

## MONTUELLE J.

Centre National de la Recherche Scientifique, France

## JAILLOUX J.-M.

Société La Terre Armée, France

### Application des techniques électrochimiques à la détermination de l'agressivité des sols

### Application of electrochemical techniques to determine soil corrosivity

A new electrochemical method has been developed for determining the rate of corrosion of metals in contact with soils. The research of electrochemical tests are in good agreement with the measured weight losses on samples buried in selected soils.

The electrochemical method was particularly useful in the development of specifications concerning the physico-chemical properties of the soils used in reinforced earth.

Effective chemical treatments of soils to reduce corrosion rate can also be defined by this method.

Les spécialistes de la corrosion utilisent couramment depuis une quinzaine d'années des méthodes électrochimiques susceptibles de mesurer des grandeurs proportionnelles à l'intensité des phénomènes de corrosion qui se produisent sur un échantillon métallique au contact d'un milieu agressif.

Ces méthodes électrochimiques sont maintenant couramment utilisées pour l'étude du comportement des métaux dans des solutions aqueuses (acides, bases, sels...) et permettent de déterminer la vitesse de corrosion du moins dans les cas de corrosion uniforme. L'application de ces techniques au cas des sols présente des difficultés inhérentes à la complexité de leur composition et surtout de leur consistance.

Jusqu'à présent il était habituel d'éliminer la phase solide et de mesurer l'intensité de la réaction entre le métal et la solution aqueuse extraite du sol. De tels essais sont intéressants mais insuffisants car ils ne tiennent pas compte de l'influence de la phase solide, de la porosité et des teneurs en eau et en oxygène du milieu réel.

Nous nous sommes donc proposés de rechercher les conditions d'application des méthodes électrochimiques dans le cas plus réaliste où le sol lui-même constitue le milieu électrolytique. En outre, nous nous sommes efforcés de mettre au point cette technique de façon à pouvoir suivre l'évolution de la corrosion d'un métal donné dans un sol donné sur une longue période de temps, afin de mettre les résultats en relation avec ceux obtenus par les méthodes

classiques de pertes de poids. Il ne s'agit donc pas d'un essai de corrosion accéléré mais d'une mesure périodique de l'intensité de la corrosion dans des conditions voisines de la réalité.

#### I - NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES PHENOMENES DE CORROSION

La corrosion des métaux est un phénomène essentiellement électrochimique. Des hétérogénéités d'état de surface, de structure du métal à l'échelle macro ou microscopique, des variations de concentration, en sels ou en oxygène du milieu environnant (électrolyte) créent une multitude de microcouples à la surface du métal.

Au contact de l'électrolyte chaque microcouple agit comme une pile en court-circuit : l'anode est constituée par le site où les atomes métalliques passent dans le milieu sous forme d'ions positifs abandonnant à l'interface métal / milieu les électrons correspondants. Il s'agit d'une réaction d'oxydation responsable de la corrosion du métal. Les électrons en provenance du site anodique sont consommés sur des zones voisines, appelées cathodes, qui sont le siège d'une réaction de réduction ( par exemple réduction de l'oxygène dissous dans le milieu ). La circulation des électrons dans le métal correspondant au passage d'un courant électrique de sens opposé : l'anode est donc caractérisée par la "sortie" d'un courant électrique du métal vers le milieu ( figure 1 ).

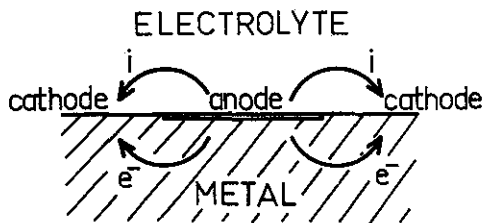


Figure 1 : Fonctionnement d'un microcouple

En l'absence de tout courant appliqué de l'extérieur, la neutralité électrique globale du système impose l'égalité des courants anodique et cathodique, quelle que soit la valeur du rapport R, surface anodique / surface cathodique. D'autre part, comme dans tout phénomène d'oxydo-réduction d'un métal au contact d'un électrolyte, l'interface métal-milieu adopte un potentiel électrochimique ( potentiel de corrosion ) caractérisant la neutralité électrique. Pratiquement la valeur de ce potentiel est mesurable par la détermination de la différence de potentiel entre le métal et une électrode de référence réversible plongeant l'un et l'autre dans le milieu électrolytique.

Dans un phénomène de corrosion uniforme, encore appelée généralisée, on considère qu'il existe une multitude de sites anodiques et cathodiques petits et rapprochés dont la distribution évolue au cours du temps d'exposition. Le taux de corrosion, c'est-à-dire la perte de masse du métal par unité de temps, relative à une surface bien déterminée, est proportionnel à la somme des intensités de tous les courants anodiques quittant la surface considérée ( Loi de Faraday ). La nature même des phénomènes de corrosion rend impossible toute mesure directe du courant de corrosion. Il faut avoir recours à des méthodes indirectes ; les méthodes électrochimiques ( méthode potentiocinétique et méthode de polarisation linéaire ) ont précisément pour but essentiel la détermination de la densité du courant de corrosion.

## 2 - PRINCIPE DES METHODES ELECTROCHIMIQUES

La méthode potentiocinétique consiste à imposer, à l'échantillon métallique, grâce à la réalisation d'une électrolyse en courant continu, un courant extérieur progressivement croissant tel qu'il tende à réduire, puis annuler le courant anodique des microcouples ; à partir de cet instant toute la surface métallique se comporte comme

une cathode unique. Dès lors l'intensité débitée (I) est liée au potentiel du métal (E) par la relation de Tafel :  $E = A_c + B_c \log I$ . Par un procédé identique on peut inversement rendre l'échantillon totalement anodique et de la même façon on aura :  $E = A_a + B_a \log I$ .

Le tracé de  $\log I$  en fonction de E de part et d'autre du potentiel de corrosion porte le nom de courbe potentiocinétique. L'extrapolation de la partie linéaire des composantes anodique et cathodique de cette courbe, jusqu'à la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{cor}$ ), fournit l'intensité instantanée du courant de corrosion ( $I_{cor}$ ) relative à la surface étudiée ( figure 2 ) .

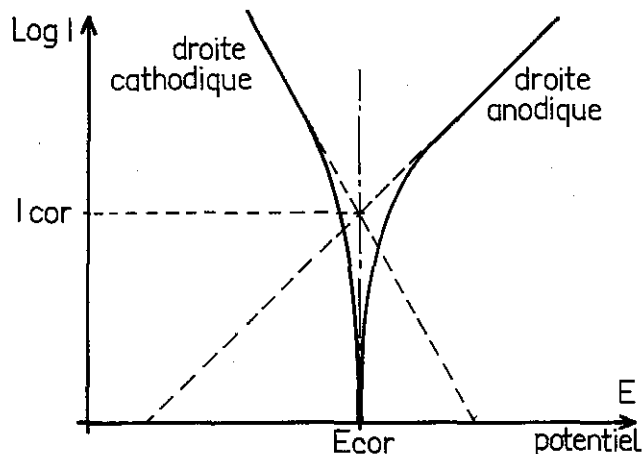


Figure 2 : Courbes potentiocinétiques

Cette intensité généralement exprimée en  $\mu A/cm^2$ , est reliée pour la relation de Faraday à la quantité de métal dissous par unité de temps et donc à l'épaisseur du métal disparu par unité de temps. Ainsi dans le cas du zinc, un courant de  $1 \mu A/cm^2$  équivaut à une perte d'épaisseur de  $15 \mu m$  par an.

Une méthode complémentaire dite de "polarisation linéaire" est fondée sur la relation linéaire qui existe entre l'intensité du courant et la tension appliquée à l'électrode dans un très étroit domaine de potentiel (quelques mv) de part et d'autre du potentiel de corrosion. La pente  $R_p = \frac{E}{I}$  à la dimension d'une résistance

et s'appelle la " résistance de polarisation " . On démontre que le courant de corrosion est lié à cette résistance par la relation :

$$I_{cor} = \frac{1}{2,3 \times R_p} \frac{B_a B_c}{B_a + B_c}$$

où  $B_a$  et  $B_c$  représentent respectivement les pentes des droites anodique et cathodique extrapolées dans la technique précédemment exposée.

### 3 - APPLICATION A L'ETUDE DES SOLS

Dans la pratique, les deux techniques électrochimiques nécessitent la réalisation d'une cellule comportant trois électrodes plongeant dans le milieu électrolytique :

- l'échantillon métallique étudié,
- l'électrode de référence qui mesure en permanence le potentiel de l'échantillon,
- l'électrode auxiliaire assurant la circulation du courant entre elle et l'échantillon.

D'autre part, un dispositif électronique (potentiostat) permet de réaliser l'électrolyse nécessaire au tracé des courbes dans des conditions parfaitement déterminées et contrôlées.

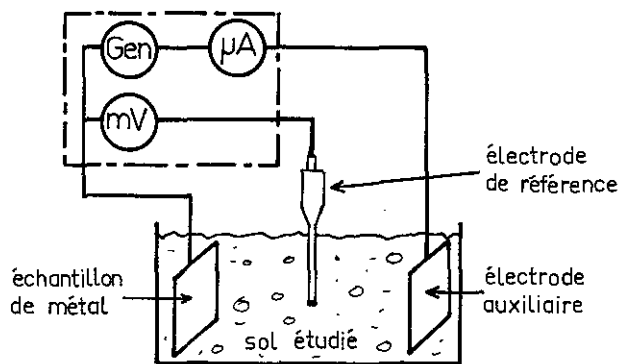


Figure 3 : Dispositif de mesure

Pour ces mesures électrochimiques appliquées au sol, l'originalité de notre contribution réside dans la mise au point d'une cellule répondant aux exigences suivantes :

- utilisation d'un métal "brut de réception" (aucune préparation de la surface), d'une dimension suffisamment grande pour être représentative, placée en position horizontale.
- maintien à un niveau constant de la teneur initiale en eau du sol et suppression de tout accès d'air (étanchéité de la cellule) .
- l'électrode de référence ne doit pas contaminer le milieu et doit y être placée à demeure pour la durée de l'expérience (éventuellement plusieurs années) .

Le type de cellule finalement adopté est représenté sur la figure 4 .

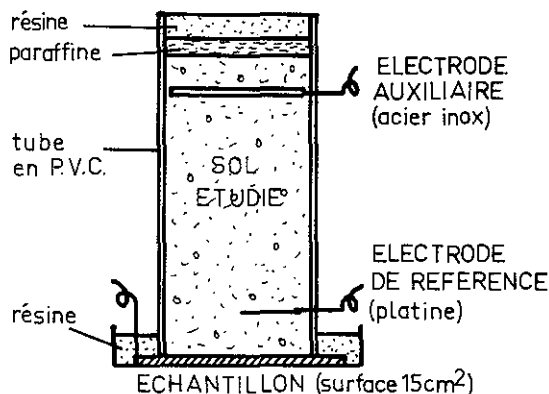


Figure 4 : Cellule de corrosion

En général 300 g de sol écrêté à 2 mm à teneur en eau fixée sont mis en place dans la cellule.

Des mesures journalières du courant de corrosion et de résistance de polarisation sont réalisées dans les premiers temps de l'expérimentation. Au bout d'un an une fréquence d'une mesure par mois paraît convenable.

### 4 - PROGRAMME D'ESSAIS ET RESULTATS OBTENUS SUR L'ACIER GALVANISE

Compte tenu de l'originalité de l'application qui est faite ici des mesures électrochimiques, on pourrait s'interroger sur la validité des résultats de laboratoire. C'est pourquoi nous avons mis sur pied un programme comportant en priorité la vérification de la bonne concordance entre les essais de pertes de poids et les essais électrochimiques.

Dans ce but on détermine à des dates échelonnées les pertes de poids d'échantillons d'acier galvanisé placés dans cinq sols différents et bien connus ( tableau I) contenus dans des caisses étanches et de grand volume. On compare les résultats, transcrits en perte d'épaisseur, à ceux fournis par l'intégration en fonction du temps des taux de corrosion déterminés par les méthodes électrochimiques. Nous disposons actuellement de mesures électrochimiques échelonnées sur environ 2 ans et des pertes de poids relevées après 3,9 et 17 mois.

Sol N°	TYPE	Résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
1	Schistes miniers rouges	505
2	Schistes miniers noirs	7645
3	Sable marin artificiel	2100
4	Sable argileux	3900
5	Sable fin	4340

Tableau 1 : Sols des essais en caisse

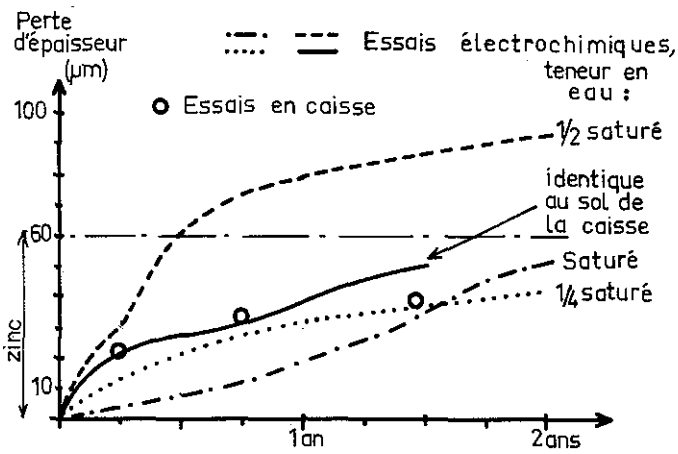


Figure 5 : Evolution de la corrosion de l'acier galvanisé dans le sol N° 1

Le tableau 2 montre les corrélations obtenues et la figure 5 présente pour un sol particulièrement agressif l'évolution des pertes d'épaisseur en fonction du temps, déduite des deux types d'expérience.

PERTE D'ÉPAISSEUR MOYENNE (en µm) SUR ACIER GALVANISÉ A 60 µm de Zn						
N° de sol	3 mois		9 mois		17 mois	
	labo	caisse	labo	caisse	labo	caisse
1	22	222	32	34,5	49	39
2	55	66	9	14,2	13	18
3	22	328	49	37,8	58	41
4	25	6,7	5	7,7	9	11
5	7	6	11	54	15	95

Tableau 2 : Comparaison des résultats électrochimiques et des essais en caisse

L'accord entre les résultats est satisfaisant et il est en fait bien meilleur que celui auquel on aboutit généralement dans des études de corrosion à caractère appliqué.

La figure 5 montre par ailleurs l'atténuation progressive des phénomènes de corrosion au cours du temps même après disparition totale du zinc métallique. Un autre avantage de la méthode électrochimique est de permettre l'analyse systématique de l'influence de paramètres tels que la teneur en eau, la concentration en sels dissous, notamment chlorures et sulfates. Les cellules sont alors constituées à partir d'un sol bien connu peu agressif et auquel sont additionnés des sels en concentration bien définie.

A titre d'exemple, nous présentons les résultats concernant un sol renfermant soit 300 mg/kg de chlorures (figure 6) soit 500 mg/kg de sulfates (figure 7). Nous signalerons que les documents de ce type sont à la base de la définition des spécifications concernant les caractéristiques physico-chimiques des sols utilisables en terre armée.

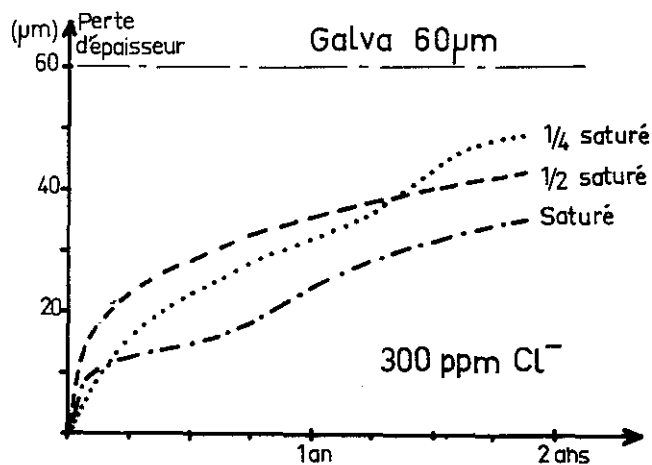


Figure 6 : Corrosion de l'acier galvanisé dans un sol renfermant des chlorures.

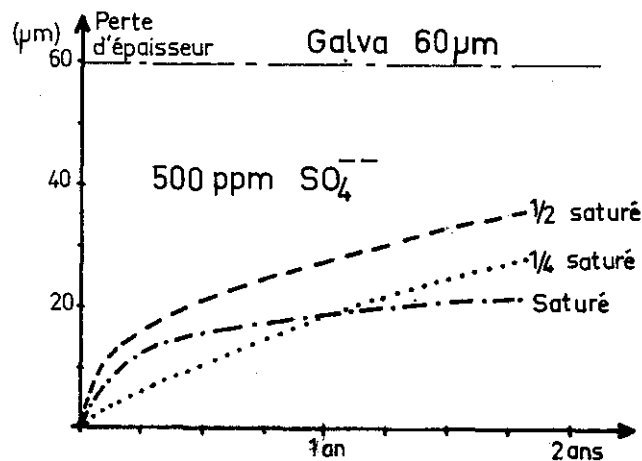


Figure 7 : Corrosion de l'acier galvanisé dans un sol renfermant des sulfates

5 - PERSPECTIVES OFFERTES PAR L'ETUDE  
ELECTROCHIMIQUE

L'ensemble du programme d'étude électrochimique de la corrosion, entrepris par la Société La Terre Armée, porte sur environ 200 cellules recouvrant une large gamme de métaux, de revêtements, de sols naturels ou de sols à teneur fixée en eau ou en sels.

Par ailleurs, la méthode mise au point permet encore d'envisager dans un proche avenir son utilisation pour :

- le contrôle en laboratoire du comportement des armatures d'ouvrages soumis à des conditions très particulières,

- la recherche de produits chimiques pour le traitement des remblais en vue de réduire leur agressivité.