

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE CORROSION ET PROTECTION CONTRE LA CORROSION POUR LA MINIMISATION DE LA SIGNATURE ÉLECTRIQUE DES BÂTIMENTS DE LA MARINE

Marie Minola, Virginie Roche, Jean-Claude Lepretre, Olivier Chadebec, Olivier Pinaud, Michaël Nale, Laure-Line Rouve, Cédric Goëau

▶ **To cite this version:**

Marie Minola, Virginie Roche, Jean-Claude Lepretre, Olivier Chadebec, Olivier Pinaud, et al.. ÉTUDE DES MÉCANISMES DE CORROSION ET PROTECTION CONTRE LA CORROSION POUR LA MINIMISATION DE LA SIGNATURE ÉLECTRIQUE DES BÂTIMENTS DE LA MARINE. 7èmes Journées Protection Cathodique et Revêtements Associés, Jun 2022, Juan-les-pins, France. hal-03698197

HAL Id: hal-03698197
https://hal.science/hal-03698197

Submitted on 17 Jun 2022

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.

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE CORROSION ET PROTECTION CONTRE LA CORROSION POUR LA MINIMISATION DE LA SIGNATURE ÉLECTRIQUE DES BÂTIMENTS DE LA MARINE

Marie MINOLA [a], Virginie ROCHE[a], Jean-Claude LEPRETRE[a], Olivier CHADEBEC[b], Olivier PINAUD[b], Michaël NALE[b], Laure-Line ROUVE[b], Cédric GOËAU[c]

[a]Univ. Grenoble Alpes (laboratoire LEPMI, CNRS Grenoble INP,Phelma Campus, UMR 5279, 1130 Rue de la piscine 38402 Saint-Martin d'Hères, France)
[b]Univ. Grenoble Alpes (laboratoire G2Elab, CNRS Grenoble INP, Bâtiment GreEn-ER, 21 avenue des martyrs, CS 90624, 38031 Grenoble CEDEX 1, France)
[c]DGA Techniques Navales (Brest, France)

Abstract

In recent decades, research for the optimization of corrosion protection systems has focused on both the reduction of energy consumption and the electromagnetic discretion of ships. Among the sources impacting the electromagnetic signature of ships, corrosion processes and corrosion protection are the most important. Representing a detection risk for naval vessels, this signature has to be reduced without comprising an optimal corrosion protection of ships. The prediction of the electromagnetic signature of ships is very often done by numerical modeling of the propagation of electromagnetic fields. The CorOns solver, based on the boundary element method, at the origin of the inter-laboratory collaboration (DGA, G2Elab and LEPMI), has been developed in this context. These researches are based on experimental studies of interfaces and their evolution according to different corrosion scenarios encountered in real conditions. The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and voltammetry, allowed to characterize the different interfaces present at the scale of the ship hull: propeller material (stainless steel and NAB) and hull (painted and unpainted carbon steel) in synthetic sea water. Studies carried out during this project show that diffusion of dissolved oxygen under cathodic polarization, is the main factor that influences current densities and thus the electrical signatures of the ships. Under open circuit conditions, EIS showed that the electrochemical behavior of painted steel and chemically passivated martensitic steel is not impacted by the variation of the physical conditions of the environment. A simple CPE//R circuit was used to modelize the protective layer formed onto the studied substrates. The normal distribution of time-constant related to the variation of the resistivity of the layers has been modeled by a power law model for the CPE [2], [3], [4], [5]. The same type of circuit was used for the unpainted steel studied at different temperatures. In this case, the CPE is modeled by Brug's (surface distribution of time-constant related to a distribution of capacitance = CPE behaviors) [6]. The dynamic conditions and the state of ageing of the surface appeared as key factors for the definition of the boundary conditions in the CorOns solver. Finally, the impact of ageing was also observed on the painted samples. After 2 years of immersion, the resistance of the painting decreases by a factor 10. Whereas visually the paint didn't show any defect, the impedance spectroscopy highlighted the

observation of new corrosion process presumably due to progressive porosity of the paint deposited onto substrate. This suggests that painted steels, even without apparent defects, can no longer be considered as insulating surfaces along time in the numerical simulation approach. A non-proportional relationship between the percentage of painted free surface and the current densities was also observed under cathodic protection conditions, related to “boundary effect”. Larger scale tests on physical scale model validated the use of the polarization curves obtained in the laboratory as boundary conditions in the CorOns solver.

Mots-clés : Cathodic protection, marin corrosion, ICCP, Electrochemical spectroscopy, numerical simulation

TEXTE COMPLET

Ces dernières décennies, les recherches menées pour l'optimisation des systèmes de protection contre la corrosion portent à la fois sur la réduction de la consommation d'énergie et sur la discrétion électromagnétique des navires. Parmi les sources impactant la signature électromagnétique des navires, les processus de corrosion et de protection contre la corrosion, sont majoritaires. Il est devenu important de réduire cette signature, tout en garantissant une protection optimale contre la corrosion des navires. La prédiction de la signature électromagnétique des navires, passe très souvent par la modélisation numérique de la propagation des champs électromagnétiques dans les environs de la carène des navires. Le solveur CorOns, basé sur la méthode d'intégrale de frontière, à l'origine de la collaboration inter-laboratoires (DGA, G2Elab et LEPMI), a été développé dans ce contexte de recherche. Cette méthode d'intégrale de frontière ou BEM en anglais (Boundary Element Method), repose sur la discrétisation de la carène des navires en petites surfaces identiques, appelées écailles, formant ainsi un maillage du système étudié. À chacune de ces écailles est attribué un modèle de corrosion qui lui sera propre en fonction de sa position et son environnement. Ces méthodes de résolutions numériques ont fait l'objet d'un autre projet de thèse [1]. Comme toutes résolutions numériques, des conditions limites sont à prévoir et sont constituées de données expérimentales, ici les courbes de polarisation (I en fonction de E). Un travail de recherche, a donc été réalisé en amont, sur l'étude expérimentale des interfaces et de leur évolution suivant les différents scénarios de corrosion rencontrés dans les conditions réelles.

C'est dans cette démarche que s'inscrit ce projet de thèse dont les résultats sont présentés brièvement dans ce résumé. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et de la voltampérométrie, a permis de caractériser les différentes interfaces présentes à l'échelle de la carène d'un navire : matériau d'hélice (acier inoxydable et NAB) et de carène (acier carbone peint et non-peint) en eau de mer synthétique. Les différentes études menées durant ce projet, montrent que les densités de courant et donc indirectement les signatures électriques des navires, sont les plus impactées lorsque le système est limité par la diffusion du dioxygène dissous sous polarisation cathodique. A l'abandon (corrosion naturelle), la SIE a montré que le comportement de l'acier peint et l'acier martensitique passivé chimiquement, n'étaient pas impactés par la variation des conditions physiques du milieu. Un circuit R // CPE est utilisé pour caractériser la couche protectrice observée sur ces matériaux. La dispersion normale des constantes de temps liée à la variation de résistivité des couches a été modélisée par une loi de puissance pour le CPE [2-5]. Pour rappel, l'élément à phase constante, « CPE », est un outil mathématique permettant de modéliser la dispersion des constantes de temps liée à une interface hétérogène en structure et/ou en composition. La capacité sera dite non-idéale pour le phénomène

résito-capacitif concerné. Le même type de circuit est utilisé pour l'acier non-peint étudié à différentes températures. Dans ce cas, le CPE représente la double couche et est calculé par la loi de Brug (dispersion surfacique des constantes de temps) [6]. Toutefois, sous conditions dynamiques à l'abandon ou encore sous vieillissement à -0,8 V_{ECS} (condition de protection cathodique), l'acier non peint voit son interface fortement évoluer avec l'apparition par exemple d'un dépôt de produits de corrosion représenté par un second phénomène R//CPE au moins. Sous protection cathodique, à -0,8 V_{ECS}, le dépôt observé est bien du type calco-magnésien, comme attendu d'après les nombreuses études menées sur les aciers immergés dans ces conditions de polarisation en milieu marin. Les propriétés barrières de ce dépôt, ont pu une nouvelle fois être observées dans cette étude, avec une diminution des densités de courant observées après 4 jours sous protection cathodique. Les conditions d'agitation de l'électrolyte et l'état de vieillissement de la surface, sont donc apparus comme les facteurs importants à prendre en compte pour les conditions limites du solveur CorOns. Toujours sous conditions de protection cathodique (-0,8 V_{ECS}), il a également été observé qu'une interruption de 24h, après 4 jours sous protection continue, affectait peu les densités de courant. En revanche, la spectroscopie d'impédance comme la caractérisation MEB, ont mis en évidence une fragilisation du dépôt calo-magnésien. Afin de prendre en compte ces dépôts de produit de corrosion, il est donc envisageable de réaliser des étapes de pré-conditionnement des interfaces afin de se rapprocher, au mieux, des conditions réelles pour la simulation numérique de la signature électrique des navires.

Finalement, l'impact du vieillissement a également été observé sur des échantillons peints, avec au bout de 2 ans d'immersion, une perte d'un facteur 10 pour la résistance caractéristique de la peinture. Même si visuellement la peinture ne présentait pas de défaut, la spectroscopie d'impédance a permis d'observer des processus de corrosion supplémentaires qui laissent envisager un comportement intégrant une porosité dans la peinture. Cela suggère que les aciers peints vieillis, même sans défaut apparent, ne peuvent plus être considérés comme des surfaces isolantes lors des simulations numériques. Une relation de non-proportionnalité entre le pourcentage de surface libre (sans peinture) et les densités de courant a également été observée sous conditions de protection cathodique due à la présence d'« effets » de bord entre peinture et substrat.

De ces résultats, il a donc été vu que principalement sous conditions de protection cathodique, la signature électrique est dépendante de l'état de surface des matériaux. Actuellement, ces aspects sont intégrés dans le solveur via l'utilisation des courbes de polarisation obtenues dans différentes conditions. Il reste à vérifier la bonne concordance entre les résultats obtenus numériquement et ceux obtenus expérimentalement à l'échelle du laboratoire, mais également à l'échelle d'un pilote. À

ce niveau, du point de vue expérimental, le changement d'échelle avec des tests sur un banc d'essai (pilote), a permis de valider l'utilisation des courbes de polarisation obtenues en laboratoire comme conditions limites au niveau du solveur CorOns. Ces observations ont été faites sur l'un des matériaux d'hélices le NAB. Il reste cependant à vérifier ces aspects sur les autres matériaux, en particulier le matériau de carène. Cela constitue l'un des sujets de poursuite de ces travaux en cours de réalisation.

Bibliographie :

[1]. M. Nale, "Développement et validation de modèles transitoires et multi-échelles de signatures électriques sous-marines de navires," Université Grenoble Alpes -G2elab-ERT, 2022.

[2]. B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films_II Application," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, p. C458, 2010, doi: 10.1149/1.3499564.

[3]. M. E. Orazem *et al.*, "Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. C215–C225, Mar. 2015, doi: 10.1149/2.033306jes.

[4]. B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6218–6227, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.065.

[5]. B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films_I Theory," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, p. C452, 2010, doi: 10.1149/1.3499564.

[6]. G. J. J. Brug, A. L. G. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, no. 1–2, pp. 275–295, 1984, doi: 10.1016/S0022-0728(84)80324-1.