^{-1}$  en fonction de  $\Omega^{-0,5}$ .

Tableau 6 : Présentation des différentes pentes et intersections à l'origine calculées

	$IL = f(\Omega^{0,5})$		$IL^{-1} = f(\Omega^{-0,5})$		$\log(IL) = f(\log(\Omega))$	
	intersection à l'origine ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	pente <sup>(1)</sup>	intersection à l'origine ( $\mu A \cdot cm^{-2} \cdot 10^4$ )	pente <sup>(2)</sup>	intersection à l'origine ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	pente <sup>(3)</sup>
Levich	0	24,57 (R = 1)	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,041 (R = 0,99)	1,39	0,5 (R = 1)
<b>Eaux</b> Jhim	90,93	18,24 (R = 0,99)	2,92	0,037 (R = 0,99)	1,61	0,40 (R = 0,98)
Dhafria	69,20	15,69 (R = 0,99)	6,33	0,036 (R = 0,97)	1,67	0,36 (R = 0,98)
Chakmou	103,99	12,92 (R = 0,98)	9,53	0,031 (R = 0,99)	1,86	0,28 (R = 0,99)

(1):  $\frac{\mu A \cdot cm^{-2}}{tr^{0,5} \cdot min^{-0,5}}$ , (2):  $\frac{\mu A^{-1} \cdot cm^2}{tr^{-0,5} \cdot min^{0,5}}$ , (3):  $(\frac{\mu A \cdot cm^{-2}}{tr \cdot min^{-1}})$

\* R représente le coefficient de corrélation mettant en évidence l'écart à la linéarité.



relié cet écart, par rapport à la théorie de Levich, à une surface rugueuse non uniformément accessible, suite aux dépôts formés (réf.29).

Tableau 5 : Comparaison entre courants limites expérimentaux et théoriques.

Eaux	$\omega$ (tr.min <sup>-1</sup> )	IL ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	IL calculé (Levich) ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Jhim	0	80	0
	300	401	426
	600	575	602
	1000	668	777
	1500	775	952
Dhafria	0	54	0
	300	374	426
	600	454	602
	1000	548	777
	1500	675	952
Chakmou	0	75	0
	300	362	426
	600	450	602
	1000	506	777
	1500	575	952

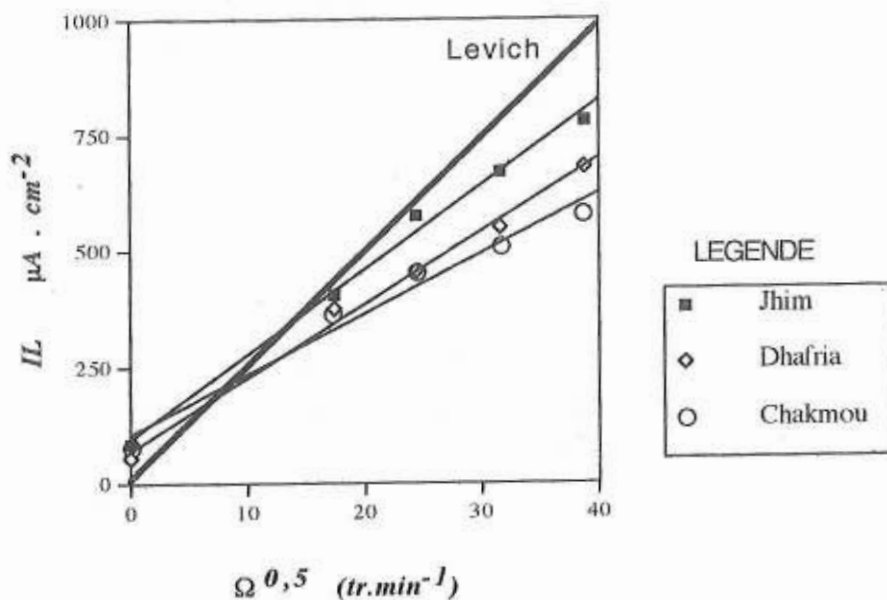


Fig. 5 : Variation de IL en fonction de  $\Omega^{0,5}$ .

Dans le domaine de vitesse étudié, le processus cathodique aurait donc lieu sur une surface couverte de produits de corrosion poreux pouvant entraîner un blocage partiel lorsque l'eau est fortement minéralisée.

Ce même écart enregistré par rapport à la théorie de Levich a été exploité par d'autres chercheurs (réf.30) pour mettre en évidence un facteur d'inhibition de la réaction de réduction de l'oxygène, défini ainsi :

$$F = \frac{(I_{\text{mesuré}} - I_{\text{levich}})}{I_{\text{levich}}} \quad (\text{E-2})$$

$I_{\text{levich}}$  est la valeur théorique du courant limite obtenu sur une électrode non recouverte.

Ce facteur d'inhibition de la réaction cathodique introduit par la couche formée, enregistre une augmentation en fonction de la vitesse de rotation. Il augmente, aussi, en fonction de la minéralisation de l'eau (Fig.7). Le taux le plus élevé est obtenu pour l'eau de Chakmou (0,4) pour une vitesse de rotation de 1500  $\text{tr. min}^{-1}$ ; alors que pour l'eau de Jhim, il est de 0,15. Une forte minéralisation permet la formation d'une couche plus performante cathodiquement.

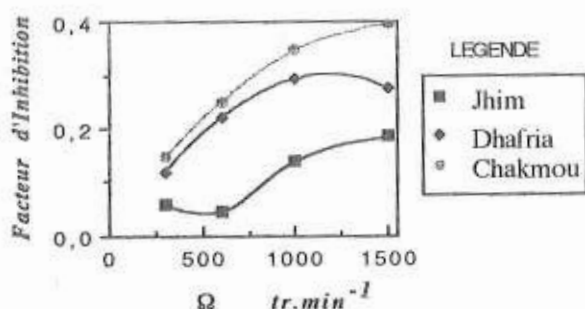


Fig. 7: Variation du facteur d'inhibition en fonction de la vitesse de rotation

## CONCLUSIONS

Après un séjour de 0,5h, au potentiel de corrosion, l'interface acier ordinaire/ eau naturelle présente une surface non uniforme avec des proliférations localisées de produit de corrosion. Une augmentation du temps de stabilisation entraîne le recouvrement total de la surface avec une tendance à la séparation des lieux des réactions anodiques (interface métal/couche) et cathodiques (interfaces couche/électrolyte).

Les produits de corrosion formés au potentiel de corrosion jouent un rôle important aussi bien au niveau du processus anodique que cathodique.

Dans le domaine anodique, ils forment un écran au passage des ions  $Fe^{2+}$  depuis l'interface vers la solution. L'efficacité de cette barrière dépend peu de la vitesse de rotation de l'électrode. Elle est plutôt fonction du temps nécessaire à sa formation.

Le processus cathodique correspond à une réduction de l'oxygène mettant en jeu 4 électrons. Il a lieu sur une surface couverte de produits de corrosion poreux, pouvant entraîner un blocage partiel plus accentué lorsque l'eau est fortement minéralisée. La protection du métal est favorisée par une élévation de la vitesse de rotation (dans le domaine étudié  $\leq$  à 1500  $tr.min^{-1}$ ) et de la minéralisation de l'eau. Elle peut entraîner une réduction du courant limite d'un facteur maximal de 0,4 pour une vitesse de rotation de l'électrode de 1500  $tr.min^{-1}$ .

Sous polarisation cathodique (à -900 mV/E.C.S.), toutes les eaux déposent des produits de réduction. Dans ces conditions, le critère "minéralisation de l'eau" devient déterminant aux dépens de la position de l'eau par rapport à l'équilibre calco-carbonique. Toutefois, le comportement de l'interface suite à une faible surtension cathodique laisse présager le rôle joué par le caractère agressif ou calcifiant de l'eau dans l'élaboration de la couche formée au potentiel de corrosion.

Dans le domaine des vitesses étudiées, au potentiel de corrosion, le processus ralenti par la couche formée est sous contrôle mixte après un temps de stabilisation de 0,5h. L'ordre de grandeur du courant de corrosion est proche de ceux déterminés en milieux pouvant déposer des carbonates.

#### RÉFÉRENCES :

- 1 : R. Degallier, *Hydrogéologie*, **1**, 3-25 (1987).
- 2 : M. Bourgeois, Rapport B.R.G.M. N° 76 SGN 379 AME, Octobre (1976).
- 3 : F.E. Clarke, FAO Irrigation and drainage, Paper N°34, Rome (1980).
- 4 : A. Landreau, P. Vaubourg, Rapport B.R.G.M. N°81 SGN 239 eau, Mars (1981).
- 5 : L. Bousselmi, E. Triki, J.P. Labbé, M. Ennabli, *Hydrogéologie*, **3**, 195-202, (1990).
- 6 : L. Bousselmi, E. Triki, M. Ennabli, XXI<sup>ème</sup> Journées d'Hydraulique Sophia Antipolis 29-31 Janvier (1991).
- 7 : M. Duprat, Thèse d'état, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1981).
- 8 : A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, N°4, 753-761, Avril (1983).
- 9 : M. Duprat, N. Bui, F. Dabosi, *J. Applied Electrochem.*, **8**, 455-465, (1978).
- 10 : M.C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Bleriot, *Revue des Sciences de l'Eau*, **6**, 97-112, (1993).
- 11 : T.T. Tuyet Mai, thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, (1990).
- 12 : L. Lemoine, D. Festy, 5<sup>ème</sup> Forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge 28 Novembre (1991).
- 13 : A.N. Lebedev, A.S. Derbyshev, *Protection of metals*, **14**, N°6, 575-577, Nov-Dec, (1978).
- 14 : B. McEnaney, D.C. Smith, *Corrosion Science*, **20**, 873-886, (1980).
- 15 : J. F. Yan, T.V. Nguyen, R.E. White, R.B. Griffin, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, N°3, 733-742, Mars (1993).

- 16 : J. F. Yan, R.E. White, R.B. Griffin, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, N°5, 1275-1280, Mai (1993).
- 17 : U.N.E.S.C.O., Rapport : Étude des ressources en eau du Sahara Septentrional, Plaquette 6 et 7, (1972).
- 18 : A. Mamou, Thèse 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, (1976).
- 19 : A. Mamou, Rapport interne, Direction des Ressources en Eau, Tunisie, Août (1979).
- 20 : A. Marchand, G. Dorange et M. Le Guyader, *La Tribune du CEBEDEAU* **501**, 9-18 (1985).
- 21 : H. Roques : Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, ed. Lavoisier (1990).
- 22 : D. You, N. Pebere, F. Dabosi, *Corrosion Science*, **34**, N°1, pp. 5-15, (1993).
- 23 : V. Jovancicevic, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, N°1, 349-350, Janvier (1990).
- 24 : F. Mansfeld, M. W. Kendig, S. Tsai, *Corrosion Science*, **22**, N°5, pp. 455-471, (1982).
- 25 : I. Sekine, M. Sanbongi, H. Hagiuda, T. Oshibe, M. Yuasa, T. Imahama, Y. Shibata, T. Wake, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, N°11, 3167-3173, Novembre (1992).
- 26 : V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, NJ, (1962).
- 27 : A. Caprani, J.P. Frayret, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 155-176, (1982).
- 28 : I. Vastra, Thèse, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, (1989).
- 29 : L. Nyikos, T. Pajkossy, A.P. Borosy, S.A. Martemyanov, *Electrochimica-Acta*, **35**, N°9, 1423-1424, (1990).
- 30 : M.A. Morsi, Y. A. Elewady, P. Lorbeer, W.J.Lorenz, *Werkstoffe und Korrosion* **31**, 108-114, (1980).