



Publications du
CENTRE NATIONAL POUR L'EXPLOITATION DES OCEANS
(CNEXO)
Série : Actes de colloques

N° 3 - 1974

CORROSION MARINE
MOYENS DE PROTECTION

Colloque International CEFRACOR 74

4 - 7 juin 1974

LA BAULE

12 007

PUBLICATION DU
CENTRE NATIONAL POUR L'EXPLOITATION DES OCEANS
(C N E X O)



CORROSION MARINE

MOYENS DE PROTECTION

AVANT - PROPOS

Le colloque International CEFACOR 74 constitue la 78ème manifestation de la Fédération Européenne de Corrosion.

Il est organisé par le CENTRE FRANCAIS DE LA CORROSION, avec la collaboration de :

- CENTRE NATIONAL POUR L'EXPLOITATION DES OCEANS (C.N.E.X.O.)
- CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES OCEANOGRAPHIQUES (C.R.E.O.)
- ASSOCIATION DES INGENIEURS EN ANTI-CORROSION (A.I.A.C.)

sous la présidence d'honneur et le haut patronage de Monsieur le Ministre de l'Aménagement du Territoire, de l'Équipement, du Logement et des Transports.

SOMMAIRE

GENERALITES ET ASPECTS SCIENTIFIQUES

M. le Prof. G. CHAUDRON, membre de l'institut et président du CEFRACOR.
Allocution d'ouverture et rappel de quelques essais de corrosion marine.

M. le Prof. P. LACOMBE, président du Comité scientifique d'organisation et vice-président du CEFRACOR

Introduction au Colloque :

*M. le Prof. J. TALBOT, Directeur-adjoint de l'E.N.S.C.P.,
MM. GUILHAUDIS et CHADAL-ANGLAY, du Centre de Recherches de Voreppe
d'ALUMINIUM-PECHINEY.*

Quelques problèmes de corrosion dans l'eau de mer et notamment de la corrosion par effet Evans.

Exposé :

M. J. THEBAULT, Ingénieur au C.N.E.X.O.

Problèmes posés par la mise en place d'un système de banque de données dans le domaine de la corrosion et de la protection en milieu marin - Objectifs à atteindre.

CORROSION EN ATMOSPHERE MARINE

Conférence :

M. P. MORISSET, Directeur à l'AFNOR.
Normalisation et corrosion marine.

Communications :

M. GUILHAUDIS, du Centre de Recherches de Voreppe d'ALUMINIUM-PECHINEY
Observations sur des pupitres en alliage d'aluminium exposés en bord de mer depuis 25 ans.

M. PATRIE, du Centre de Recherches de Voreppe d'ALUMINIUM-PECHINEY
Tenue à l'atmosphère marine de demi-produits anodisés destinés au bâtiment.

MM. LERNER et DOST, Ingénieurs à la Société Aérospatiale.
Corrosion sous tension des aciers maraging en atmosphère marine - Améliorations.

Melle HURET, Service Technique de l'Aéronautique.
Moyens de protection utilisés sur les avions marins.

M. FLAMBARD, Laboratoire du CETIM - Senlis
Nouvelle méthode non destructive pour la mesure de l'épaisseur d'un revêtement métallique (notamment contre la corrosion marine) le long d'une pièce filetée en acier.

CORROSION EN ATMOSPHERE MARINE

Conférence :

M. le Prof. G. TRABANELLI, Centre d'Etude de la Corrosion "Aldo Dacco", Ferrare.

Etat actuel et évolution des possibilités des inhibiteurs de corrosion en milieu marin.

Communications :

M. LEGRAND, Laboratoire des Etudes et Recherches E.D.F., Les Renardières.
Résultats d'essais de divers moyens de protection de la boulonnerie en atmosphère marine.

M. DECHAUX, Ingénieur en chef du G.M.

Moyens de protection et leur entretien sur le paquebot "France".

Ingénieur Général FAMY, président du groupe permanent d'étude des marchés (peintures et vernis)

Essais et qualification des peintures.

M. BENSIMON, ingénieur-conseil, au nom d'un groupe d'ingénieurs de la section d'étude n° 4 du CEFRACOR.

Evolution des résultats d'essais de corrosion in situ en atmosphère et en immersion marines après 6 ans.

CORROSION MARINE EN MILIEU IMMERGE

Conférence :

M. le Prof. E. MOR, Laboratoire de corrosion marine des métaux, Gênes.

Relation entre les défauts d'élaboration des toles navales et le début du processus de leur corrosion.

Communications :

M. W.W. KIRK, directeur du Francis L. Laque Corrosion Laboratory, MM. B. TODD ingénieur International Nickel Ltd, J. GRILLIAT ingénieur, International Nickel France
Les alliages de nickel utilisés dans les structures et les appareils immergés ou semi-immergés dans l'eau de mer.

M. SAMARAN, Elf-Erap.

Influence des conditions locales sur la protection cathodique des structures off-shore.

M. ROMANOVSKY, Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques.

La pollution thermique dans le port de Dunkerque.

M. RACLOT, Ingénieur-conseil.

Les anodes de protection cathodique en milieu marin - choix et efficacité.

M. HEUZE, Directeur de la SECCO

Interprétation et application du potentiel de protection cathodique.

CORROSION DUE A L'UTILISATION INDUSTRIELLE DE L'EAU DE MER

Conférence :

M. J. HOCHMANN, Ingénieur-conseil à la Sté Creusot Loire, (non publiée)
Comportement des aciers inoxydables à l'eau de mer.

Communications :

M. VARGEL, Centre de Recherches de Voreppe - ALUMINIUM-PECHINEY.
Les alliages d'aluminium dans les installations de désalement de l'eau de mer.

M. PEPIN-DONAT, Ingénieur à la Sté TREFIMETAUX.
Les cupro-nickel.

MM. CORIOU, MAHIEU et GRALL, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses (non publiée)
Comportement à la corrosion de divers aciers faiblement alliés pour leur utilisation dans les usines de désalement d'eau de mer.

M. LEFRANCOIS, Ingénieur à E.D.F.
Les différents types de protection contre la corrosion mis en oeuvre à l'usine maremotrice de la Rance.

CORROSION DUE A L'UTILISATION INDUSTRIELLE DE L'EAU DE MER

Conférence :

M. P. BERGE, chef du département Etudes matériaux du Centre de Recherches E.D.F. Les Renardières, en collaboration avec MM. J.R. DONATI, J. LEGRAND et D. VILLARD du Centre de Recherches E.D.F. Les Renardières.
Etudes sur des tubes en titane pour condenseurs de centrales électriques en bord de mer.

Communications :

M. ALFANDARY, Ingénieur E.D.F. et vice-président de l'A.I.A.C.
Corrosion de tubes de condenseurs en alliage cuivreux dans les centrales E.D.F. à refroidissement par l'eau de mer.

MM. DEFRANOUX, CROLET, DE GELAS et SERAPHIN, du Centre de Recherches métallurgiques de la Sté UGINE ACIERS.
Sur les modes de résistance des aciers inoxydables et du titane à la corrosion par l'eau de mer.

MM. TOSKER et AUBINAIS, Ingénieurs E.C.A.N. (non publiée).
Quelques problèmes de corrosion dans les circuits d'eau de mer.

M. J. MONTUELLE, Directeur-adjoint du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry (C.N.R.S.) et conseiller scientifique du CEFRACOR.
Conclusions du colloque.

INTRODUCTION AU COLLOQUE INTERNATIONAL CEFRACOR

Par

Le Professeur G. CHAUDRON
Président du Cefracor

Comme Président du Centre Français de la corrosion, j'ai l'honneur d'annoncer l'ouverture du Congrès sur la corrosion par l'eau de mer, qui se tient cette semaine à La Baule sous la présidence d'honneur et le haut patronage de M. le Ministre chargé de l'aménagement du territoire, avec la collaboration de plusieurs centres d'études : le Centre national pour l'exploitation des océans, le Centre d'études et de recherches océanographiques, l'Association des ingénieurs en anticorrosion.

Je voudrais rappeler certaines études qui ont été effectuées il y a déjà un certain nombre d'années. Il est important de remarquer que le programme des communications, au cours de nos journées actuelles, est beaucoup plus général que ce qui avait été envisagé lors des réunions de Cannes et de Monaco.

Je crois qu'il est bon de rappeler que nos études sur la corrosion marine par l'eau de mer ont débuté en France en 1924. Elles ont abouti à cette époque à la découverte de nouveaux alliages résistant à l'eau de mer : des alliages aluminium-magnésium (ou "alumags") qui étaient préparés à partir de métaux d'une pureté relativement grande.

C'est également à cette époque que l'on a envisagé l'étude de l'eau de mer et de ses propriétés chimiques. Avant 1930, l'eau de mer était considérée comme une simple solution de chlorure de sodium à 3 %, et l'on se souciait fort peu des autres éléments à faible teneur qu'elle pouvait contenir. C'est un sujet qui a embarrassé de nombreux chercheurs.

Bien entendu, il n'était pas question non plus de l'évolution de composés organiques, ni du rôle ou de l'existence de réactions photochimiques qui modifient complètement la concentration en oxygène. On sait en effet, maintenant, que la photosynthèse est la réaction qui introduit le carbone dans le cycle des réactions en libérant en même temps de l'oxygène.

Les eaux de mer synthétiques qui ont été imaginées ont fait dire avec justesse à de nombreux auteurs que l'eau de mer est vivante et que l'on doit tenir compte de ce fait capital dans les études de corrosion.

L'attaque des métaux et alliages dans l'eau de mer est due à un phénomène électrochimique qui, aujourd'hui, est bien connu. A la surface des métaux il se forme des piles locales, et c'est la dépolarisation de ces piles par l'oxygène qui entraîne l'attaque anodique du métal, donc la corrosion du métal.

Somme toute, l'attaque dépend principalement de la combustion de l'hydrogène

sur les cathodes. Or, fait essentiel dans le cas de l'eau de mer, les phénomènes électrochimiques sont sensiblement ralentis par suite de la présence d'inhibiteurs présents dans l'eau de mer. C'est en 1937 que l'on a parlé pour la première fois, au congrès de corrosion de Monaco, du rôle de ces inhibiteurs.

En effet, dans l'eau de mer il y a, comme on le sait très bien, des ions magnésium et des ions calcium qui se déchargent sur les cathodes et d'où il résulte un dépôt de magnésie et de chaux qui ralentit notablement le mécanisme de dépolari-sation cathodique. Il en résulte une diminution sensible du débit des piles locales et par suite de la corrosion dans l'eau de mer.

Mais l'eau de mer présente une autre caractéristique d'un grand intérêt, due à la présence de carbonates et de phosphates qui maintiennent le pH dans des limites très étroites. Ces corps, dits "tampons", gênent l'établissement d'une va-riation de pH, d'où il résulte une protection par effet tampon et par les inhibi-teurs.

Ces recherches ont joué un grand rôle dans les travaux qui ont été effectués pour la préparation d'alliages moins ou peu corrodables, en particulier, comme nous l'avons dit dans la question des alliages aluminium-magnésium, mais également dans les alliages ferreux et les aciers.

Avant la guerre, l'Office technique pour l'utilisation de l'acier a réalisé des essais naturels dans l'eau de mer dans différentes stations, mais également dans les eaux de rivière et dans les eaux de source. Ces essais ont permis de mettre en évidence des différences importantes qui existent entre différents milieux d'attaque, par exemple entre l'eau de mer et les eaux douces plus ou moins polluées.

Je ne voudrais pas terminer ce préambule sans attirer l'attention des par-ticipants sur l'importance des travaux effectués dans divers centres d'essais, ce qui permet d'établir des comparaisons extrêmement fructueuses sur le rôle des diffé-rents facteurs de l'attaque et de la protection et de découvrir de nouveaux alliages légers ou ferreux.

QUELQUES PROBLEMES DE CORROSION DANS L'EAU DE MER
ET NOTAMMENT LA CORROSION PAR EFFET EVANS

Par

J. TALBOT,* A. GUILHAUDIS** et B. CHEDAL-ANGLAY**

Dans ce colloque consacré à la corrosion par l'eau de mer, vous avez pu observer que les conférences ou communications qui seront faites ont pour objet dans leur grande majorité l'étude du comportement des matériaux métalliques soumis à l'agression par ce milieu naturel. Il ne faut pas s'étonner de cet état de choses qui montre bien tous les efforts qui ont été faits par les métallurgistes pour définir des alliages et des conditions d'emploi susceptibles de présenter une bonne résistance à la corrosion par l'eau de mer.

Il convient cependant de ne pas oublier que la corrosion est le résultat de l'existence d'un couple constitué par le matériau métallique et le réactif, et que les caractéristiques du réactif ont également une grande importance sur l'évolution de la corrosion.

Lorsqu'il s'agit de l'eau de mer, l'accent doit être mis sur le fait que le réactif se caractérise par une remarquable constance, si l'on fait abstraction de la pollution qui la gagne hélas de plus en plus, et dont nous ne parlerons pas ici bien qu'il s'agisse d'un problème particulièrement important.

Il est des cas cependant où localement, par suite de la géométrie des pièces métalliques ou des conditions d'emploi, l'eau de mer subit des modifications dans sa composition aussi bien pour ce qui concerne la concentration en sels que la teneur en gaz dissous.

Je me propose de parler de l'influence de la concentration en oxygène dissous sur la corrosion de différents métaux et alliages mis au contact de l'eau de mer. Je m'inspirerai essentiellement de travaux récents qui ont été faits au laboratoire de Voreppe par CHEDAL-ANGLAY et GUILHAUDIS et auxquels j'ai été un peu associé puisqu'ils entraient dans le cadre d'une thèse dont le sujet avait été établi en liaison avec le CNEXO, et qui avait été placée sous ma responsabilité scientifique.

En 1922, EVANS a montré que des métaux usuels plongés dans l'eau de mer ou dans une solution aqueuse de chlorure de sodium pouvaient, dans certaines conditions, être le siège d'un phénomène de corrosion et il a attribué l'attaque localisée du métal à un phénomène électro-chimique dû à une différence de concentration en oxygène de la solution.

* Ecole Nationale Supérieure Chimie de Paris

** Centre de Recherches de Voreppe (Aluminium Pêchiney)

Des zones cathodiques et des zones anodiques se forment à la surface du métal, et les régions anodiques sont attaquées. Si la densité de courant débitée par la pile est élevée, l'attaque du métal peut avoir des conséquences très graves. On a formé une pile dite de concentration.

Les électrochimistes dont il faut souligner l'importance de la contribution qu'ils ont apportée à l'étude des phénomènes de corrosion en solution même, si quelquefois ils ont tendance à négliger l'influence des facteurs purement métallurgiques, connaissent bien le fonctionnement des piles créées par deux solutions d'un même sel, à deux concentrations différentes, les électrodes de la pile étant identiques. Par exemple, la pile



est une pile de concentration dont il est possible de calculer la force électromotrice par la relation de Nernst.

Le mérite d'EVANS a été de comprendre que les différences locales de concentration en oxygène dissous pouvaient provoquer un phénomène de corrosion sur un morceau de métal homogène. Cependant, cette théorie a été à l'origine l'objet de nombreuses controverses de la part de chercheurs qui contestaient son exactitude.

Il me paraît donc utile d'indiquer quelle a été la contribution des savants français dans la compréhension de ce phénomène. Leurs travaux ont eu une importance fondamentale en apportant des preuves expérimentales nouvelles qui ont conduit à l'adoption définitive de la théorie d'EVANS.

Ce sont tout d'abord CHAUDRON et HERZOG qui ont conçu un dispositif simple montrant que l'oxygène était à l'origine de la corrosion d'une pile dont les deux électrodes étaient prélevées dans un même métal ou alliage (Figure 1). Il s'agissait de fer ou de duralumin. Ils ont montré l'influence d'un certain nombre de facteurs, dont celle de la pression d'oxygène et du pH de la solution, ainsi que le rôle inhibiteur de certains ions.

Leurs travaux ont été prolongés par ceux de REILLER, élève de CHAUDRON, qui a mis au point une pile particulièrement simple et dont des générations d'étudiants, tout au moins ceux qui ont eu la chance de faire des manipulations de corrosion, ont pu apprécier l'élégance et le caractère très spectaculaire. Il est facile avec ce dispositif, d'étudier l'influence du débit d'oxygène, c'est-à-dire de la concentration dans le compartiment cathodique, et aussi celui de la température. Le potentiel des deux électrodes peut être mesuré pendant que la pile fonctionne. (Figure 2).

LACOMBE et CHAUDRON ont ensuite montré que la pile EVANS pouvait être considérée comme un couple entre le fer actif et le fer passif. L'anode est formée par du métal nu attaqué constamment, tandis que la cathode est constituée par une surface recouverte par une pellicule d'oxyde.

Cette comparaison entre les piles EVANS et les piles galvaniques est très importante. Nous aurons l'occasion de voir qu'il est souvent utile pour la compréhension de certains problèmes, de distinguer quelle est celle qui impose sa cinétique.

On me permettra d'ajouter, bien qu'il ne s'agisse pas directement de l'effet EVANS mais cela présente une importance essentielle pour la connaissance du phénomène, que c'est BECQUEREL qui en 1829 a le premier parlé de la dépolarisation des

piles par l'oxygène par action de ce gaz sur l'hydrogène adsorbé. On sait actuellement que dans l'eau exempte d'oxygène dissous, le fer ne rouille pas parce que les cathodes sont polarisées en permanence par l'hydrogène adsorbé.

Comment peut on actuellement présenter de façon simple le fonctionnement des piles de concentrations en oxygène ?

Dans une solution désaérée, l'oxygène diffuse à partir de l'interface air-solution. En captant des électrons présents à la surface du métal, l'oxygène réagit avec l'eau suivant la réaction :



Il en résulte un flux d'électrons depuis la partie du métal au contact de la région désaérée vers la partie au contact de la région plus riche en oxygène. Ce départ d'électrons favorise, à la base de l'éprouvette, le passage d'ions Fe^{2+} en solution alors que l'arrivée d'électrons interdit au fer, dans la région située vers l'interface solution-air, de passer en solution. La partie supérieure du fer constitue la cathode de la pile et n'est pas attaquée alors que la partie inférieure de l'éprouvette constitue l'anode de la pile et elle est attaquée. (Figure 3).

C'est sans doute le fait que cette interprétation peut paraître paradoxale, le métal au contact de la solution riche en oxygène n'est pas attaqué alors que celui au contact de la solution pauvre en oxygène est attaqué, qui explique les controverses qui ont marqué, il y a près de quarante années, l'interprétation du phénomène par EVANS.

Le tracé des courbes intensité-potentiel d'un métal, ici l'aluminium (Figure 4), plongé soit dans une solution aérée, soit dans une solution désaérée, montre bien que l'augmentation de la concentration en oxygène de la solution accroît la vitesse d'attaque du métal, mais que, dans le cas où une pile est constituée avec ces deux électrodes, c'est bien l'aluminium placé au contact de la solution riche en oxygène qui est la cathode de la pile puisque son potentiel est plus noble que celui de l'électrode plongée dans la solution pauvre en oxygène.

J'en arrive maintenant à la présentation des résultats obtenus par CHEDAL-ANGLAY et GUILHAUDIS sur l'aluminium et différents métaux et alliages.

Pour des raisons pratiques, la solution utilisée au laboratoire est soit une solution aqueuse à 3 % de NaCl, soit la solution A3 de l'aéronautique, (Norme NF A 91411). Elle contient 3 % de NaCl, tamponnée par un mélange d'acide borique et de phosphate disodique, pH 8. La teneur en oxygène, variable suivant les essais, est mesurée à l'aide d'une cellule Beckmann. Les expériences sont faites à 27°C.

Certains essais ont été effectués en milieu naturel dans différentes stations.

Voyons d'abord le cas de l'aluminium. Il faut noter que le potentiel de dissolution de l'aluminium dans la solution A3 n'est pas le même suivant que la solution est arérée par barbotage d'oxygène ou désaérée par barbotage d'argon, et qu'il dépend aussi de la pureté du métal.

E_d mV	A99	A5
Milieu aéré / E.C.S.	-1250	- 730
Milieu désaéré/E.C.S.	-1450	-1250

On voit donc a priori que, pour un aluminium donné, une pile fonctionnant par différence de concentration en oxygène pourra présenter une différence de potentiel en circuit ouvert de 520 mV pour l'A5 et 200 mV pour l'A99. Il convient également d'envisager l'influence de l'agitation de la solution qui modifie la vitesse à laquelle s'établit le potentiel stationnaire des électrodes. Dans le cas d'une solution agitée, on observe que le potentiel stationnaire est atteint en 1H30 et en 0H30 en solution désaérée non agitée.

La valeur du potentiel de rupture qui constitue un test de l'aptitude d'un métal à se corroder par piqûres en solution aérée, n'est pas très différente lorsqu'on passe de l'aluminium A5 à l'aluminium A99. Elle est de l'ordre de -730 mV/E.C.S., c'est-à-dire voisine du potentiel de dissolution de l'aluminium A5. La tendance de l'aluminium technique à se corroder par piqûres sera donc très nette alors qu'en solution désaérée elle est improbable.

L'étude des piles EVANS en solution aqueuse contenant 3 % de chlorure de sodium a été entreprise. La pile est constituée d'un compartiment aéré et d'un autre désaéré, les électrodes sont reliées électriquement entre elles et, en plus, on a placé dans chaque compartiment une électrode témoin isolée électriquement (Figure 5). S'il n'y a pas apport d'oxygène dans le compartiment aéré, la pile ne se forme pas immédiatement. Dans un premier temps, le courant électrique circule en sens inverse de celui que l'on attend. Au bout de 12 heures, la pile fonctionne dans le sens prévu. Par contre, si de l'oxygène barbote dans l'un des compartiments et de l'argon dans l'autre, la pile fonctionne immédiatement dans le sens prévu.

L'étude des courbes de décharge dans un circuit contenant une résistance extérieure montre que, dans le cas de l'aluminium A5, A99 et pour les alliages du type ASGM et AG4MC, les électrodes atteignent un potentiel commun. Par contre, dans le cas de l'acier doux, du zinc et du duralumin, on n'atteint pas une même valeur de la tension de décharge. Cette différence s'explique par le fait que, dans le second cas, les intensités de couplage sont plus fortes que dans le premier cas, 25 à 40 A/cm² au lieu de 4 à 12, si bien que la chute de tension due à la présence d'une résistance extérieure de couplage est négligeable. On peut pallier cette difficulté en utilisant un montage intentiostatique, c'est-à-dire en faisant circuler dans le couple, à l'aide d'un potentiostat, un courant d'intensité croissante, dans le sens normal de débit de la pile.

L'expérience montre que les piles fonctionnent sous contrôle cathodique dans le cas du fer et sous contrôle anodique dans le cas de l'aluminium, de ses alliages, et aussi du zinc (Figure 6).

Cependant, avec ce dispositif, différents phénomènes parasites liés notamment à l'existence d'une résistance de couplage, limitent l'interprétation des expériences. Un autre dispositif a donc été utilisé, il correspond à un cas courant de la pratique.

Une plaque de plexiglas est maintenue mécaniquement au contact des deux faces d'une éprouvette plane qui constituera l'anode de la pile. Une goutte de solution est placée sur chaque face de l'éprouvette avant la fixation du plexiglas. L'électrode est ensuite immergée. (Figure 7). Cette éprouvette est couplée avec une autre éprouvette nue du même métal.

Il s'agit bien d'une pile EVANS comme le montre le diagramme de polarisation sur lequel on note que la polarisation anodique n'est plus prédominante

(Figure 8).

La courbe donnant l'intensité du courant débité par une pile en A5 en fonction du temps présente tout d'abord une période d'induction dont la durée dépend de la teneur en oxygène et de l'agitation de la solution. L'état stationnaire est rapidement atteint car le volume de liquide sequestré sous le plexiglas étant très réduit, l'oxygène résiduel est très vite consommé. De plus, l'agitation y est pratiquement nulle. Cette électrode est donc plus reproductible que celle constituée par le même métal plongeant dans la même solution désaérée.

La pile ayant fonctionné suffisamment longtemps pour que l'état stationnaire soit atteint, on peut transporter les deux électrodes dans un dispositif à deux compartiments afin d'étudier l'influence de différents facteurs soit sur l'anode, soit sur la cathode.

L'agitation de la solution contenue dans le compartiment cathodique fait croître l'intensité débitée par la pile alors que l'intensité décroît si c'est la solution contenue dans le compartiment anodique qui est agitée. Dans ce second cas, on tend à détruire la pile de concentration. (Figure 9).

On peut également observer que l'aération ou la désaération du compartiment cathodique jouent le rôle prévu (Figure 10), ce qui démontre que, contrairement à l'hypothèse déjà émise, la différence de concentration en oxygène de la solution continue à jouer un rôle prépondérant même quand la pile a atteint un état stationnaire, c'est-à-dire quand le mécanisme des réactions anodique et cathodique est bien établi.

Il convient de signaler que, dans le cas de l'aluminium, l'effet BECQUEREL c'est-à-dire celui qui correspond aux modifications des réactions électrochimiques sous l'effet d'un rayonnement lumineux, et qui est bien connu pour le cuivre et ses alliages, existe également (Figure 11).

L'effet de la température peut aussi être mis en évidence. L'intensité débitée par la pile croît si l'on chauffe le compartiment anodique. Elle décroît si l'on chauffe le compartiment cathodique, après une période d'élévation du débit due à des phénomènes de convection. (Figure 12).

Ce dispositif permet également de connaître le pH des électrodes. L'éprouvette est retirée de la solution puis plongée dans l'azote liquide. Pour l'anode, on enlève le plexiglas. Dans le cas des deux électrodes, le liquide resté à leur contact étant solidifié, on dispose à leur surface un liquide indicateur de pH. La solution restant à la surface des électrodes nues, c'est-à-dire les cathodes, a le même pH que celui de la solution mère. Pour les électrodes initialement recouvertes de plexiglas, le pH du liquide qui les recouvre est compris entre 3 et 4.

Revenons au dispositif dans lequel les deux électrodes plongent dans le même récipient. L'électrode nue est très peu attaquée comparativement à l'électrode témoin, même après 800 heures d'immersion. Il y a une véritable protection cathodique de l'électrode nue par l'électrode recouverte de plexiglas. (Figure 13). La mesure de la perte de poids montre qu'au bout de 180 heures d'immersion, une électrode témoin a perdu 2,3 mg alors que l'électrode nue constituant la cathode de la pile ne perd que 0,1 mg.

Des essais identiques ont été faits avec d'autres métaux et alliages. Les alliages d'aluminium et le zinc se comportent comme l'aluminium technique. Par contre, l'acier doux se singularise nettement. La pile débite très peu de courant

et fonctionne dans le sens inverse. L'électrode sous plexiglas se recouvre de magnétite hydratée.

Des essais ont été entrepris en milieu marin. Les éprouvettes utilisées sont représentées sur la figure 14. Ce sont des rectangles de 200 x 150 mm, et une plaque de plexiglas de 30 mm de largeur les recouvre en leur milieu. Le rapport surface aérée/surface désaérée est de 5,6. Pour certaines expériences, la plaque de plexiglas a été remplacée par de l'acier F 17. Dans ce cas, deux piles interviennent : un couple galvanique et un couple EVANS. Les échantillons ont été exposés à Salins de Giraud et à Ostende. Ils sont soumis soit aux embruns, soit à l'action directe de l'eau de mer par immersion à faible profondeur. La durée des essais a été de 7 et 10 mois. A l'exception du zinc. Toutes les éprouvettes sont recouvertes de salissures. Après décapage, les éprouvettes sont examinées.

La figure 15 montre l'aspect de l'aluminium A5 recouvert partiellement de plexiglas ou d'acier F 17. La corrosion est homogène et relativement faible sous le plexiglas alors qu'elle est localisée et forte sous le F 17. Dans ce dernier cas en effet, l'aluminium est polarisé anodiquement par l'acier et le potentiel de piqûres est dépassé. L'attaque au voisinage des trous de fixation des éprouvettes apparaît sur la figure 16. Elle est faible dans le cas où une partie de l'aluminium est masquée par du plexiglas, forte lorsque le masque est en acier F 17. On note donc l'influence à distance de l'acier inoxydable. L'effet du couple existant entre l'aluminium A5 et l'acier F 17 est relativement faible sur les faces libres alors qu'il est important sur les faces masquées.

Les mesures de perte de poids effectuées sur ces éprouvettes confirment les observations visuelles. Elles montrent également que le duralumin se corrode beaucoup plus rapidement que l'A5, 20 fois plus environ.

Dans le cas de l'acier F 17, la corrosion est forte sur les zones recouvertes, le reste des éprouvettes étant peu attaqué. (Figure 17).

Lorsque les échantillons sont exposés aux embruns, le mécanisme de la corrosion est le même. Cependant, il faut noter que si l'on observe des points d'attaque répartis de façon apparemment aléatoire, la corrosion est localisée plus particulièrement sur les régions situées à la limite entre les zones aérées et désaérées où les dépôts de liquide séjournent le plus longtemps.

La vitesse d'attaque est plus grande pour les échantillons exposés à Ostende que pour ceux ayant séjourné à Salins de Giraud.

Une dernière série d'essais a été faite dans le but de mesurer l'intensité de couplage dans les éprouvettes précédentes. A cet effet, des électrodes nues et d'autres ayant la même surface que celles prenant naissance sur les grands échantillons ont été préparées et réunies entre elles électriquement. La densité de courant rapportée à l'anode est de $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour l'A 99, 6,6 pour l'A5 et 8,9 pour l'AU4G. Pour l'acier ordinaire, on retrouve une faible densité de courant de sens inverse à celui prévu.

L'aspect des éprouvettes est comparable à celui des grandes éprouvettes. Les figures 18 et 19 montrent bien, dans le cas de l'aluminium A5, le rôle protecteur qu'exerce l'éprouvette recouverte de plexiglas sur l'éprouvette nue.

Le travail qui a été effectué au laboratoire de Voreppe me paraît intéressant à plusieurs égards. S'il est important de connaître le comportement d'un matériau métallique placé au contact d'un autre matériau plus noble, il est également très utile de prévoir quelle sera la tenue d'un métal ou d'un alliage lorsque, dans un milieu donné, il y a localement des risques de séquestration du liquide agressif. La technique proposée est particulièrement simple et peut se prêter à des mesures quantitatives de densité du courant de corrosion alors que, jusqu'à maintenant, on devait le plus souvent se contenter d'observations qualitatives.

Prenons le cas de l'aluminium ou de ses alliages. Trois expériences simples peuvent être faites à partir de couples de corrosion.

I - Acier inoxydable, surface libre / aluminium, surface masquée
milieu aéré, agité / milieu non aéré, non agité

C'est le cas le plus défavorable pour l'aluminium. A la corrosion due à l'existence du couple galvanique se superpose celle résultant de l'effet EVANS.

II - Acier inoxydable, surface libre / aluminium, surface libre
milieu aéré, agité / milieu aéré, agité

Dans ce cas, seul intervient le couple galvanique.

III - Aluminium, surface libre / aluminium, surface masquée
milieu aéré, agité / milieu non aéré, non agité

Elle permet de déterminer la susceptibilité de l'aluminium à la corrosion par différence de concentration en oxygène.

La seconde expérience suggère également une méthode simple de protection cathodique dont l'utilisation n'est pas à écarter.

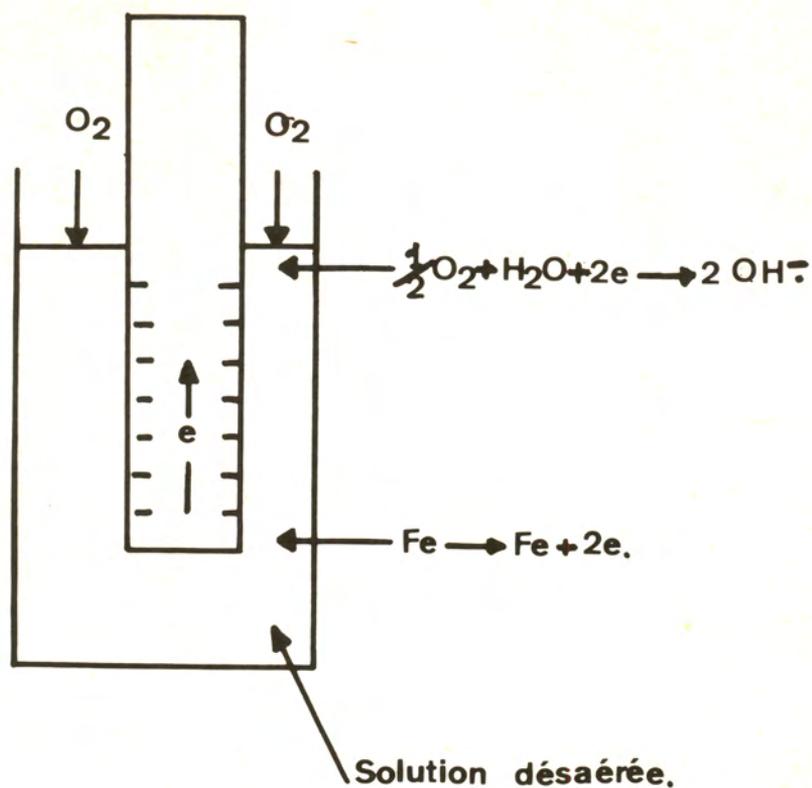


Figure 3 - Schéma indiquant le fonctionnement d'une pile EVANS

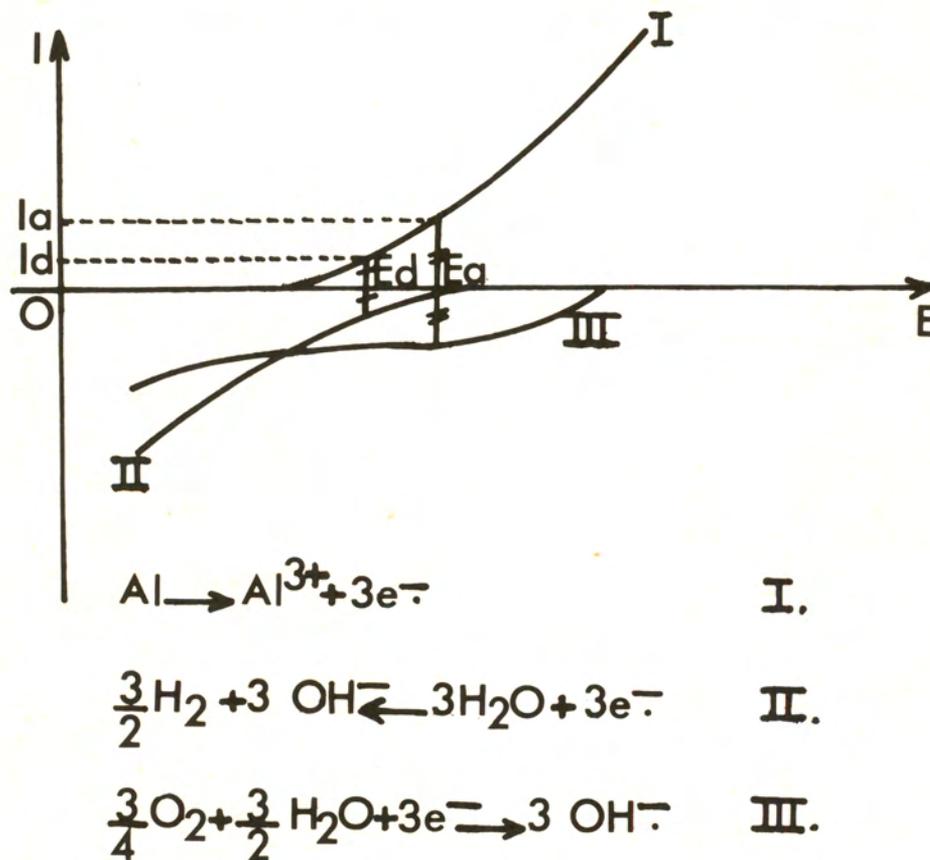


Figure 4 - Interprétation du fonctionnement d'une pile EVANS à partir des courbes intensité-potentiel

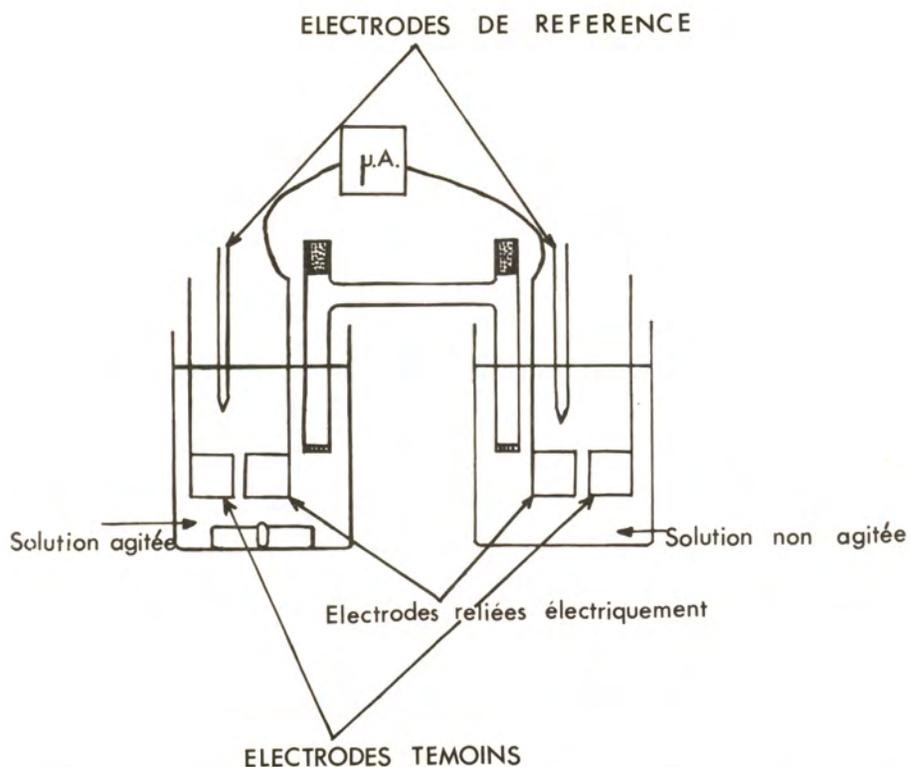


Figure 5 - Pile EVANS à deux compartiments contenant chacun une électrode témoin

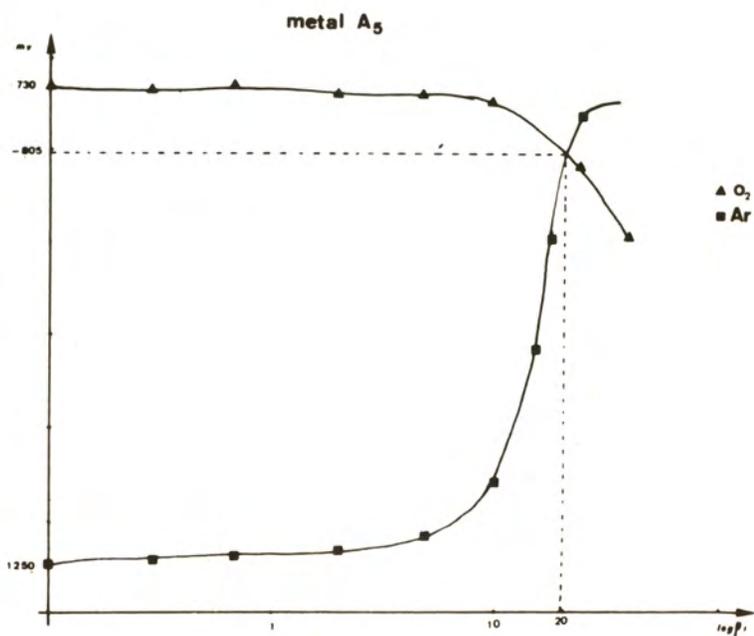


Figure 6 - Courbes de décharge d'une pile EVANS en aluminium A5

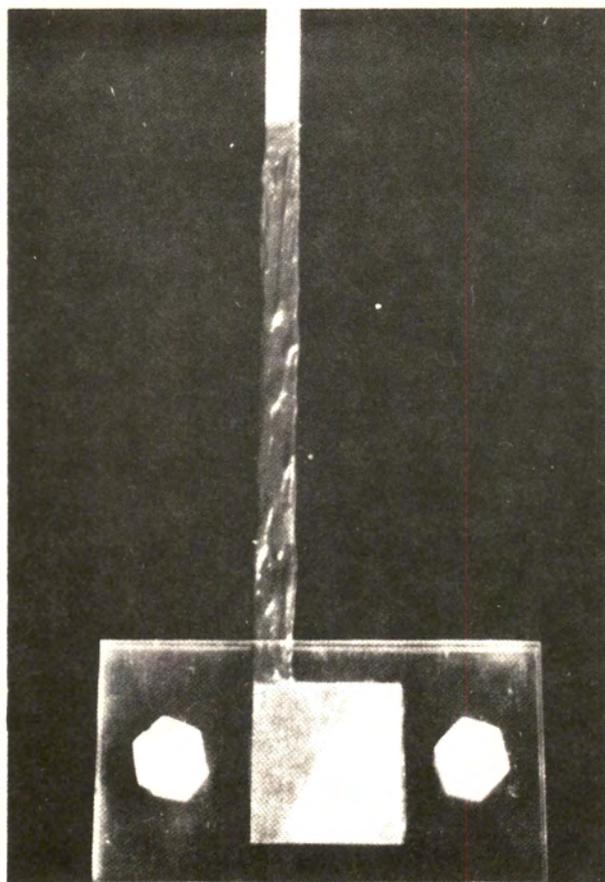


Figure 7 - Electrode recouverte de plexiglas

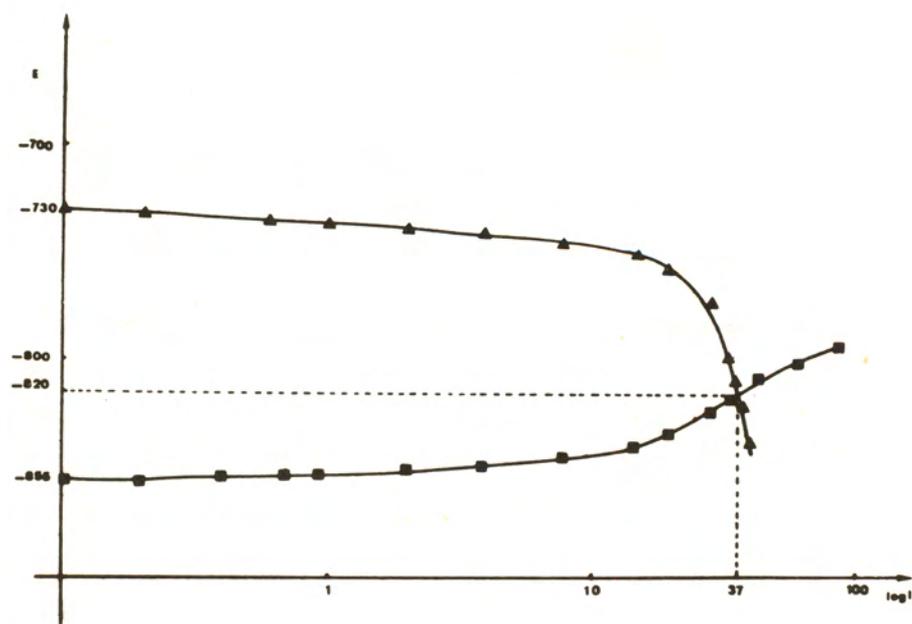


Figure 8 - Courbe de polarisation avec électrode recouverte de plexiglas

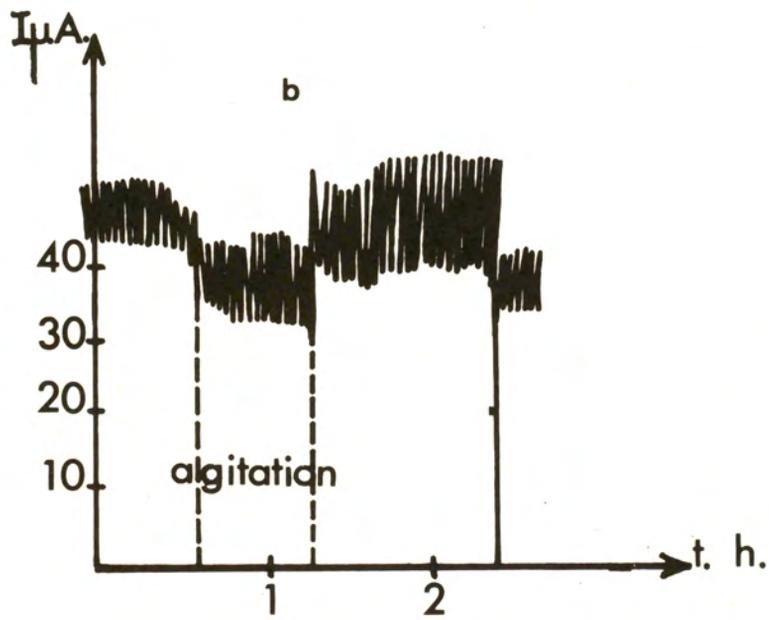
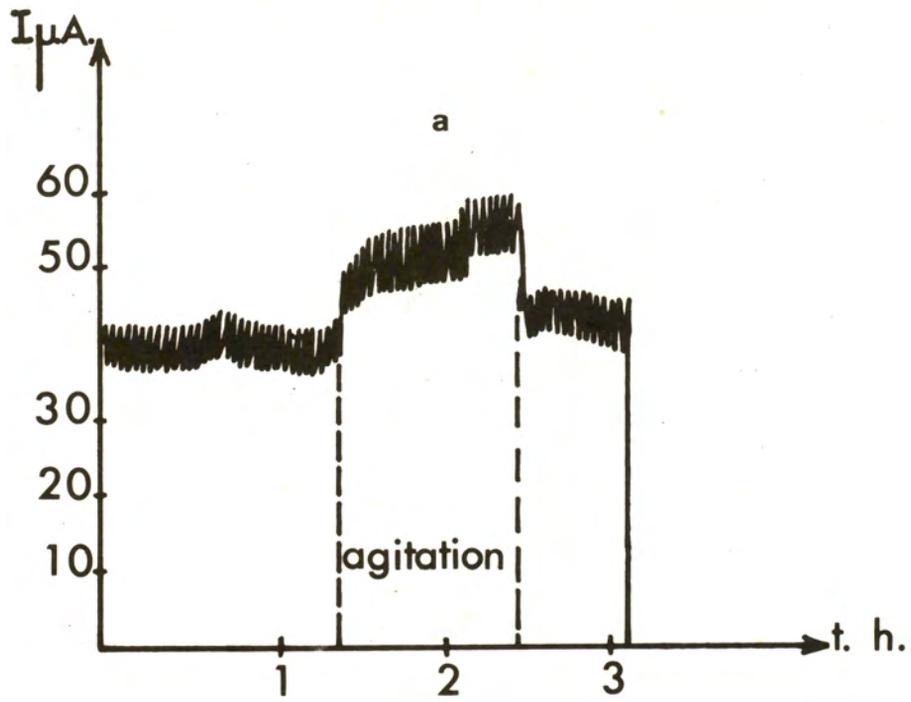


Figure 9 - Influence de l'agitation des compartiments
a - cathodique b - anodique

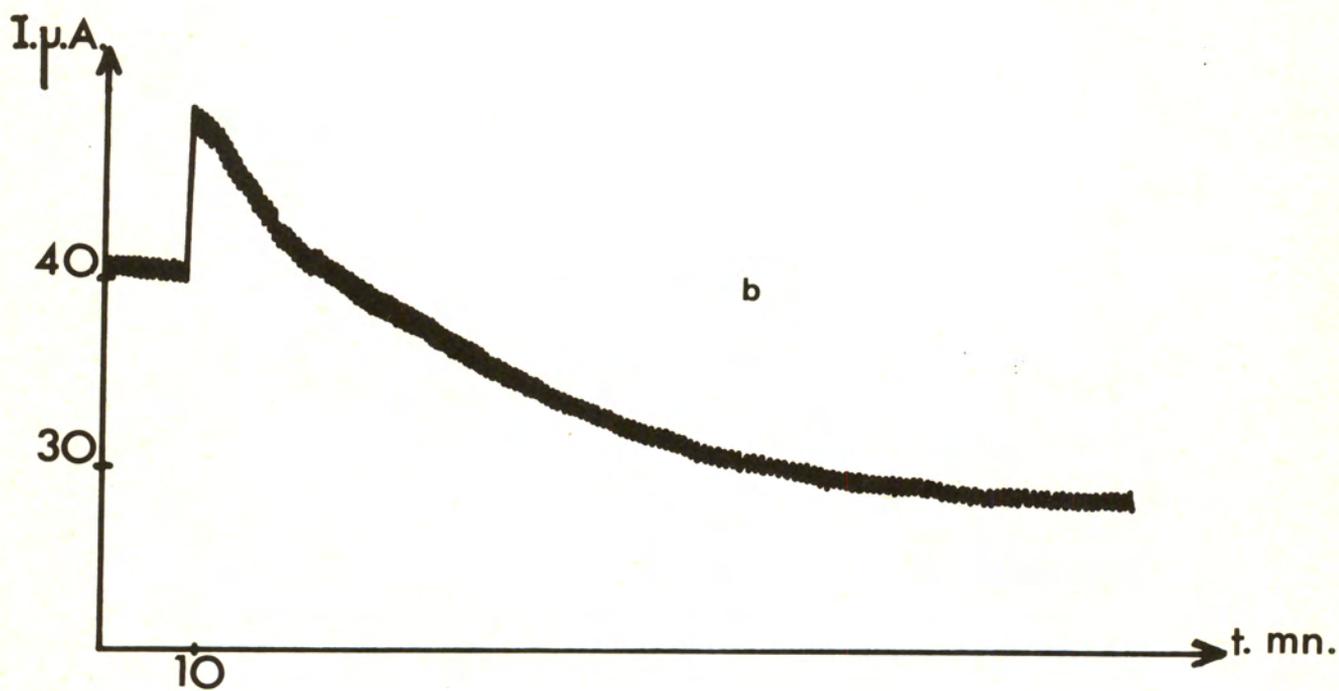
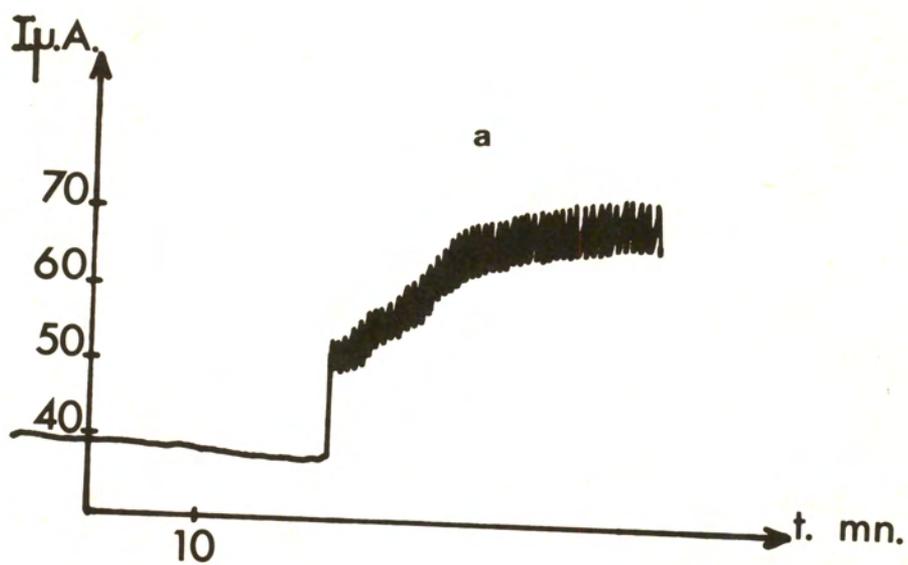


Figure 10 - Influence de la teneur en oxygène du compartiment cathodique
a - barbotage d'oxygène b - barbotage d'argon

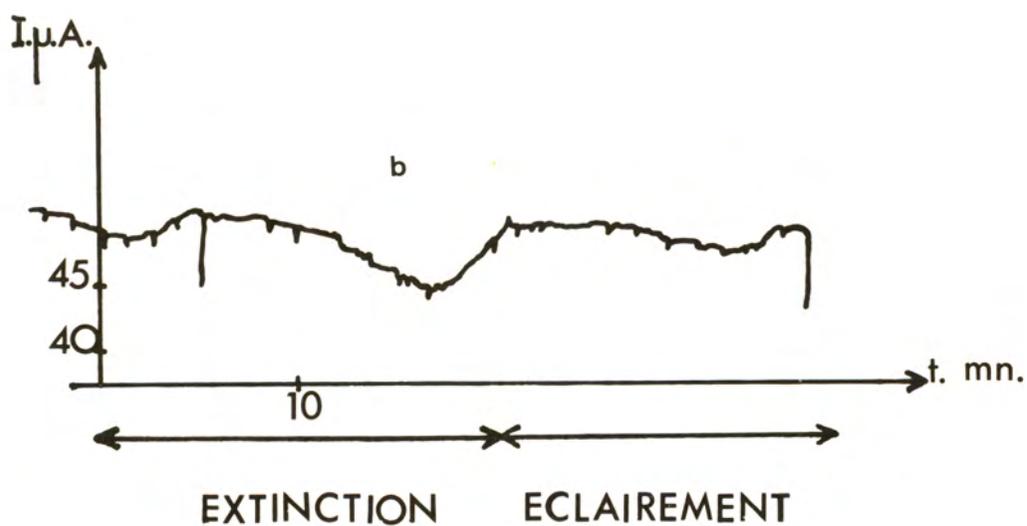
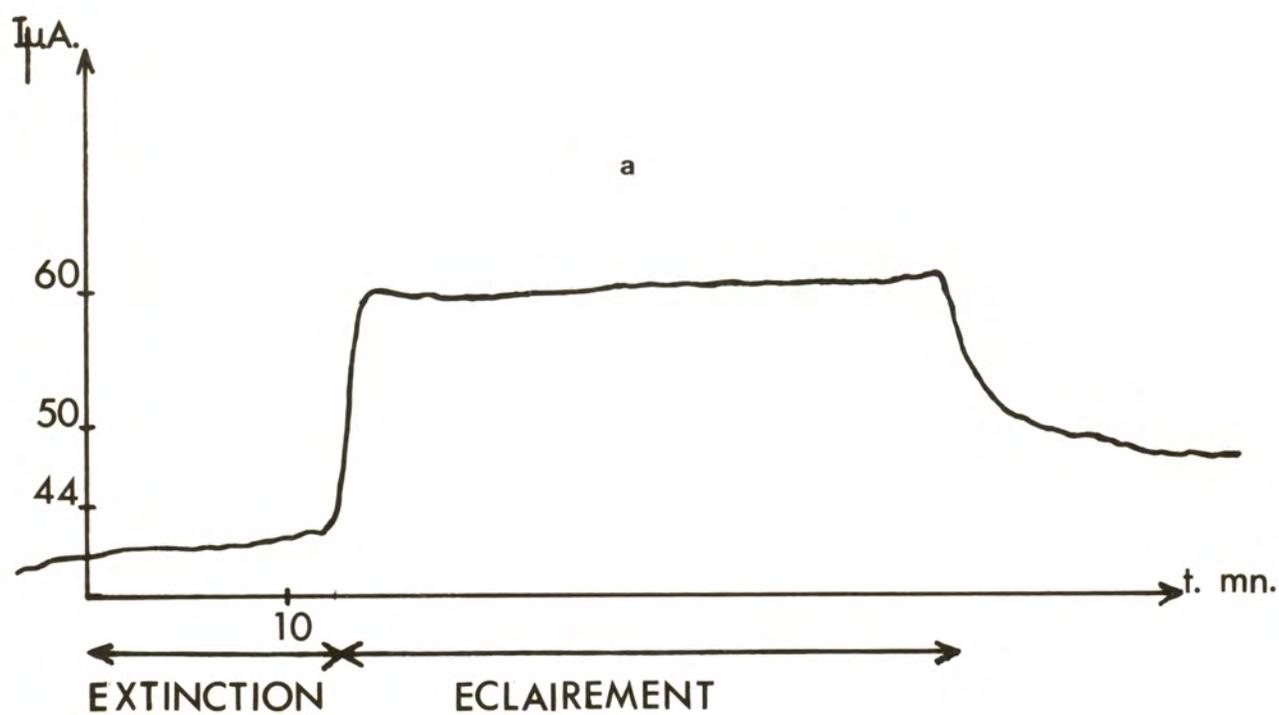


Figure 11 - Influence des radiations lumineuses
a - compartiment cathodique
b - compartiment anodique

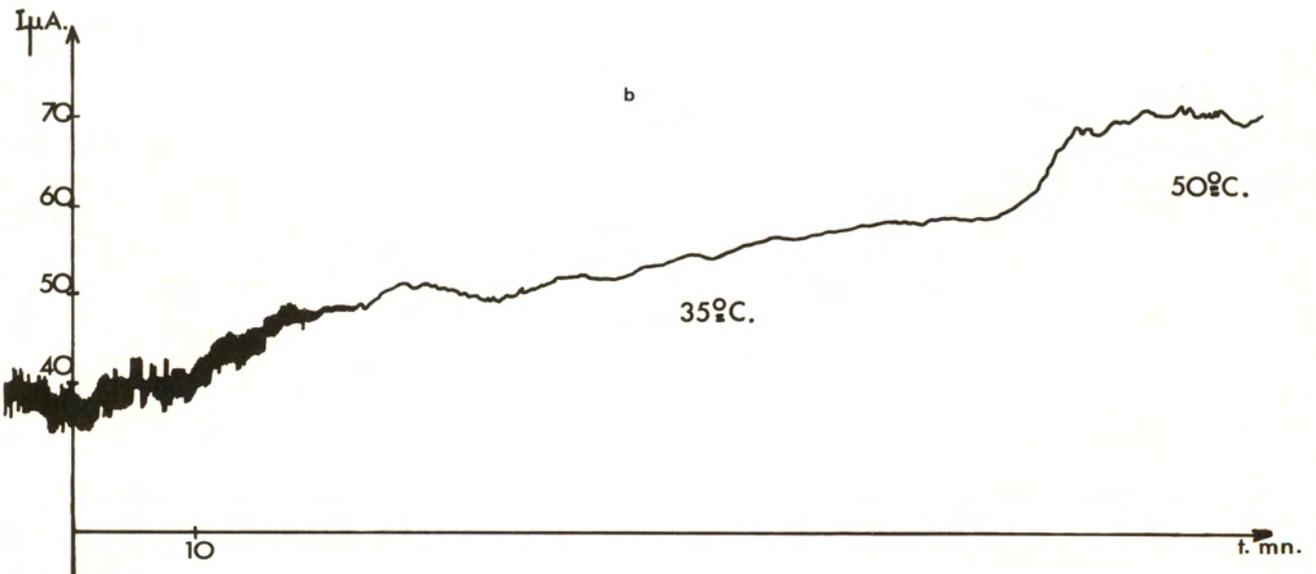
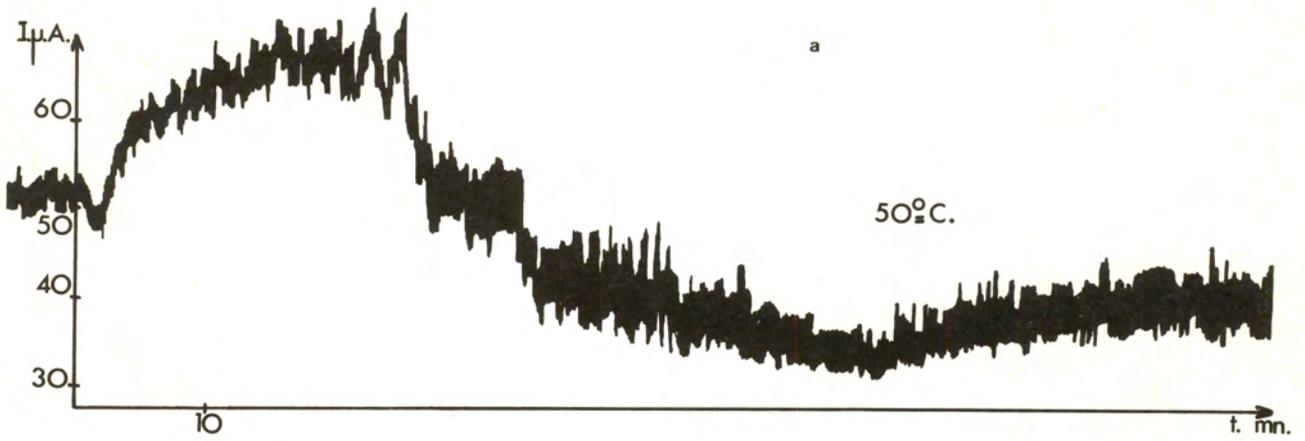


Figure 12 - Influence de la température de la solution
a - chauffage du compartiment cathodique
b - chauffage du compartiment anodique

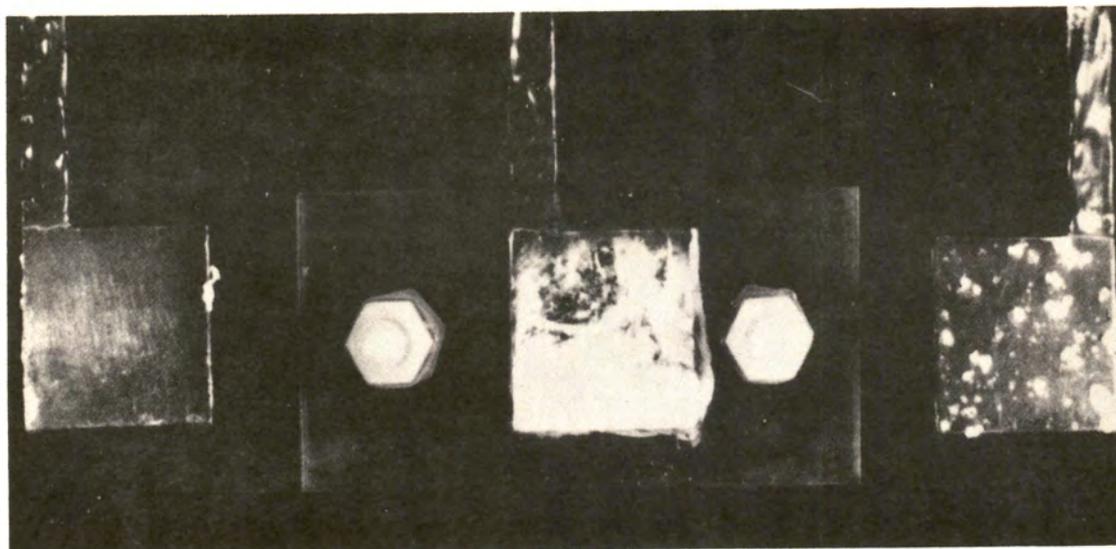


Figure 13 - Protection d'une électrode nue par une électrode recouverte de plexiglas. A droite électrode témoin

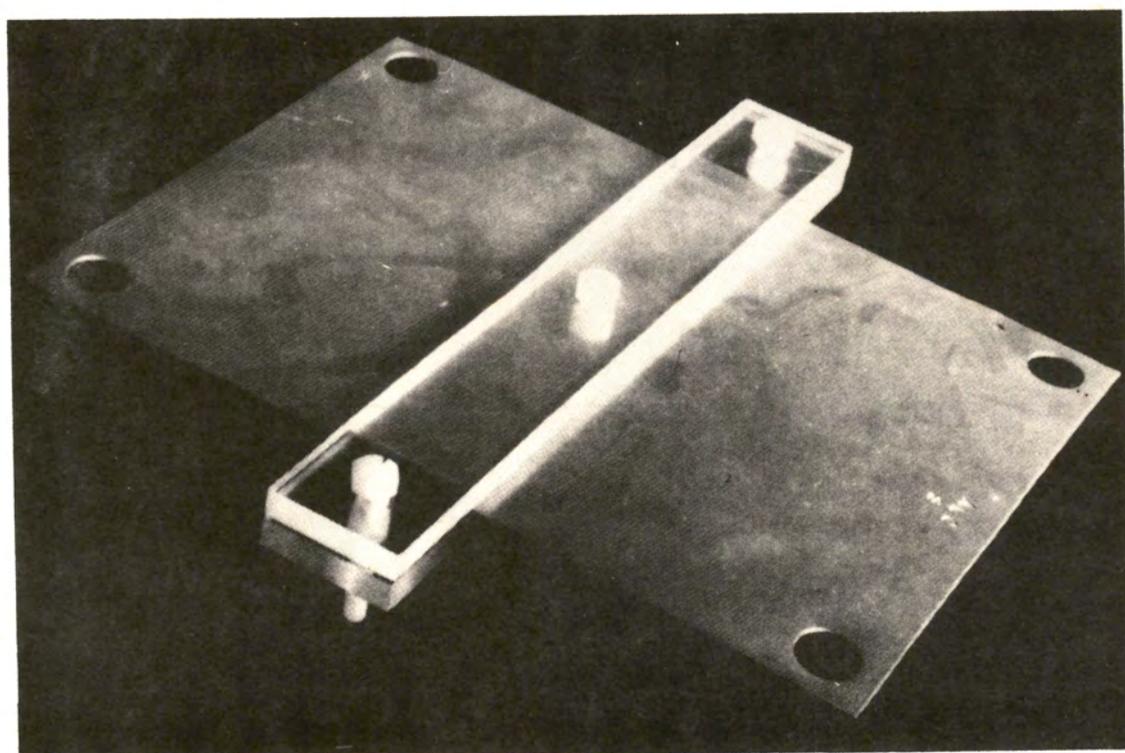
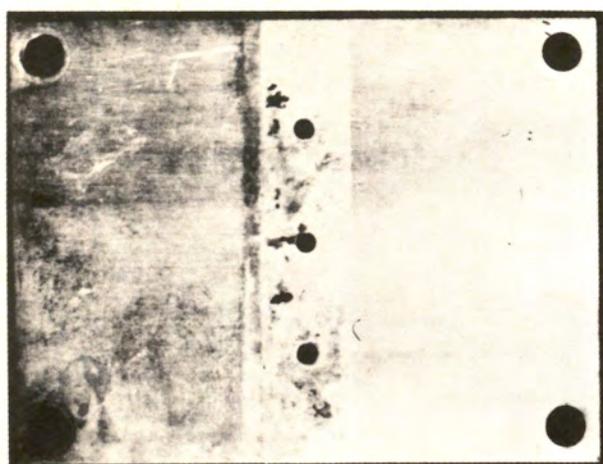
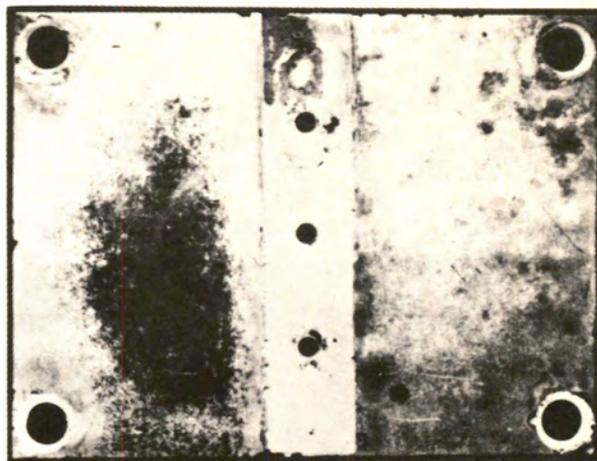


Figure 14 - Electrode utilisée en station marine



a



b

Figure 15 - Aluminium A5 recouvert partiellement
a - de plexiglas
b - d'acier F 17

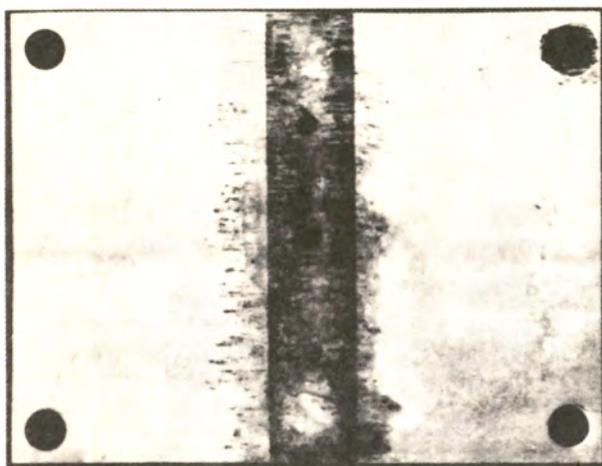


a

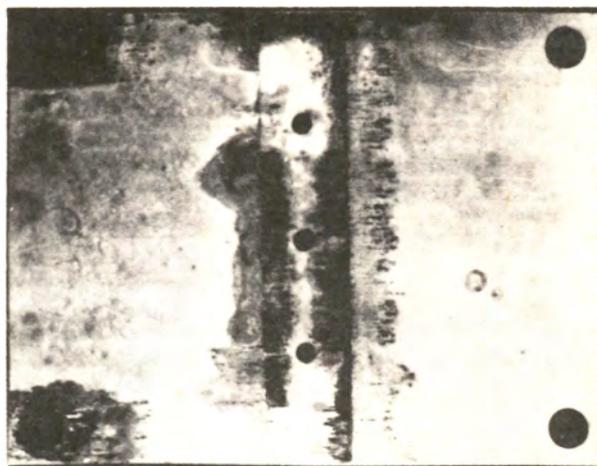


b

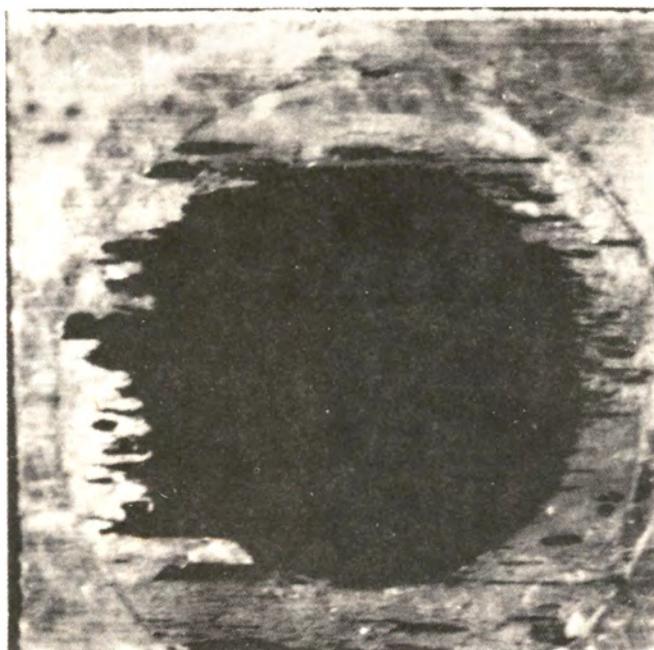
Figure 16 - Aspect des trous de fixation
a - Epreuve recouverte de plexiglas
b - Epreuve recouverte d'acier F 17



a



b



c

Figure 17 - Acier F 17

- a - recouvert partiellement de plexiglas
- b - recouvert partiellement d'acier F 17
- c - trou de fixation de la plaque b

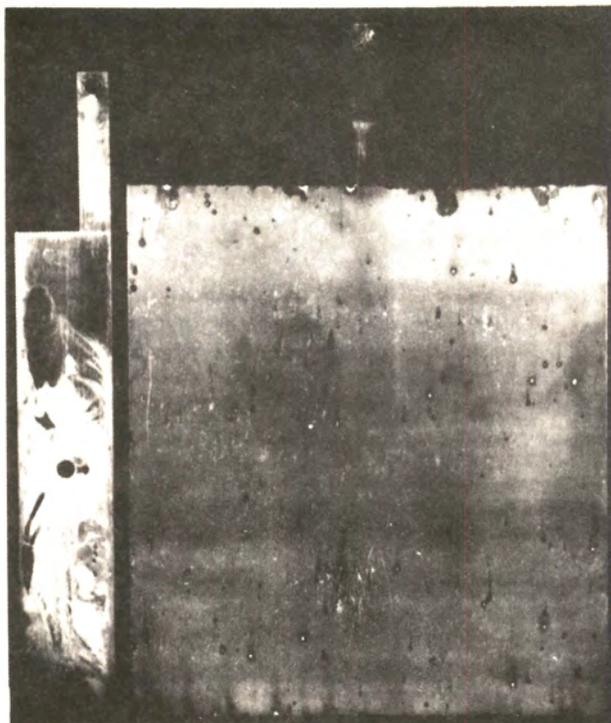


Figure 18 - Eprouvette en A 5 recouverte de plexiglas
non couplée à une éprouvette en A 5 nue

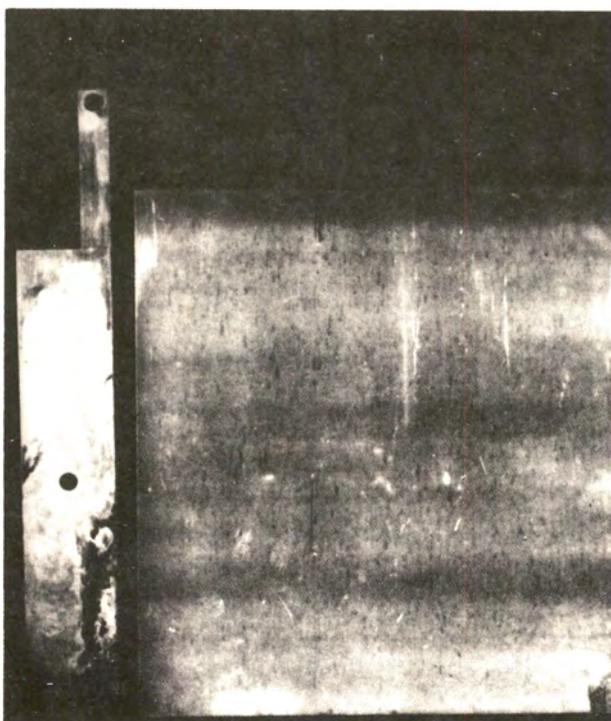


Figure 19 - Eprouvette en A 5 recouverte de plexiglas
couplée à une éprouvette en A 5 nue

PROBLEMES POSES PAR LA MISE EN PLACE
D'UN SYSTEME DE BANQUE DE DONNEES DANS LE DOMAINE
DE LA CORROSION ET DE LA PROTECTION EN MILIEU MARIN

Par

J THEBAULT, M. GAUTHIER (CNEXO/COB.)

Le projet de création d'une banque de données dans le domaine de la corrosion et de la protection en milieu marin que je suis chargé de vous présenter aujourd'hui traite d'un sujet très différent de celui des communications que vous allez entendre au cours de cette semaine. Notre propos n'est pas de relater une expérimentation dans un domaine précis mais d'évoquer la possibilité de mise en place d'un outil effectuant une synthèse de l'acquis scientifique dans notre domaine.

Avant de parler plus en détail de ce projet et de la manière dont nous envisageons cette réalisation, je crois qu'il est utile de replacer le problème dans son contexte scientifique et économique.

APSECT ECONOMIQUE DE LA CORROSION

Du point de vue économique, il est difficile de chiffrer le coût de la corrosion dans un pays comme le nôtre. Celle-ci a en effet des répercussions sur des plans très divers et les chiffres doivent tenir compte non seulement de la perte de métal mais également de coûts annexes parfois prépondérants. On peut distinguer :

- les pertes directes : pièces à remplacer, réparations, protection des ouvrages
- les pertes indirectes : arrêt de production, perte d'énergie due au mauvais fonctionnement des appareillages, etc...
- les pertes humaines hélas parfois.

Ces éléments se répercutent d'une manière importante, bien qu'insensible, dans le budget national d'un pays. Citons, pour avoir un ordre de grandeur, quelques chiffres :

- en 1966 d'après POURBAIX [1] la corrosion aurait infligé une perte sèche de 10 milliards de dollars* aux Etats-Unis. Selon d'autres chiffres [2], ces phénomènes représenteraient 1,25 % du PNB, toujours pour les USA.

- En Angleterre [3], le coût de la corrosion et des méthodes de protection aurait été de 1 365 millions de livres pour l'année 1971.

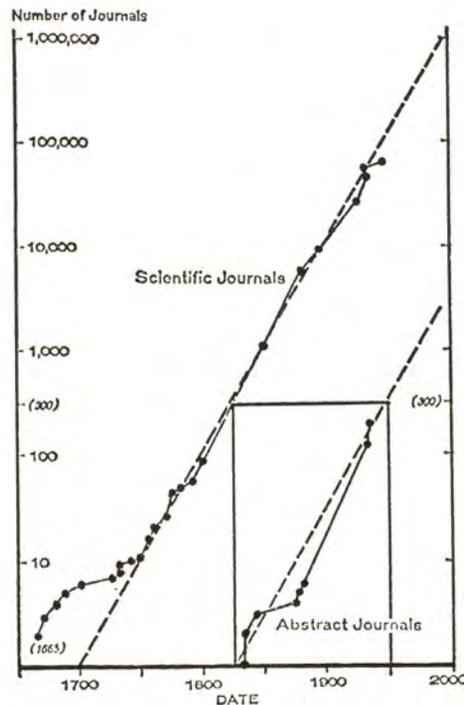
- d'après WRANGLER [4], les pertes seraient de 50 à 100 dollars* par habitant dans les pays industrialisés. Si on calcule pour notre pays, ceci équivaut à environ 12 milliards de F par an.

Ces chiffres suffisent à justifier les recherches entreprises mais tout le monde s'accorde à dire qu'une meilleure diffusion des connaissances actuelles réduirait notablement ces sommes. VERNON [2] estime que dans son pays, 25 % d'économie pourrait être réalisée rapidement de cette manière. UHLIG [1] quant à lui suggéra en 1949 un plan de recherche et d'éducation (diffusion des connaissances) qui, en 5 ans, permettrait de réduire les pertes dues à la corrosion. Le montant de cette action (5 à 10 millions de \$) représenterait 0,5 à 1 % des sommes économisées soit une rentabilité de 10 000 à 20 000 %.

Il ne faut en aucun cas prétendre résoudre tous les problèmes de corrosion à l'aide d'un système aussi sophistiqué soit-il. Les phénomènes de corrosion sont complexes et souvent spécifiques de telle sorte qu'il est difficile d'appliquer systématiquement des règles générales. La connaissance des expériences déjà réalisées peut cependant permettre d'aborder les problèmes dans de meilleures conditions.

NATURE ET BESOINS EN INFORMATION

Il devient de plus en plus difficile, étant donné le nombre croissant de publications de réaliser à partir de la documentation une synthèse sur un sujet ou d'extraire des informations répondant à des besoins précis. La courbe ci-contre [5] qui indique le nombre de périodiques publiés tous les ans en fonction de la date montre bien le chemin parcouru depuis la première publication en 1665.



* Ces chiffres concernent la corrosion en général et non pas uniquement la corrosion marine.

Environ 300 revues scientifiques différentes en 1830, 300 000 en 1970. Si on s'intéresse au domaine de la métallurgie environ 60 000 documents paraissent tous les ans. On ne peut bien entendu pas prétendre à ce que tous soient originaux et utilisables par un système de banque de données comme le nôtre. 10 % environ entrent dans cette catégorie.

Avant d'examiner comment, pour notre projet, nous allons procéder pour extraire l'information de ces documents, analysons quels sont les besoins en fonction des différentes classes d'utilisateurs. Il faut distinguer 2 catégories : les ingénieurs et les chercheurs. Leurs préoccupations, bien que concordantes parfois, sont tout de même assez différentes à la fois du point de vue de la nature de l'information requise que de l'utilisation qui en sera faite.

- les domaines d'activités possibles des ingénieurs sont très nombreux :
 - . développement de systèmes et mise au point de procédés
 - . techniques de fabrication
 - . mise en oeuvre d'équipements, entretien, maintenance, contrôle.

L'ingénieur, pour résoudre les problèmes qui lui sont posés, doit baser son raisonnement sur des faits ou des informations crédibles et évaluées en provenance parfois de domaines très divers (caractéristiques de produits, prix, brevets, réglementation). Toutes ces informations devront en outre être accessibles rapidement, le facteur temps étant important pour ces utilisateurs soumis fréquemment aux impératifs de délais.

- sans vouloir caricaturer, le chercheur a souvent un champ d'action plus restreint et les informations qu'on pourra mettre à sa disposition seront destinées à étayer ses raisonnements, confirmer ses théories. Elles seront donc souvent plus spécifiques et devront être bien détaillées.

Cette différence dans l'approche des problèmes se ressent même dans la publication des documents. L'ingénieur a tendance à détailler ses données en fonction de l'application envisagée tandis que le chercheur tend à compresser, épurer et affiner ses données. Dans le premier cas l'information est plus spécifique donc moins facilement utilisable pour résoudre d'autres problèmes.

LE TRAITEMENT DE L'INFORMATION

Pour traiter toutes ces informations un certain nombre de possibilités peuvent être envisagées en fonction des besoins ou du degré d'élaboration de l'information souhaitée. Citons par ordre de complexité croissante :

- les services de renseignement du type bibliothèque qui peuvent orienter les utilisateurs vers la personne ou l'endroit où le renseignement peut être obtenu,
- les systèmes de documentation automatique qui fournissent à leurs clients les références des articles intéressants en procurant ou non le document,
- Les systèmes de banque de données ou de banque d'informations qui fournissent des renseignements (données brutes ou commentaires) extraits des articles et gérés par un système permettant une recherche rapide selon des critères parfois complexes.

Nous avons choisi d'étudier ce dernier type de système qui nous semble s'inscrire dans le cadre de l'évolution prévisible de la documentation. Il offre en outre, d'indéniables avantages par rapport aux systèmes classiques : (rapidité de recherche, information élaborée) à condition toutefois qu'un certain nombre de précautions soient prises lors de sa mise en place.

Pour établir le fichier initial, il faudra donc tout d'abord collecter et choisir efficacement les documents. Ceci implique de passer par l'intermédiaire d'autres systèmes documentaires pour obtenir une liste la plus exhaustive possible des publications disponibles. Il faudra ensuite analyser celles-ci et les conditionner de manière à pouvoir les exploiter et répondre aux différents besoins qui seront exprimés. La difficulté réside dans le fait que, contrairement à ce qui est effectué ponctuellement et partiellement dans les entreprises, il sera nécessaire de regrouper a priori toutes les informations disponibles sur le sujet. Ceci implique un travail préliminaire très important puisqu'on ne pourra préjuger en aucune manière, lors de l'analyse, de l'utilisation qui sera faite des données. Il faudra donc l'introduire de la manière la plus complète et la plus précise possible.

Il ne faudra pas dans ce recensement se limiter aux données extraites de la littérature publiée (articles, manuels, handbooks, notices techniques) mais il serait souhaitable d'introduire des résultats non publiés en provenance directe des laboratoires. Ces informations sont en général plus précises, mieux documentées que celles que l'on peut extraire des documents qui en découlent. Bien que leur intérêt ne fasse aucun doute pour nous, un certain nombre de problèmes se posent, notamment sur le plan juridique et du secret. Nous étudions actuellement ce problème et nous espérons pouvoir définir prochainement les modalités d'introduction de ces données.

UNE SOLUTION POSSIBLE : LA CREATION D'UNE BANQUE DE DONNEES

Après ces remarques d'ordre général venons-en au problème particulier qui nous préoccupe : celui de la corrosion marine. L'idée de la mise en place d'une banque de données concernant les matériaux et leur comportement en milieu marin est fondée sur deux constatations :

- ainsi que je l'ai laissé entendre précédemment, il existe un grand nombre de résultats d'essais disséminés dans les laboratoires français et étrangers qui sont inexploités car difficilement accessibles.

- les essais de corrosion marine effectués dans le milieu réel sont de longue durée (3 ans, 5 ans ou plus) et nécessitent une infrastructure et un investissement relativement importants. Les expériences effectuées au laboratoire donnent des indications supplémentaires, aident à la meilleure compréhension des phénomènes mais ne peuvent, de l'avis de tous, se substituer à ceux-ci.

Il convient donc de pouvoir conserver les résultats tout d'abord pour pouvoir prendre connaissance de ceux-ci rapidement ou dans certains cas particuliers pour pouvoir orienter de nouvelles études.

Le domaine d'action de notre banque doit être le plus large possible c'est-à-dire couvrir toute la gamme des matériaux utilisables en eau de mer. Nous devons

donc tenir compte non seulement des matériaux métalliques avec leurs différents revêtements possibles mais également des matières plastiques qui, dans certains domaines, jouent un rôle de plus en plus grand, du béton utilisé pour les grands ensembles tels que les réservoirs marins et du bois. Dans un premier temps, nous n'étudierons que la première catégorie c'est-à-dire les alliages métalliques et leurs moyens de protection. C'est le cas le mieux connu, celui où les informations sont les plus nombreuses et les paramètres importants les mieux définis.

Les informations introduites sont orientées en priorité vers la satisfaction des besoins des ingénieurs. Ceux-ci devront pouvoir trouver dans ce système les éléments qui leur permettront de choisir le matériau le mieux approprié à leur problème ou bien de connaître le comportement d'un alliage dans ce milieu. On pourra ainsi trouver réponse à des questions du type :

- la durée de vie du matériau,
- la résistance mécanique,
- les caractéristiques de résistance à la corrosion sous tension et à la fatigue,
- la résistance aux autres formes de corrosion (généralisée, par piqûres, galvanique, etc...),
- les systèmes de protection nécessaires (peinture, laque, revêtements métalliques, protection cathodique) avec les problèmes de compatibilité
- les effets d'érosion et de cavitation,
- éventuellement un ordre de grandeur du coût initial et du coût de maintenance.

Parmi les informations introduites on peut distinguer celles qui sont relatives :

- au matériau,
- à l'environnement,
- aux essais.

On devra s'efforcer de caractériser au mieux ces trois rubriques en introduisant tous les paramètres disponibles. Elles permettront d'effectuer une recherche dans les meilleures conditions.

Le matériau doit être défini du point de vue métallurgique sans préjuger de l'utilisation qui en sera faite par la suite. On indiquera :

- sa composition en fournissant soit une plage de valeurs pour les matériaux commerciaux soit une valeur ponctuelle dans le cas d'un matériau spécialement élaboré pour un essai,
- sa désignation (norme) à l'aide des normes françaises ou étrangères en mentionnant les correspondances qui peuvent exister,
- les traitements qu'on lui aura fait subir que ce soient des traitements thermiques, mécaniques, thermomécaniques ou autres en indiquant l'ordre dans lequel ils ont été effectués,
- la préparation et les traitements de surface en vue de l'application d'un revêtement par exemple,
- la description structurale du matériau : phases, précipités, inclusions,

ségrégations,

- les propriétés physiques : densité, magnétisme, dilatation thermique, etc...

En tout état de cause, cette analyse pourrait servir de tronc commun à des applications autres que la corrosion marine si le besoin s'en faisait sentir. Cette analyse sera purement métallurgique.

La caractérisation du milieu marin est nécessaire pour expliquer d'éventuelles fluctuations de performances d'un endroit à un autre (dues à des variations, de température, de teneur en oxygène dissous, etc...). Cette définition des paramètres d'essais est délicate car le milieu marin est dynamique donc fluctuant. L'importance relative de ces facteurs est mal connue et ceux-ci sont parfois difficilement mesurables (par exemple le taux de pollution d'une eau de mer qui a pourtant une grosse influence sur la vitesse et la forme de la corrosion). Parmi ces paramètres on devra distinguer :

- les paramètres climatiques pour les essais en atmosphère et aux embruns,
- les paramètres physico-chimiques et biologiques pour l'immersion.

Les essais que l'on pourra effectuer sur les matériaux sont de deux types :

- les essais caractérisant le matériau indépendamment de l'utilisation qui en est faite, c'est-à-dire les tests mécaniques et les essais de mise en oeuvre,
- les essais de corrosion :
 - . en milieu marin réel à diverses profondeurs, aux embruns, en atmosphère marine,
 - . en laboratoire dans des solutions chlorurées de composition avoisinante de celle de l'eau de mer. Ces expériences seront en nombre restreint et limitées uniquement à celles qui procureront des informations que l'on peut difficilement obtenir en milieu réel (corrosion sous tension, détermination de K_{IC} , K_{ISCC} , potentiels de piqûre, etc...).

Pour certains de ces essais, on se trouve en face de plusieurs techniques de mesures donnant des résultats qu'il est difficile de comparer. Il faudra alors tout au moins dans un premier temps distinguer toutes ces méthodes et laisser à l'utilisateur, éventuellement en le conseillant, le soin d'effectuer comparaisons et recoupements. Si on prend par exemple le cas simple de la corrosion par piqûre on peut recenser au moins 6 manières différentes de chiffrer ce type d'attaque.

- mesure de la piqûre la plus profonde,
- moyenne des 10 piqûres les plus profondes,
- détermination du nombre de piqûres/unité de surface dont la profondeur est supérieure à une valeur donnée,
- mesure de la diminution de limite de rupture,
- utilisation d'un critère arbitraire de sévérité.

Il serait bien entendu préférable de n'utiliser qu'une seule de ces méthodes mais le fait qu'elles soient employées nous conduit à les insérer dans notre système. Il n'est pas question d'adapter ou de modifier les données pour simplifier notre structure, elles doivent être retranscrites fidèlement.

Cette remarque sur la multiplicité des méthodes nous conduit à penser que la normalisation peut avoir un grand rôle de simplification à jouer dans la mise en place d'une banque de données. Je ne voudrais pas empiéter sur le domaine de Monsieur MORISSET que vous entendrez au cours de ce colloque mais je tiens à dire que l'action normative peut nous apporter son concours principalement de deux manières :

- en permettant de préciser a priori les conditions opératoires des méthodes d'essais ou de qualification. Ceci nous permettrait de réduire notablement le nombre de paramètres à introduire : on fera appel à la norme pour définir l'essai,

- pour les travaux qui peuvent parfois constituer une synthèse sur un sujet précis. Citons par exemple l'établissement des équivalences entre les normes françaises et étrangères, la définition des caractéristiques des produits, etc... Ces documents constituent un apport d'informations immédiat et directement utilisable.

Ces quelques remarques font donc apparaître que les phénomènes de corrosion sont difficiles à aborder. Il est nécessaire de faire prendre conscience de cette difficulté aux utilisateurs et il faut bien évidemment les aider à les surmonter. C'est pourquoi nous prévoyons l'adjonction de commentaires associés aux données qui constitueront une mise en garde contre une mauvaise interprétation des informations (celles-ci pouvant être utilisées par des non-spécialistes). Ces commentaires pourront éventuellement être utilisés pour renvoyer l'utilisateur vers d'autres notions qu'il aurait pu négliger ou sous-estimer. L'exemple le plus simpliste est celui de la corrosion généralisée des aciers inoxydables, on pourra indiquer qu'il est indispensable de se reporter aux notions de piqûre, de crevasse ou de corrosion sous tension.

Il est bien évident que ce système ne résoudra pas tous les problèmes qui peuvent se poser, et son objectif est de fournir aux Ingénieurs et aux chercheurs les éléments nécessaires à la prise d'une décision. Il ne s'agira en aucun cas de choisir une solution mais au contraire de donner des éléments pour effectuer dans les meilleures conditions ce choix. Il faudra donc ne négliger aucun des paramètres importants, ce qui pourrait conduire à une solution inadaptée au problème. En particulier, l'élément coût pourrait être introduit, non pas en établissant un catalogue de prix mais en pondérant les différentes solutions proposées. On devra également pouvoir aborder les éléments de maintenance et donner des résultats qui permettront à l'utilisateur de trouver un compromis entre ses exigences.

Le succès d'une telle banque de données ne dépend que de la qualité de l'information qu'on lui fournit. C'est pourquoi l'environnement dans lequel elle sera amenée à évoluer est une chose primordiale. Il n'existe pas actuellement de fichier tout constitué dans ce domaine, il sera donc nécessaire de constituer une équipe qui choisira les documents pertinents dans la littérature, analysera le contenu des informations, la codifiera et l'introduira dans le fichier. Le choix des documents devra être effectué en fonction de la validité des informations contenues. Il devra se baser sur une documentation efficace qui permettra de faire un recensement quasi-exhaustif des documents déjà publiés et permettre de connaître rapidement les nouvelles publications. Des accords devront donc être négociés avec les principaux organismes fournisseurs de documentation. Le choix des documents devra se faire selon un certain nombre de critères visant tous à garantir la

validité et la pertinence des informations. En particulier les documents insuffisamment détaillés seront écartés mais pourront toutefois être consultés par l'intermédiaire d'un système de documentation automatique.

Afin de compléter l'environnement scientifique nécessaire au bon fonctionnement de la banque de données, nous souhaitons proposer la constitution d'un comité scientifique et technique qui pourrait agir à deux niveaux.

- Lors du choix des documents en proposant certains documents ou en examinant ceux dont l'introduction pourrait poser des problèmes. Il s'agit de dresser à l'entrée de cette banque une barrière critique de manière à ce que le système ne devienne pas un "fourre-tout". On doit cependant conserver la possibilité de fournir des résultats plus ou moins contradictoires.

- Lors de l'interrogation en effectuant des tests critiques destinés à mettre en relief les éventuelles faiblesses du système.

Ce comité serait bien entendu composé de spécialistes recouvrant les différents domaines pris en compte et pourrait se réunir périodiquement de manière à établir un contact régulier avec le monde industriel.

Il ne faut cependant pas se cacher qu'un certain nombre de difficultés se présentent ou vont se présenter. Nous étudions actuellement les modalités de mise en place de ce système et en particulier les problèmes juridiques relatifs à la fourniture d'informations ainsi que les problèmes financiers bien entendu.

Nous n'avons pas abordé dans cette communication les problèmes liés à l'informatique, ils sont nombreux. La caractéristique principale du software retenu doit bien entendu être d'une part la souplesse d'emploi et d'autre part la possibilité d'adaptation permanente à ce domaine en pleine évolution scientifique et technique qu'est la corrosion.

CONCLUSION

En conclusion, il apparaît donc que l'intérêt et les difficultés de cette mise en place sont dus au fait que la corrosion est un phénomène dynamique, à la fois dans sa nature et dans la connaissance que l'on en a.

Pour assurer le plein succès de cette réalisation il faut tout d'abord s'appuyer sur un certain nombre de compétences afin de garantir à l'utilisateur une information pertinente et ensuite établir un dialogue de manière à pouvoir s'adapter aux nouveaux besoins qui se feront jour. Nous espérons que ce système conduira à une meilleure diffusion de la connaissance et par conséquent à un emploi plus rationnel des matériaux. Si notre but est ambitieux, il faut tout de même bien insister sur le fait qu'il ne s'agit pas de se substituer aux différents spécialistes mais de mettre à leur disposition ainsi qu'à celle de toute la communauté scientifique la matière première à leur réflexion.

Contrairement aux autres communications qui apporteront des solutions techniques immédiates à vos problèmes, je viens donc vous demander votre collaboration et votre appui pour nous aider dans notre projet. Nous tenons à remercier le CEFRACOR pour l'aide qu'il a déjà pu nous apporter et nous souhaitons que tous ceux qui le désirent puissent nous faire part de leurs suggestions et de leurs critiques.

NORMALISATION ET CORROSION MARINE

Par

P. MORISSET

Directeur à l'Association Française
de Normalisation

A première vue, la juxtaposition des deux termes "corrosion marine" et "normalisation" ne paraît pas s'imposer. L'antique notion simpliste et trop répandue de la norme "règle technique aride" paraît bien étrangère aux multiples activités que suscite la corrosion marine dont le riche éventail des communications présentées à notre colloque en est un bel exemple.

Je me suis donc livré à une expérience.

Etant spécialiste de normalisation, mais ô combien profane en corrosion marine, j'ai recherché dans les collections de normes et surtout dans la documentation paranormalisatrice existante en France et à l'étranger quel était l'apport que les disciplines de normalisation, telles qu'on les conçoit aujourd'hui, pouvait donner à l'efficacité du travail des spécialistes de la corrosion marine.

J'ai retiré de cette expérience deux observations essentielles :

- la première que dans les publications sur la corrosion marine ayant vocation d'information en vue d'une exploitation ultérieure par les lecteurs, les auteurs se livraient souvent à un véritable travail de normalisation, demeurant à l'état diffus, sans être concrétisé par des textes normalisés simples pouvant multiplier l'efficacité des notions découvertes,
- la seconde que, dans certains domaines bien précis, des spécialistes français avaient fait oeuvre de pionniers en matière de normalisation.

Mon intention est d'illustrer ces observations en citant quelques exemples.

I - NORMALISATION

Je m'excuse d'être obligé en préambule de vous indiquer, d'une manière très schématique d'ailleurs, quelques notions actuelles de normalisation répondant aux deux questions : "Qu'est-ce qu'une norme ?" et "Comment établit-on une norme ?".

Tout peut être l'objet de la normalisation : la matière comme l'esprit. Considérons d'abord la matière. Nous sommes dans le domaine classique de la normalisation. La norme de produit s'applique à toute matière fabriquée ou naturelle.

La "norme de produit" :

- 1 - définit le produit par une terminologie et éventuellement des classifications (normes de vocabulaire)
- 2 - spécifie les propriétés caractéristiques du produit :
 - a) propriétés qualitatives : mécaniques, physiques, chimiques, etc... (norme de qualité)
 - b) propriétés dimensionnelles (normes de dimensions)
- 3 - explicite les méthodes d'essais permettant de contrôler ces propriétés caractéristiques (normes de méthodes d'essais).

Je n'insisterai pas sur cette normalisation traditionnelle que vous connaissez tous.

Considérons maintenant l'esprit. On peut ranger sous le vocable de "norme de concept" toute création de l'esprit où interviennent des activités caractérisées par :

- un choix conventionnel
- une concertation pour accord
- une stabilisation de documentation
- une unification d'information
- des notions de classement, repérage, étalonnage, etc...

Il en résulte des documents que l'on peut qualifier "normes ou documents normatifs" suivant la frontière assez fluctuante attribuée au mot "borne". Ces documents peuvent traiter par exemple de :

- procédés de fabrication
- règles de calcul
- recommandations d'emploi
- codes de pratique
- règles de sécurité
- clauses de marchés
- codifications, symbolisations, etc...

Cette énumération n'a pas été sans évoquer en vous quelques exemples de tels textes que l'on rencontre dans tous les pays du monde, dans le domaine des collections de normes et documents assimilés ou apparentés.

Si l'on recherche un lien entre ces deux types fondamentaux de norme de produit et norme de concept, on le trouve dans les modes d'élaboration et d'application des normes qui conduisent à cette notion universelle.

Dans tous les cas, une norme est :

- une donnée de référence
- qui provient d'un choix collectif raisonné
- dans le but de servir de base d'entente pour solution de problèmes répétitifs.

La considération des schémas d'élaboration des normes françaises NF et normes

internationales ISO *) illustre ces caractères très spécifiques de la normalisation.

J'attire votre attention sur les quelques points suivants :

- participation à l'élaboration de la norme de tous les intéressés : producteurs, utilisateurs, secteur public, secteur privé, etc...
- universalité dans la recherche du consensus : enquête publique pour les normes françaises, consultation et vote de tous les pays membres de l'ISO pour les normes internationales.
- diversité dans la nature des documents de normalisation en France : normes homologuées, normes enregistrées, fascicules de documentation, normes expérimentales.

2 - CORROSION MARINE

Ayant ainsi schématiquement rappelé les caractères essentiels de la normalisation, je suis amené à considérer les multiples activités qui ressortent de la corrosion marine et à voir comment peuvent s'y appliquer utilement les méthodes de normalisation.

Ces activités peuvent être ainsi successivement groupées :

- définition de la corrosion marine, c'est-à-dire classification des divers environnements : atmosphère marine, zones soumises aux éclaboussures, à la marée, zones immergées, eaux profondes, etc...
- discernement des divers facteurs de corrosion : oxygène, température, salinité, salissures marines biologiques, animales et végétales, etc... avec estimation de leurs importances et variations.
- relation entre les milieux d'emploi et les protections à envisager
- moyens de protection contre la corrosion marine avec :
 - . d'une part les spécifications de ces moyens de protection
 - . d'autre part le contrôle de la valeur de ces protections par des essais en milieux naturels ou en milieux artificiels dits de corrosion accélérée
 - . ces moyens concernant les métaux et alliages dans leur nature et composition, les bois, les traitements de surface, les revêtements métalliques, les peintures, les systèmes de protection cathodique, etc...

3 - DEFINITION DE LA CORROSION MARINE

La corrosion marine est un terme général qui recouvre tout un ensemble d'environnements allant de l'atmosphère gazeuse au milieu liquide puis solide (vase) avec des environnements intermédiaires correspondant à des conditions d'attaque différentes et des emplois de matériels bien définis à protéger.

Une classification des environnements marins types paraît donc indispensable.

*) ISO : Organisation internationale de normalisation, groupant 59 pays, dont le Secrétariat Central est à GENEVE.

J'ai trouvé, dans un ouvrage de Fink & Boyd [1] publié aux USA par le Defense Metals Information Center du Battle Memorial Institute, une classification ayant le caractère de la présentation à la fois simple et précise des normes.

Je schématise cette présentation en retenant les points essentiels. On distingue 5 zones marines présentant les caractéristiques d'environnement suivantes :

- 1 - Atmosphère marine - petites particules d'eau de mer entraînées par le vent
 - hauteur au-dessus de l'eau
 - vitesse et direction du vent
 - pluies - rosées
 - température
 - saisons
 - pollution - poussières
- 2 - Zone soumise aux éclaboussures
 - humidité
 - surface bien aérée
 - pas de salissures marines
- 3 - Zone soumise à la marée
 - salissures marines biologiques
 - huiles (ports pollués)
 - atmosphères très oxygénées
- 4 - Zone immergée
 - a- hauts fonds
 - eau de mer saturée d'oxygène
 - salissures marines biologiques
 - pollutions diverses
 - vitesse des courants
 - b - mer profonde
 - teneur en oxygène moindre
 - pH plus faible
 - basses températures
 - faibles courants
- 5 - Vase
 - corrosive, parfois inerte
 - propriétés chimiques et biologiques des sédiments
 - sulfures
 - polarisation cathodique (parties immergées)

Une telle classification des environnements marins types avec leurs caractéristiques constitue un plan normalisé pour caractériser la valeur corrosive de tout site marin sur le globe et en particulier les stations de corrosion marine.

A titre d'exemple, j'ai trouvé dans le même ouvrage un graphique*) qui caractérise pour la station américaine de KURE BEACH les valeurs relatives de la corrosion métallique suivant les zones précédemment définies.

*) Projeté en séance.

4 - FACTEURS DE CORROSION MARINE

Ayant défini la corrosion marine par ses divers environnements types, il apparaît intéressant de distinguer maintenant quels sont les divers facteurs de corrosion.

4.1 - Facteurs de corrosion de l'eau de mer

Considérons par exemple l'eau de mer. Dans l'ouvrage précédemment cité, j'ai trouvé une classification qui, là encore, correspond au caractère des normes. On y distingue les facteurs de corrosion de l'eau de mer suivants :

- 1 - chimiques :
 - oxygène
 - salinité
 - pH
 - gaz carbonique
- 2 - physiques :
 - vitesse des courants
 - température
 - pression
- 3 - biologiques :
 - salissures marines biologiques :
 - . végétales avec élimination d'oxygène et absorption de gaz carbonique
 - . animales avec absorption d'oxygène et élimination de gaz carbonique

On peut très bien concevoir qu'une telle classification serve de base normalisée pour caractériser les corrosions de l'eau de mer suivant les divers points du globe.

A titre d'exemple, la figure*) représente des données océanographiques de PORT HUENEME en Californie. Les courbes représentent en fonction de la profondeur, de 0 à 2000 mètres, les valeurs de la teneur en oxygène, de la salinité, du pH, de la température.

Une présentation normalisée de courbes ainsi rassemblées, avec l'emploi des mêmes échelles de graduation, doit permettre de comparer rapidement avec des estimations particulièrement frappantes les degrés de corrosion de l'eau de mer aux divers points du globe.

4.2 - Identification des salissures marines biologiques

Dans ce domaine, la normalisation française fait figure de pionnier. Le fascicule de Documentation NF X 40-504 "Identification pratique des principales salissures de carènes" rassemble quarante clichés en couleur qui permettent d'identifier toute salissure marine biologique animale ou végétale. Ce remarquable document établi par la Station Océanographique de La Rochelle est un brillant exemple de présentation normalisée facilitant l'identification d'espèces animales et végétales en dépit de l'inextricable diversification de la nature.

*) Projetée en séance.

Je remercie M. CALLAME de m'avoir confié les quelques clichés*) qui illustrent la qualité de cette présentation et qui représentent :

- des balanes : crustacés les plus importants et les plus caractéristiques des organismes salissants (voir NF X 40-504)
- des tubes de vers : tubes formés par de nombreuses espèces de vers annelés (voir NF X 40-504)
- des bryozoaires encroûtants : encroûtements calcaires minces, sous formes de petites loges perforées disposées en rayons (voir NF X 40-504).

4.3 - Organismes vivants attaquant les bois immergés en eau de mer

Dans ce domaine, la normalisation française comme précédemment fait figure de pionnier.

Le Fascicule de Documentation NF X 40-503 qui traite de la protection en milieu marin donne, sous une forme normalisée, des indications sur la biologie des destructeurs du bois en milieu marin, c'est-à-dire des tarets. Quoique cette destruction ne puisse être qualifiée de corrosion, je pense qu'il serait injuste de ne pas en faire mention ici.

A titre d'exemples, voici, extrait du texte normalisé, l'aspect schématique d'un taret adulte dans sa galerie*) et la silhouette caractéristique du chelura terebrans*) dont les moeurs paresseuses et vicieuses sont consignées dans la norme. Le chelura terebrans ne creuse pas de trous, mais profite de trous déjà creusés par des confrères amateurs de bois pour élargir les galeries et s'y installer confortablement.

Il faut ajouter que le Fascicule de Documentation normalisé ne donne pas seulement les éléments de classification et d'identification des tarets, mais également des indications sur la prévention d'attaque et les traitements curatifs.

5 - RECOMMANDATIONS D'EMPLOI DES PROTECTIONS

Un domaine où la normalisation peut utilement intervenir est la correspondance entre d'une part un échelonnement de qualités dans les moyens de protection et d'autre part les diverses conditions d'emploi de ces protections.

Ce problème est vaste et je n'en retiendrai que deux exemples.

5.1 - Recommandations générales d'emploi des revêtements métalliques

Le tableau*) représente dans sa partie gauche les échelonnements de conditions d'utilisation : 4 = très sévères - 3 = sévères - 2 = modérées - 1 = douces qui ont été choisies dans les normes de dépôts électrolytiques de l'ISO pour y faire correspondre en regard la notification des dépôts avec leurs épaisseurs respectives à utiliser en fonction de ces quatre degrés d'agressivité de la corrosion.

*) Projetés en séance.

La partie droite du tableau montre la correspondance que l'on a envisagé dans les normes françaises de revêtements métalliques en fonction des désignations conventionnelles des conditions d'emploi figurant dans NF A 91-011. Dans ce document, on a distingué le cas de l'atmosphère marine, justiciable des plus fortes épaisseurs courantes de revêtements à utiliser, du cas de l'aspersion par eau de mer des zones soumises aux embruns qui ont été classés dans la catégorie "corrosions chimiques" où des protections spéciales peuvent être envisagées.

5.2 - Epaisseurs minimales de métallisation valables à la suite des essais

Le tableau*) est extrait du Bulletin d'avril 1974 du CEFRACOR. Je l'ai retenu en ignorant tout des essais auxquels il se rapporte et il est vraisemblable qu'il vous sera commenté en détail dans une des communications de ce colloque.

Ce que je veux en retenir ici, c'est seulement son caractère normatif pour peu qu'on se donne la peine d'y associer une présentation adéquate et des réserves formulées avec assez de précision.

Comme tel, ce document a une portée pratique indéniable : il donne l'épaisseur minimale de la couche de zinc, d'aluminium, ou d'alliage zinc-aluminium à utiliser en métallisation au pistolet, avec ou sans peintures et dans les milieux : eau de mer, eau douce, ville et rurale, maritime.

Mais ces renseignements expérimentaux ne peuvent être exploités sans trop grands risques d'erreurs que si on est assez renseigné sur les conditions d'expérience pour pouvoir faire une comparaison avec chaque condition d'emploi qui sera envisagée dans la pratique.

Il faut donc ajouter à un tel tableau :

- 1 - quelques renseignements sur les conditions opératoires "eau de mer, eau douce, etc..." dans un cadre normalisé des conditions d'essais in situ,
- 2 - des ordres de grandeur de la durée de ces revêtements aux essais, voire quelques commentaires sur les résultats,
- 3 - une indication permettant de situer la nature et l'importance de la peinture dans ces essais.

Personnellement, j'estime qu'un tel document pourrait être utilement publié comme Fascicule de Documentation AFNOR, avec l'indication de la référence de l'étude du CEFRACOR dont il est extrait.

6 - SPECIFICATIONS DES MOYENS DE PROTECTION

6.1 - Nous sommes ici dans le domaine de la normalisation classique où il s'agit de spécifier les propriétés caractéristiques des moyens de protection avec les méthodes d'essais permettant de contrôler ces propriétés. Je citerai pour mémoire la collection des normes françaises et normes internationales ISO des peintures et des revêtements métalliques.

*) Projeté en séance.

6.2 - Je me bornerai à signaler l'excellente présentation normalisée des spécifications de peintures pour navires du Steel Structures Painting Council aux USA [2] de référence SSPC-PS 6.

Une disposition sur 3 colonnes permet de mettre dans l'une les spécifications contractuelles suggérées, dans la seconde, en regard, des variantes proposées et dans la troisième des commentaires.

On distingue quatre zones d'application :

- oeuvres vives jusqu'à la ligne de flottaison à l'état léger
- zone intermédiaire entre les deux lignes de flottaison
- oeuvres mortes
- superstructures et intérieur.

Et pour chaque zone d'application, on envisage successivement :

- préparation de surface
- traitements préliminaires
- couche primaire
- couches intermédiaires
- couche de finition.

J'ai noté que dans cette spécification une vingtaine de références à des normes pour les spécifications suggérées et plus de cent cinquante références à des normes pour les variantes. Ces références concernent des normes SSPC (Steel Structures Painting Council), MIL (US Military Specification), M (US Marine Administrative Specification), AASHO, etc...

7 - ESSAIS EN MILIEUX NATURELS

La normalisation peut intervenir soit dans l'organisation matérielle des stations, soit dans l'estimation de leur agressivité.

7.1 - Organisation matérielle des stations marines

Il est bien connu que dans la station marine l'attaque de corrosion peut être très différente suivant la distance au bord de mer, l'orientation des éprouvettes, etc...

A ce sujet, dans le cadre des peintures, il existe une norme ISO (ISO 2810) et une norme française (NF T 30-056) qui traitent de la conduite des essais en vieillissement naturel. On y trouve notamment des indications sur la nature et la dimension des éprouvettes et les châssis d'exposition. On y trouve également des définitions des facteurs du climat et de l'environnement du lieu d'exposition : climats tropicaux humides, climat tropical, climats très secs, climats tempérés chauds, tempérés froids, climats polaires, climats montagneux.

Des méthodes de mesure des paramètres climatiques et de la pollution atmosphérique y sont également indiquées : mesures de l'acidité de l'atmosphère, des particules déposées, des teneurs en chlorures et sulfates.

Estimation de l'agressivité des stations d'essais de corrosion en atmosphères naturelles

Les résultats des essais de corrosion en atmosphères naturelles sont reconnus comme étant les plus conformes à la réalité quand il s'agit d'extrapoler vers le comportement dans la pratique des matériaux soumis aux essais.

La normalisation des essais de corrosion accélérée est classique et relativement facile ; car il s'agit essentiellement de spécifier le mode opératoire avec appareillages et réactifs. Il en est tout autrement des essais en atmosphères naturelles où l'opérateur n'est pas maître du climat et des intempéries propres à la station d'essai.

Néanmoins la possibilité de comparer les résultats des essais de corrosion en atmosphères naturelles de différentes stations d'essais présente le plus grand intérêt.

Une étude destinée à favoriser de telles comparaisons a été publiée par l'A.S.T.M. [3]. Elle a eu pour objet de caractériser l'agressivité de 45 stations réparties sur le globe (USA, CANADA, ANGLETERRE, AUSTRALIE) en déterminant la corrosion de l'acier et du zinc sur 2 années. La tableau *) représente les résultats de cette étude où les points figuratifs de chaque station ont pour abscisses la perte de masse en zinc et pour ordonnées la perte de masse en acier.

L'examen de ce tableau permet quelques conclusions d'intérêt pratique. Je n'en retiendrai que trois :

- 1 - On peut y déterminer les stations qui ont le plus de chances de donner des résultats extrapolables de l'une à l'autre. Ce sont celles dont les points figuratifs sont voisins.
- 2 - On peut noter que les stations dites "marines" présentent une plus grande dispersion que les stations dites "industrielles", ce qui peut résulter de la grande importance que présente la distance et l'exposition des éprouvettes au bord de mer dans les stations maritimes.
- 3 - On constate que si, en moyenne, la vitesse d'attaque de l'acier est d'environ 10 fois celle du zinc en atmosphères industrielles, cette différence est plus accentuée dans les atmosphères marines.

Personnellement, je considère que cette étude publiée par l'A.S.T.M. est un acte de normalisation des stations d'essais qui permet d'envisager des comparaisons entre les résultats de certaines stations.

On peut très bien concevoir qu'une norme internationale ISO s'inspire de cette expérience :

- d'abord en instituant conventionnellement l'existence des deux paramètres : pertes de masse de l'acier et du zinc sur deux années d'exposition, pour caractériser une station,
- ensuite en spécifiant les modalités de l'essai avec assez de précision pour qu'il soit reproductible : par exemple nature et composition des éprouvettes-étalon d'acier et de zinc et détails de mode opératoire d'exposition et de mesures.

*) Projeté en séance.

Une telle norme internationale permettrait d'étendre le raccordement des 45 stations des USA, CANADA, ANGLETERRE et AUSTRALIE à toutes les stations mondiales d'essai de corrosion en atmosphères naturelles.

8 - ESSAIS EN MILIEUX ARTIFICIELS

8.1 - Normalisation des méthodes d'essais

Je cite seulement pour mémoire les normes d'essais au brouillard salin avec toutes leurs variantes. C'est de la normalisation classique très connue.

8.2 - Normalisation des cycles de corrosion

Les cycles de corrosion ou de vieillissement artificiel font également l'objet de nombreux textes normatifs.

Ces cycles de corrosion suivent les mêmes règles que les recettes de cuisine. Il n'y a pas de bonne cuisine sans une pincée de sel. Il n'y a pas un cycle de corrosion qui se respecte sans qu'apparaisse à un moment donné l'essai au brouillard salin.

A titre d'exemple, voici un tableau*) résumant l'ensemble des spécifications contenues dans la norme française NF T 30-049 "Cycle de vieillissement artificiel pour peintures". On y remarquera le judicieux agencement des phases et des séquences journalières. Le cycle de référence d'une semaine comporte une diversité d'opérations qui doit représenter un point moyen des conditions d'agressivité souvent proche de la réalité.

8.3 - Normalisation de l'eau de mer

L'eau de mer synthétique fait l'objet de la norme italienne UNI 5891-66 dont les éléments essentiels sont reproduits dans le tableau*).

A noter que, en France, une solution saline à 30 g/l de chlorure de sodium et pH 8 figure dans la norme NF A 91-411.

9 - INTERPRETATION DES ESSAIS DE CORROSION

Pour que l'interprétation des essais de corrosion soit reproductible, il est nécessaire de normaliser, et ceci peut être fait sous des formes diverses.

Il y a d'abord le problème d'estimation par un chiffre de l'état de corrosion d'un ensemble, comme par exemple la coque d'un navire. Nous verrons à ce sujet l'exemple de la British Ship Research Association.

Il y a ensuite le problème fondamental de l'estimation sur éprouvette du degré de corrosion. On peut procéder en normalisant des systèmes de cotation associés ou non à des clichés étalons. Nous verrons des exemples issus :

*) Projeté en séance.

- des normes de l'ISO
- de l'A.S.T.M.
- des normes japonaises JIS
- des normes françaises.

9.1 - Normalisation de l'état de corrosion d'une coque de navire

Le problème posé consiste à évaluer l'état d'une coque de navire, quant aux dégradations dues à la corrosion.

Pour qu'une telle méthode d'évaluation soit efficace, il faut :

- 1 - qu'elle permette d'estimer avec précision sur une période de plusieurs années la tenue d'un système de peinture sur un bateau déterminé,
- 2 - qu'elle permette que cette estimation soit reliée à l'estimation d'autres systèmes de peintures sur d'autres bateaux ou à celles du même système de peinture dans d'autres conditions de service,
- 3 - qu'elle permette d'extrapoler dans le temps et de prévoir ainsi une estimation des réfections des peintures à la prochaine mise en cale-sèche.

Voici la manière dont le British Ship Research Association [4] (B.S.R.A.) a résolu le problème (1972). C'est à mon avis un bel exemple de travail de normalisation qui, partant de notions disparates et qualitatives, aboutit par un cheminement de classements et de choix conventionnels à des notions chiffrées.

Le tableau^{*)} représente l'estimation numérique de l'état de la coque du navire grâce à un système de cotation allant de 0 à 4.

L'estimation de l'état de la coque résulte d'abord du choix des quatre paramètres suivants :

- importance des salissures
- état de la peinture
- degré de corrosion de l'acier de base
- rugosité de la coque.

Pour chacun de ces paramètres, une cotation a été envisagée de 0 à 4 avec des indications sur la nature et l'ampleur de la dégradation correspondant à chacun des 4 degrés de détérioration.

Enfin l'acte de normalisation a été poussé plus loin par le B.S.R.A. qui a proposé de considérer 19 zones d'observations à affecter des coefficients allant de 0 à 4, des zones d'observations comprenant 8 zones à babord, 8 zones à tribord et 3 zones sur la quille.

Le tableau^{*)} représente la fiche d'estimation numérique à babord. Les cases de ce tableau doivent être remplies de chiffres allant de 0 à 4 suivant l'estimation des dégradations conformes aux indications du tableau précité.

Un des objectifs de cette méthode est que le contrôle puisse être effectué en 3 heures.

Cette méthode qui a tous les caractères d'une norme est actuellement en expérimentation au Royaume-Uni.

*) Présenté en séance.

9.2 - Divers systèmes de cotation des degrés de corrosion

Parmi les divers systèmes de cotation des degrés de corrosion, il y a lieu de signaler ceux qui font l'objet : de normes ISO*)

- de normes ASTM (USA) *)
- de la norme japonaise JIS M 8601*)

9.3 - Comparaison avec des clichés étalons

un exemple de comparaison avec les clichés-étalons est donné dans la norme NF A 91-020 où des stades successifs de comportement de dépôts électrolytiques de zinc (revêtement anodique) et nickel (rendement cathodique) sur acier sont illustrés par des planches en couleur*).

CONCLUSION

J'ai relativement peu commenté ce qui existe en matière de normes. Par contre, j'ai relevé des renseignements assez disparates à partir de la documentation que l'on peut qualifier de paranormalisatrice. Mon but, en effet, était de vous montrer l'évolution actuelle de la normalisation avec les bienfaits qu'on pouvait en attendre en prenant des exemples dans les activités de "corrosion marine".

Le développement scientifique et technique intense que nous vivons crée des besoins nouveaux d'accroissement des connaissances humaines et des impératifs d'internationalisation.

Devant cette prolifération désordonnée, on peut estimer que lorsque à un moment donné un certain niveau de consensus est atteint par un groupe d'experts reconnus, il peut être efficace d'envisager une stabilité de l'information sous forme de norme qui permet grâce aux disciplines de la normalisation :

- d'assurer d'une part une large diffusion uniforme du renseignement
- de contrôler d'autre part les améliorations successives qui pourront y être apportées dans l'avenir.

De par la nature de ses méthodes de travail, la normalisation peut apporter ainsi une efficacité supplémentaire dans l'accroissement des connaissances humaines.

Je serais navré que, vula diversité des exemples choisis, vous retiriez l'impression que la normalisation est une hydre dévorante, télécommandée sournoisement par des normalisateurs avides de se parer des plumes du paon.

Je préférerais que ce soit l'efficacité par les normes ou mieux par les méthodes de normalisation qui reste l'impression dominante. Aussi me permettrai-je d'emprunter une image à la chimie. Dans un liquide en surfusion, tout existe pour produire l'ordonnancement remarquable des cristaux, mais rien ne se passe tant qu'on n'y jette un petit cristal. La norme est ce petit cristal qui, en mettant de l'ordre, donne l'ouverture à l'efficacité et permet de faire apparaître le magnifique joyau cristallin.

*) Clichés présentés en séance.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FINK F.W. et BOYD W.K.
The corrosion of metals in marine environments. DEFENSE METALS INFORMATION CENTER - Battelle memorial Institute - 1970 - (USA).
- [2] STEEL STRUCTURES PAINTING COUNCIL
Steel structures painting manual - Vol. 2 - Systems and specifications.
Ed. J. Bigos (USA).
- [3] MONLER J.B.
The corrosivity of the atmosphere - Plating (USA) - Janvier 1974.
- [4] BRITISH SHIP RESEARCH ASSOCIATION (BSRA)
Recommended practice for the protection and painting of ships - 1973 (USA).

Normes :

- UNI (Italie) - UNI 58911- - Etude de mer synthétique
- JIS (Japon) - JISH8601 - Revêtements d'oxydation anodique de l'aluminium et de ses alliages
 - JIS D 0201 - Règles générales pour dépôts électrolytiques sur automobiles
- ASTM Special Technical Publications - (USA)
 - STP 445 - Materials performance and the deep sea (1968)
 - STP 435 - Metal corrosion in the atmosphere (1968)
 - STP 423 - Relation of testing and Service performance (1967).
- Collection des normes internationales ISO.
- Collection des normes françaises NF.

OBSERVATIONS SUR DES PUPITRES EN ALLIAGE
D'ALUMINIUM EXPOSES EN BORD DE MER DEPUIS 25 ANS

Par

A. GUILHAUDIS

Centre de Recherche de Voreppe

Société de Vente de l'Aluminium Pechiney

Au début des années quarante, la Société ALUMINIUM PECHINEY, à l'époque ALAIS FROGES et CAMARGUE, commençait à établir des stations de corrosion en atmosphère marine en vue de l'étude, dans des conditions d'essais naturelles, des problèmes concernant l'aluminium.

La première station créée fut celle de SALIN-DE-GIRAUD, en CAMARGUE. Par la suite d'autres stations furent établies, en particulier à SAINT-JEAN-DE-LUZ (1946) et à OSTENDE (1956).

De nombreuses années ont passé et, indépendamment des renseignements donnés par les études particulières entreprises, un tour d'horizon sur la tenue du matériel utilisé comme support d'éprouvettes d'essais nous a paru intéressant.

Lors du Colloque organisé en février 1974 par l'O.S.T.E.O. (Organisation Scientifique et Technique pour l'Exploitation des Océans) nous avons décrit l'état d'un radeau en alliage d'aluminium en service depuis 1946 avec un entretien extrêmement réduit.

Nous nous proposons d'examiner ici des pupitres utilisés pour l'exposition des échantillons aux embruns. Ces pupitres implantés à une centaine de mètres du bord de mer sont placés dans des conditions de service très sévères.

A la station de SALIN-DE-GIRAUD le premier emplacement choisi pour l'installation des pupitres, constitué par la base d'un ancien phare (figure n° 1), était particulièrement exposé. Les pupitres installés, qui étaient en acier peint, furent rapidement mis hors de service autant par les détériorations mécaniques causées par les paquets d'eau de mer que par la corrosion (figures n° 2 et 3).

Un changement de lieu s'imposa et l'on en profita pour choisir un emplacement plus vaste permettant un large développement de l'exposition aux embruns. La figure n° 4 montre une vue du parc à pupitres prise en 1964. En même temps que le changement de lieu, l'on commença à utiliser, pour la construction des pupitres des alliages d'aluminium-magnésium sous forme de cornières et de tôles en remplacement de l'acier. Ce dernier nécessitait un entretien par peinture trop important et, par ailleurs, de bons espoirs apparaissaient dans la tenue à la corrosion marine des aluminium-magnésium.

Mais, au moment de la réalisation de ces pupitres plusieurs problèmes se

posèrent :

- . Fallait-il protéger les cornières et les tôles en Al-Mg ?
- . Comment assembler les différents Al-Mg entre eux et avec certaines pièces en acier ?
- . Comment fixer les pupitres au sol ?

C'est sous ces trois aspects que nous examinerons les différentes solutions adoptées en recherchant en premier lieu les solutions donnant les garanties de tenue à la corrosion maximale moyennant un entretien minimal.

Nous aborderons des problèmes connus dont certains ont déjà été traités, tels que les contacts aluminium/acier et aluminium/ciment mais nous pensons que ce travail aura pour mérite principal d'être basé sur des temps de service relativement longs, ce qui, en matière de corrosion, est important.

1 - PROTECTION DES CORNIERES ET DES TOLES EN ALLIAGES D'ALUMINIUM

Dans les années 1944-1945, il apparaissait risqué de construire des pupitres en aluminium-magnésium pour le bord de mer en ne les protégeant pas.

A cette époque, les peintures n'étant pas de bonne qualité, les dix premiers pupitres construits furent protégés par une anodisation.

Ce n'est qu'en 1949 que l'on commença à utiliser la protection par peinture et dans le même temps, un pupitre non protégé était mis en service à titre de comparaison.

La figure n° 5 résume la situation actuelle des pupitres en service. Nous allons examiner successivement chacun des trois cas :

Anodisation, peinture, aucune protection.

1.1 - Protection par anodisation

La figure n° 6 montre l'un de ces pupitres "tout aluminium" installé en 1945, utilisant des cornières de 50x50x5 mm et des tôles de 5 mm d'épaisseur

Alors que les cornières sont bien, comme prévu, en A-G3 de composition :

Fe	Si	Cu	Mn	Mg
0,25 - 0,27	0,25 - 0,27	0,03	0,31 - 0,33	3,29 - 3,47

Les tôles utilisées pour la fabrication des goussets sont en A-U4G plaqué A5. Elles étaient prévues, du moins le pensons-nous, en A-G3 mais peut-être y-a-t'il eu des difficultés d'approvisionnement ou une erreur ; la composition de l'âme est la suivante :

Fe	Si	Cu	Mn	Mg
0,36 - 0,38	0,60 - 0,65	4,00 - 4,18	0,53 - 0,55	0,56 - 0,61

Nous n'avons pas retrouvé dans les documents de l'époque les conditions d'anodisation. Nous savons simplement qu'elle a été faite en bain sulfurique et suivie d'un colmatage par de l'eau bouillante. Ce traitement a été fait, dans le cas des profilés, sur du métal brut de filage et présentant de nombreuses rayures.

Des coupes micrographiques permettent de voir qu'après bientôt trente ans de service la tenue des pièces est excellente.

La figure n° 7 représente une coupe sur une cornière en A-G3 ; on y distingue très bien la couche d'oxyde dont l'épaisseur est de 3 microns. La figure n° 8 montre une coupe sur une piqure qui indique que la corrosion est de nature mixte, principalement transcristalline en suivant des plans parallèles au sens du filage et également intercristalline.

La figure n° 9 montre une coupe sur un gousset en A-U4G plaqué A5 anodisé. L'épaisseur du placage est de 0,18 mm soit 4 % de l'épaisseur de l'âme, ce qui est normal, l'épaisseur de la couche d'oxyde est de 6 microns.

1.2 - Protection par peinture

En 1949, une extension du parc à pupitres nous amena à revoir le système de protection. On commençait à trouver, à cette époque, des peintures de bonne qualité à base de résine glycérophtalique (P 42). Quelques essais satisfaisants nous incitèrent à les utiliser pour les pupitres dont deux séries furent installées entre 1949 et 1959.

- . La première série de quatre pupitres (1949) est protégée par :
 - un décapage à la déoxydine 203.
 - deux couches de peinture primaire glycérophtalique au chromate de zinc (90 microns).
 - une couche de finition glycérophtalique (P 42) grise (40 microns).

La protection a été faite sur place après assemblage des pièces des montants.

La figure n° 10 montre une vue d'ensemble de l'un de ces pupitres prise en avril 1972, le pupitre ayant alors 23 ans de service sans aucun entretien.

La figure n° 11 correspond à une vue rapprochée d'une cornière peinte sur laquelle on distingue deux zones :

- une zone correspondant à une surface libre exposée normalement aux intempéries ; on voit que la couche de finition grise a pratiquement disparu.
- une zone correspondant à une surface recouverte par une autre cornière, peinte également. Le contact des peintures a entraîné un certain collage entre elles. Au démontage, il y a eu des décollements de peinture laissant apparaître le métal intact.

- La deuxième série comporte quatre pupitres construits en 1958 et deux en 1959.

Le système comprend :

- une couche de wash-primer
- deux couches de finition glycérophtalique (P 42) de même marque que les peintures utilisées pour la première série (50 microns par couche) mais de teinte chamois.

La figure n° 12 correspond à l'un des pupitres de la série de 1958.

Elle a été prise en avril 1974 soit après seize ans de service, sans aucun entretien, dans les mêmes conditions que celles de la figure n° 11.

Le film de peinture subsiste sur l'ensemble des surfaces et, en aucun cas on ne voit apparaître le métal. Il semble cependant que le revêtement soit devenu poreux car, sur des parties très exposées, des piqûres du métal sous-jacent ont entraîné un léger cloquage, figure n° 13. Néanmoins, l'état d'ensemble des piqûres ne justifie pas une réfection de la peinture.

1.3 - Aucune protection

En même temps que nous lançons la série de pupitres peints de 1949, nous décidâmes d'en laisser un non peint, sans aucune protection. Par la suite sa tenue étant excellente et les protections ne s'imposant pas, différentes séries non protégées furent mises en place.

La figure n° 14 montre une vue de ce pupitre prise en avril 1974, le pupitre ayant alors vingt-cinq ans de service, sans aucun entretien. L'alliage utilisé est de l'A-G3 de composition :

Mg	Fe	Si	Cu	Mn
3,1	0,27	0,19	0,13	0,50

La figure n° 15 montre une vue des zones de recouvrement. Il y a une très faible formation d'alumine et aucune déformation.

La figure n° 16 montre une coupe sur cornière à la limite d'une zone couverte et d'une zone libre. On voit que la profondeur d'attaque est faible. Des mesures d'épaisseur n'indiquent pas de diminution. Les caractéristiques mécaniques résiduelles ont été mesurées soit sur des éléments ayant les surfaces libres, soit sur des éléments dont une partie a été recouverte. Les résultats sont les suivants :

	L.E.	R.	A
. zone libre	17,3	28,3	17,5
. Zone recouverte	17,3	28,3	14,7

Nous signalons pour terminer ce chapitre que des modifications importantes ont été apportées concernant la fixation des échantillons à l'occasion de l'implantation de nouveaux pupitres.

Les premiers échantillons étaient fixés par des crochets en A-G3 et des pièces isolantes, directement sur des cornières fixes du bâti (Figure N° 17). Par la suite, les pupitres furent munis de cadres facilement amovibles et légers (3,5 kg) sur lesquels les échantillons furent fixés par un système dit "Mazzini" du nom d'un collaborateur dévoué qui l'inventa. (figure n° 18).

Examinons maintenant le deuxième problème.

2 - TYPE D'ASSEMBLAGES DES BATIS ET PROTECTIONS

Ainsi que nous l'avons vu, les pupitres comportent des montants verticaux reliés entre eux par des cornières horizontales ou encore par des cadres mobiles. Il était apparu commode, dès le début, de réaliser en atelier les assemblages des différentes pièces constituant les montants et de relier ceux-ci, entre eux, sur place.

Pour plus de clarté dans notre exposé, nous traiterons séparément, les assemblages des montants et ceux des montants avec les cornières horizontales.

2.1 - Assemblages des montants

Le tableau de la figure n° 19 résume la situation des modes d'assemblages : rivetage ou soudage, des protections utilisées : anodisation, peinture ou aucune protection, ce tableau donne également les années de mise en service.

En ce qui concerne les assemblages, on voit que le rivetage a été utilisé jusqu'en 1958 car jusqu'à cette époque, les connaissances sur la tenue des soudures étaient insuffisantes et il était donc trop risqué de les utiliser.

Les protections correspondent à celles que nous avons indiquées en 1 et l'on retrouve, évidemment, le même ordre chronologique.

Examinons maintenant l'état des zones rivées et soudées.

Zones rivées

. Rivets non protégés, cornières et goussets anodisés

La figure n° 20 montre une vue d'ensemble d'une zone rivée sur un pupitre ayant vingt-huit ans de service. La figure n° 21 montre une coupe sur un prélèvement fait en 1964, soit après dix-neuf ans de service.

On notera que les trous dans les cornières et les goussets ont été faits avant anodisation.

La tenue de ces assemblages est remarquable.

. Rivets, cornières et goussets peints après assemblage

La protection appliquée est celle décrite au paragraphe 1.2, soit deux couches de primaire plus une couche de finition. La figure n° 22, indique l'aspect d'une zone rivée après vingt-cinq ans de service. Bien qu'il n'y ait pas eu de protection dans les zones de contact, il n'y a pas de corrosion importante car aucune déformation n'a été décelée lors de l'examen d'une vingtaine de goussets.

. Rivets, cornières et goussets non protégés

La figure n° 23 montre le détail d'une zone rivée après vingt-cinq ans de service. Une faible oxydation généralisée s'est formée sur l'ensemble des pièces, mais il n'y a pas de déformation dans les zones de recouvrement.

Zones soudées

Le soudage a permis la suppression des goussets. Que les soudures aient été faites au chalumeau ou à l'arc, leur tenue est remarquable. D'abord protégées par

peinture jusqu'en 1960, elles ne sont plus protégées depuis. Les figures n° 24 et 25 montrent respectivement deux zones soudées peintes et non protégées sur des pupitres ayant respectivement seize et quatorze ans.

2.2 - Assemblage des montants et des cornières horizontales

L'assemblage des montants entre eux fut toujours fait au moyen de boulons, d'abord en acier ordinaire puis en alliage d'aluminium.

. Boulons en acier ordinaire

Ces boulons furent utilisés pour la série de pupitres de 1946 dont les cornières et les tôles des goussets avaient été anodisées (après perçage des trous). Ces boulons, de dimensions H.M. 12 - 30/20, n'ont pas été protégés avant montage et ont été placés sans interposition de rondelles. De plus, aucune interposition d'isolant n'a été faite entre pièces anodisées, les contacts étant donc couche d'oxyde contre couche d'oxyde.

Après mise en place, les têtes et les écrous furent protégés, ainsi que les parties environnantes en alliage d'aluminium par une peinture bitumeuse pigmentée avec de la poudre d'aluminium. Mais cette protection devait être renouvelée tous les ans pour maintenir l'absence de rouille. Cela était peu pratique et, dès 1947, on ne continua plus cet entretien. Les boulons se sont donc rouillés fortement au point que certaines têtes six pans, ont pratiquement disparu en quelques années. On voit sur la figure n° 26 l'état d'une tête de boulon après vingt-huit ans.

Les effets de couple galvanique se sont développés malgré l'anodisation des alliages d'aluminium.

. Légèrement avec les cornières en Al-Mg ainsi que le montre une coupe après dix neuf ans de service (figure n° 27).

. Fortement avec les tôles en A-U4G plaqué A5 constituant les goussets. Cette forte corrosion a commencé dans les années 1955. Après vingt-huit ans de service, certains goussets sont corrodés pratiquement sur toute leur épaisseur (5 mm), la corrosion cheminant dans l'A-U4G et soulevant le placage ainsi que le montre la figure n° 28. Le gousset représenté concerne le cas le plus mauvais, relevé sur un ensemble de vingt goussets.

Il est important de noter :

- que ces corrosions des goussets ne se forment qu'à partir des boulons en acier : le serrage de l'écrou, sans rondelle, a blessé la couche d'oxyde et l'effet de couple a pu se produire. Avec les rivets en Al-Mg, ainsi que nous l'avons vu plus haut, il n'y a pas de problème.

- qu'une telle corrosion ne se produit que parce que l'A-U4G est dans un état structural défectueux, sensible à la corrosion inter cristalline.

. Boulons en Al-Mg anodisés

Dès 1949, nous commençâmes à utiliser des boulons en Al-Mg3 à la place des boulons en acier. Ces boulons étaient protégés par une anodisation, faite en panier. La couche d'oxyde était teinte ensuite dans un colorant organique bleu pour

apprécier sa régularité.

En 1952, le colorant organique fut remplacé par du bichromate de potassium agissant à la fois comme colorant et comme inhibiteur.

Dans les deux cas, les pièces étaient imprégnées de lanoline pour éviter le grippage.

La situation actuelle est la suivante :

Boulons anodisés teintés en bleu : Après vingt-cinq ans de service, la tenue de cette boulonnerie est excellente. Les vissages et dévissages sont faciles. Il faut signaler également l'excellente tenue depuis vingt-cinq ans de boulons identiques équipant une série de pupitres de la station d'essais de Saint-Jean-de-Luz. (Figure n° 29, boulon du haut).

Boulons anodisés teintés au bichromate de potassium : Après vingt-deux ans de service leur comportement est excellent. (Figure n° 29, boulon du bas).

3 - FIXATION DES PUPITRES AU SOL

Il faut d'abord préciser que le sol de la station de SALIN-DE-GIRAUD est constitué par une plage de sable fin. L'eau de mer se trouve à environ 50 cm de profondeur et de plus, par grosse mer, cette dernière vient baigner largement un grand nombre de pieds de pupitres.

Nous avons toujours utilisé pour les scellements le procédé suivant :

. Les montants sont assemblés entre eux par des cornières horizontales ou par des cadres mobiles et le pupitre ainsi monté est mis à la place qu'il occupera définitivement.

. Les pieds des montants sont entourés d'un coffrage plus ou moins enterré dans le sable suivant le niveau du sol à l'endroit concerné.

. Le béton, non armé, est coulé tout autour, en le tassant suivant la technique artisanale habituelle.

Cependant, si la technique de mise en place signalée ci-dessus n'a pas changé depuis l'origine de la station, il est important de noter une évolution importante dans le détail de l'exécution.

A l'époque de la mise en place des premiers pupitres, il n'y avait pratiquement pas de renseignements sur la tenue de l'aluminium au contact du ciment ou du béton. L'on pouvait craindre l'effet nuisible de l'alcalinité de ces matériaux à laquelle serait venue s'ajouter celle, encore aussi mal connue, de l'eau de mer.

On scella donc les premiers pupitres en utilisant des U en acier, matériau mieux connu, comme intermédiaire.

Ce n'est qu'en 1958 que l'on tenta de sceller directement les montants dans le béton. Le tableau de la figure n° 30 donne les différentes solutions successivement adoptées.

L'examen de ces scellements permet d'effectuer des observations :

. D'une part, sur les contacts de cornières en acier avec des cornières en Al-Mg dans l'atmosphère relativement agressive de la partie basse des montants des pupitres.

. D'autre part, sur la tenue des cornières en Al-Mg au contact du béton dans une ambiance marine.

3.1 - Contact cornières acier/cornières Al-Mg

Ainsi que cela ressort dans le tableau de la figure n° 30 deux cas sont à distinguer :

- . Cornières acier/cornières Al-Mg anodisé/boulons acier avec protection de l'ensemble par une peinture bitumeuse pigmentée avec de l'aluminium

La protection par peinture a été faite au moment du montage en 1946 et renouvelée en 1947. L'isolation entre l'acier et l'Al-Mg dans la zone de contact ne comportait que la seule anodisation.

La figure n° 31 montre l'état d'un tel assemblage en 1974 soit après vingt-huit ans d'existence.

L'acier a fortement rouillé, principalement celui des boulons dont certaines têtes ont disparu. Malgré l'anodisation de la cornière en Al-Mg, il y a eu corrosion de celle-ci dans la zone de contact avec l'acier. L'alumine produite, de même que la rouille formée sur l'acier, ont exercé une pression suffisante pour déformer l'aile de la cornière en A-G5.

A titre indicatif, on a retiré après vingt-huit ans de service, un poids d'alumine de 105 g pour une surface de contact de 100 cm² environ.

La corrosion est très importante et va jusqu'à la perforation. La figure n° 32 représente une vue de l'ensemble avant démontage. La figure n° 33 montre l'aile de la cornière en Al-Mg en contact avec la pièce en acier ; 70 % de métal environ est consommé. Mais il faut observer que la cornière en acier est elle-même très fortement corrodée et que nous arrivons à la limite de ce système de fixation, qui aura pu se maintenir néanmoins pendant une trentaine d'années.

- . Cornières acier peint/cornières Al-Mg peint/boulons Al-Mg anodisé

Cette combinaison se rencontre sur les pupitres montés en 1949. Les figures n° 34 et 35 illustrent la tenue de ces assemblages. Les cornières en acier avaient reçu pratiquement la même protection (primaire glycérophtalique au chromate de zinc + une couche de finition griséglycérophtalique pour les cornières en Al-Mg mais appliquée après brossage métallique). D'autre part, en juillet 1951, soit deux ans après, on a dû appliquer une nouvelle couche de peinture au chromate de zinc car la rouille apparaissait. Les cornières en Al-Mg n'ont pas été repeintes.

On voit que la tenue des Al-Mg peints est très nettement supérieure à celle de l'acier peint. C'est une observation que nous avons eu l'occasion de faire en d'autres circonstances.

D'autre part, alors que dans la série des pupitres montés en 1946, la tenue mécanique des cornières en acier est encore suffisante, il n'en est plus de même ici, bien que les durées de service soient inférieures.

Les cornières en acier ont dû être remplacées en 1972, soit après vingt-trois ans de service. Ce remplacement s'est fait en utilisant des cornières en Al-Mg mises en place sans protection.

La figure n° 36 représente le "cimetière" des cornières en acier conservées

à titre de référence.

Une dernière observation sur ces liaisons : les boulons en Al-Mg anodisé et teint ont souffert à la fois de corrosion, par effet de couple, et d'une tension exagérée due aux gonflements causés par la rouille. Certains boulons se sont d'ailleurs rompus sous l'effet de cette tension.

. Cornières acier peint/Cornières Al-Mg non peint/boulons Al anodisé

Cette combinaison se trouve sur un pupitre monté en 1949. La cornière en acier a été repeinte en 1951 et remplacée en 1972 par une cornière en Al-Mg non protégé.

Il n'y a pas eu de problème de couple, la protection de l'acier par la peinture étant suffisante dans l'interface. (Figure n° 37).

3.2 - Contact des cornières en Al-Mg avec le béton

Trois cas sont à considérer :

- . Cornières anodisées (1951)
- . Cornières peintes (1958)
- . Cornières non protégées (1960)

. Cornières anodisées

C'est la première tentative de scellement direct faite par nous et un seul pupitre fut réalisé en 1951. Encore faut-il préciser :

- . Que les montants de ce pupitre n'étaient pas scellés directement mais raccordés aux cornières scellées dans le béton.
- . Que ces dernières cornières avaient été protégées par anodisation. L'épaisseur de la couche d'oxyde est de 10 microns.

La figure n° 38 représente une vue d'un pied de ce pupitre après vingt-trois ans de service. Le contact Al-Mg anodisé/Al-Mg non anodisé/boulons Al-Mg anodisé se comporte très bien.

La figure n° 39 montre le bloc de béton portant les deux cornières après déboulonnage des montants et dégagement du sable.

La figure n° 40 montre une vue de la partie de cette cornière en contact avec le béton pendant vingt-trois ans.

Bien que le béton soit relativement poreux, on n'observe qu'une corrosion très faible et ne mettant absolument pas en cause la tenue mécanique de l'ensemble.

. Cornières peintes

Les montants des pupitres réalisés en 1958 et peints avec le système Wash primer + glycérophtalique ont été scellés directement dans le ciment.

Le comportement est excellent après seize ans de service (figure n° 41).

. Cornières non protégées

Les premiers pupitres dont les montants avaient été scellés directement sans aucune protection, à SALIN-DE-GIRAUD, datent de 1960. La figure n° 42

correspond à l'un de ces pupitres.

En 1952 à BIARRITZ et en 1957 à OSTENDE, nous avons déjà procédé à des scellements directs. Dans aucun cas il n'y a de problème.

A l'occasion d'un changement d'implantation de la station d'OSTENDE, nous avons procédé à l'examen d'un certain nombre de scellements directs de cornières en alliage d'aluminium dans le béton. Ces scellements exposés dans des conditions particulièrement sévères pendant une période de 12 ans présentent une tenue remarquable. Les figures n° 43, 44, 45 et 46 montrent ces scellements.

Nous voudrions pour terminer cette partie :

Préciser :

. Que dans tous les scellements que nous sommes amenés à faire, nous n'imposons jamais une qualité de ciment. C'est ainsi qu'à Salin-de-Giraud et à Ostende on utilise couramment un Portland, à Saint-Jean-de-Luz un ciment de laitier ou un ciment fondu.

. Que de nombreuses fissurations ont été observées sur le béton à partir des scellements en acier (figures n° 47 et 48) alors que nous n'en avons jamais observées avec les aluminium-magnésium.

Rappeler :

. Que dans l'atmosphère marine on ne doit jamais, à moins d'utiliser une isolation et d'avoir une certitude parfaite de son efficacité, mettre en contact dans un scellement de l'acier et un alliage d'aluminium. Cela risque d'entraîner des corrosions très importantes.

Les figures n° 49 et 50 en montrent des exemples.

Signaler :

. Qu'il existe de nombreuses réalisations de scellements directs béton-aluminium en atmosphère marine parmi lesquelles nous citerons deux exemples :

- Les services des Ponts et Chaussées équipent depuis de nombreuses années le port de Saint-Jean-de-Luz avec des échelles en Al-Mg. (Figures n° 51 et 52).

Une échelle particulièrement bien exposée est placée sur une plage de BIARRITZ (Figures n° 53 et 54).

- L'E.D.F. a installé deux lignes électriques à haute tension en bord de mer utilisant des pylônes en alliage d'aluminium (A-SG). La boulonnerie est également en alliage d'aluminium (A-Z5GU) ; elle est protégée par anodisation, colmatage au bichromate et imprégnation à la lanoline.

Les scellements sont faits directement dans les blocs de béton sans aucune protection.

L'une de ces lignes va de NANTES à CORDEMAIS et comporte 26 pylônes mis en place en 1969.

L'autre a été installée à FOS en 1970. Elle comprend 19 pylônes dont certains sont installés dans les marais salants.

Les figures n° 55 et 56 en montrent deux aspects.

4 - CONCLUSION

Le tour d'horizon que nous venons de faire sur le matériel en alliage d'aluminium en service depuis plus de vingt-cinq ans dans nos stations d'essais de corrosion marine, montre en définitive que des constructions "tout aluminium" implantées en bord de mer sont parfaitement valables.

Ces constructions peuvent être réalisées sans aucune protection et ne nécessitent aucun entretien.

Cela est particulièrement intéressant lorsqu'on passe à des applications pratiques importantes, comme on peut en rencontrer dans les aménagements des ports, et dans la construction de pylônes de lignes à haute tension.

Je ne voudrais pas terminer ce travail sans remercier M. G. TRETELIVRES qui collabore avec moi depuis 1946 dans l'exploitation des stations de corrosion et qui a contribué largement à ce travail.



Figure N° 1

Salin-de-Giraud - Installation du vieux phare - Vue générale.

Figure N° 2

Salin-de-Giraud - Installation du vieux phare - exposition des pupitres.



Figure N° 3

Salin-de-Giraud - Installation du vieux phare - dernière vue.



Figure N° 4

Salin-de-Giraud - Station d'essais du Grau de la Dent.

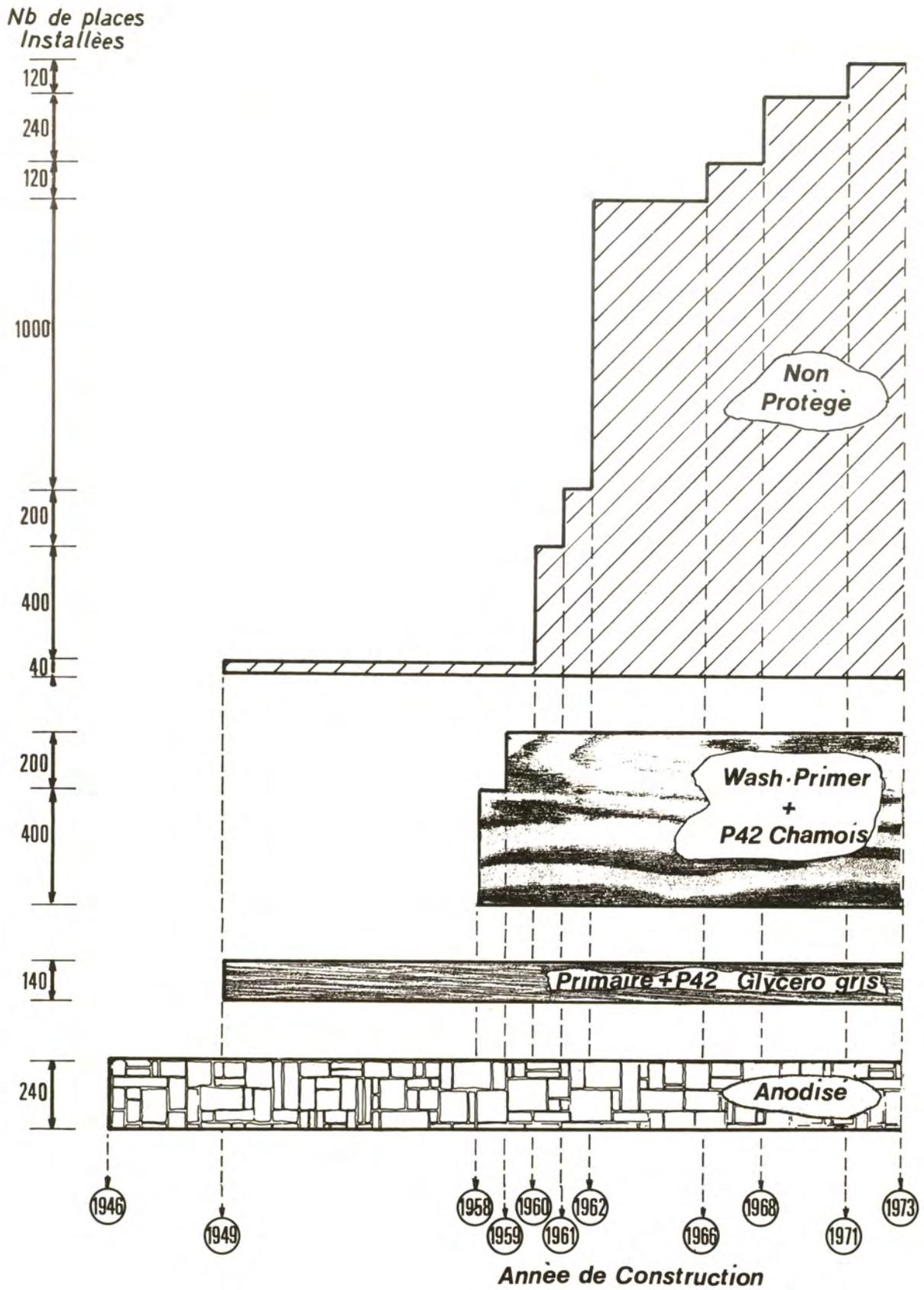


Figure N° 5

Graphique résumant la situation actuelle des pupitres en service.



Figure N° 6
Pupitre installé en 1946
Al/Mg anodisé.

Figure N° 7
Coupe sur cornière A-G3 anodisé.

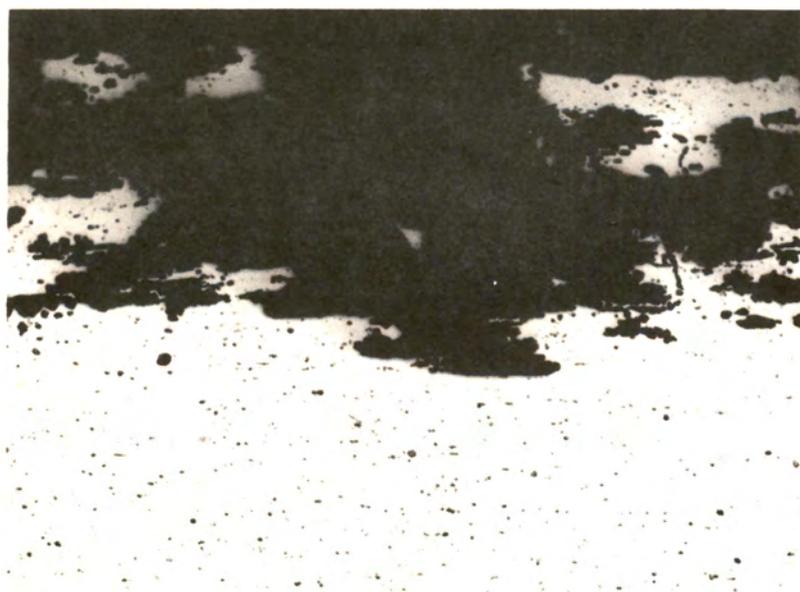
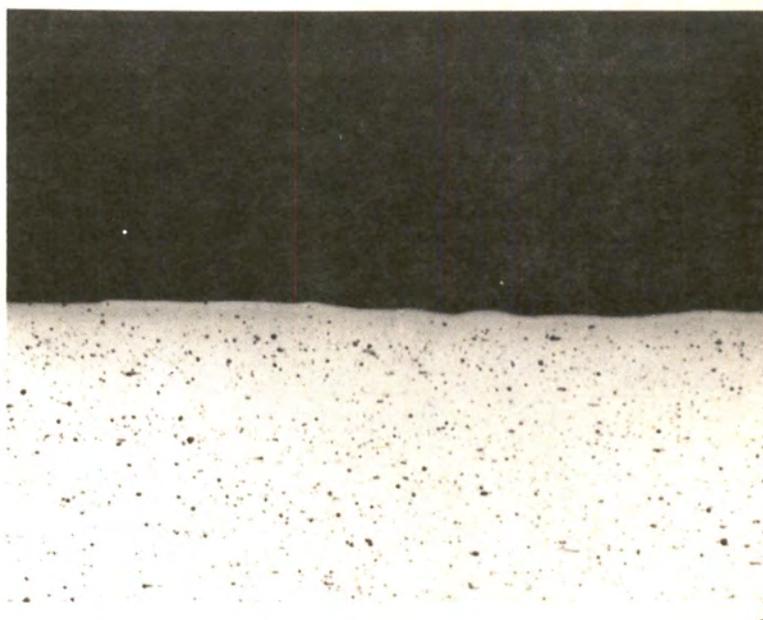


Figure N° 8
Coupe sur cornière A-G3 anodisé.
Figure de corrosion.

X 200



Figure N° 9
Coupe A-U4G1/plaqué A5 anodisé.

X 200

Figure N° 10
Pupitre peint - Série 1949.

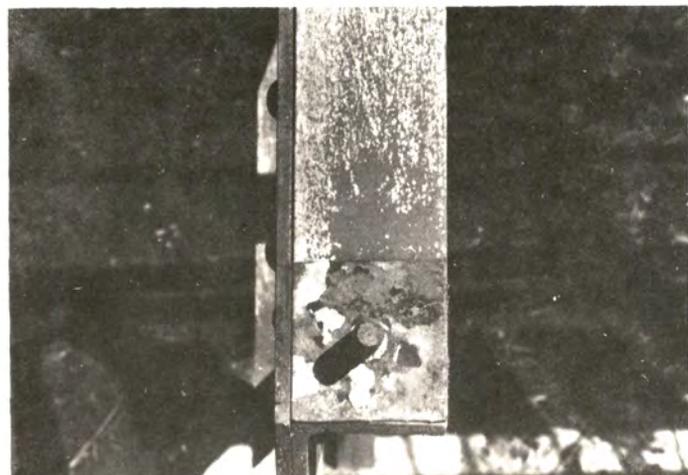
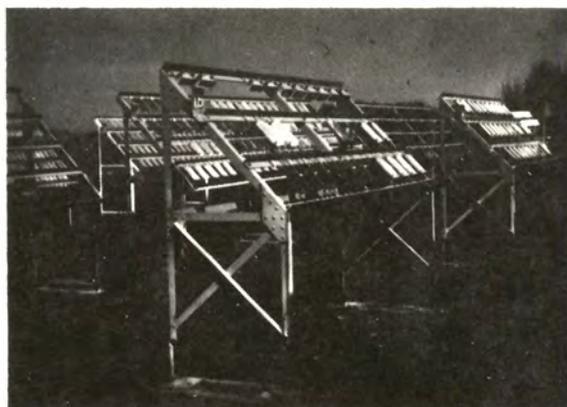


Figure N° 11
Pupitre peint - Série 1949 -
Détail.



Figure N° 12
Pupitre peint - Série 1958 -
Vue d'ensemble.



Figure N° 13
Pupitre peint - Série 1958 -
Détail (16 ans).

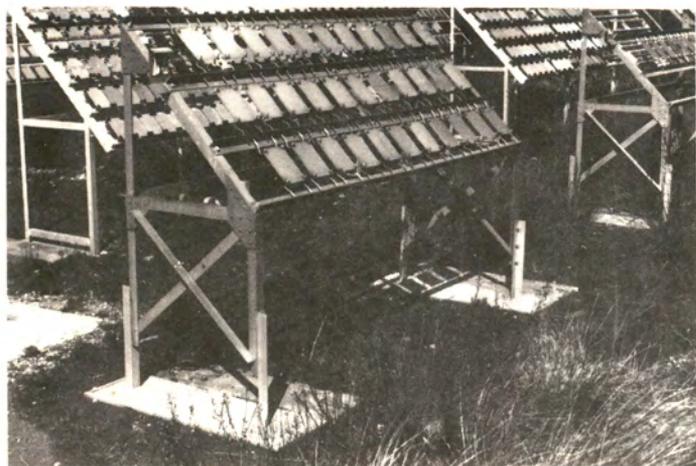


Figure N° 14
Pupitre non protégé - série 1949
Vue d'ensemble (25 ans).

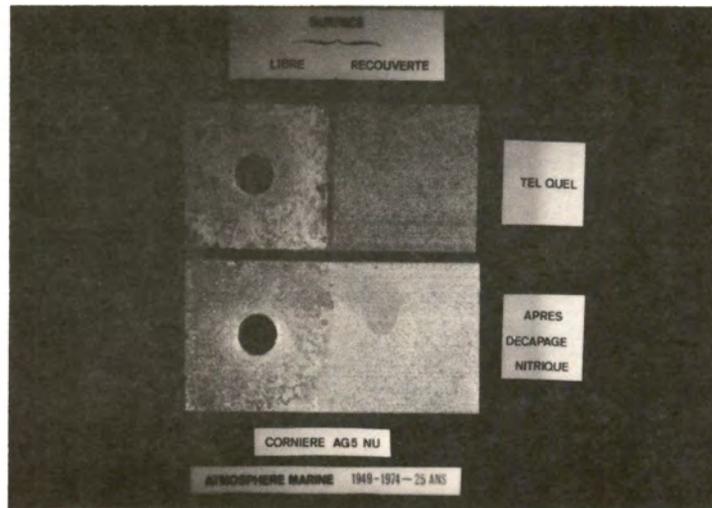


Figure N° 15

Pupitre non protégé - Série 1949 - Vue de détail.

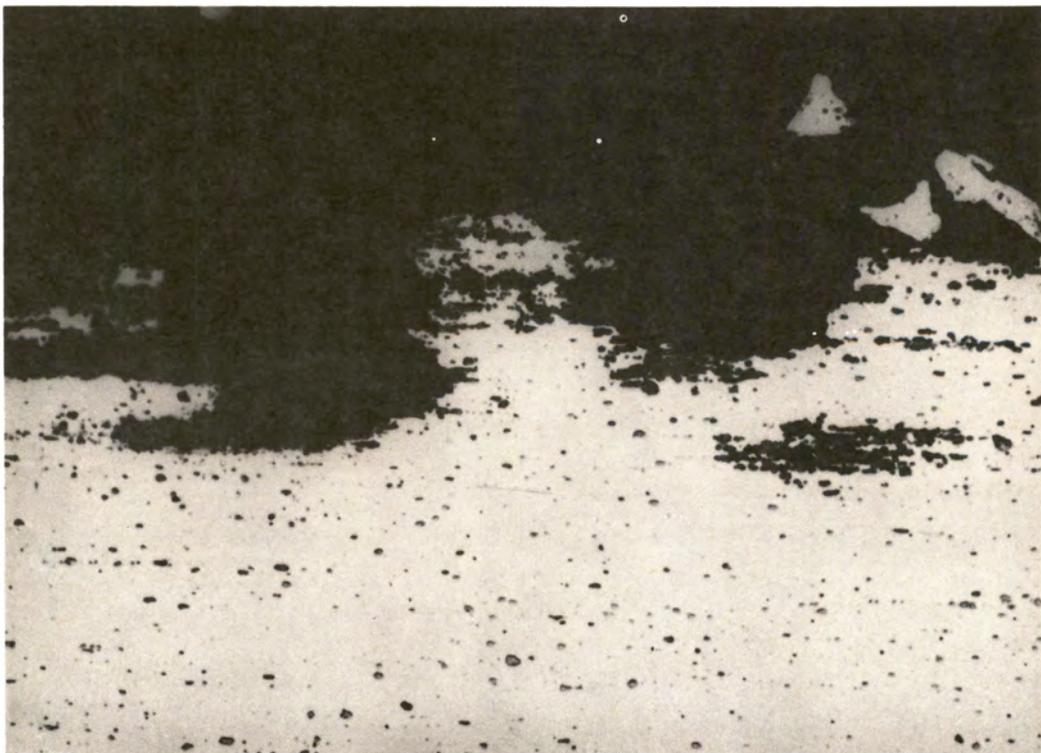


Figure N° 16

Pupitre non protégé - Série 1949 - Coupe sur cornière.
X 320.

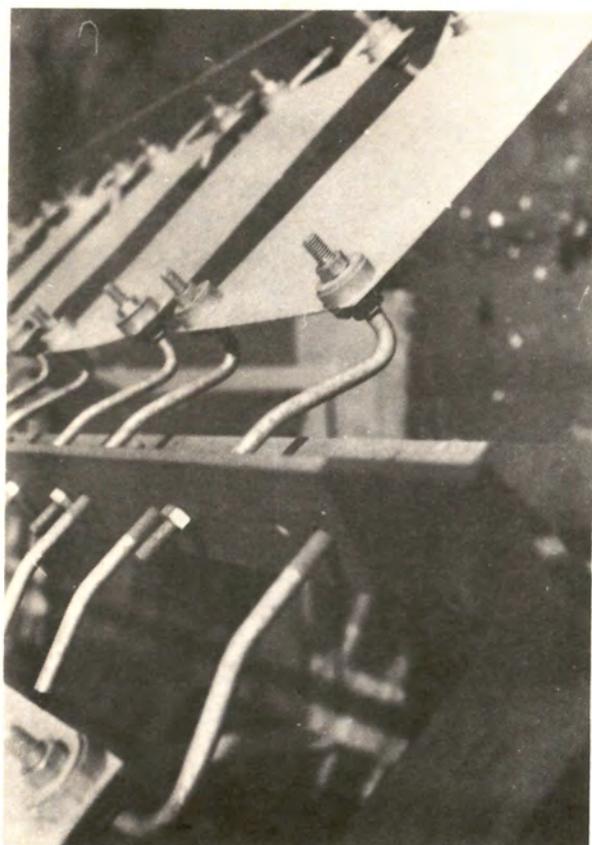


Figure N° 17

Fixation des éprouvettes par crochets A-G3.

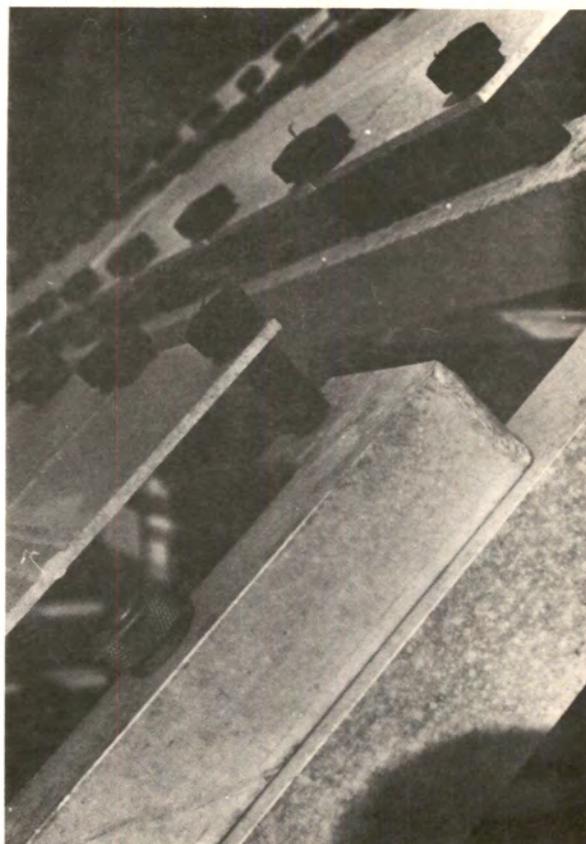
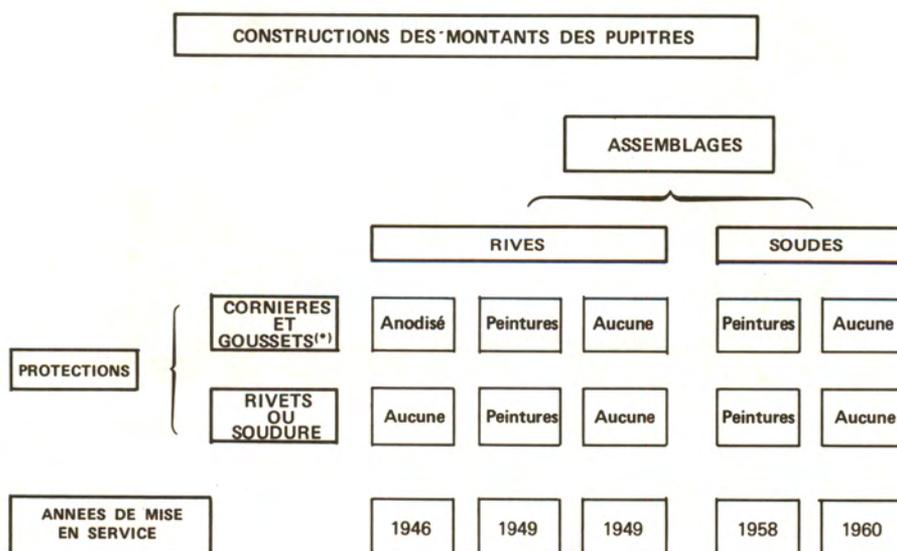


Figure N° 18

Fixation des éprouvettes sur cadres mobiles - Pièces en plastique.



(*) Eventuellement

Figure N° 19 - Caractéristiques de construction des pupitres.

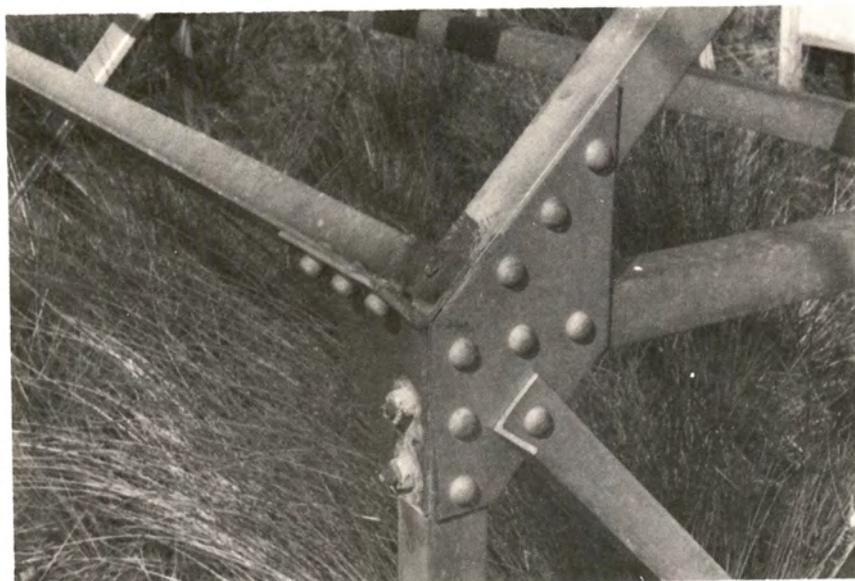


Figure N° 20
Pupitre série 1946 - Assemblage rivé.

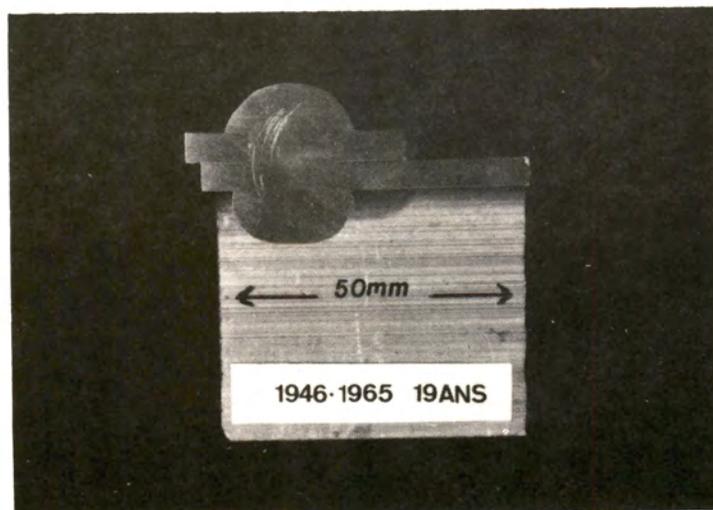


Figure N° 21
Pupitre série 1946 - Assemblage rivets + coupe sur rivets.

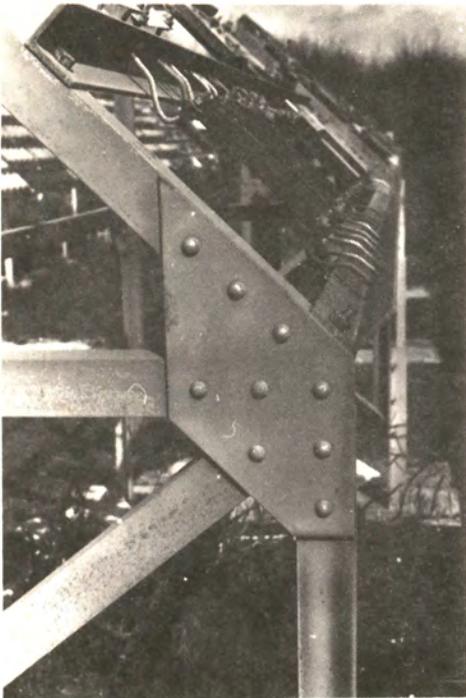


Figure N° 22 -
Pupitre peint - Série 1949 -
Assemblage rivé

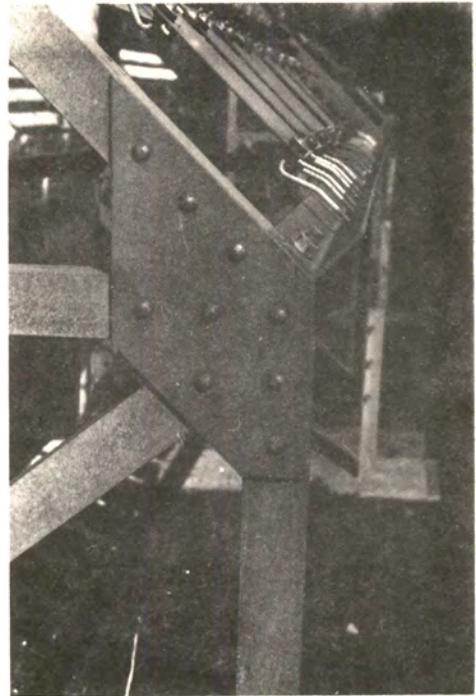


Figure N° 23
Pupitre non protégé - Série 1949 -
Assemblage rivé.

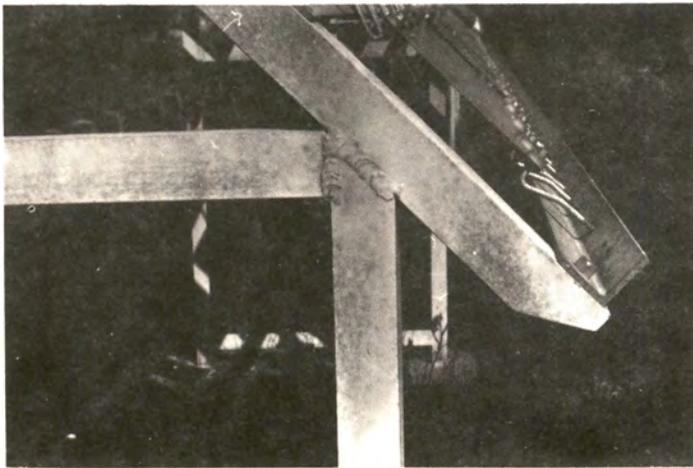


Figure N° 24
Pupitre peint - Série 1958 -
Assemblage soudé (16 ans).

Figure N° 25
Pupitre non protégé - Série 1960 -
Assemblage soudé (14 ans).





Figure N° 26
Pupitre - Série 1946 -
Détail boulons acier.

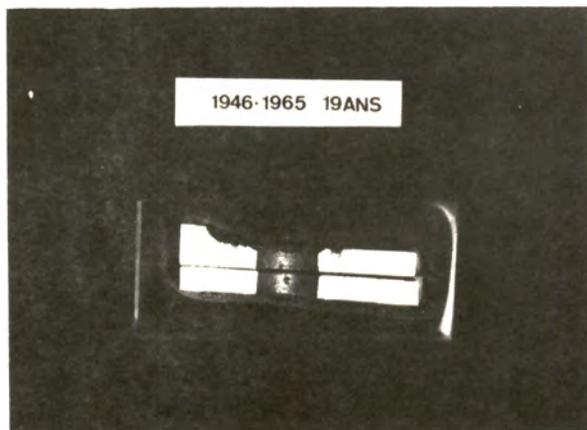


Figure N° 27
Coupe sur assemblage boulonné
(boulons acier)
en haut : cornières A-G anodisé
en bas : tôle A-U4G anodisé

Figure N° 28
Pupitre série 1946 - anodisé - figure de
corrosion sur goussets A-U4G plaqué A5 au
contact de boulons acier



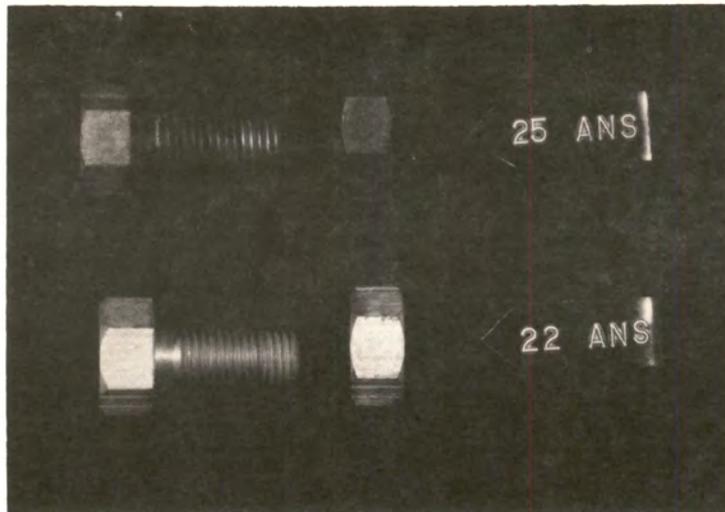


Figure N° 29

Boulons Al-Mg anodisé.

En haut : teinte bleue - 25 ans à Saint-Jean- de-Luz.

En bas : teinte bichromate - 22 ans à Salin-de-Giraud.

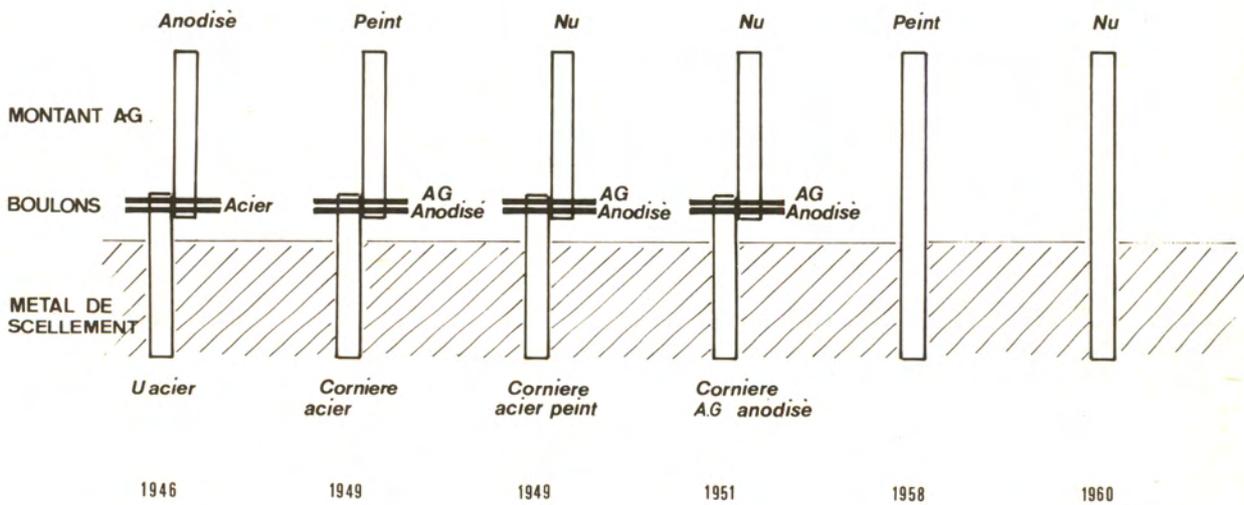


Figure N° 30 - Différents types de fixation au sol.

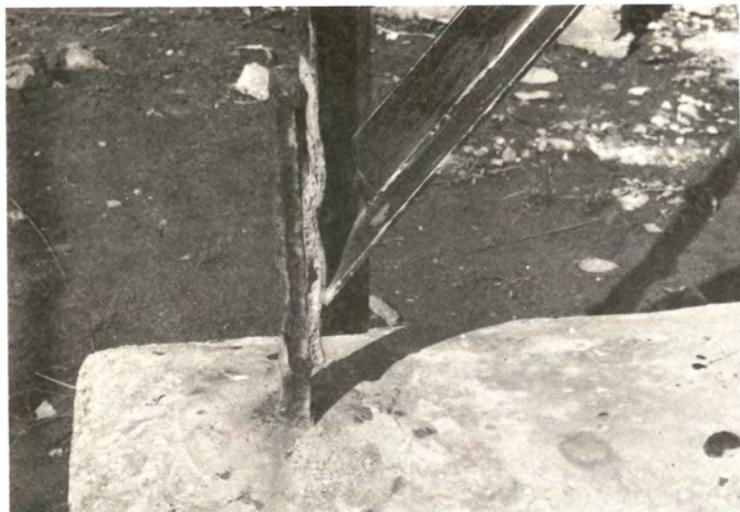


Figure N° 31
Pupitre série 1946 - assemblage
profilé Al-Mg/profilé acier.

Figure N° 32
Pupitre série 1946 - assemblage
profilé Al-Mg/ profilé acier.



Figure N° 33
Pupitre série 1946 - assemblage
profilé Al/Mg/profilé acier après
démontage cornière Al-Mg.



Figure N° 34

Pupitre série 1949 - Jonction montant Al-Mg peint et patte de scellement acier peint - vue prise en 1972 soit après 23 ans de service

Figure N° 35

Idem figure N° 34 - Détail.

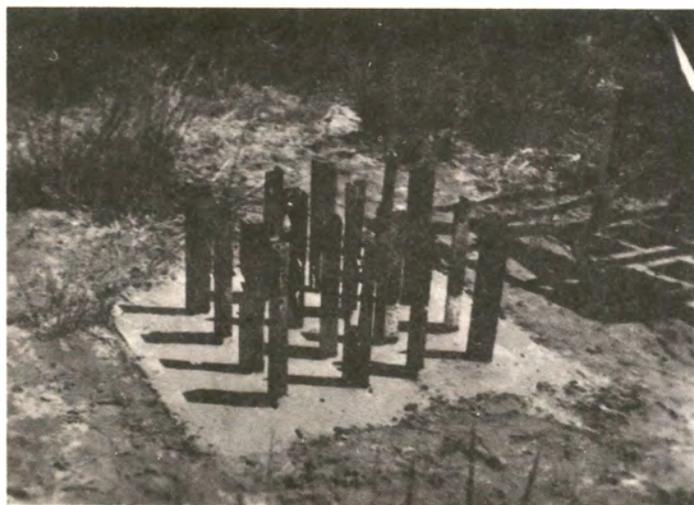


Figure N° 36

Pupitre série 1949 - pattes de scellement acier en service de 1949 à 1972 regroupées dans un unique massif de béton après démontage.



Figure N° 37
Pupitre non protégé - Série 1949 -
Détail contact cornière Al-Mg nu/
cornière acier peint, après remplace-
ment des pattes de scellement acier
par des cornières Al-Mg nu.

Figure N° 38

Pupitre série 1951 - Assemblage
boulonné cornière Al-Mg nu/ patte
de scellement cornière Al-Mg anodisé.

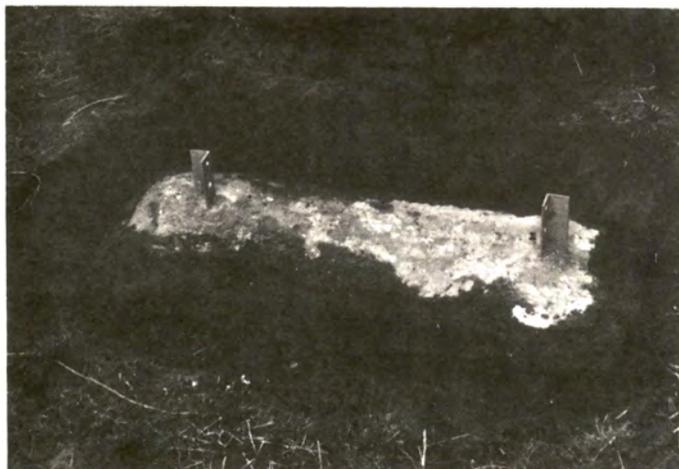


Figure N° 39

Pupitre série 1951 - patte de
scellement Al-Mg anodisé.

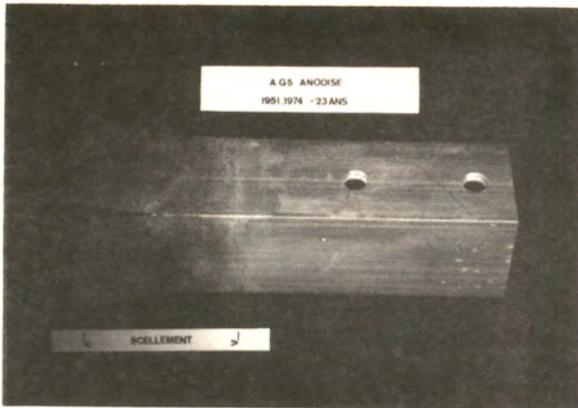


Figure N° 40

Pupitre série 1951 - patte de scellement Al-Mg anodisé - Vue d'une cornière après descellement.

Figure N° 41

Pupitre peint série 1958 - détail scellement.

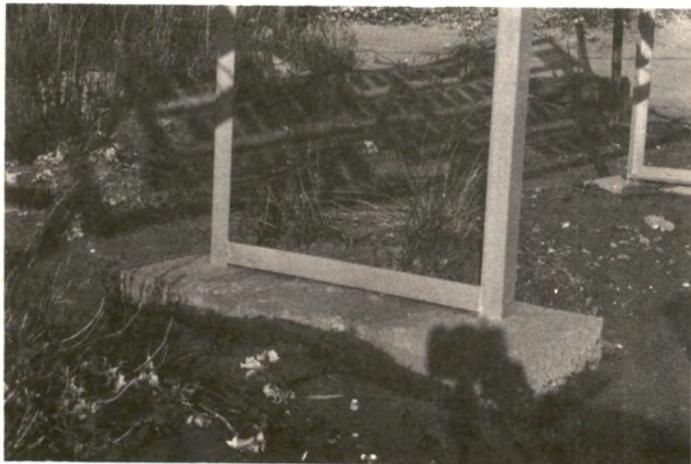
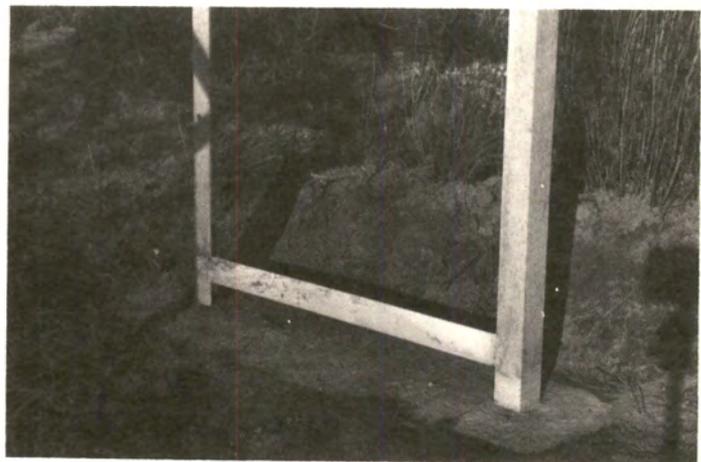


Figure N° 42

Pupitre non protégé série 1960 -
Détail scellement.



Figure N° 43
Station d'Ostende - Vue générale
de loin.

Figure N° 44
Station d'Ostende - Vue générale
rapprochée.

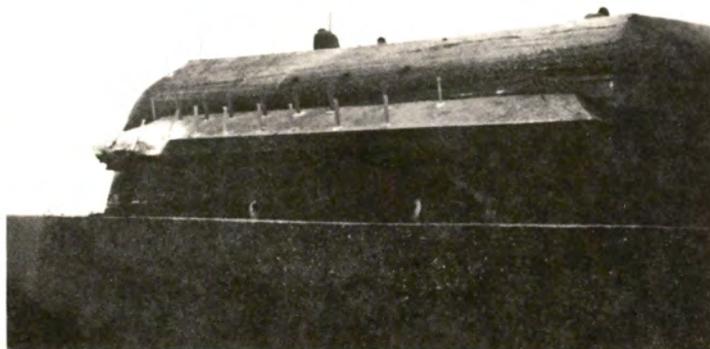
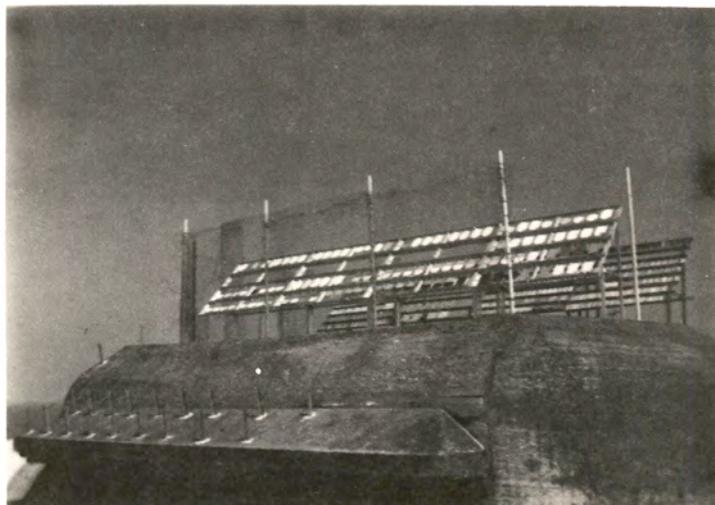


Figure N° 45
Station d'Ostende - Vue rapprochée
des scellements dans le béton.

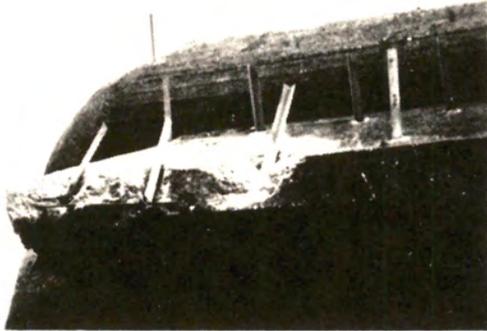


Figure N° 46
Station d'Ostende -
Idem figure N° 45 - Détail.

Figure N° 47
Scellement acier - 1951 -
Fissuration du béton.



Figure N° 48
Pupitre série 1949 - Scellement
cornière acier - Fissuration du
béton.

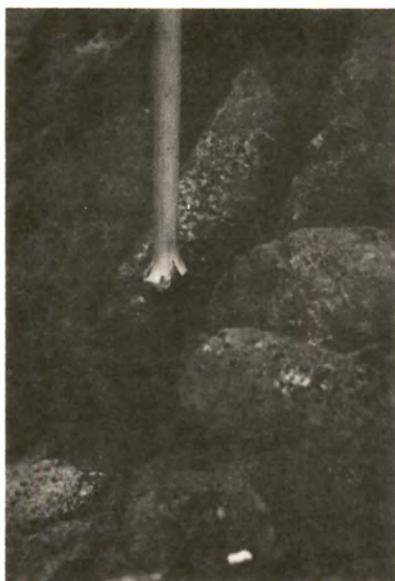


Figure N° 49

Plage de Biarritz - Rampe d'alliage d'aluminium - Corrosion au contact de l'acier et du ciment.

Figure N° 50

Ballustrade en alliage d'aluminium - Corrosion au contact de l'acier et du béton.

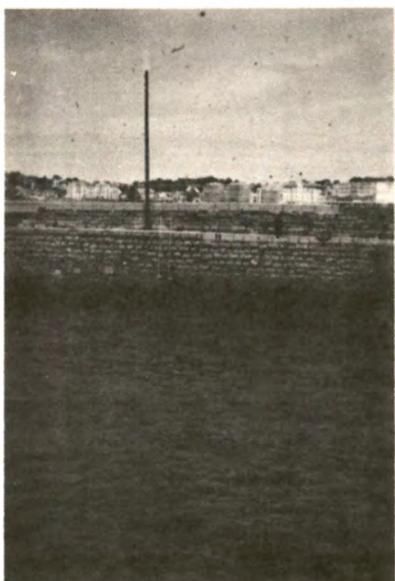
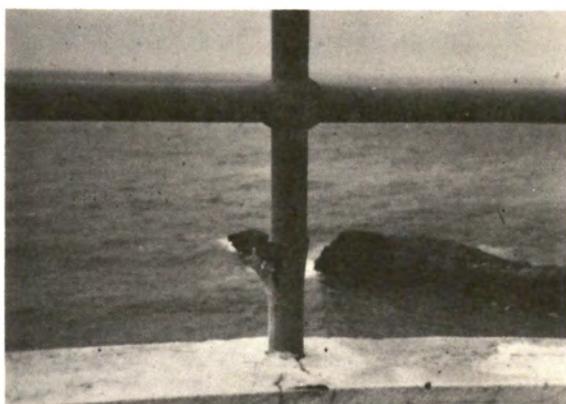


Figure N° 51

Port de St-Jean-de-Luz - Echelle en Al-Mg non protégé - vue éloignée.

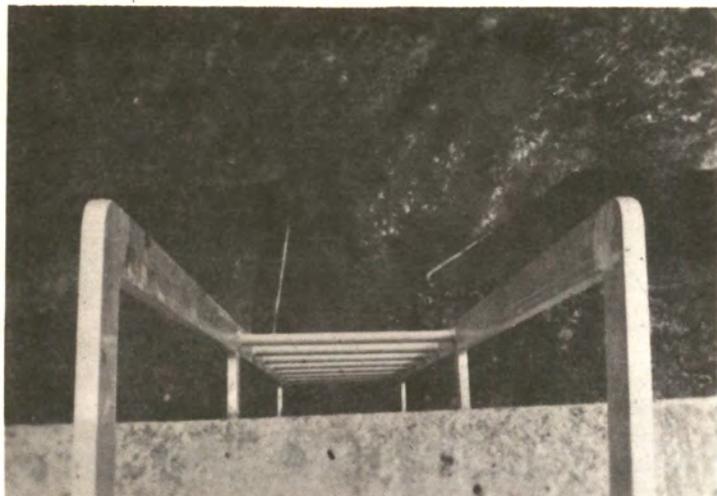


Figure N° 52

Port de St-Jean-de-Luz - Echelle en
Al-Mg non protégé - vue rapprochée
Mise en place en 1966.

Figure N° 53

Plage de Biarritz - Echelle de plon-
geoir - Alliage d'aluminium -
Vue à marée basse.

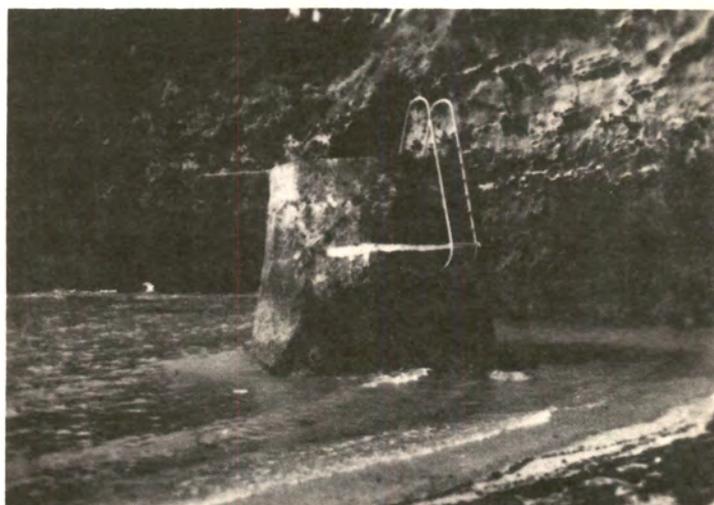


Figure N° 54

Plage de Biarritz - Echelle de
plongeur en alliage d'aluminium -
Vue à marée haute.

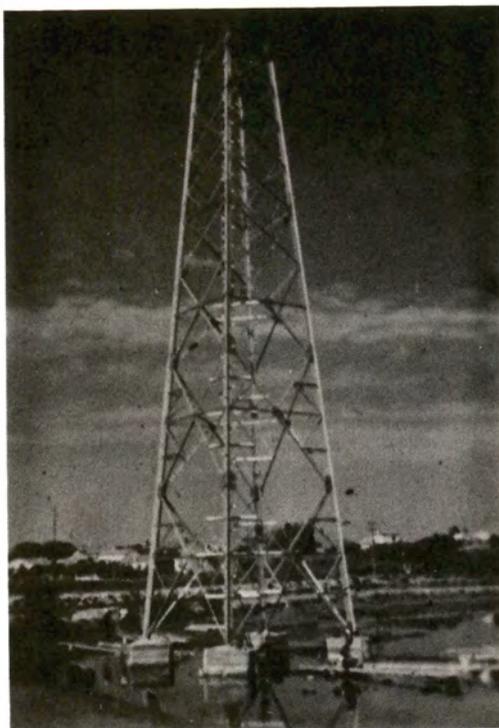


Figure N° 55 - Ligne électrique de Fos-sur-Mer - Vue d'ensemble -
pylône 103 en A-SG - Construction 1970.



Figure N° 56
Ligne électrique de Fos-sur-Mer - Détail scellements.

TENUE A L'ATMOSPHERE INDUSTRIELLE ET MARINE
DES DEMI-PRODUITS ANODISES ET COLORES ELECTROLYTIQUEMENT
DESTINES AU BATIMENT

Par

J. PATRIE

(Centre de Recherches de l'Aluminium Pechiney Vente à Voreppe)

L'étude a porté sur des échantillons de tôles en A5 (1050) et de profils en AGS (6060) anodisés dans les conditions classiques en bain d'acide sulfurique pour obtenir des couches de 16 à 18 microns d'épaisseur, (classe 15 suivant norme française).

Ces échantillons ont été, après anodisation, colmatés par immersion dans l'eau bouillante déminéralisée à des temps variables, sans coloration intermédiaire pour certains d'entre eux, et avec une coloration en différentes teintes pour d'autres. Le procédé de coloration que nous avons utilisé pour les essais a consisté en un traitement électrolytique en courant alternatif, dans des bains de sels métalliques, qui est de plus en plus utilisé actuellement pour l'architecture car il permet d'incorporer des pigments métalliques au fond des pores de la couche d'oxyde qui donnent des couleurs stables à la lumière et qui plaisent aux architectes. Les teintes bronze et noires qui sont les plus demandées sont généralement obtenues à l'aide de sels de nickel, cobalt, étain ; il est possible également d'obtenir des teintes jaunes, rouges, brunes en utilisant des sels de cuivre et d'argent.

Nous prions le lecteur qui désire avoir des informations techniques sur ces procédés de coloration de bien vouloir se reporter aux articles documentaires dont nous donnons quelques références bibliographiques à la fin de notre article.

Notre étude a eu pour but de déterminer les différences de comportement de demi-produits (tôles et profils) anodisés et colorés électrolytiquement avec le nickel et le cuivre (deux métaux à potentiel électrolytique très différent) dans les stations de corrosion de l'Aluminium Pechiney Vente à Ostende (atmosphère marine) et Aubervilliers (atmosphère industrielle) afin de mettre en évidence l'influence de la nature du pigment présent dans les pores de la couche sur la tenue à la corrosion de la couche anodique.

Nous avons également examiné, dans chaque cas, l'importance que pouvait avoir le temps de colmatage sur la bonne tenue des pièces ; nous avons, par ailleurs confronté les résultats d'essais en stations avec ceux obtenus en essais de corrosion accélérée au CassTest (brouillard salin cupro-acétique) pour vérifier s'il y avait une certaine concordance des résultats entre ces deux méthodes d'essai comme l'a déjà signalé CARTER. (Bibliographie 1).

Sur chaque échantillon, nous avons enfin effectué une mesure d'admittance de la couche d'oxyde avant et après exposition de façon à pouvoir apprécier l'intérêt que pouvait présenter cette méthode de mesure dans le cas des couches d'oxyde colorées électrolytiquement.

A - INFLUENCE DU TEMPS DE COLMATAGE ET D'UN NETTOYAGE PERIODIQUE DES SURFACES SUR LA CONSERVATION DE L'ASPECT DECORATIF DES PIECES :

Interprétation des résultats :

Pour apprécier objectivement la tenue en stations de corrosion des pièces soumises aux essais, nous avons considéré d'une part les corrosions se manifestant par la formation de piqûres localisées ou généralisées et d'autre part la dégradation de l'aspect de surface pouvant se traduire, même en l'absence de piqûres, par un ternissement permanent qu'un avivage de la surface exposée ne permet pas d'éliminer. Pour faciliter l'examen des surfaces, tous les échantillons ont été nettoyés après exposition sur leur moitié à l'aide d'un coton imprégné de blanc d'Espagne de façon à éliminer les salissures accumulées pendant l'exposition. Voici les observations que nous avons pu faire sur les échantillons que nous avons examinés après trente huit mois d'exposition et les conclusions que l'on peut en tirer. Sur la partie non nettoyée des échantillons, on constate toujours la présence d'un dépôt irrégulier superficiel peu agréable à l'oeil, même en l'absence de coloration qui nuit à l'aspect décoratif (Photo 1). Cet encrassement des surfaces se manifeste quel que soit le lieu d'exposition (Ostende ou Aubervilliers). Il est d'autant plus apparent que les surfaces traitées sont de teintes foncées. Cet examen montre que pour conserver toujours l'aspect décoratif des surfaces colorées dans le temps, il est nécessaire de prévoir un nettoyage périodique afin d'éliminer le film de salissures. Ce nettoyage ne peut d'ailleurs rénover l'aspect de surface terni par les salissures que dans la mesure où les pièces ont subi un bon colmatage avant exposition. En effet, la photo 2 nous montre des échantillons incolores et bronze exposés trente huit mois à Aubervilliers. Ceux de gauche n'ont pas subi de colmatage et l'on constate qu'après avivage des pièces il subsiste un ternissement important impossible à éliminer. Les échantillons de droite sur la photo, par contre, ont subi initialement un bon colmatage de 30 mn (soit 2 mn de colmatage par micron d'oxyde) et l'on ne note, après avivage, aucune trace résiduelle de salissure, les pièces ayant repris leur aspect initial.

Le nettoyage de panneaux de façade peut se faire commodément à l'eau additionnée d'un détergent à l'aide d'une brosse de nylon à poils longs, l'eau étant distribuée dans la brosse, le manche constituant le tube d'entrée. Dans le cas de salissures adhérentes, des produits de nettoyage du commerce légèrement abrasifs peuvent être utilisés à condition qu'ils n'attaquent pas le film anodique.

B - INFLUENCE DU LIEU D'EXPOSITION ET DE LA NATURE DU METAL PRESENT DANS LA COUCHE SUR LA TENUE A LA CORROSION

Nous avons constaté, après exposition de trente huit mois dans les stations d'Ostende et d'Aubervilliers, que le comportement des échantillons était très

différent suivant :

- la nature du métal utilisé pour la coloration,
- le temps de colmatage,
- le lieu d'exposition.

La photo 3 montre les différences de comportement d'échantillons colorés au cuivre et non colmatés suivant le lieu d'exposition : il est bon de souligner que le colmatage a été volontairement supprimé de façon à accroître la sévérité du test. Sur la partie AGS se sont entièrement corrodés à Aubervilliers alors que sur la partie gauche, la tôle et le profil exposés à Ostende (atmosphère marine) et ayant subi initialement les mêmes traitements que leurs homologues exposés à Aubervilliers n'ont pratiquement pas subi de corrosion. L'atmosphère industrielle d'Aubervilliers semble donc plus sévère pour les pièces en aluminium anodisé que le milieu marin d'Ostende lorsque le cuivre est présent dans la couche, ce qui se conçoit d'ailleurs étant donné le faible pH des éléments corrosifs pouvant être présents dans une atmosphère industrielle.

La photo 4 met en évidence les différentes formes que peut prendre la corrosion suivant l'orientation de la tôle pendant l'exposition. On représente ici une tôle et un profil colorés au cuivre et non colmatés qui ont été exposés avec une inclinaison de 45° sur le pupitre d'exposition. La face "ciel", à droite sur le cliché, bien que soumise aux mêmes agents corrosifs que la face "terre" à gauche, ne présente qu'un ternissement permanent sans aucune attaque. A l'inverse, la face "terre" est entièrement corrodée par piqûres. Cette observation peut s'expliquer par le fait que la face "ciel" est lavée par les pluies qui éliminent donc les matières corrosives et salissures qui peuvent se déposer à la surface alors que la face "terre" les conserve en permanence, ce qui confirme l'influence bénéfique d'un entretien des surfaces. Il est bon de souligner que ce phénomène ne se présente que sur les échantillons incolores ou colorés en rouge ou noir par les sels de cuivre et qui, intentionnellement, n'ont pas subi de colmatage. En ce qui concerne les échantillons noirs pour lesquels une plus grande quantité de cuivre est déposée dans les pores de la couche d'oxyde, la présence de piqûres sur les faces "terre" se manifeste quel que soit le degré de colmatage. Dans ce cas, l'expérience montre que le cuivre remplit pratiquement complètement les pores et semble empêcher la couche de se colmater normalement.

Il est remarquable de constater par contre que des échantillons colorés en bronze clair ou foncé par dépôt de nickel dans les couches d'oxyde sont exempts de piqûres, même lorsque le colmatage n'est pas complet et ceci quel que soit le lieu d'exposition. La photo 5 illustre ce fait : nous constatons en effet sur ce cliché qui représente des échantillons de profils incolores et colorés en bronze (avec un bain contenant du nickel) et rouge (bain au cuivre) que, seuls, les échantillons bronze clair et foncé à droite sont exempts de trace de corrosion sur les deux faces. Ce résultat montre que le nickel présent dans la couche a un rôle d'inhibiteur très marqué vis-à-vis de la corrosion : des pièces anodisées et colorées en bronze dans un bain contenant du nickel peuvent, même avec un colmatage insuffisant, mieux se comporter que des pièces incolores anodisées dans les mêmes conditions et bien colmatées.

Ce type de bain, très utilisé par les anodiseurs pour réaliser les teintes bronze clair et foncé destinées aux applications architecturales, donne toute

garantie quant à la tenue dans le temps des couches aux intempéries. La société Procol, société du groupe PECHINEY UGINE KUHLMANN, exploite le procédé sous le nom commercial d'Eurocolor 800 (procédé breveté). Les bains contenant du cuivre n'ont pas actuellement d'application industrielle mais ont été utilisés pour nos essais en vue de déterminer, comme nous l'avons déjà dit, l'influence de la nature du métal dans la couche sur la tenue à la corrosion.

C - CORRELATION DES RESULTATS ENTRE L'EXPOSITION A AUBERVILLIERS ET L'ESSAI ACCELERE (CASSTEST)

Des essais de corrosion accélérée effectués au CassTest pendant 48 heures sur des échantillons identiques à ceux exposés en atmosphère réelle ont permis d'obtenir des résultats très voisins de ceux obtenus au cours de l'exposition en atmosphère industrielle d'Aubervilliers. Nous retrouvons ici une opinion déjà exprimée par Carter relative à la bonne corrélation des résultats qui existe entre l'essai accéléré du CassTest et l'exposition en atmosphère industrielle de pièces anodisées. En effet, sur la photo 6 qui montre l'ensemble des tôles d'A5 exposées au CassTest, nous constatons que, seules, les tôles incolores, rouges et noires (coloration cuivre) non colmatées ont été corrodées par piqûres alors que les échantillons bronze clair et bronze foncé non colmatés ont bien résisté au CassTest, ce qui confirme l'influence bénéfique du nickel dans les pores des couches d'oxyde.

Sur les profils AGS, photo 7, les résultats obtenus au CassTest pendant 48 heures sont aussi révélateurs de l'influence des différents pigments déposés dans les couches d'oxyde. On constate, en effet, que les profils incolores et colorés au cuivre non colmatés sont fortement corrodés et tachés alors que les échantillons colorés en bronze clair ou foncé par le nickel ont bien résisté. Les résultats obtenus au CassTest sont comparables à ceux obtenus sur la face "terre" des profils exposés à Aubervilliers.

D - INTERET D'UN CONTROLE NON DESTRUCTIF POUR APPRECIER LA TENUE DE PIECES ANODISEES A L'USAGE

Ces essais de tenue en atmosphère réelle ou en corrosion accélérée qui ont pour but de prévoir le comportement des pièces d'aluminium anodisées et colorées à l'usage présentent l'inconvénient d'être longs en station ou destructifs (CassTest).

Une nouvelle méthode de contrôle non destructive et rapide permet maintenant aux anodiseurs de contrôler la qualité des couches d'oxyde incolores produites dans leurs ateliers et de vérifier si le colmatage a bien été fait. Cette méthode d'origine électrique consiste à mesurer l'admittance des couches à l'aide d'un appareil Anotest.

Nous rappelons que cette méthode de contrôle consiste à coller une cellule autocollante de surface déterminée sur l'éprouvette et à la remplir d'une solution de chlorure de potassium à 3,5 %. Pour effectuer la mesure, un contact est établi entre le métal de base et l'électrolyte contenu dans la cellule. On fait passer

un courant de haute fréquence dans cet électrolyte et l'appareil Anotest, photo 8, donne, en lecture directe, la valeur de l'admittance. Cette valeur, d'autant plus faible que la couche est de bonne qualité, dépend de tous les paramètres intervenant dans l'élaboration de la couche d'oxyde :

- durée d'anodisation,
- température du bain,
- durée de colmatage, etc...

On considère généralement en Europe que la valeur d'admittance à ne pas dépasser pour une couche d'oxyde incolore de bonne qualité est donnée par la formule :

$$Y \mu S = \frac{400}{e}$$

Y = admittance exprimée en microSiemens,

e = épaisseur de la couche d'oxyde mesurée en microns.

Il est également admis que pour avoir un résultat significatif, il faut que la mesure soit faite sur une couche fraîchement préparée (non vieillie), l'intervalle de temps entre la fin du traitement et la mesure ne devant pas dépasser 48 heures.

Il nous a paru intéressant d'examiner l'évolution de l'admittance des couches colorées en fonction de leur vieillissement dans les stations^{*)} : nous avons procédé à ces mesures avant exposition dès la fin des traitements puis après vingt mois et trente huit mois d'exposition. Les clichés suivants illustrent les résultats de ces mesures. Nous avons figuré par des flèches l'évolution des valeurs d'admittance au cours du vieillissement.

La photo 9 relative aux tôles d'A5 exposées à Aubervilliers montre que les valeurs d'admittance ont fortement baissé au cours des vingt premiers mois d'exposition. La ligne horizontale tracée sur le diagramme à la valeur d'admittance de 25 microSiemens correspond à la valeur maximale admise pour des couches de 15/16 microns. Il est remarquable de constater qu'après trente huit mois d'exposition, les admittances supérieures à 25 microSiemens correspondent bien aux tôles dont la face "terre" est corrodée (la tôle cuivre rouge non colmatée et les trois tôles noires colorées au cuivre).

La photo 10 relative aux profils exposés à Aubervilliers montre que l'AGS incolore non colmaté et les trois profils noirs ont des admittances qui dépassent la valeur maximale admise de 25 microSiemens. Ces quatre profils ont effectivement après trente huit mois d'exposition leur face "terre" fortement corrodée par piqûres. On peut dire également en se basant sur ces profils que, lorsqu'il y a corrosion; la chute d'admittance n'est pas régulière et peut même s'arrêter pour croître à nouveau. Il convient de remarquer que l'admittance de toutes les couches colorées au nickel est inférieure à 10 microSiemens et que les couches non colmatées ont vu

*) de façon à pouvoir nous rendre compte si la mesure de l'admittance de couches d'oxyde colorées électrolytiquement pouvait renseigner utilement sur leur qualité comme dans le cas de l'anodisation incolore.

leur admittance décroître très rapidement pour atteindre et même parfois dépasser l'admittance des couches colmatées 15 ou 30 minutes, ce qui confirme l'influence très bénéfique du nickel sur la tenue à la corrosion.

La photo 11 relative aux tôles d'A5 exposées à Ostende montre que, seuls, les échantillons noirs colorés au cuivre ont des admittances qui restent très élevées. Ces échantillons présentent quelques traces de corrosion.

Pour les profils exposés à Ostende, photo 12, les valeurs d'admittance sont inférieures à 20 microSiemens sauf pour les trois échantillons noirs colorés au cuivre dont les valeurs d'admittance sont très élevées. On constate sur ces trois profils quelques piqûres sur la face "terre".

En général, nous avons donc trouvé une assez bonne corrélation entre l'évolution des valeurs d'admittance et du comportement des couches anodisées et colorées électrolytiquement en atmosphère marine et industrielle. On peut dire que les couches qui ne présentent pas une protection suffisante restent avec des valeurs d'admittance Y supérieures à $\frac{400}{e}$ même si Y chute en cours d'exposition. Cette remarque met bien en évidence l'intérêt de la mesure d'admittance des couches dans les ateliers d'anodisation pour contrôler le niveau de qualité des demi-produits anodisés et, éventuellement colorés électrolytiquement destinés aux applications architecturales. Toute couche d'oxyde colorée présentant une valeur d'admittance $\leq \frac{400}{e}$ dès la fin du traitement chez l'anodiseur (donc avant vieillissement) devrait, d'après les résultats de nos essais, avoir une bonne tenue à l'usage. Toutefois, comme notre étude donne des résultats limités aux cas du nickel et du cuivre comme agents minéraux de coloration, il serait intéressant, avant de pouvoir envisager une généralisation du test d'admittance, que d'autres laboratoires procèdent à des études similaires avec les autres métaux (cobalt et étain en particulier) qui sont utilisés industriellement pour réaliser la coloration électrolytique.

En résumé, les résultats de notre étude montrent que :

1° - les procédés de coloration électrolytique utilisant des sels de nickel sur des couches d'oxyde formées en milieu sulfurique dans les conditions classiques permettent d'obtenir des couleurs bronze qui sont stables dans le temps et sont en mesure de satisfaire les exigences des applications architecturales.

2° - l'aspect décoratif des demi-produits colorés par ce procédé sera d'autant mieux conservé dans le temps qu'un nettoyage périodique des surfaces sera fait pour éliminer les salissures.

3° - l'essai de corrosion accélérée du CassTest donne des résultats concordant avec l'exposition en atmosphère industrielle (station d'essais d'Aubervilliers).

4° - l'emploi de sels de cuivre dans les bains de coloration électrolytique a tendance à diminuer la résistance à la corrosion des couches anodiques surtout dans le cas des teintes foncées (noires en particulier). Il faut avec ce métal veiller particulièrement à la bonne qualité du colmatage pour minimiser cet effet.

5° - le test de contrôle de la qualité des couches d'oxyde incolores par mesure d'admittance, qui est actuellement normalisé par l'ISO et agréé par l'association Euras/EWAA, peut également s'appliquer aux couches colorées électrolytiquement avec des sels de nickel et de cuivre en respectant les conditions d'application de la norme. Toutefois, il serait souhaitable qu'avant de prévoir une extension de la

norme à des couches colorées avec d'autres métaux (cobalt, étain), d'autres laboratoires soient en mesure de procéder à de nouvelles mesures afin de compléter les résultats de notre étude.

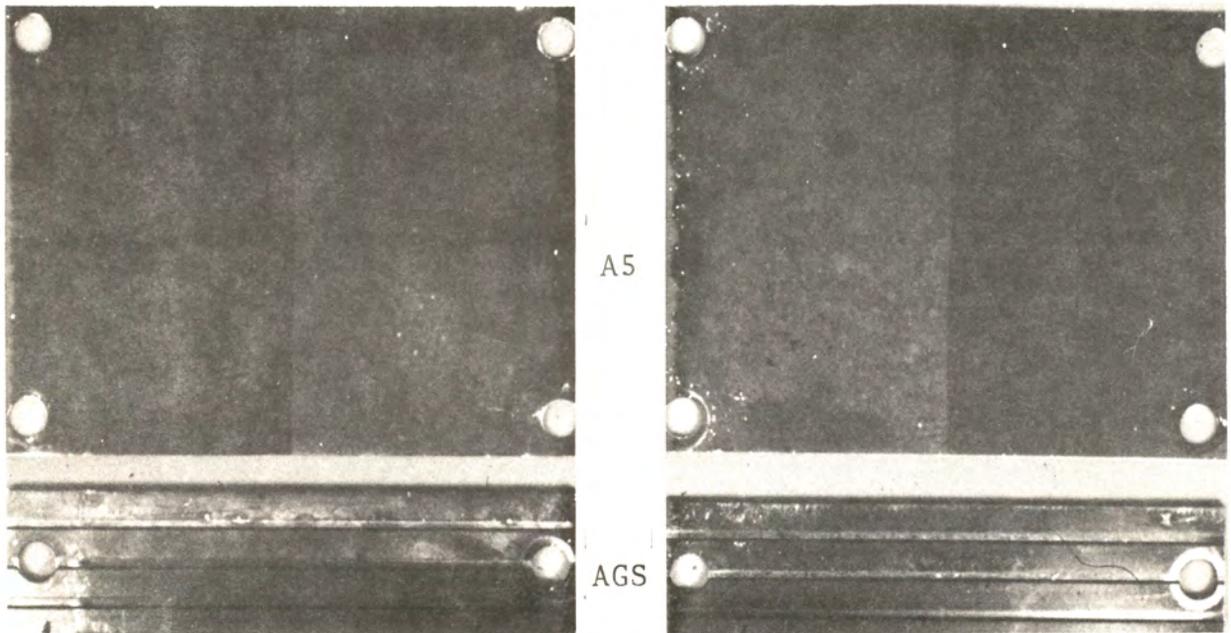
P.S. Nous tenons à remercier Monsieur Colombier du Centre de Recherches de l'Aluminium Péchiney Vente à Voreppe pour son utile contribution à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] The long term corrosion resistance of anodic coatings on wrought Aluminium Alloys by V.E. CARTER.
British non ferrous metals research association
Research report A 1821 - march 1972.
- [2] Coloration électrolytique de l'aluminium
Galvanotechnik 1972 - 63 (n° 2) (pages 110-121)
HERRMANN.
- [3] The electrolytic colouring of anodized aluminium
Annual technical conference Bournemouth, June 1974
P.G. SHEASBY and W.E. COOKE.
- [4] Intérêt de la mesure d'impédance pour apprécier la qualité des couches d'oxyde
Revue Surface 59, février 1971,
J. PATRIE
Caractérisation et description des propriétés des couches d'oxyde obtenues sur l'aluminium par mesure d'impédance
Revue de l'Aluminium (pages 93-98), 1967.
- [5] The European Wrought Aluminium Association
Euras Fides Bleicherweg 33, Zurich
Anodisation de la qualité du colmatage par mesurage de l'admittance
Norme Iso/Dis 2931/2.

ENCRASSEMENT DU METAL EXPOSE PENDANT 57 MOIS

COLMATAGE 30 MN



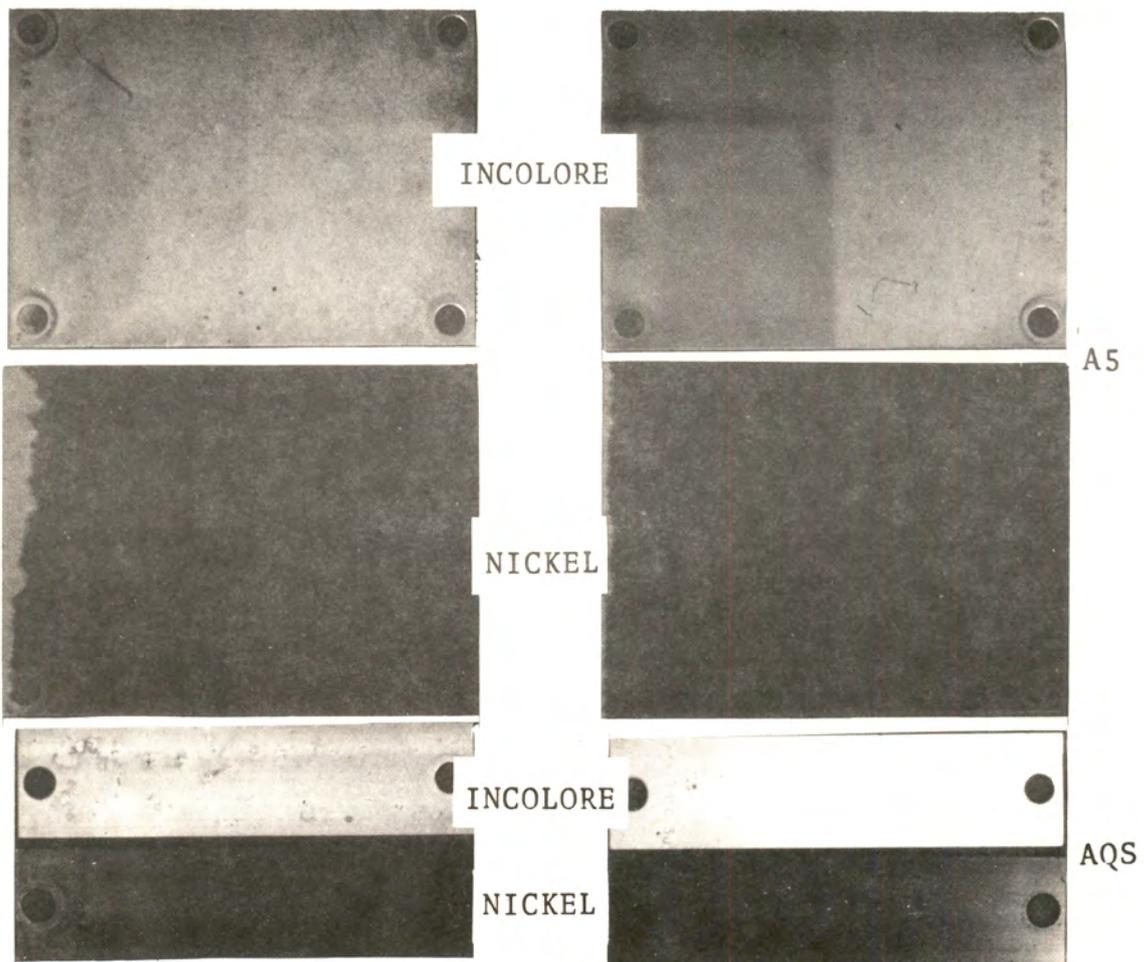
OSTENDE

AUBERVILLIERS

COLORATION NOIRE

Photo 1

TERNISSEMENT PERMANENT DE COUCHES NON COLMATEES
ATMOSPHERE INDUSTRIELLE AUBERVILLIERS



COUCHES NON COLMATEES

COUCHES COLMATEES

Photo 2

INFLUENCE DU LIEU D'EXPOSITION
COUCHES NON COLMATEES
FACE TERRE



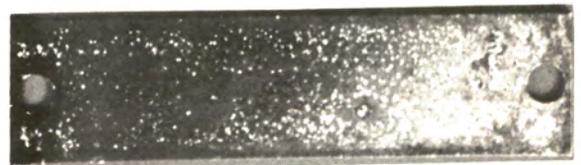
A5

ROUGE



AGS

NOIR



OSTENDE

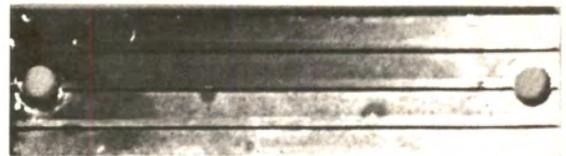
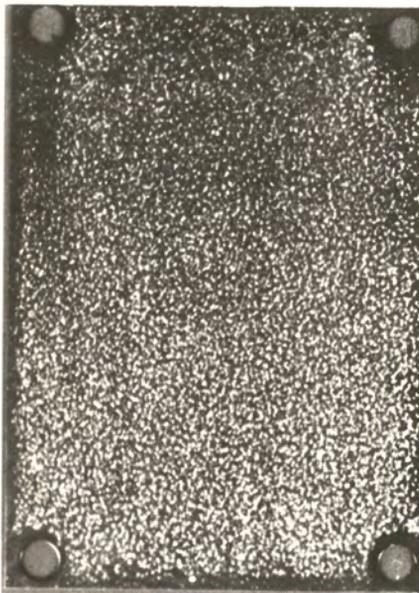
AUBERVILLIERS

Photo 3

CORROSION DIFFERENTE SUR LES 2 FACES
ATMOSPHERE INDUSTRIELLE AUBERVILLIERS

COUCHES NON COLMATEES

COLORATION NOIRE

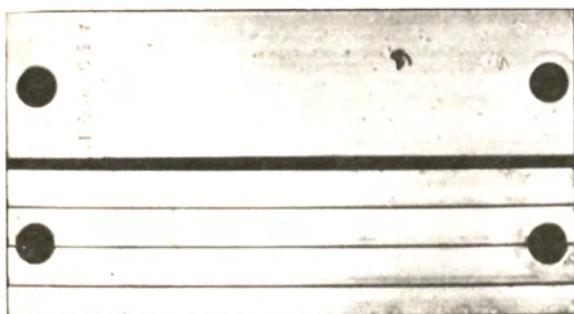


FACE TERRE

FACE CIEL

Photo 4

INFLUENCE BENEFIQUE DU NICKEL
SUR LES COUCHES FORMEES SUR AGS
ATMOSPHERE INDUSTRIELLE AUBERVILLIERS



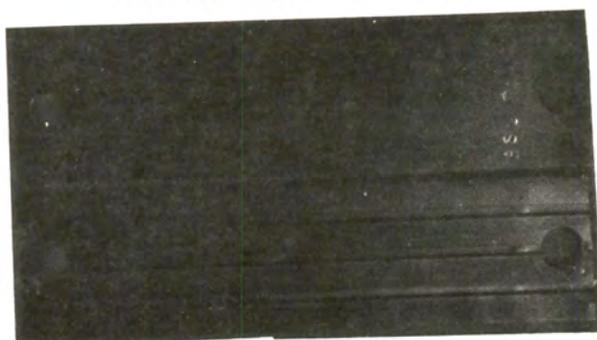
INCOLORE



NICKEL BRONZE CLAIR



CUIVRE NOIR



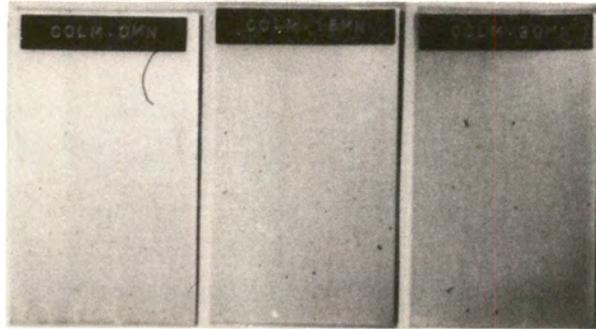
NICKEL BRONZE FONCE

COLMATAGE 15 MN

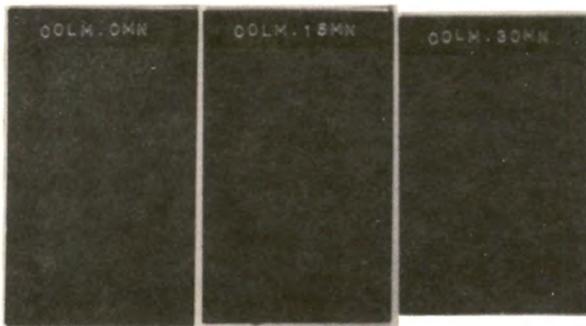
Photo 5

EXPOSITION CASS TEST 48 H

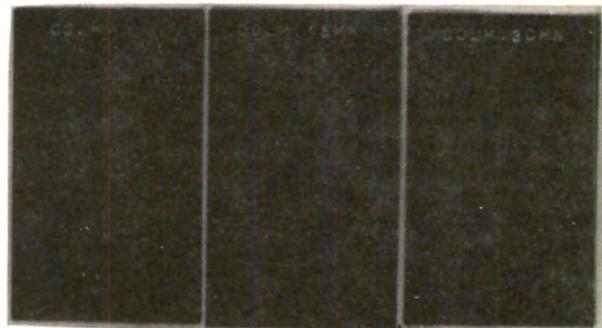
TOLES A5



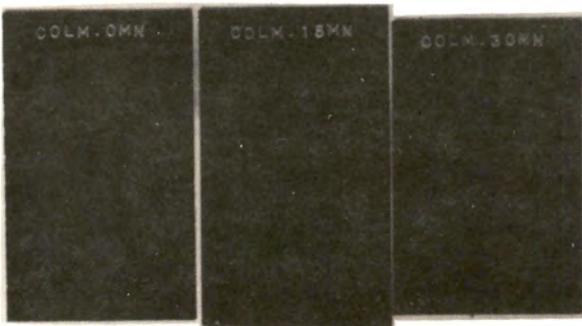
INCOLORE



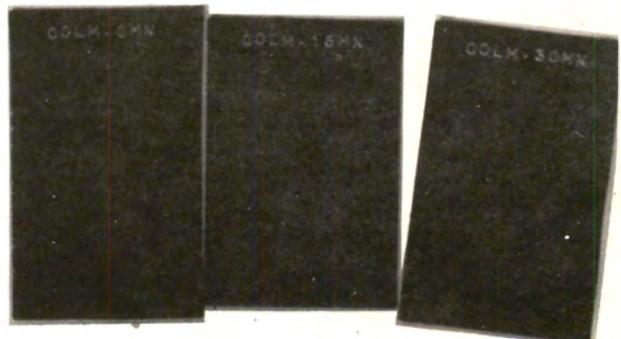
COLORATION BRONZE CLAIR NICKEL



COLORATION BRONZE FONCE NICKEL



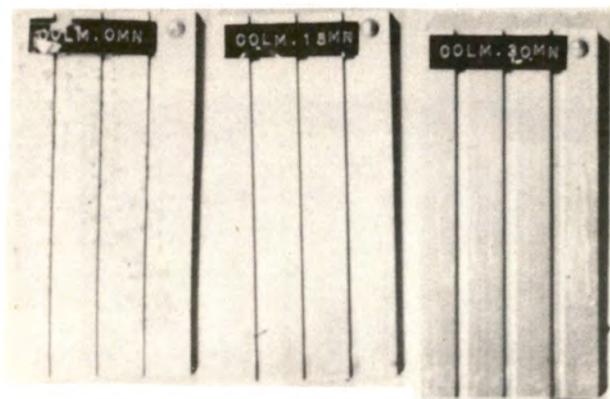
COLORATION ROUGE CUIVRE



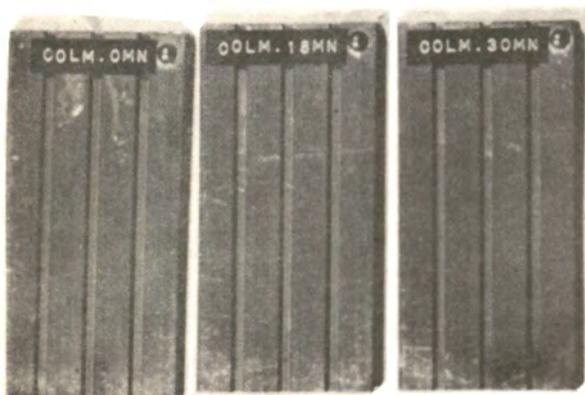
COLORATION NOIR CUIVRE

EXPOSITION CASS TEST 48H

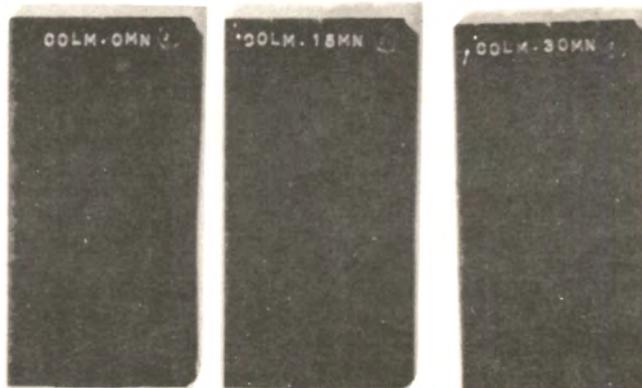
PROFILES A.QS



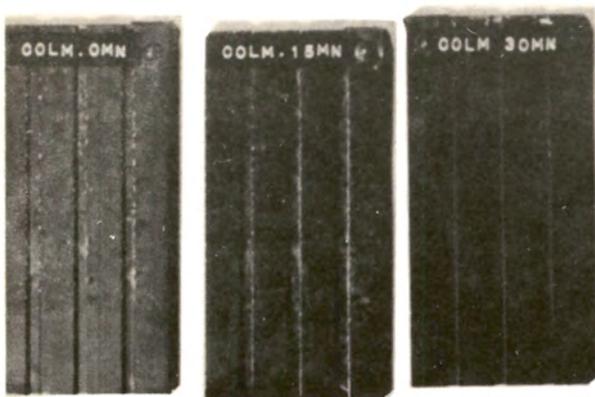
INCOLORE



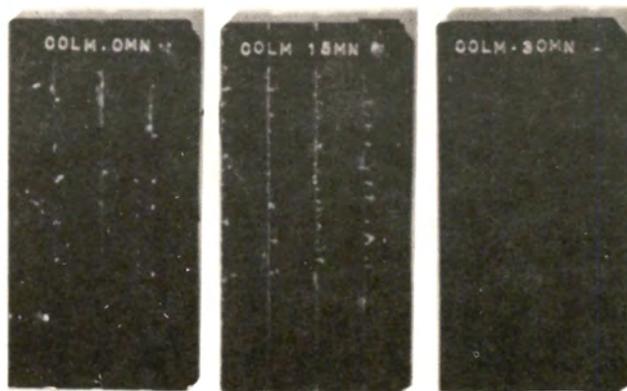
COLORATION BRONZE CLAIR NICKEL



COLORATION BRONZE FONCE NICKEL



COLORATION ROUGE CUIVRE



COLORATION NOIR CUIVRE

Photo 7

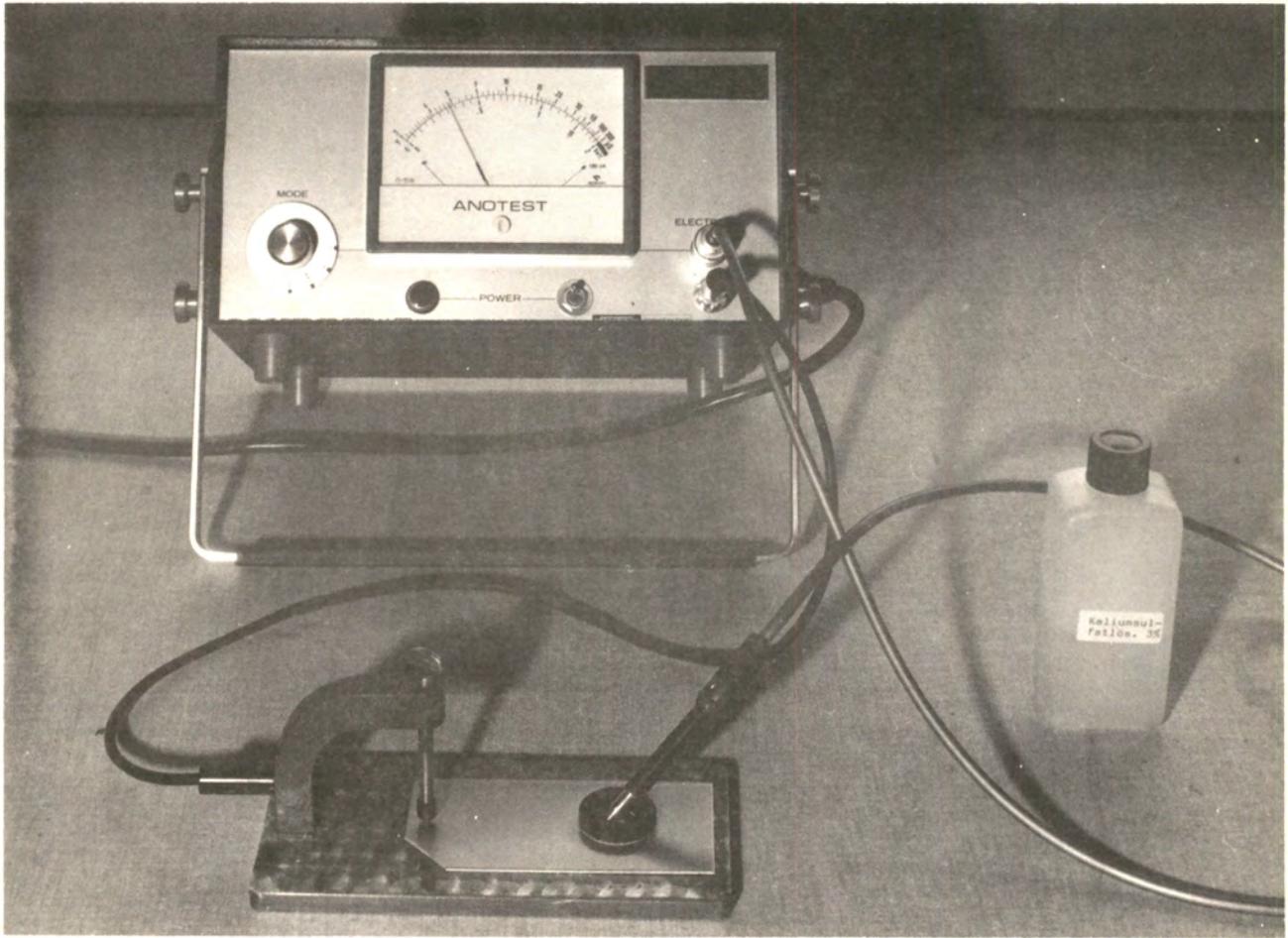


Photo 8

Photo 9

EVOLUTION DE LA CONDUCTANCE DES
COUCHES D'OXYDE DE 16 μ SUR A5
EXPOSEES 38 MOIS A AUBERVILLIERS

0 }
15 } DUREES DE COLMATAGE (mn)
30 }

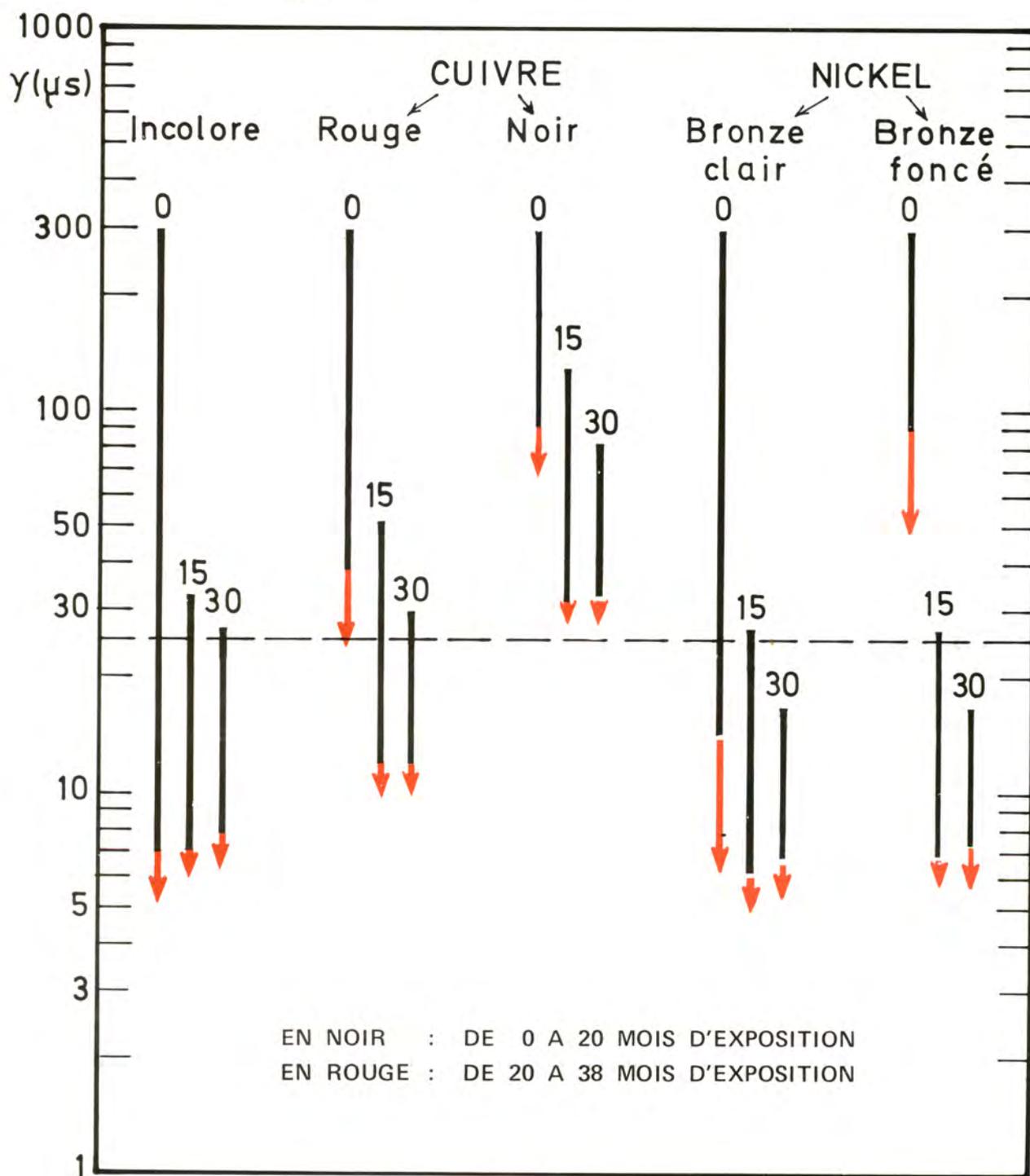


Photo 10

EVOLUTION DE LA CONDUCTANCE DES
COUCHES D'OXYDE DE 16 μ SUR AGS
EXPOSEES 38 MOIS A AUBERVILLIERS

0 }
15 } DUREES DE COLMATAGE (mn)
30 }

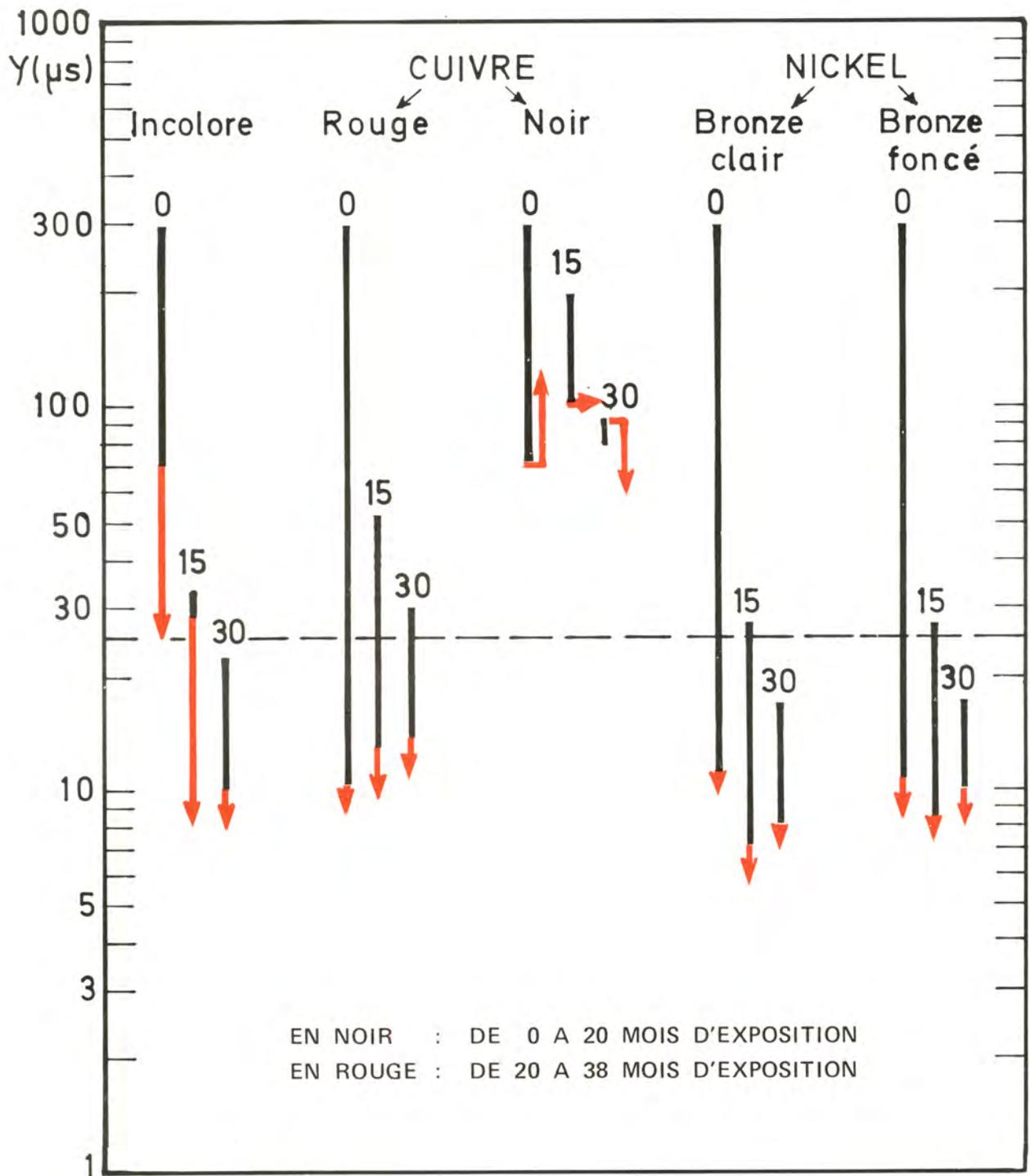


Photo 11

EVOLUTION DE LA CONDUCTANCE DES
COUCHES D'OXYDE DE 16μ SUR A5
EXPOSEES 38 MOIS A OSTENDE

0 }
15 } DUREES DE COLMATAGE (mn)
30 }

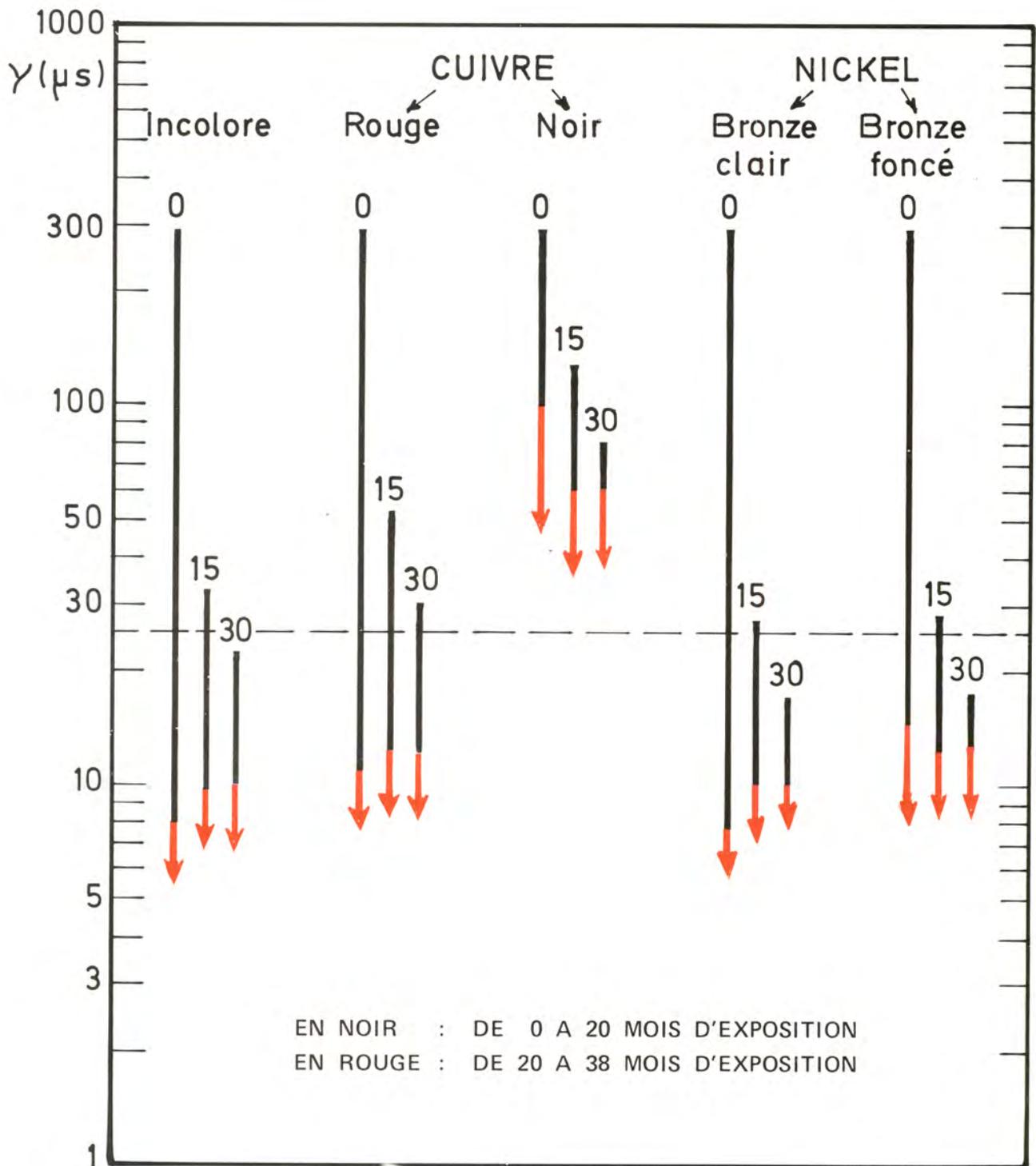
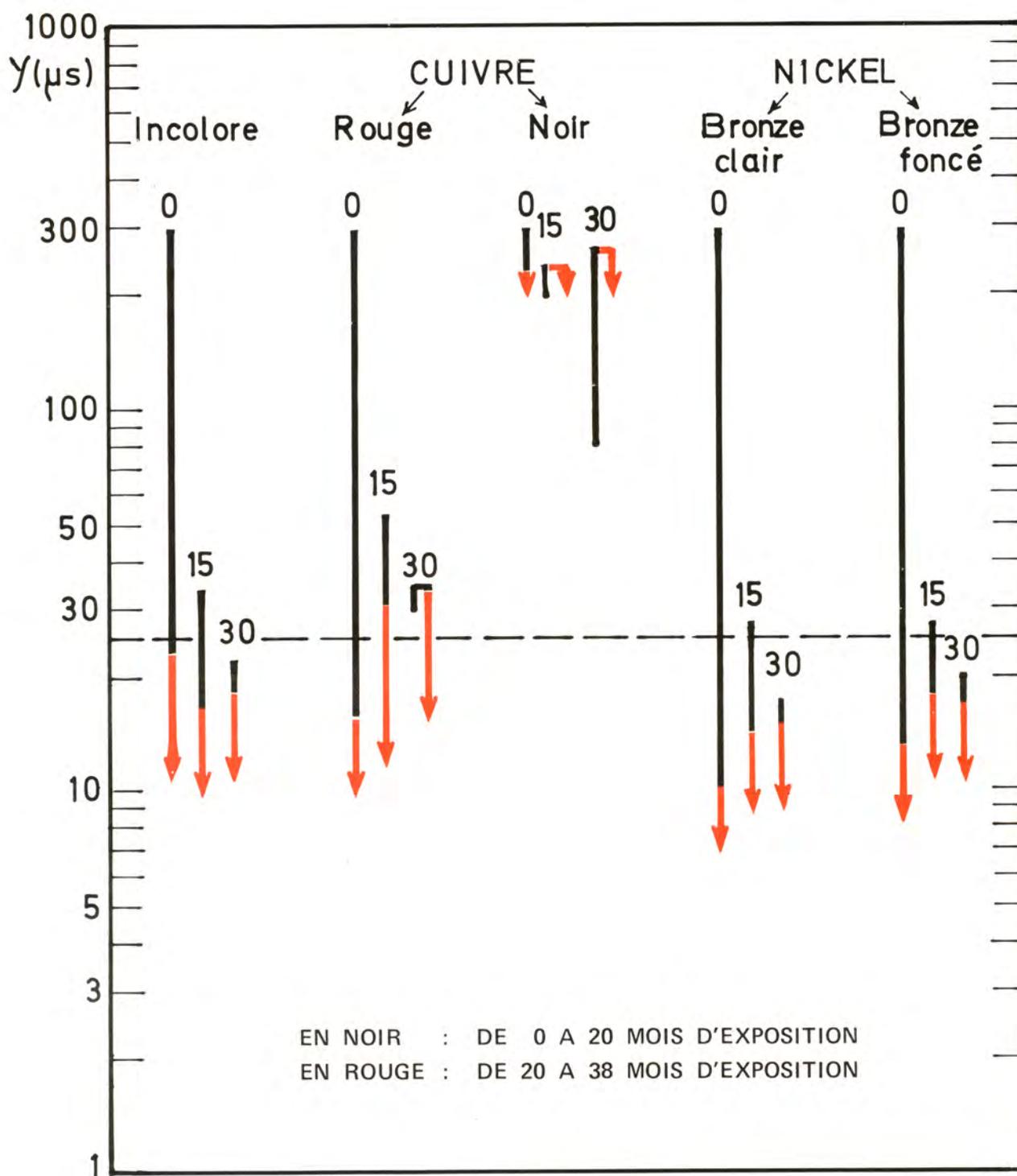


Photo 12

EVOLUTION DE LA CONDUCTANCE DES
COUCHES D'OXYDE DE 16μ SUR AGS
EXPOSEES 38 MOIS A OSTENDE

0 }
15 } DUREES DE COLMATAGE (mn)
30 }



CORROSION SOUS TENSION DES ACIERS MARAGING
EN ATMOSPHERE MARINE - AMELIORATIONS

Par

LERNER et DOSTE

(Aérospatiale)

I - INTRODUCTION

Nous présentons dans cet exposé les résultats de travaux d'expérimentation effectués sur le thème de la CST* du Maraging en milieu marin ou fortement humide.

Dans le processus de CST, deux étapes essentielles sont admises :

- amorçage (ou initiation) d'une fissure à partir d'un site de corrosion (piqûre transcristalline ou attaque intergranulaire),
- propagation de la fissuration jusqu'à la rupture finale (phénomène qui peut être traité par la mécanique de la rupture).

Ces deux étapes nous ont conduit à considérer les études de la CST du Maraging sous les deux aspects et de caractériser le matériau du point de vue comportement :

- à la propagation en milieux corrosifs et notamment de mesurer les seuils de non fissuration K_{Isc}
 - au phénomène global de CST (initiation et propagation)
- et d'en tirer des conséquences pratiques sur les possibilités d'utilisation.

2 - HISTORIQUE

2.1 - Le "Maraging" - Raisons du choix :

Apparu aux alentours des années 1960, le Maraging est un acier à précipitation structurale de composition chimique nominale.

C	Ni	Co	Mo	Ti
0,02	18	8	5	0,5
Symbolisation : Z 2 NK D 18				

*CST = Corrosion sous tension.

La structure de base est une martensite à forte teneur en nickel et très faible teneur en carbone, présentant une dureté modérée et une bonne ténacité ; des additions de molybdène, cobalt et titane conduisent à un effet de durcissement par revenu.

Après mise en solution et refroidissement, les caractéristiques mécaniques ($R \approx 1000$ MPa, $A \% \approx 15-20$) permettent d'effectuer aisément des opérations d'usinage et d'emboutissage. Le soudage s'effectue également à ce stade. Le traitement thermique est simple : un revenu de durcissement (3 à 5 heures à 480°C) confère au matériau ses caractéristiques mécaniques ($R \approx 1800$ MPa, $A \% \approx 10^\circ$).

Du point de vue corrosion, sans être inoxydable en raison de l'absence de chrome, sa résistance est notablement supérieure à celle des aciers faiblement alliés, enfin pendant longtemps, le Maraging fut réputé pour sa bonne résistance à la corrosion sous tension en milieux humide ou eau de mer aérée.

Réunies en une seule nuance, ces qualités multiples :

- simplicité de traitement thermique,
- hautes caractéristiques mécaniques,
- facilité de conformation à froid et excellente soudabilité,
- tenue moyenne à la corrosion, satisfaisante en corrosion sous tension,

justifiaient l'intérêt porté à ce matériau et les raisons de son choix vers 1965, pour la réalisation d'éléments structuraux d'engins marins et notamment de réservoirs soudés, utilisables sous forte pression permanente.

2.2 - Gamme de fabrication de réservoirs sphériques

En conséquence un certain nombre de réservoirs expérimentaux, de forme sphérique a été réalisé. Ces réservoirs (Figure n° 1), d'un diamètre d'environ 220 mm, sont constitués de 2 hémisphères d'épaisseur nominale 2,5 mm obtenus à partir de :

- 2 calottes forgées usinées,
- 2 segments sphériques réalisés par emboutissage à froid (en deux passes avec recuit intermédiaire) de tôles de 3 mm d'épaisseur ; une rectification par repoussage permet l'obtention de l'épaisseur désirée.

Ces éléments sont soudés, en 2 passes, par procédé TIG en automatique sous mélange argon nertal hydrogène.

Après soudage, un traitement thermique complet de ces capacités (austénisation 1 h/ 820°C et revenu 5 h/ 480°C) est effectué sous argon. Les contrôles effectués aux divers stades de l'assemblage (dimensions-caractéristiques mécaniques sur éprouvettes d'accompagnement - radiographies des cordons de soudure - épreuve en pression) permettent de s'assurer de la qualité de ces réservoirs.

2.3 - Essais de vieillissement sphères - Expertise

Compte tenu de l'utilisation envisagée (stockage sous pression de longue durée) quelques essais de corrosion sous tension ont été jugés nécessaires et entrepris en 1968 sur 6 réservoirs dans les conditions suivantes :

- exposition en atmosphère naturelle à l'abri des intempéries mais non des



variations climatiques (Centre d'Essais de la Société HOTCHKISS-BRANDT à la FERTE SAINT AUBAIN - 45240)

- gonflage à l'azote sec sous 25 ou 37,5 MPa correspondant respectivement à 33 et 50 % de la pression d'éclatement.

Par suite de l'éclatement prématuré de trois des six réservoirs, une expertise a été pratiquée afin de déterminer les raisons de ces fissurations.

Des examens visuels et par ressuage ont permis de mettre en évidence des réseaux de fines criques (Figure n° 2) prenant naissance sur les surfaces extérieures et préférentiellement :

- dans la partie forgée au voisinage du cordon de soudure,
- dans la tôle, aux abords de la soudure équatoriale.

A un degré plus ou moins marqué, toutes les parties de sphères sont le siège de criques.

Des coupes micrographiques montrent que les fissures se situent préférentiellement dans les zones proches du cordon, affectées par la soudure. Ces fissures sont intergranulaires (Figure n° 3) et présentent un aspect ramifié typique du phénomène de corrosion sous tension (C.S.T.). Ainsi, comme tous les autres aciers à très haute résistance, traités pour $R \approx 1800$ MPa, le Maraging se révèle sensible à un processus de C.S.T. Cette mise en évidence nous a conduit à entreprendre des études plus complètes des phénomènes, suivant les 2 voies précédemment définies (propagation, processus global de C.S.T.) avec pour but l'amélioration du comportement à la corrosion sous tension du Maraging par modification de la structure (T.Th) ou par protections.

3 - COMPORTEMENT A LA PROPAGATION DES FISSURES EN CST

Nous avons cherché à apprécier les risques de propagation en milieux corrosifs pour le métal de base et pour des états simulant les zones de soudure, sur matériau sous forme de bloc forgé (Nuance Marval 18 Aubert et Duval) de composition :

C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	S	P
0,01	18,4	8,4	4,65	0,42	0,18	$\leq 0,005$	0,01

3.1 - Méthode et appareillage

Nous avons choisi une méthode d'essai utilisant des barreaux de résilience type Manlabs, (section 10 x 10 mm) prélevés en sens travers du bloc.

Entaillés mécaniquement et précriqués en fatigue, ces barreaux sont ensuite sollicités mécaniquement en présence du milieu considéré (AIR ou solutions aqueuses)

L'appareillage d'essai (Figure n° 4) permet d'imposer, par l'intermédiaire d'un bras de levier et de poids, une force imposée constante. Une cellule souple et étanche, positionnée sur l'éprouvette, est reliée à une boucle de circulation, permettant le renouvellement du milieu corrosif.

Les concepts de la mécanique de la rupture permettent d'associer aux paramètres de l'essai, le facteur d'intensité de contrainte K_1 à l'extrémité de fissure qui, dans la configuration de notre essai, s'exprime par :

$$K_1 = \frac{4,12 \mathcal{M}}{BD^{3/2}} \left(\frac{1}{\alpha^3} - \alpha^3 \right)^{1/2}$$

avec : \mathcal{M} = moment de flexion en N.m (\mathcal{M} = P.L.)
L = longueur du bras de levier en m
B = largeur de l'éprouvette en m
D = hauteur de l'éprouvette en m
 $\alpha = 1 - \frac{a}{D}$ (a : entaille mécanique plus crique de fatigue).
nombre sans dimension

Dans le système SI, K_1 s'exprime en $\text{MPa.m}^{1/2}$; toutefois, l'unité pratique la plus utilisée étant encore : $\text{hb.mm}^{1/2}$, nous avons, dans nos représentations graphiques, fait figurer les deux unités dont la correspondance est :

$$1 \text{ MPa.m}^{1/2} = 3,16 \text{ hb.mm}^{1/2}$$

Pour chaque matériau, on détermine tout d'abord le facteur d'intensité de contrainte pour lequel la propagation de la crique intervient spontanément à l'air (K_{1c}) puis, pour les éprouvettes sollicitées en présence du milieu corrosif, à divers niveaux du facteur d'intensité de contrainte ($K_{1i} < K_{1c}$) on construit le diagramme : durée de vie $\theta - K_{1i}$.

Les courbes obtenues admettent en général une asymptote et le facteur d'intensité de contrainte correspondant à cette asymptote est appelé K_{1scc} : il représente le seuil en-dessous duquel la propagation des criques n'intervient plus en milieu corrosif.

3.2 - Essais sur métal de base

Nous avons étudié l'influence des paramètres milieux corrosifs et traitements thermiques.

- L'influence du milieu corrosif a été examinée pour le traitement de revenu classique, à 480°C ($R \approx 1800 \text{ MPa}$) ; six solutions aqueuses faisant intervenir le pH, l'aération et la présence d'ions Cl^- ont été choisies, en tenant compte de travaux antérieurs effectués par l'IRSID [1] qui avaient en particulier mis en évidence l'influence des deux premiers paramètres sur le phénomène global de CST du Maraging.

Le diagramme de la figure 5 montre que, du point de vue propagation des fissures en milieu corrosif et principalement pour K_{1scc} , il n'apparaît pas de différence significative entre les différents milieux.

Ces résultats tendraient à prouver que le processus de propagation des fissures dépend peu de la nature des ions en solution, mais nous reviendrons sur l'interprétation de ces résultats (§ 5).

- Influence du traitement thermique :

En milieu eau aérée, nous avons comparé trois types de revenus.

Outre le traitement thermique classique (Ms 1 h/820°C - Refroidissement Air - revenu 3 à 5 h/480°C - Refroidissement Air), nous avons examiné l'influence de traitements de sur-revenu (5 h/550°C) et de double revenu (3 h/720°C + 5 h/480°C) sur la propagation des fissures en CST, ces deux traitements semblant conférer une amélioration de la tenue du Maraging en essais classiques et sur sphères (cf. § 3).

Les caractéristiques mécaniques, déterminées en sens travers du bloc, valeurs de K_{1c} et K_{1scc} obtenues sont indiquées dans le tableau suivant :

Caractéristiques Traitements	R 0,2 en MPa	R en MPa	A %	Σ %	K_{1c} *		K_{1scc}	
					MPa.m ^{1/2}	hb mm ^{1/2}	MPa.m ^{1/2}	hb mm ^{1/2}
5 h/480°C	1775	1826	6,7	40,6	85	270	40	125
5 h/550°C	1530	1603	11,1	45,4	115	364	40	125
3 h/720°C + 5 h/480°C	1515	1619	7,4	38	118	374	40	125

Le diagramme de la figure 6 montre, du point de vue K_{1scc} , l'absence d'amélioration par traitements thermiques, alors que l'on note, avec sur-revenu et double-revenu, une assez forte augmentation des valeurs de K_{1c} par rapport au traitement classique. Aux niveaux intermédiaires, (K_{1c} K_{1i} K_{1scc}), il semble toutefois que les deux traitements essayés soient plus favorables que le revenu normal.

3.3 - Soudure - Etude des zones affectées thermiquement (ZAT)

3.3.1 - L'expérience acquise sur la C.S.T. du Marval 18 (éprouvettes, réservoirs sphériques ou toriques) montre que le matériau présente une susceptibilité à la C.S.T. encore plus marquée dans les zones soudées (cordons de soudure et zones affectées thermiquement - ZAT) que dans le métal de base.

*) Avec les éprouvettes Manlabs (10 x 10) utilisées pour nos essais, les critères de dimensionnement fixés par les normes ASTM pour la validité de l'essai :

$$B \geq 2,5 \left(\frac{k_{1c}}{R_{0,2}} \right)^2 \quad \text{et} \quad W \geq 2B$$

ne sont pas respectés. Seule la valeur obtenue avec le revenu classique (5h/480°C) répond à peu près à ces exigences ; pour les deux autres traitements, les valeurs sont surestimées par cet essai.

Il importait donc de pouvoir déterminer les paramètres K_{1c} et K_{1SCC} pour ces zones ou, tout au moins, de tester leur comportement à la propagation des fissures.

La réalisation des soudures pour des barreaux d'assez fortes sections aurait entraîné des conditions de soudage très différentes de celles des réservoirs ; nous avons envisagé l'étude de simulations de soudure sur barreaux Manlabs.

3.3.2 - L'étude et la reproduction des cycles thermiques au cours d'une procédure de soudage étant très complexes, nous nous sommes limités à l'obtention de structures approximativement comparables à celles observées au voisinage immédiat d'un cordon soudé. Pour se rapprocher des conditions thermiques d'une soudure (chauffage très bref, refroidissement plus lent) la simulation sur barreaux a été faite par chauffage par effet Joule et refroidissement sous argon (Figure 7) en s'inspirant de travaux et de données de l'IRSID (travaux de MM. BERNARD et PRUDHOMME).

GOOCH [2] a également effectué des essais sur barreaux de 10 x 10 mm, criqués, ayant subi des cycles thermiques identiques à celui du soudage.

Quatre températures de simulation ont été choisies :

- 1300 - 1000 - 725 et 625°C.

La gamme de réalisation de ces barreaux de simulation a compris :

- Austénisation 1 h/820°C - Usinage - Simulation de soudure - Revenu 5 h/480°C.

3.3.3 - Afin de vérifier la validité des résultats obtenus par ces chauffages et traitements, des examens micrographiques et mesures de dureté systématiques ont été effectués sur barreaux de simulation pour chacune des températures de chauffage et comparés à ceux d'une soudure réelle.

Sur la macrographie de la figure 8 on distingue les lignes de fusion successives dans le cordon et à proximité, des bandes de teintes différentes, correspondant à des structures réagissant différemment au bain d'attaque.

Une courbe de microdureté, adjointe au cliché de la soudure, indique la correspondance entre distance au centre du cordon et aspect des zones de la soudure.

Les figures 9 et 10 fournissent les structures successives observées sur barreau de simulation chauffé pour atteindre en son centre (position de l'entaille) une température de 1300°C. La zone centrale de l'éprouvette (Cl.17961 A1) à grains de fortes dimensions, correspond sensiblement à la limite de la zone de fusion sur une soudure réelle. En s'éloignant de cette zone, la structure s'affine progressivement avec la diminution de la température de chauffe (Clichés n° 17.962 et 17.963).

On rencontre ensuite la zone riche en austénite de reversion (Cl. 17.965) entourée de deux zones correspondant à la structure du métal de base, revenu 5 h/480°C.

Une courbe de microdureté effectuée sur l'axe d'un tel barreau, en s'éloignant de l'entaille a permis de compléter l'identification de ces différentes structures. Cette courbe est, dilatée selon l'axe des distances, en tous points comparable à celle de la figure 8.

En procédant de façon identique avec les barreaux correspondants aux autres températures de chauffe (1000 - 725 et 625°C) nous avons retrouvé, plus ou moins décalées sur l'axe des distances, les structures et valeurs de dureté précédemment décrites.

Nous avons ainsi pu établir une corrélation entre simulations de soudure et soudures réelles et constater une concordance satisfaisante, tant dans les aspects de structure que dans les valeurs de dureté.

3.3.4 - La figure 11 fournit le comportement en milieu eau aérée des diverses zones de simulation.

On note que les zones fortement chauffées (limite de la zone fondue - grossissement important du grain) sont les plus sensibles à la C.S.T. ($K_{1SCC} \approx 18 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). A l'opposé les zones chauffées à 625°C (teneur maximale en austénite de reversion) présentent une résistance très améliorée à la fissuration ($K_{1SCC} \approx 80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) ; le matériau de base et les autres zones de la soudure ont un comportement intermédiaire.

4 - ETUDES CLASSIQUES DE C.S.T.

Pour apprécier le comportement global du Maraging à l'initiation et à la propagation des fissures de C.S.T., nous avons opéré sur éprouvettes lisses, soudées ou non, et avons pu examiner l'influence des traitements thermiques et protections ; des essais sur réservoirs expérimentaux ont ensuite permis d'apprécier certaines améliorations mises en évidence sur éprouvettes.

4.1 - Essais sur éprouvettes

4.1.1 - Méthode d'essai

Des essais préliminaires sur Maraging soudé ont permis d'effectuer le choix de la méthode d'essai. Les deux types de sollicitations envisagés (Figure 12) :

- contraintes mono-axiales sur bandes sollicitées en flexion à déformation imposée constante,

- contraintes poly-axiales sur disques à lisières en appuis simples, mis en déformation par poinçon sphérique,

ont été comparés à l'aide d'éprouvettes soudées, prélevées dans une tôle en Maraging de 3 mm d'épaisseur et exposées en brouillard salin (pulvérisation d'une solution saline à 5 % NaCl) à des taux de contraintes variables.

En raison de la reproductibilité satisfaisante des deux essais et des résultats comparables obtenus, le choix s'est porté sur la première méthode, d'une plus grande simplicité de mise en oeuvre.

4.1.2 - Matériaux

Les essais ont été conduits sur :

- tôles de 3 mm (sens L et TL)
- blocs forgés (sens TL et TC)

pour 3 nuances commerciales de Maraging :

- MARVAL 18 (AUBERT & DUVAL)
- MARPHY I (IMPHY)
- VASCOMAX 250 CVM (FORGES DE COMMENTRY)

correspondant à la même nuance Z2 NKD 18 et traitées pour $R \approx 1800$ MPa. Ils ont porté sur l'influence des traitements thermiques et des protections, sur matériaux soudés ou non.

4.1.3 - Influence des traitements thermiques

Après austénisation 1 h/820°C et refroidissement Air, nous avons expérimenté différents revenus ; les études, tant en essai accéléré (exposition en brouillard salin à 5 % NaCl) qu'en corrosion naturelle (atmosphère marine, station de l'ILE du PHARE DU PILIER, au large de St NAZAIRE) ont montré que :

. Un sous-revenu (3 h/440°C) conduit à des caractéristiques mécaniques ($R \approx 1570$ MPa) légèrement plus faibles qu'avec le revenu classique, mais surtout à une sensibilité à la CST nettement plus marquée ; ce type de traitement est donc à prohiber,

. Le revenu normal (3 h/480°C) ($R \approx 1720$ à 1850 MPa) se révèle également sensible à la CST.

Selon sens et matériau, les ruptures interviennent en 3 à 15 jours pour une contrainte de 80 % R 0,2.

Sur matériaux de base, il y a peu de risques pour $\sigma \leq 0,4 R 0,2$ (≈ 700 MPa) mais pour les zones soudées (cordon de soudure ou zone affectée thermiquement), il n'y a pas de garantie même pour $\sigma = 0,25 R 0,2$ (≈ 450 MPa).

. Des traitements de sur-revenu (3 h/570°C) et de double revenu (3 h/710°C + 3 h/480°C) conduisent, pour des caractéristiques mécaniques diminuées ($R \approx 1400$ - 1500 MPa) à des tenues en CST légèrement supérieures à celle du traitement classique en soudure tôle-tôle, à 80 % R 0,2 on n'observe pas de rupture en 3 mois, mais des criques sont détectées.

4.2 - Essais sur réservoirs

Afin de vérifier sur sphères sous pression la validité d'un certain nombre de modes d'amélioration envisagés, une nouvelle campagne d'essais de vieillissement en CST a été entreprise avec comme conditions :

- exposition en étuve humide (40°C ; humidité relative supérieure à 95 %)
- pression d'essai de 37,5 MPa, obtenue par gonflage à l'huile, ce qui correspond à une contrainte pleine tôle de 820 MPa. Un schéma de principe de l'installation est fourni par la figure 15.

Des contrôles non destructifs par magnétoscopie en milieu aqueux ont été effectués en cours d'exposition afin de suivre l'apparition et l'évolution des fissures, de plus les pressions d'essais étaient quotidiennement surveillées.

Le diagramme de la figure 16 rassemble les résultats obtenus et permet les remarques suivantes :

- les sphères non protégées périssent par explosion (5 réservoirs). Celles traitées par revenu à 480°C (41 et 42) ont des durées de vie très limitées (7 à 15 jours).

Ces résultats prouvent que du point de vue CST, un milieu fortement humide, présente un degré de sévérité à peu près identique à celui d'une solution ou d'une atmosphère marine.

Une sphère sur vieillie (5 h/550°C) (45) travaillant à un taux de contrainte (σ_e/R) plus élevé (même contrainte d'essai σ_e mais charge de rupture R plus faible) présente une durée de vie améliorée ; il en est de même dans le cas d'un double revenu (3 h/720°C + 5 h/480°C) (47).

Une sphère a été traitée 3 h/750°C + 5 h/480°C (38) mais compte tenu des caractéristiques obtenues ($R \approx 1850$ MPa), doit être considéré comme un cas de revenu simple à 480°C, le premier traitement constituant en fait une mise en solution (confirmation a d'ailleurs été obtenue par radiocristallographie où le taux d'austénite a été trouvé nul).

- les sphères protégées peuvent éventuellement se fissurer et fuir, sans explosion.

(36) - (37) - (39) - (40) - (43) - (44) - (48).

- Certaines sphères, où ont été combinés traitements thermiques (en particulier sur revenu à 550°C) et protections (en particulier grenailage et / ou gamme de peinture epoxyde - polyuréthane) présentent des améliorations très sensibles puisque ni explosion, ni fuite ne sont observables en plus de 6 mois et même 1 an d'exposition.

5 - INTERPRETATION DES RESULTATS

Pour interpréter nos résultats, nous avons tenu compte de ceux obtenus par d'autres auteurs ; nous proposons quelques explications pouvant concilier certaines observations parfois différentes.

Amorçage des criques

Nous ne nous sommes pas particulièrement attachés à l'influence du milieu corrosif sur cet amorçage. Il semble d'après nos micrographies (Figure 3) qu'il peut résulter : soit de corrosion intergranulaire, soit de piqûres. Ceci est confirmé par E.H. Phelps [3]. La corrosion intergranulaire est favorisée par la présence de gros grains et de précipitation intergranulaire. Cela se produit notamment au voisinage des soudures où il y a donc, comme nous l'avons vu, des zones particulièrement sensibles. On indiquera plus loin comment y remédier.

Toutefois cet amorçage par corrosion intergranulaire dans une zone affectée explique que, s'il se produit perpendiculairement à la soudure (la contrainte principale étant parallèle à celle-ci), les criques resteront forcément de longueur limitée et par conséquent non critique, tandis que s'il se produit parallèlement à la soudure, la corrosion intergranulaire pourra plus facilement s'étendre ; il pourra même y avoir jonction entre plusieurs réseaux de criques au cours de leur extension. C'est ce que l'on a constaté sur sphères non protégées.

Développement des criques

Pour des concentrations ioniques et des pH de l'ordre de ceux avec lesquels nous avons opéré (10 g.l^{-1} NaCl ce qui est moins concentré que l'eau de mer), la nature du milieu corrosif ne semble pas avoir d'effet sur le phénomène de propagation de la crique. Des résultats différents ont été trouvés par ailleurs, notamment à l'IRSID [4], et cela s'explique à notre avis, de la façon suivante :

- La propagation de la crique dépend, en gros, de deux phénomènes :

Un phénomène galvanique et un autre purement mécanique, à la racine de la crique, lié à la contrainte et au mouvement des dislocations. Les 2 phénomènes interviennent simultanément mais ont chacun une cinétique. Selon les conditions de milieu ou de contrainte mécanique, l'un ou l'autre des phénomènes conditionne la vitesse d'avancement de la crique.

Si le phénomène galvanique impose sa cinétique, les variations de concentration ionique et de pH ont évidemment une influence ; elles n'en ont pas par contre lorsque le phénomène mécanique conditionne la propagation.

Austénite de reversion

Nos résultats montrent l'influence prépondérante de l'austénite de reversion. L'effet bénéfique du sur-revenu est dû essentiellement au fait qu'il donne naissance à cette phase. Par radiocristallographie, nous l'avons mise en évidence. Ceci est confirmé par l'étude de Mme L. PRIESTER [5] qui, en se basant sur les variations du potentiel caractéristique, a montré qu'un revenu entre 510 et 625°C favorise la formation d'austénite de reversion. Au-delà, une partie de l'austénite formée est moins stable, et se transforme en martensite au refroidissement.

Ce qui distingue l'austénite de reversion, c'est sa stabilité.

En schématisant, on peut dire que l'austénite résiduelle (il y en a beaucoup près des soudures) est néfaste, et que l'austénite de reversion est favorable dans l'ensemble. Nos essais le montrent, et les résultats de plusieurs auteurs, TOY et PHILLIPS [6], CASTAGNE [7] LELEU, LIEURADE, POMEY [8] le confirment. Mais d'autres auteurs comme SONNINO [9] d'une part, Nam Bui, PIERAGGI et DABOSI [10] d'autre part ont des conclusions opposées. Pour concilier ces résultats apparemment contradictoires, nous proposons l'interprétation suivante :

Austénite de réversion et martensite n'ont pas le même potentiel de dissolution. Il existe donc une différence de potentiel entre ces deux phases et celle-ci peut varier suivant le milieu dans lequel on opère. La dissolution anodique, donc l'amorçage, s'effectue ainsi aux dépens soit des joints de grains, soit de la matrice. Ces différences expliquent les divers comportements constatés.

Mais il y a aussi la propagation de la crique et là encore les effets contraires peuvent s'expliquer. Si l'austénite de réversion est disposée sous forme de bandes plus ou moins continues, son influence sera défavorable. C'est ce qu'ont constaté SONNINO [9] et PHELPS [3].

Par contre, sous forme plus dispersée la présence d'austénite de reversion, phase ductile, peut être favorable. Cela se traduit par une augmentation de K_{1C} , donc de la dimension critique de défaut, d'où des temps de rupture plus élevés sans modification sensible du K_{1SCC} (sauf pour de fortes teneurs en austénite).

C'est ce que nous avons constaté, ainsi que CARTER [11].

Contrairement à l'austénite de reversion - et tous les auteurs semblent d'accord - l'austénite résiduelle est toujours défavorable : elle s'accompagne d'un grossissement du grain, de précipitation intergranulaire et elle est instable de plus, l'hydrogène peut s'y concentrer [6].

Revêtements

. Pour les protections organiques, l'action du revêtement est d'isoler le métal du milieu corrosif. Par là, il retarde l'amorçage des criques et réduit le nombre de sites d'initiation. Il ne peut donner sur un acier à haute résistance comme le Maraging, une garantie totale pour un temps indéfini, mais pour un temps et une contrainte limitée, il est sûrement bénéfique.

Un bon revêtement doit être à la fois, isolant, étanche, adhérent, non corrodable et suffisamment ductile pour ne pas s'écailler. C'est le cas en particulier du revêtement epoxyde-polyuréthane.

. Pour les protections métalliques, outre l'effet de "barrière" vis-à-vis du milieu corrosif, il peut y avoir un effet galvanique.

Une protection plus noble que le métal de base, entraînant une polarisation anodique de celui-ci, est à écarter car elle entraîne une accélération du processus de CST (cas du chromage).

Par polarisation cathodique, nous avons observé une augmentation des temps de rupture pour un domaine de potentiel légèrement inférieur au potentiel de dissolution du Maraging ; ce fait est également signalé dans le rapport AEROJET [12].

Cependant, comme les ruptures réapparaissent rapidement lorsque la polarisation cathodique devient plus forte et que la maîtrise du phénomène nécessiterait la connaissance des potentiels et conditions de milieu à l'extrémité d'une fissure, il semble illusoire de vouloir réduire le phénomène de CST du Maraging par application d'un revêtement métallique à potentiel de dissolution bien ajusté.

. L'intérêt du grenailage, dont l'effet favorable s'ajoute à celui du revêtement, tient évidemment à ce qu'il engendre des contraintes superficielles de compression qui se retranchent des contraintes de traction appliquées.

6 - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS - MOYENS D'ACTION - CONCLUSION

Au cours de ces études nous avons, selon les cas, utilisé différents milieux corrosifs :

- Solutions, salines ou non, brouillard salin (5 % NaCl) atmosphères humide (naturelle ou étuve) et saline (station marine).

Tous ont conduit à des résultats peu différents et permettent de tirer de ces travaux des enseignements généraux sur l'utilisation du Maraging (nuance Z 2NKD 18).

. Les traitements de sous-revenu ($T < 480^{\circ}\text{C}$) doivent être prohibés car conférant tout à la fois des caractéristiques mécaniques insuffisantes et une très forte sensibilité à la CST.

. Avec le traitement classique (3 h à 5 h/480°C) les caractéristiques mécaniques optimales sont atteintes, mais à un degré plus ou moins marqué, toutes les zones et tous les produits peuvent être le siège de CST.

Ce sont les zones affectées thermiquement par la soudure à la limite de la zone fondue, qui semblent les plus sensibles à la CST (facteur de forme des cordons ; structure à gros grains).

. Des traitements de sur-revenu et double-revenu pourraient à notre avis, avec les réserves qui ont été formulées (§ 5) conduire à une amélioration intéressante du point de vue CST malgré une diminution des caractéristiques mécaniques. Nous pensons qu'il faudrait viser une résistance à rupture de l'ordre de 1500 - 1600 MPa qui, selon la nature des produits et la composition des coulées, devrait correspondre à des traitements thermiques de :

- sur revenu 3 à 5 h/550 - 570°C
- double revenu 3 à 5 h/710 - 730°C + 3 à 5 h/480°C

Le second type de traitement paraît plus difficile à maîtriser et le sur-revenu nous semble préférable.

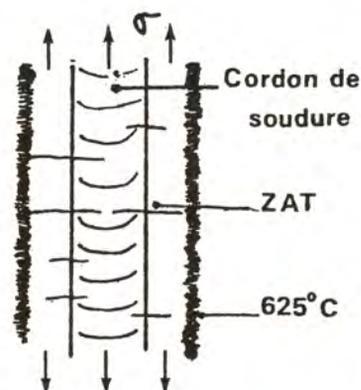
. Il ne faut pas chercher à utiliser de nuance Maraging plus résistante ($R \geq 2000$ MPa) enrichie en Co (nuance 350 M) dont le k_{1C} est faible et dont la sensibilité à la CST et à la fragilisation par l'hydrogène est excessive.

. Du point de vue protections, un grenailage à la bille d'acier apparaît comme extrêmement favorable dans tous les cas ; son efficacité peut encore être augmentée en appliquant un voile d'impression phosphatante et une gamme de peinture primaire epoxyde-finition polyuréthane. Ce système présente les avantages d'être à la fois résistant aux agents chimiques, étanche et bien adhérent ($e \approx 50$ à 60 microns).

. En milieu moyennement humide, une protection par rilsanisation devrait pouvoir donner satisfaction.

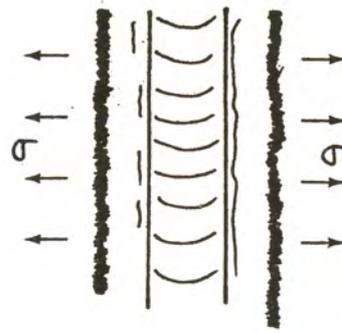
. Pour des pièces ou ensembles soudés on peut, à partir des commentaires formulés au paragraphe 5 - Amorçage des criques -, retenir les règles pratiques suivantes :

- Solliciter les soudures dans le sens longitudinal (développement des fissures perpendiculaires à la soudure) et n'effectuer que le revenu après soudure (et non un traitement thermique complet) de façon à conserver les zones riches en austénite de reversion (jusqu'à 40 % environ). Celles-ci, malgré une diminution des caractéristiques mécaniques, constituent en quelque sorte une "barrière" à la propagation des fissures par CST.



- Pour des sollicitations perpendiculaires aux cordons (cas de sphères), les fissures peuvent se développer entièrement dans la ZAT, parallèlement au cordon, et former des criques longues, de dimensions critiques.

Il n'est possible d'atténuer les risques qu'en réduisant le nombre de sites d'initiation par grenailage et protection.



Ainsi les possibilités de combiner traitements thermiques (sur-revenu), grenailage et protection (gamme de peinture époxyde-polyuréthane) devraient permettre une utilisation raisonnable du Maraging pour des pièces ou ensembles, même soudés, jusqu'à des contraintes de l'ordre de 800 MPa.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MARANDET B.
Fragilisation de l'Acier Maraging en CST
Rapport final d'étude - juin 1971

- [2] GOOCH T.G.
Stress Corrosion Testing of Welded Joints
Symposium AGARD-Specialists Meeting on Stress Corrosion Testing Methods
Octobre 1971

- [3] PHELPS P.H.
Microscopic identification of stress Corrosion craking in steels, with
high yield Strength
Symposium AGARD - Octobre 1971

- [4] CHARBONNIER J.C., MARANDET B., MARGOT-MARETTE H., SANZ G.
Comparaison de quelques méthodes d'essais pour la détermination du facteur
 K_{Isc} en milieu salin. Résultats obtenus avec des aciers à très haute
résistance.

- [5] PRIESTER L.
Etude potentiométrique des alliages de type "Maraging"
Mémoires Scientifiques de la revue de Métallurgie - Nov. 70, p. 707

- [6] TOY S.M., PHILLIPS A.
Stress Corrosion Characteristics of Maraging Steel Weldments in air and
pentaborane
Welding Journal - Nov. 70, p. 4970

- [7] CASTAGNE J.L.
Ductilité et résistance à la corrosion sous tension des aciers Maraging
Corrosion - Traitements - Protections - Juin - Juillet 1970, p. 218

- [8] LELEU M., LIEURADE H.P., POMEY G., RABBE P., THIVELLIER D., WALDU M.
Comparaison de l'endurance à l'air et dans l'eau dans le cas d'un acier
Maraging et d'un acier inoxydable martensitique
Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie - Mars 74, p. 153

- [9] SONNINO C.B., GULBRANSEN L.B., HASAN S.Z., COFFEY F.J., SKELTO M.W.
Recherches expérimentales sur le comportement des aciers Maraging à la
corrosion sous tension dans divers milieux
Revue de Métallurgie - Nov. 69, p. 741

- [10] NAM BUI, PIERAGGI B., DABOSI F.
Effets des traitements thermiques sur le comportement électrochimique
de l'acier Maraging 18 Ni - 9 Co- 5 Mo en solution aqueuse sulfurique
Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie - Avril 71, p. 223
- [11] CARTER C.S.
Fracture Toughness and Stress Corrosion Characteristics of a high strength
Maraging Steel
Metallurgical Transactions - Vol. 2 - Juin 71, p. 1621
- [12] Stress Corrosion Cracking of high strength alloys
Final report N° 2914 - Août 1964
Aerojet General Corporation AD 604.750.

ANNEXE

GAMME DE REALISATION ET PROTECTION
DES RESERVOIRS SPHERIQUES

Les réservoirs ont été réalisés suivant la gamme schématique :

- Usinage (emboutissage - rectification)
- Soudage
- Austénisation (1 h/820°C)
- Revenu

Trois types de revenu ont été expérimentés :

- Revenu 5 h/480°C
- Sur-revenu 5h/530°C et 5 h/550°C)
- Double-revenus 3 h à 750 ou 720°C + 5 h/480°C.

Protections

- Peintures
 - Gamme de peinture époxyde-polyuréthane ICI :
Primaire époxyde ICI 2010 + Finition polyuréthane F 407 729
 - Gamme de peinture ICI sur impression phosphatant, Pyrimpro
 - Gamme polyuréthane Wiederhold :
Primaire polyuréthane Pur Primer + Finition polyuréthane Pur Laque
 - Gamme 4080 Celomer :
Primaire Metal Réactif P 50 + Primaire P 50 + Finition 4080
 - Rilsanisation en bain fluidisé
 - Résine époxyde TRITORGA déposée par poudrage électrostatique.
- Dépôts électrolytiques
 - Ni - Sn - Pb au tampon
 - Cadmiage LHE + dégazage (en bain)
- Schoopage
 - Ni-Al- 80-20
- Grenaille
 - Avec ou sans revêtements supplémentaires.

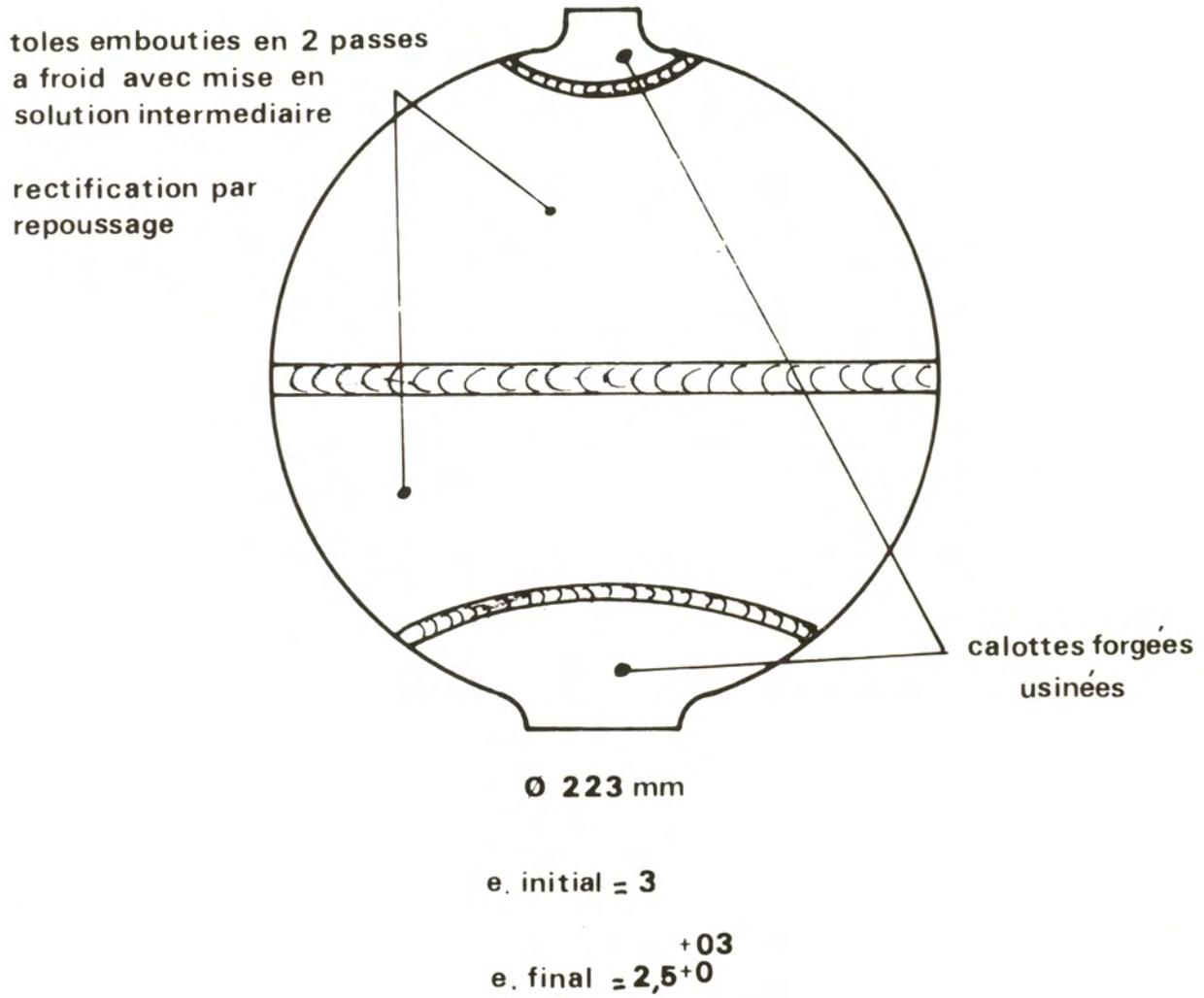
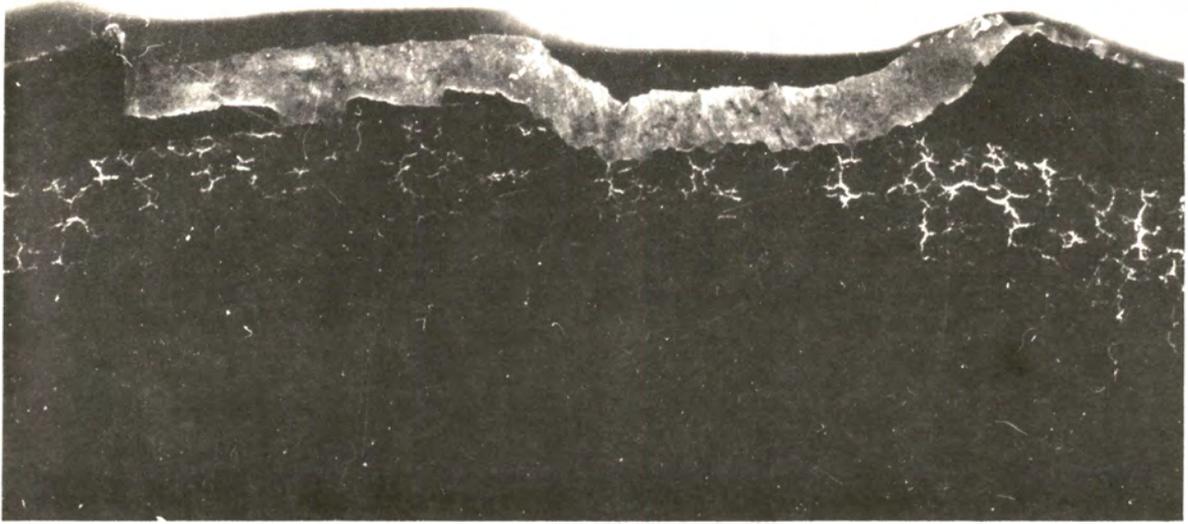
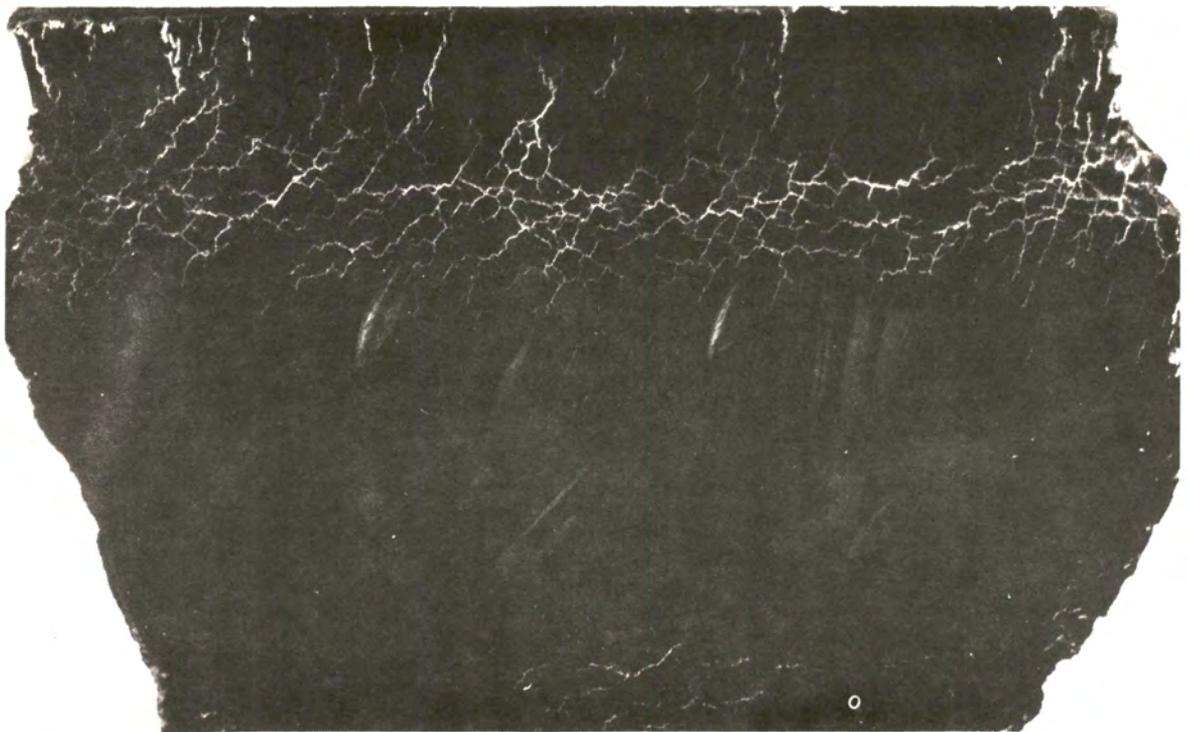


Figure 1 - Soudure en automatique par procédé T.I.G. sous argon

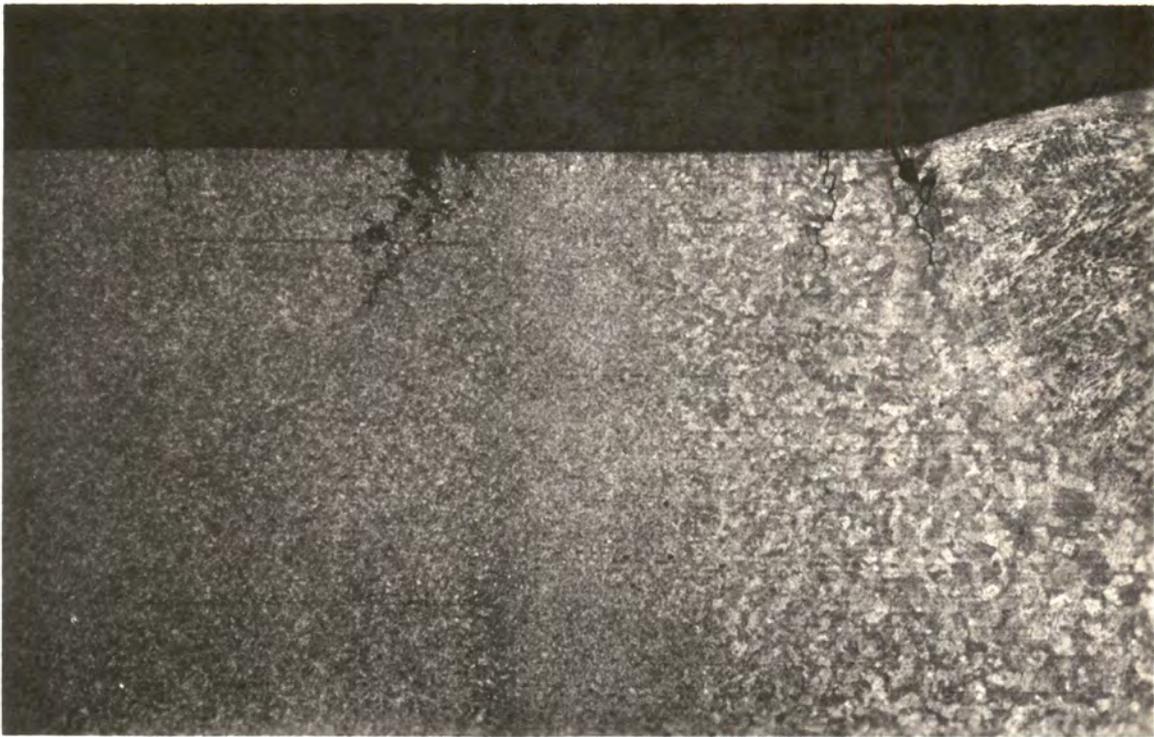


Criques dans embase forgée au voisinage de la soudure G x 1



Criques aux abords de la soudure equatoriale et en pleine tôle G x 1

Figure 2 - Examen par ressuage - Mise en évidence de réseaux de criques



Aspect micrographique des fissurations G x 50



Criques aux abords d'un cordon de soudure
Pénétration intergranulaire avec ramifications G x 100

Figure 3

DETERMINATION DE K_{Isc} : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'APPAREILLAGE CST

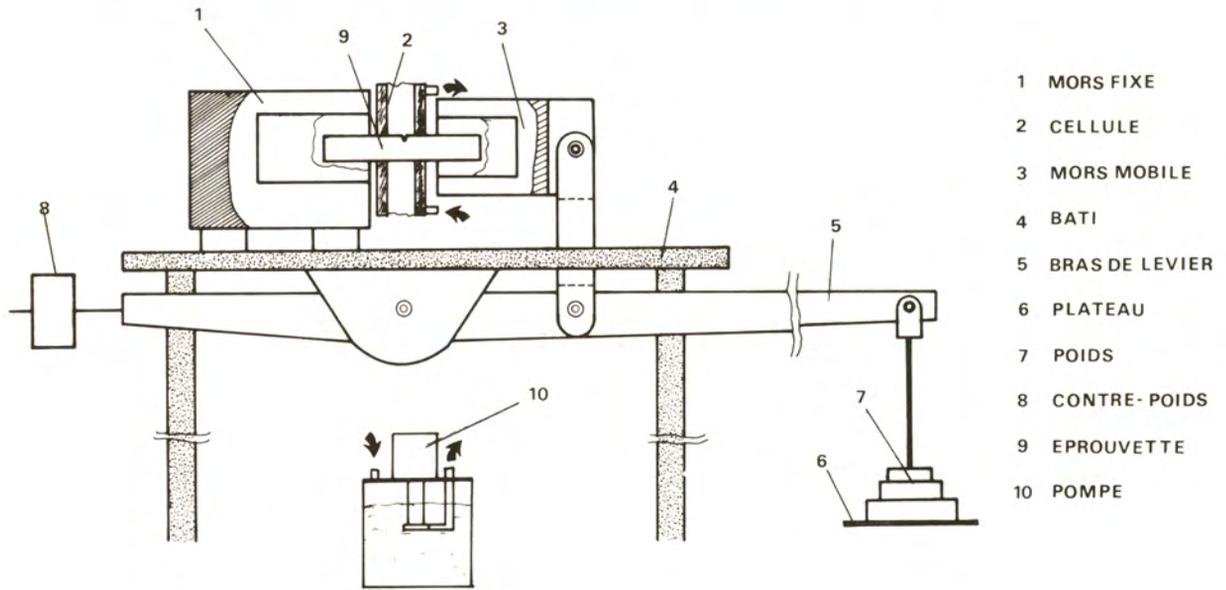


Figure 4 - Détermination de K_{Isc}

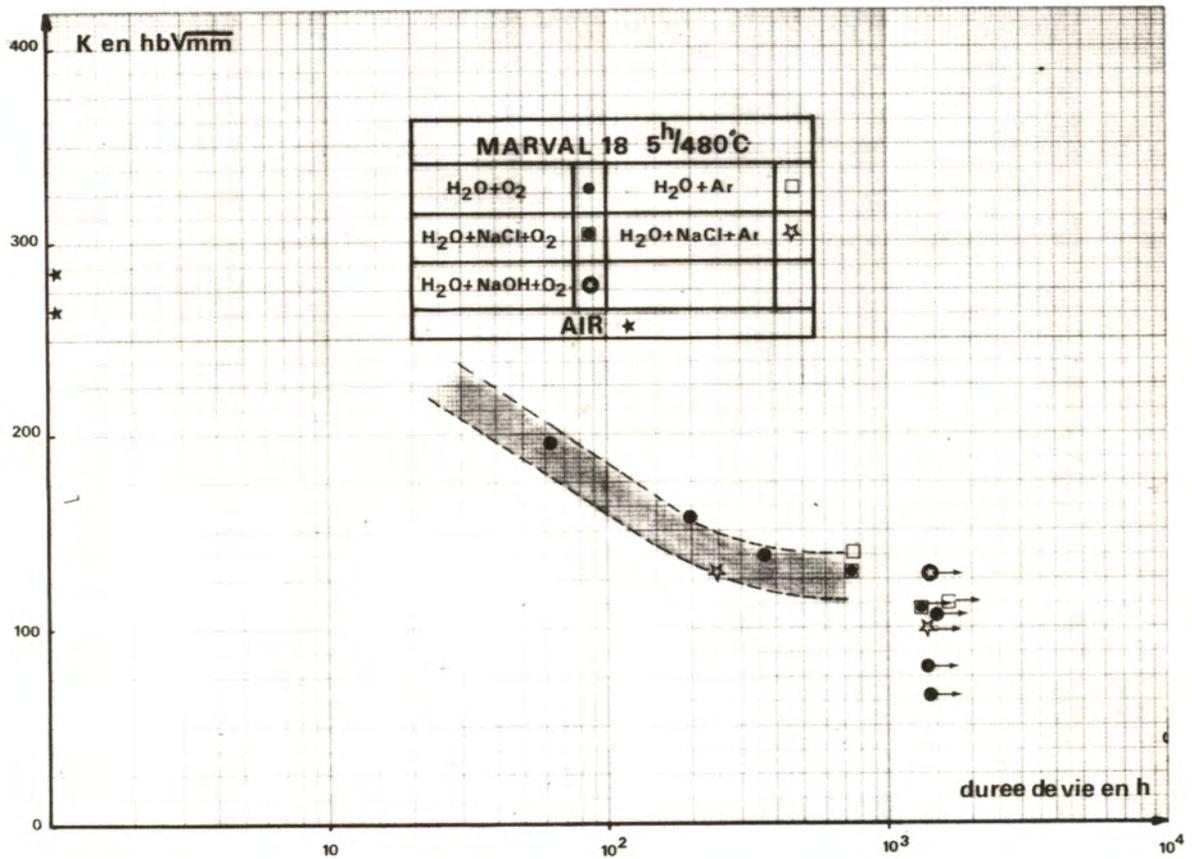


Figure 5

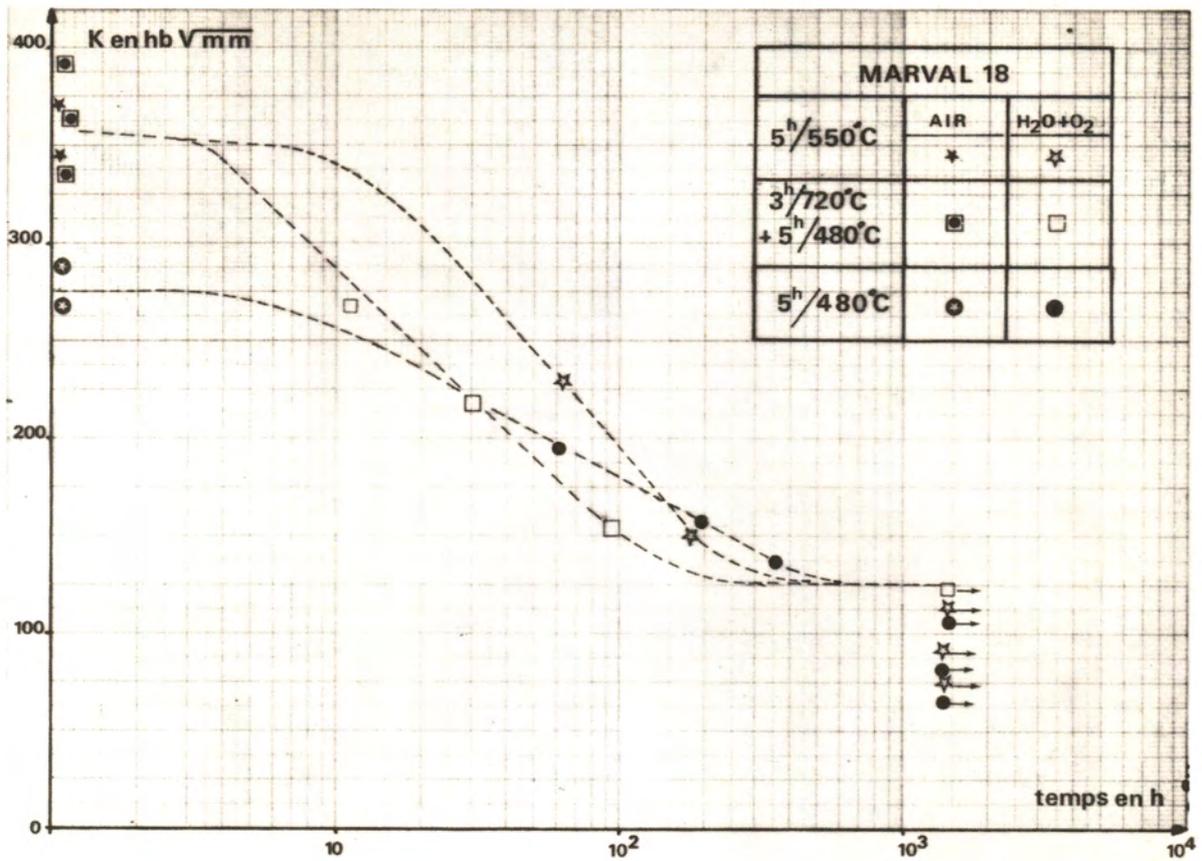
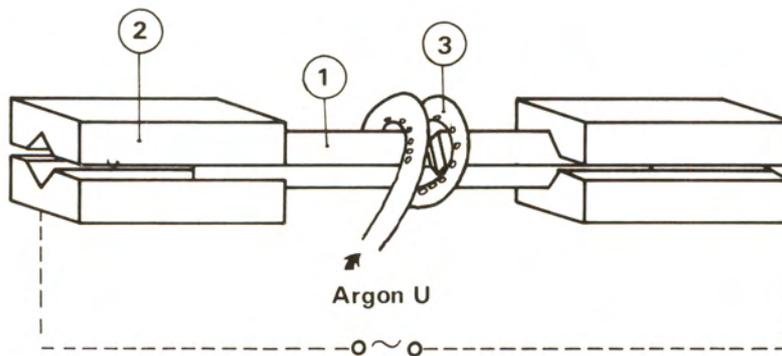


Figure 6

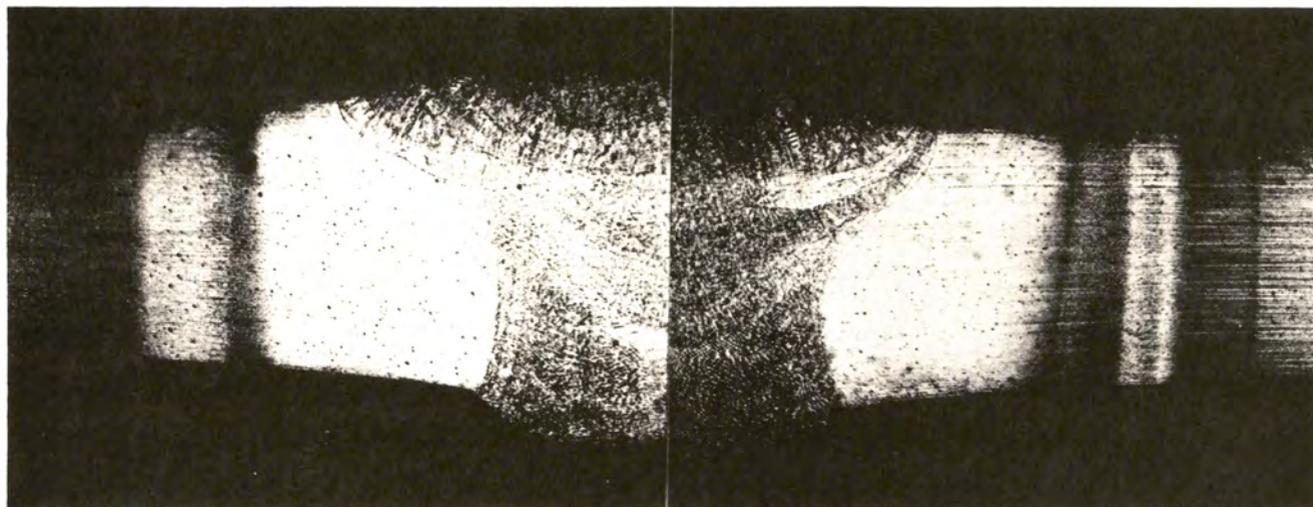
SCHEMA D'APPAREILLAGE
POUR LES SIMULATIONS DE SOUDURE



- 1 Eprouvette
- 2 Machoires d'arrivées de courant
- 3 Tube pour circulation d'argon

Figure 7

Cliché
16 607 x 10



Cliché
16 608 x 10

SOUDURE MARVAL 18
Austénisation 1^h/820°C Soudure
Revenu 3^h/480°C

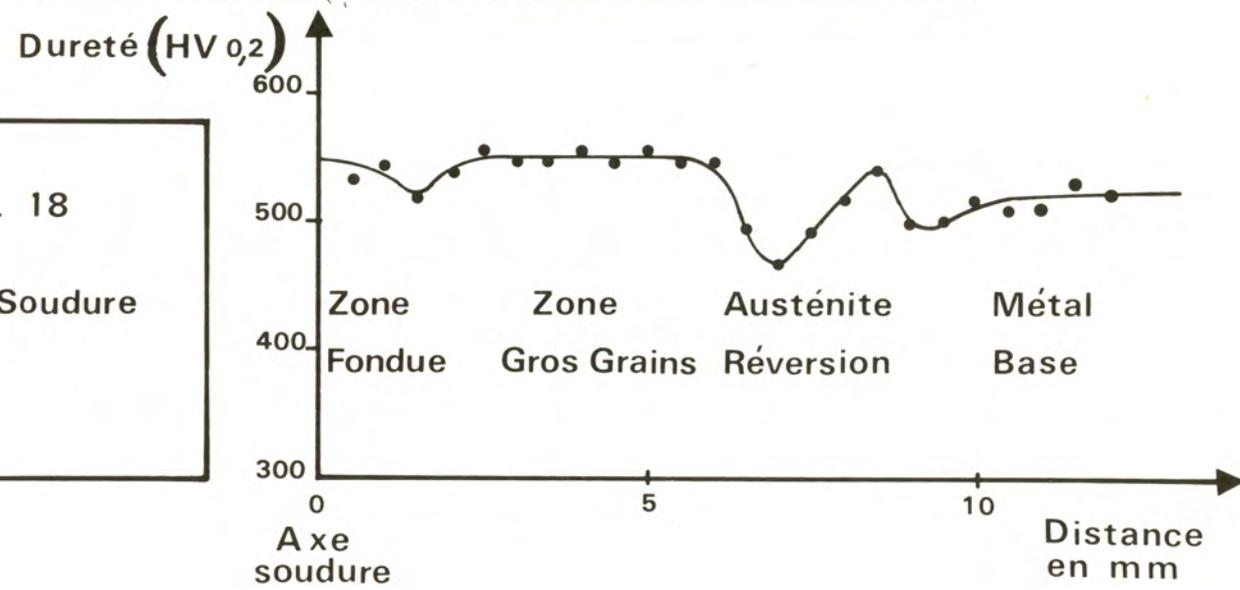
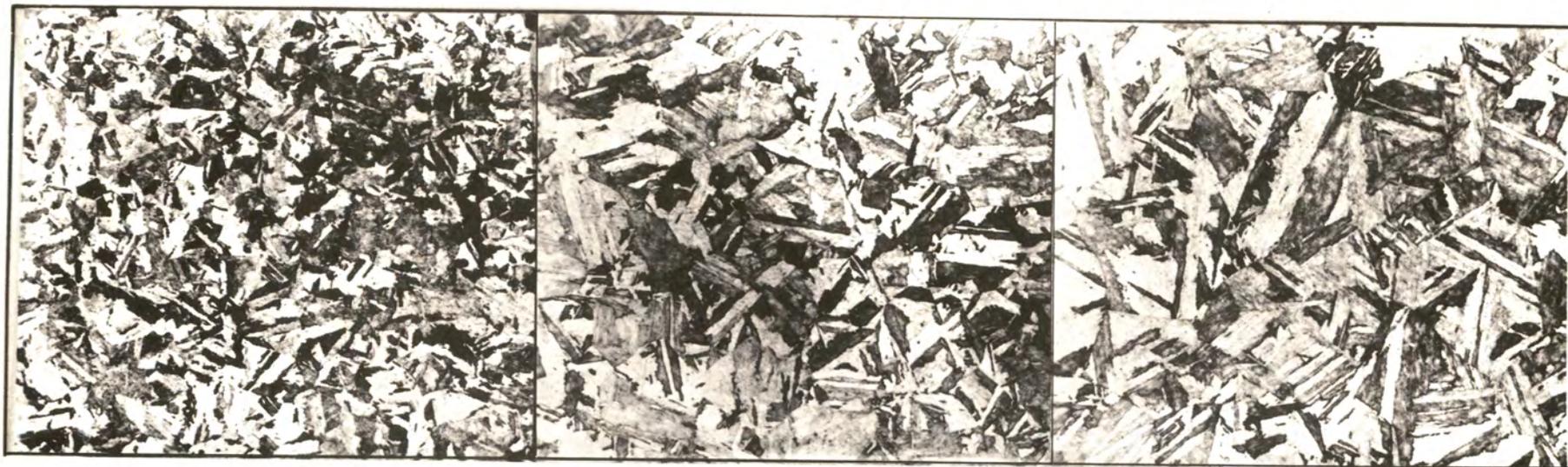


Figure 8



Cliché 17963 x 200

Structure à 9 mm

Axe Eprouvette

$\theta \sim 775^{\circ}\text{C}$

$Hv \sim 550^{\circ}\text{C}$

Cliché 17962 x 200

Structure à 5 mm

Axe Eprouvette

$\theta \sim 1000^{\circ}\text{C}$

$Hv \sim 550^{\circ}\text{C}$

Cliché 17961 x 200

Structure sur Axe

Eprouvette

$\theta \sim 1300^{\circ}\text{C}$

$Hv \sim 450^{\circ}\text{C}$

MARVAL 18 — SIMULATION DE SOUDURE

Figure 9



Cliché 17966 x 200

METAL DE BASE

Cliché 17965 x 200

Structure à 13 mm

Axe Eprouvette

$\theta \sim 650^{\circ}\text{C}$

$H_v \sim 475/550^{\circ}\text{C}$

Cliché 17964 x 200

Structure à 12 mm

Axe Eprouvette

$\theta \sim 725^{\circ}\text{C}$

$H_v \sim 550^{\circ}\text{C}$

MARVAL 18 – SIMULATION DE SOUDURE

Figure 10

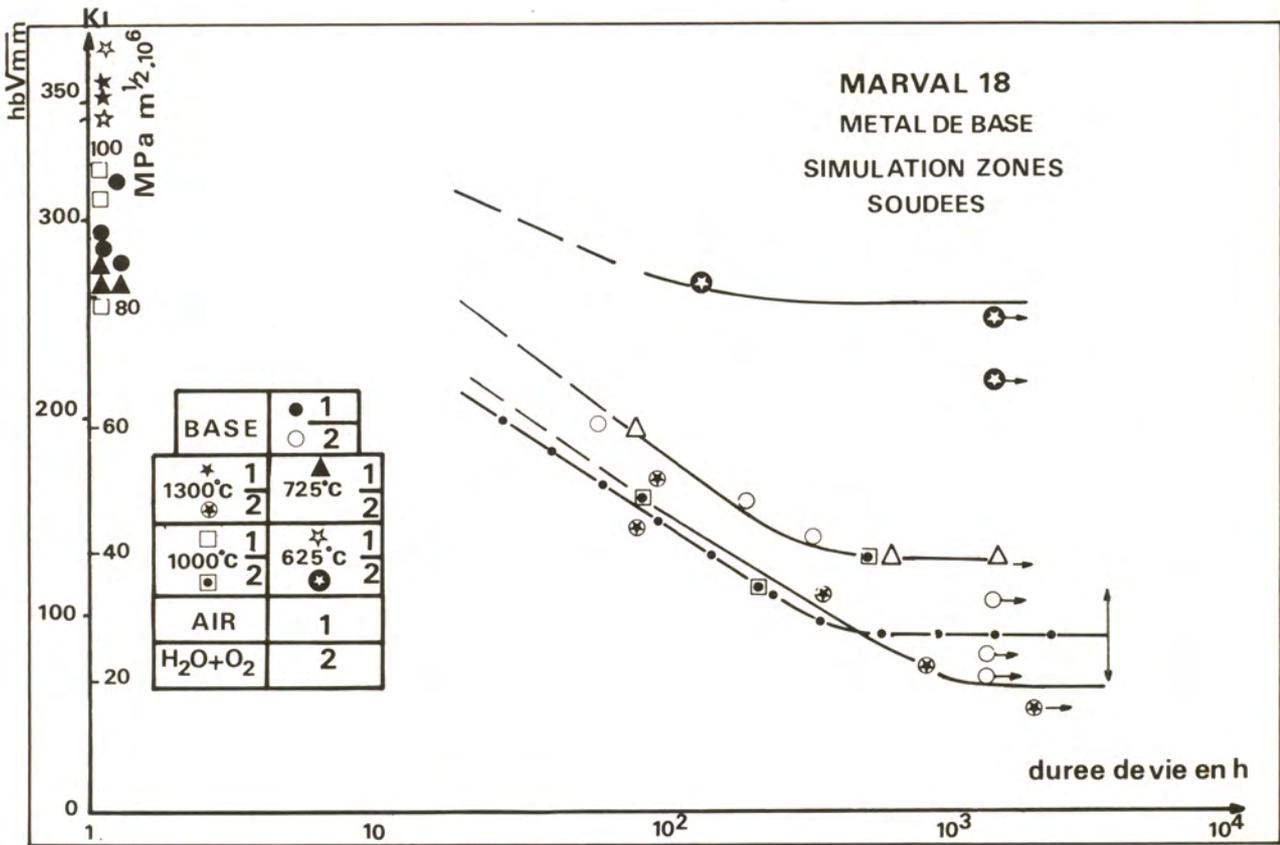


Figure 11

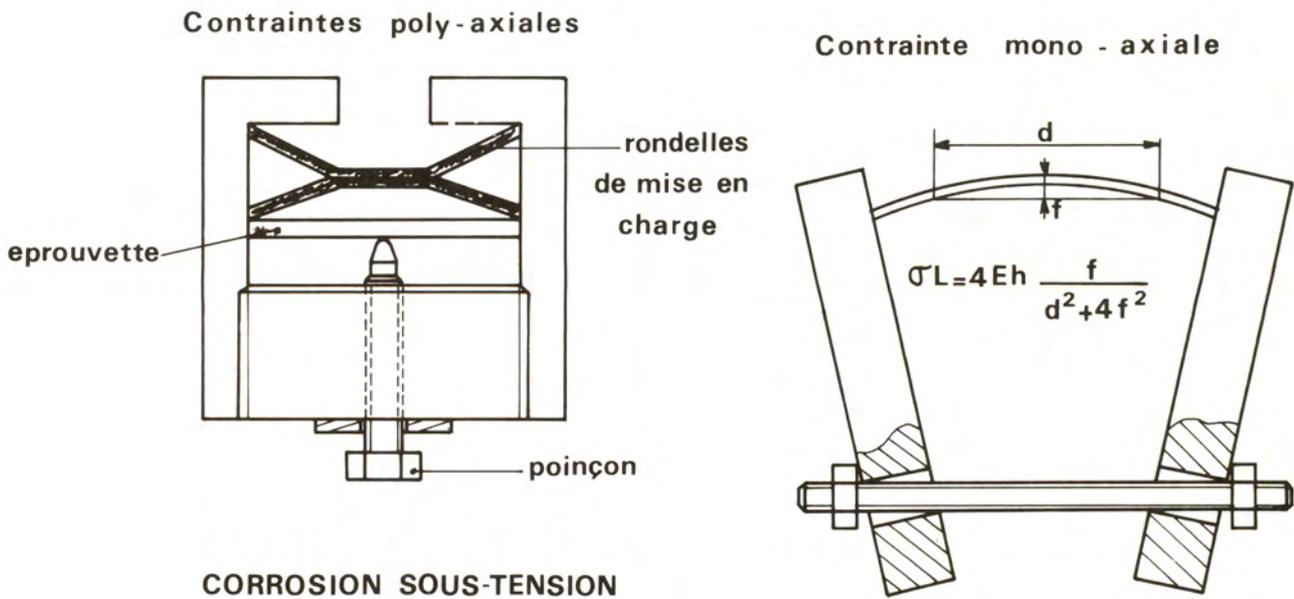


Figure 12 - Corrosion sous tension

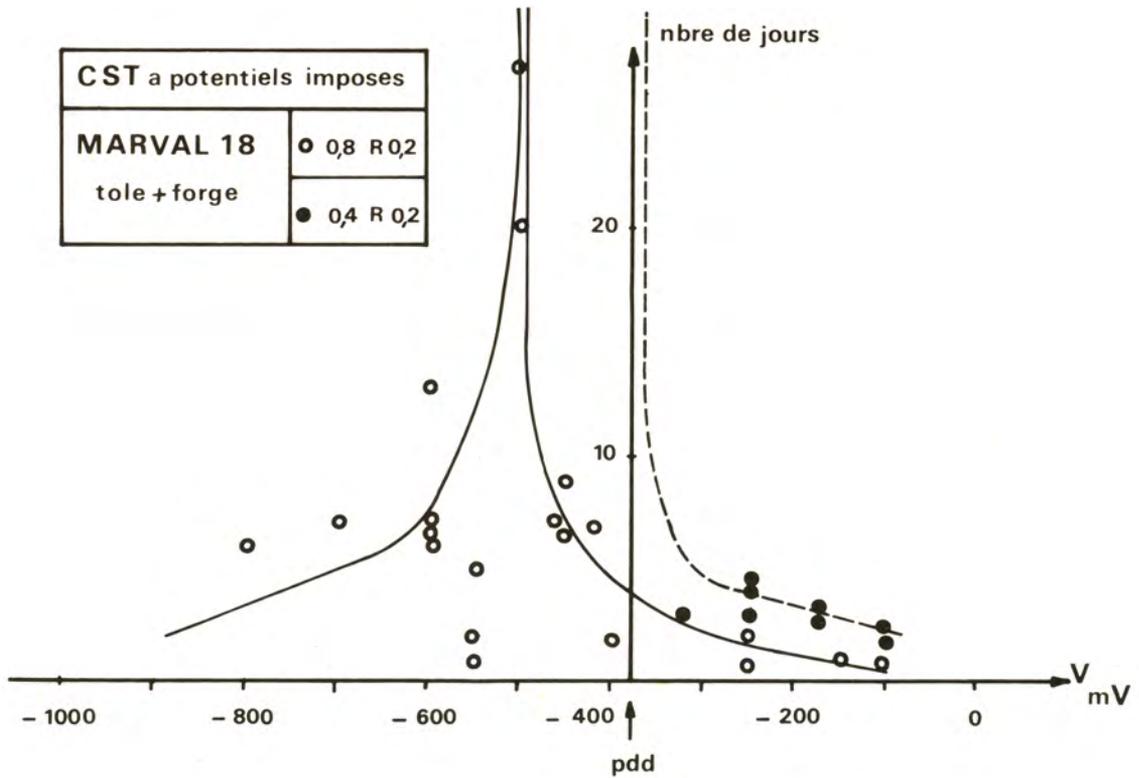


Figure 13

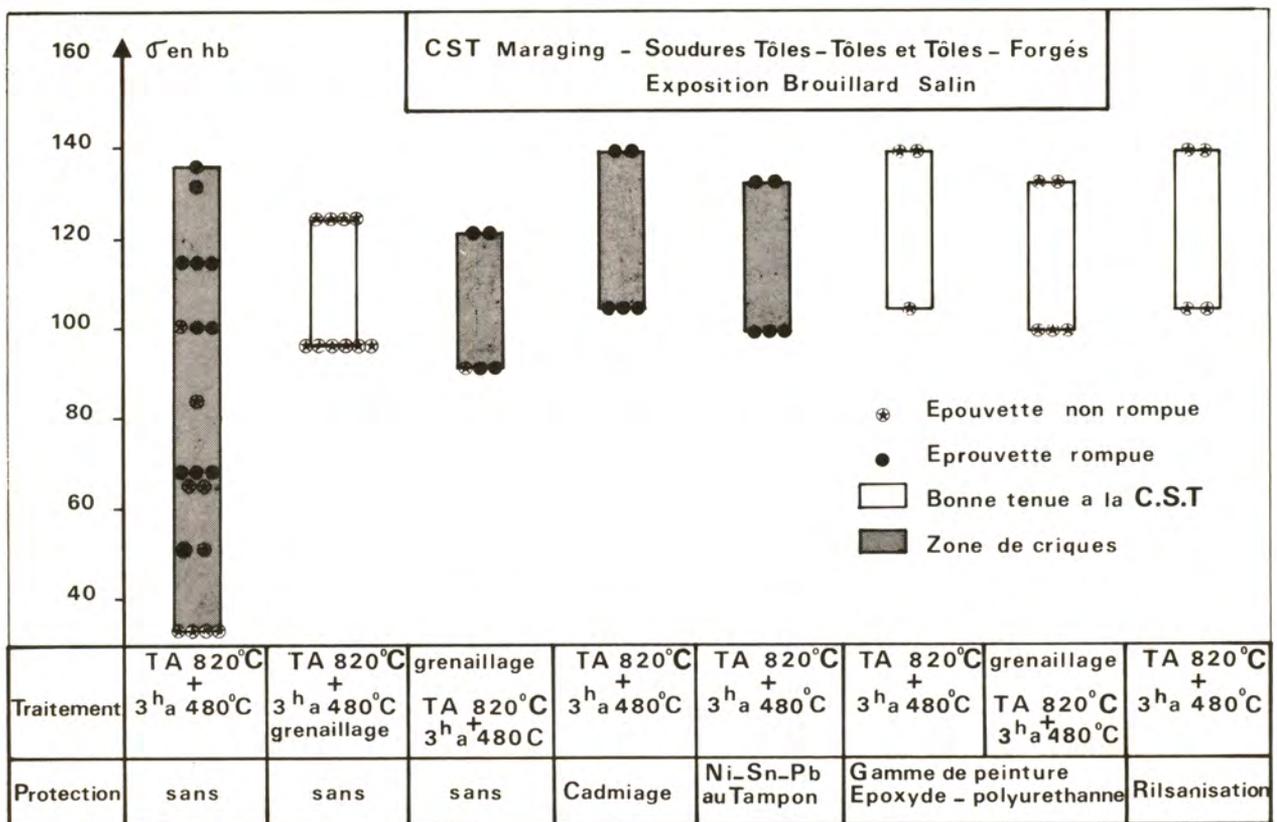


Figure 14

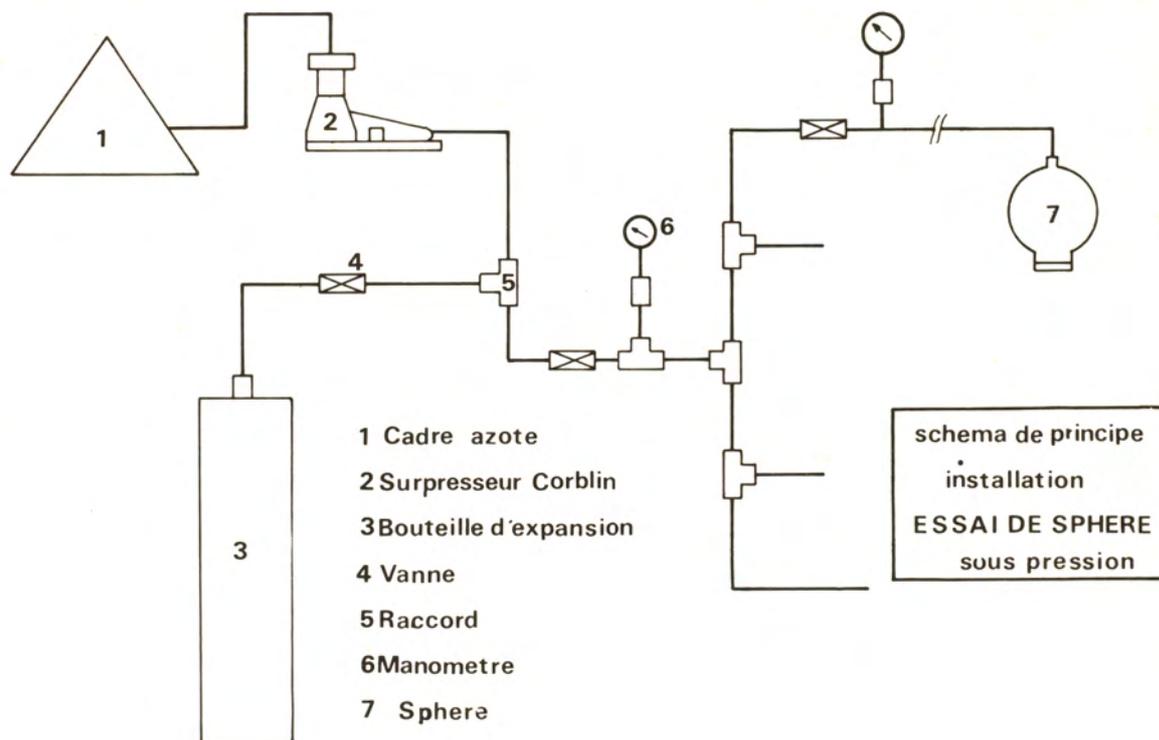


Figure 15

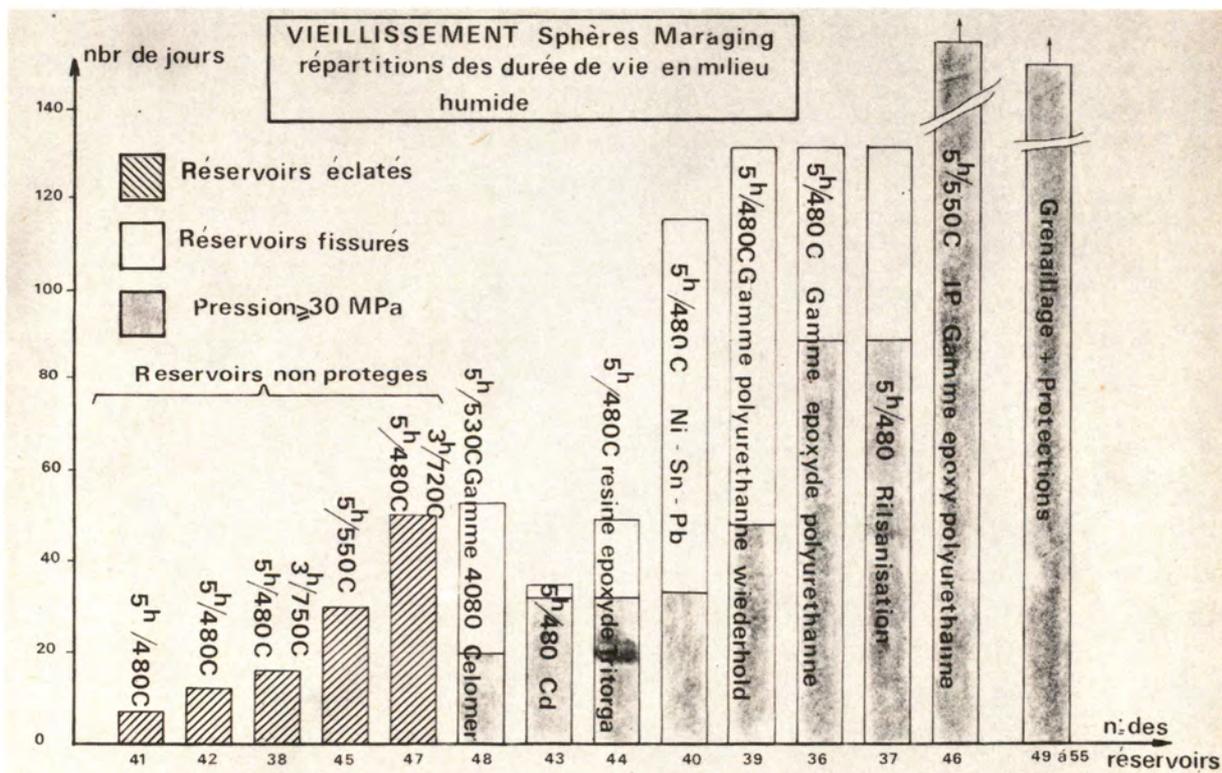


Figure 16

MOYENS DE PROTECTION UTILISES SUR LES AVIONS MARINS

Par

Mlle M. HURET

Service Technique Aéronautique
Section Matériaux

INTRODUCTION

Le terme "avions marins" désigne l'ensemble des avions utilisés en atmosphère marine, qui sont soit embarqués à bord des porte-avions, soit basés à terre mais appelés à effectuer des missions à basse altitude au-dessus de la mer (patrouilleurs maritimes). Pour les uns comme pour les autres, l'atmosphère marine entraîne des dégradations par corrosion qui ne sont pas essentiellement différentes de celles survenant sur les avions terrestres, mais qui apparaissent après une durée d'utilisation plus faible et se propagent beaucoup plus rapidement.

Malgré l'expérience qui a pu être accumulée depuis les premières utilisations d'avions en atmosphère marine, il a fallu faire face, dans les dernières années, à de nombreux problèmes de corrosion. La cause principale de cette situation est l'emploi d'alliages à caractéristiques mécaniques élevées et de nouveaux types d'assemblages, qui permettent d'améliorer la résistance à la fatigue, ou procurent un gain de poids ou encore réduisent les coûts de fabrication. En contre-partie de leurs avantages, les alliages à haute résistance donnent lieu à des corrosions intercrystallines ou des corrosions sous tension ayant de graves conséquences pour la résistance des structures ; quant à l'utilisation du collage comme procédé d'assemblage elle a entraîné l'apparition de formes de corrosion par piqûres ayant un caractère destructif inconnu jusqu'alors dans ce type de corrosion.

C'est au stade du Bureau d'Etudes que doivent être évalués les risques de corrosion et que les moyens de les éviter doivent être définis. Certains choix sont difficiles, par exemple il n'est pas toujours possible d'utiliser le matériau le moins corrodable s'il a une moins bonne résistance à la fatigue. Le meilleur choix dans ce cas peut dépendre également du type d'assemblage et être différent selon qu'il s'agit de structures rivées ou collées. Dans la conception des assemblages, il faut aussi tenir compte des risques de corrosions galvaniques et éviter le contact de métaux de potentiels électrolytiques différents.

La sélection des procédés et produits de protection doit également être effectuée au Bureau d'Etudes, car il y a lieu de tenir compte du poids apporté par chaque protection et souvent de son épaisseur. Parmi les procédés et produits de

protection, il faut inclure aussi les produits d'étanchéité qui jouent un rôle très important dans la lutte contre les effets de l'atmosphère marine. La norme AIR 7251C, relative à la protection contre la corrosion des matériels aéronautiques, prescrit d'ailleurs l'établissement d'un document dit "Plan de protection" qui doit faire partie des clauses techniques de chaque matériel. Le plan de protection décrit les protections appliquées sur les différents éléments d'avion, d'abord sur les pièces primaires, puis au cours de l'assemblage et ensuite la protection finale sur l'ensemble de l'avion. Le principe général de protection défini par AIR 7251 C est celui de la double protection, c'est-à-dire que chaque pièce doit recevoir une première protection constituée par un revêtement métallique ou une couche de conversion puis une deuxième protection par peinture.

PROTECTION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

Les alliages d'aluminium constituent actuellement la plus grande partie de la structure des avions. Lorsqu'ils sont utilisés sous forme de tôles, la première protection peut être constituée par un placage d'aluminium qui s'est avéré une protection efficace sur de nombreux avions. Cependant les exigences croissantes en matière de résistance (statique et dynamique) des avions conduisent à éliminer les structures en tôle plaquée dans lesquelles le placage apporte du poids sans contribuer pratiquement à la résistance, elles sont de plus en plus remplacées par des structures fraisées ou usinées par voie chimique. L'utilisation des tôles plaquées a cependant été conservée sur un avion marin et il faut avouer que, dans ce cas, l'efficacité anti-corrosive du placage s'est révélée une arme à double tranchant. En effet, il s'agit de structures collées où la corrosion a attaqué les tôles à partir de la périphérie des collages, le placage a joué son rôle de protection sacrificielle, ce faisant il s'est détruit sous le film de colle et, localement, le collage n'a plus aucune résistance. Ce phénomène s'est d'ailleurs produit sur des avions autres que les avions marins, mais sur ceux-ci la propagation est plus rapide.

En ce qui concerne les alliages non plaqués, il y a lieu de mentionner l'importance des traitements thermiques ou mécaniques qui peuvent diminuer la susceptibilité à certaines formes de corrosion, c'est le cas en particulier du grenailage, qui est souvent effectué avant l'application des revêtements protecteurs sur les pièces présentant des risques de corrosion sous tension. La protection de base la plus utilisée en France sur alliages non plaqués est l'oxydation anodique en bain chromique. Bien que les couches d'alumine obtenues en milieu sulfurique soient plus protectrices parce que plus épaisses, le procédé sulfurique est généralement exclu à cause de la plus grande diminution de résistance à la fatigue qu'il entraîne, en outre il ne constitue pas une préparation de surface satisfaisante pour les collages. La généralisation de l'oxydation anodique chromique sur tous les alliages utilisés en aéronautique ne s'est pas faite sans difficultés, car les alliages réagissent différemment en fonction des traitements thermiques et mécaniques subis au préalable. Il est nécessaire de modifier les gammes de traitement lorsque l'anodisation doit être effectuée sur les alliages trempés revenus (A-U4G1, A-U4SG, A-U2GN), même dans ces conditions la résistance à la corrosion de la protection

n'est pas équivalente à celle obtenue sur les alliages n'ayant pas subi de revenu. La dernière édition de la norme aéronautique concernant l'oxydation anodique des alliages d'aluminium corrodés fait d'ailleurs une distinction entre alliages au cuivre suivant leur traitement thermique et impose un essai de corrosion comme contrôle systématique de l'efficacité des bains, ce qui a permis de déceler des anomalies que les essais non destructifs ne mettaient pas en évidence. Les couches d'alumine sont également colmatées par immersion dans de l'eau déminéralisée additionnée de 30 mg/l de bichromate de potassium et portée au voisinage de l'ébullition. Cependant, lorsque les pièces traitées doivent être collées, le colmatage n'est pas effectué car il rend plus difficile l'adhérence des colles, le collage -ou au moins l'application du primaire de collage - doit alors suivre immédiatement l'anodisation.

Au lieu de l'oxydation anodique, la protection de base est parfois constituée par un traitement de conversion chimique tel que la chromatisation, ce procédé est plus économique mais le pouvoir protecteur de la couche formée est beaucoup plus faible ; la chromatisation est surtout utilisée dans le domaine des équipements électriques et électroniques lorsqu'il faut assurer la continuité électrique.

QUALITES DEMANDEES AUX PEINTURES UTILISEES SUR AVIONS MARINS

La deuxième protection appliquée sur les alliages d'aluminium est constituée par un système de peinture comprenant une ou deux couches anti-corrosion et une ou deux couches de finition. Le choix des peintures est, lui aussi, dominé par le problème du poids, il n'est donc pas possible de superposer de nombreuses couches pour assurer une protection suffisante, la peinture doit avoir une efficacité maximale pour un poids minimal. En général, le poids au m² du système est d'environ 80 g, il est cependant un peu plus élevé dans certaines zones où les risques de corrosion sont particulièrement grands, ce qui amène à appliquer une ou deux couches supplémentaires de primaire anti-corrosion.

Pour le choix de la peinture, l'efficacité protectrice n'est pas le seul critère, la souplesse est aussi très importante car, sous l'effet combiné des efforts subis en vol et des intempéries, les feuillets de peinture ont tendance à se fissurer autour des rivets et aux joints de tôles, l'humidité peut alors s'infiltrer et provoquer des corrosions d'autant plus graves que la sensibilité de l'alliage à la corrosion intercrystalline est plus grande, les exfoliations qui se développent alors sous la surface métallique diminuent considérablement la résistance mécanique et rendent souvent nécessaire le remplacement des éléments corrodés.

Une autre propriété demandée aux peintures est la résistance aux fluides utilisés sur avions, c'est-à-dire les carburants, huiles hydrauliques et lubrifiants. Sur les avions militaires, les huiles hydrauliques sont des produits pétroliers qui ne posent pas un problème aussi difficile à résoudre que celui posé aux avions civils par l'emploi de fluides ininflammables à base d'esters phosphoriques. Par contre, l'utilisation de lubrifiants synthétiques du type esters d'acides gras est un facteur important de dégradation des peintures et limite le choix possible, surtout lorsque l'écoulement de l'huile se fait à une température relativement élevée. Normalement la présence des huiles devrait être limitée aux zones moteur

mais, en pratique, il peut y avoir des fuites qui se répandent assez loin du moteur ; sur certains appareils les empennages reçoivent même des projections d'huile chaude dont l'effet s'ajoute à celui de l'érosion ; en outre, des graisses de même nature que les huiles peuvent être utilisées en tous points de l'avion pour assurer la lubrification des ensembles mécaniques. Les peintures d'utilisation générale, c'est-à-dire celles qui ont le rôle primordial d'assurer la protection anti-corrosion, doivent donc résister à ces lubrifiants synthétiques.

Le système de peinture actuellement utilisé sur les avions marins français comprend une couche d'accrochage constituée par une peinture primaire réactive, une couche anti-corrosion à liant nitrosynthétique pigmenté au chromate de zinc puis deux couches de finition nitrosynthétique résistant aux lubrifiants synthétiques. Ce système à séchage rapide présente l'avantage de pouvoir être facilement retouché en utilisation et décapé sans difficulté si cela est nécessaire pour refaire la protection. Ce système étant appliqué depuis quinze ans sur avions marins, il est possible d'apprécier maintenant sa longévité. Sur une série d'avions embarqués dont la voilure est en A-U4SG fraisé et le fuselage en A-U4G plaqué, les résultats après des durées de l'ordre de dix ans peuvent être considérés comme satisfaisants puisqu'il n'y a pratiquement pas eu de corrosion sur la structure et que l'adhérence de la peinture est restée bonne (sauf aux bords d'attaque qui constituent un cas particulier pour tous les types d'avions). Il y a lieu de noter que sur ces avions les écoulements extérieurs d'huile moteur sont faibles et qu'ils ont toujours été entretenus sur porte-avions et au cours des visites périodiques. La peinture des surfaces extérieures a pu être retouchée localement lorsqu'une légère fissuration se manifestait autour des rivets. Comparativement, un autre système de nature analogue appliqué sur un patrouilleur maritime se comporte beaucoup moins bien ; il peut y avoir quelques différences de formulation entre les deux systèmes qui ne sont pas fabriqués par le même fournisseur mais cela n'explique pas totalement l'altération plus rapide du second. Il faut remarquer que : les deux types d'avions ont des missions différentes, le tonnage du patrouilleur maritime est plusieurs fois supérieur à celui de l'avion embarqué, les teintes de peinture ne sont pas les mêmes et les écoulements d'huile moteur sont beaucoup plus importants sur le plus gros avion. Pour celui-ci, les moyens de lavage sont automatisés et, en raison de l'importance des écoulements d'huile dans les zones peintes en blanc, les utilisateurs sont amenés à employer des produits de lavage alcalins qui contribuent à la dégradation de la peinture. Par ailleurs, étant donné les dimensions de l'avion, la réalisation de retouches locales ne peut être faite aussi facilement que sur un appareil plus petit.

L'utilisation de peintures de finition ayant une meilleure résistance chimique est envisagée, dans l'état actuel de la technique, elles seraient probablement à base de résines polyuréthanes. Le primaire anti-corrosion nitrosynthétique serait cependant conservé en raison de son excellent pouvoir inhibiteur, la cohésion des systèmes nitrosynthétique/polyuréthane s'avère d'ailleurs généralement meilleure que celles des systèmes epoxy-polyuréthane ou entièrement polyuréthane. L'utilisation d'une sous-couche nitrosynthétique doit aussi permettre des retouches de peinture plus faciles.

Certaines zones extérieures des avions présentent des problèmes de protection particulièrement difficiles à résoudre : ce sont celles soumises à l'érosion

par la pluie et le sable, c'est-à-dire les bords d'attaque d'ailes et empennages ainsi que les entrées d'air de moteurs. Depuis près de 25 ans, des protections spéciales anti-érosion ont été recherchées, deux orientations de recherches ont été suivies : l'une vers des revêtements à grande dureté, l'autre vers des revêtements ayant au contraire une grande élasticité. Certains revêtements durs ont été appliqués sur des avions embarqués, leur résistance intrinsèque à l'érosion est certainement supérieure à celle des nitrosynthétiques, mais, en raison de leur manque de souplesse, ils s'écaillent de façon irrégulière et, dans certains cas, ont été abandonnés car les utilisateurs préfèrent une usure régulière, facile à retoucher, à des écaillages difficilement réparables. Actuellement, les études sont orientées vers des revêtements élastiques ayant une adhérence et une résistance au déchirement suffisantes pour éviter la formation de cloques et l'arrachement en vol, comme toutes les autres peintures ils doivent aussi résister au vieillissement par les intempéries. Des peintures à base d'élastomère polyuréthane commencent à faire l'objet d'applications expérimentales sur avions et paraissent susceptibles d'avoir une longévité nettement supérieure à celle des produits précédemment utilisés.

PROTECTION DES STRUCTURES COLLEES

Les protections qui viennent d'être décrites s'appliquent essentiellement aux structures d'avions rivées. Un cas très particulier de corrosion des alliages d'aluminium est celui rencontré dans les structures dites "sandwich" constituées par deux tôles de revêtement collées sur une âme en nid d'abeilles, ce nid d'abeilles étant lui-même réalisé par collage de clinquant en alliage d'aluminium, l'épaisseur du clinquant peut varier suivant la résistance demandée au panneau, la plus faible est d'environ 25 pm ; ce type de structure permet un gain de poids et offre une résistance en fatigue supérieure à celle des structures rivées, de tels avantages ont conduit à l'utiliser pour la réalisation d'un patrouilleur maritime. Le clinquant est en alliage A-G3 réputé peu corrodable, les panneaux sandwich sont encadrés par des profilés collés et, a priori, paraissent constituer un ensemble étanche, dans ces conditions, il n'avait pas été prévu de protection particulière pour le clinquant. La protection extérieure anti-corrosion est faite par le système habituel de double protection : peinture sur placage pour les tôles et oxydation anodique (non colmatée) pour les profilés.

L'expérience en service a montré que l'étanchéité totale est très difficile à obtenir et à conserver, des quantités d'eau importantes s'accumulent à l'intérieur des cellules des nids d'abeilles et, dans cette atmosphère confinée, le clinquant d'A-G3 se corrode rapidement. Le processus d'entrée d'eau n'est pas exactement connu, car il n'a pas été possible de reconstituer ce phénomène en laboratoire, bien que différents cycles température-pression représentant les conditions de vol aient été appliqués sur des éprouvettes identiques, en principe, aux panneaux réels. Il faut donc faire des hypothèses, dont la plus vraisemblable paraît être celle d'un "mécanisme de pompage qui serait le suivant : durant la montée, la pression à l'intérieur de la structure a tendance à s'équilibrer avec la pression plus faible de l'extérieur en même temps la structure se refroidit, à la descente

la pression dans le panneau cherche à s'équilibrer avec la pression plus élevée de l'extérieur d'où pompage à l'intérieur du panneau de l'air plus ou moins chargé d'humidité, et de sel lorsque le vol se fait en atmosphère marine, du fait de l'inertie thermique de l'avion l'humidité se condense alors dans le nid d'abeilles. L'étanchéité est évidemment un facteur prédominant dans le déroulement de ce phénomène, il est probable aussi que les vibrations et les efforts subis en vol par les éléments sanswich diminuent l'étanchéité, même si celle-ci a été correctement réalisée à l'origine.

Pour éviter la corrosion des clinquants, les producteurs de nids d'abeilles ont proposé diverses protections, soit par vernis, soit par conversion chimique ; les vernis semblent plus efficaces et ont l'avantage de pouvoir être appliqués sur le nid d'abeilles, tandis que la conversion chimique doit être faite sur le clinquant, et implique un changement des gammes de fabrication. Sur les nids d'abeilles fabriqués en France, le vernis est de même nature que le primaire de la colle utilisée par le patrouilleur maritime, ce qui a permis de décider rapidement l'utilisation des nids d'abeilles protégés puisqu'aucun problème d'adhérence ne risquait de se poser. Le vernis est appliqué au trempé sur les pains de nid d'abeilles, dans des conditions soigneusement contrôlées afin d'obtenir une épaisseur régulière mais faible pour ne pas trop alourdir le nid d'abeilles. La protection du clinquant par conversion chimique est maintenant envisagée en complément de la protection par vernis à laquelle elle servirait de base d'accrochage.

PROTECTION DES METAUX AUTRES QUE LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

La protection des métaux autres que les alliages d'aluminium est effectuée suivant le même principe de double protection. Pour les aciers, le cadmiage constitue généralement le revêtement de base, il doit être effectué conformément à la norme AIR 3376. La protection par peinture est, pour les pièces utilisées dans les cellules d'avions, identique à celle des éléments en alliage d'aluminium.

Les alliages de magnésium sont peu utilisés maintenant en raison de leur grande susceptibilité à la corrosion. Cependant, certaines pièces de fonderie sont encore montées sur des avions marins et lorsque leur protection est très soigneusement exécutée, leur tenue en service peut être satisfaisante. Cette protection est constituée par un mordantage (traitement de chromatisation) suivi d'une opération de colmatage qui s'effectue par trempé dans un vernis thermodurcissable à base de résine epoxy-phénolique. La pièce reçoit ensuite trois couches de peinture de même nature dont un primaire inhibiteur de corrosion, le séchage de ces couches est effectué comme celui du vernis à 180-200°C. Au lieu du mordantage, l'oxydation anodique du magnésium pourrait donner une meilleure protection, mais ce traitement abaisse fortement la résistance à la fatigue et son utilisation est rarement admissible sur avions. Par ailleurs, un facteur essentiel de résistance à la corrosion est l'interposition de produits isolants et inhibiteurs entre la pièce métallique et les fixations ayant un potentiel électrolytique différent.

UTILISATION DE PRODUITS D'INTERPOSITION ANTI-CORROSION

Le procédé d'interposition de produits isolants et inhibiteurs dans les assemblages, qui vient d'être mentionné comme moyen de protection indispensable des alliages de magnésium, tend à se généraliser pour tous les assemblages d'avions marins quels que soient les alliages utilisés, car ils évitent aussi les infiltrations et la stagnation d'humidité dans les structures. Les produits utilisés sont des mastics de viscosité plus ou moins élevée suivant les assemblages et la conception de l'étanchéité. Certains mastics d'interposition ont des formules voisines de celles des peintures primaires anti-corrosion pigmentées au chromate de zinc d'autres contiennent les mêmes pigments mais ne sèchent pas et conviennent pour les assemblages démontables. Enfin, les produits à base d'élastomères polysulfures, qui sont utilisés pour l'étanchéité de la cabine pressurisée et des réservoirs à carburant, sont très efficaces soit en interposition, soit sous forme de cordons appliqués sur les joints des assemblages. Il faut cependant que la conception des assemblages permettent aux cordons d'étanchéité de rester en place et de ne pas être arrachés au cours de l'utilisation. A nouveau, il y a lieu de souligner que c'est le Bureau d'Etudes qui doit prévoir la mise en place de produits d'étanchéité. L'association de mastics inhibiteurs de corrosion avec les produits d'étanchéité permet d'avoir, sous la barrière élastique, une protection inhibitrice susceptible de neutraliser l'effet des petites quantités d'eau qui réussiraient à s'infiltrer. Il existe aussi maintenant des produits d'étanchéité pigmentés aux chromates qui, en principe, pourraient assurer ce double rôle, néanmoins il ne semble pas que les chromates enrobés dans l'élastomère aient autant d'efficacité que ceux utilisés dans les liants de peintures.

Les moyens de protection qui viennent d'être décrits ne donnent de résultats satisfaisants que si leurs conditions de mise en oeuvre sont parfaitement contrôlées. Trop souvent, les corrosions survenues en service sont dues, non à un mauvais choix de la protection, mais à une mauvaise application. Le problème est particulièrement grave pour les protections finales - peintures et produits d'étanchéité - qui sont appliqués sur les avions montés, les ateliers de peinture permettant de traiter de gros avions constituent un investissement coûteux et ces opérations ne sont pas toujours faites dans les meilleures conditions.

IMPORTANCE DE L'ENTRETIEN DES AVIONS DANS LA PROTECTION ANTI-CORROSION

Pour terminer cet aperçu sur les moyens de protection, il convient de mentionner les opérations d'entretien des avions en service. Cet entretien comprend d'abord le lavage destiné à éliminer le sel déposé sur les revêtements, ce lavage doit être fait dans des conditions bien déterminées pour ne pas avoir un effet contraire en faisant pénétrer l'eau salée dans les joints d'assemblage, les produits détergents doivent être efficaces mais non agressifs pour les métaux et peintures, ce compromis est difficile à réaliser car bien que le sel puisse être éliminé par l'eau pure, la présence d'huiles et de graisses, qui le retiennent, rend nécessaire l'utilisation de produits alcalins. Après le lavage, l'application de "produits hydrofuges de protection temporaire" est un procédé qui se développe de plus en plus, la formation d'un film hydrophobe extrêmement mince freine les

attaques corrosives. L'efficacité de la pulvérisation de ces produits dépend de la fréquence avec laquelle elle est effectuée et, là aussi, les gros avions posent des problèmes d'équipement. Dans l'entretien, il faut également comprendre l'examen systématique des structures pour détecter les débuts de corrosion, les retouches locales des protections endommagées, l'application de produits gras dans les assemblages de pièces mobiles... Toutes ces opérations demandent du temps, ce qui n'est pas toujours compatible avec l'utilisation des avions, et du personnel spécialisé en nombre suffisant. Elles reviennent cependant moins cher que des réparations non planifiées rendues nécessaires par la corrosion et elles permettent de prolonger la durée d'utilisation des avions.

CONCLUSION

En conclusion, il existe maintenant des moyens de protection efficaces des avions marins, néanmoins l'obtention de résultats satisfaisants reste subordonnée à une conception judicieuse des structures, au contrôle strict des traitements et produits de protection, à la qualité des applications de peintures et produits d'étanchéité et enfin à un entretien systématique en service.

APPLICATION DE LA METHODE PAR COURANTS DE FOUCAULT
A LA MESURE NON DESTRUCTIVE DES EPAISSEURS DE REVETEMENTS
METALLIQUES DEPOSES LE LONG D'UNE PIECE FILETEE

Par

M. FLAMBARD

Laboratoire du CETIM à Senlis

PRELIMINAIRE

Les moyens non destructifs de mesure des épaisseurs de revêtement, dans la présentation technique actuelle ne permettent pas de répondre aux exigences de la réception des pièces de boulonnerie protégées par un dépôt électrolytique. En effet, lorsque les pièces sont longues, la mesure faite à des endroits accessibles aux appareils et aux sondes n'autorise pas à définir l'épaisseur le long de la tige filetée qui varie notablement des extrémités au centre, surtout lorsque cette dernière est traitée industriellement en utilisant par exemple les procédés au tonneau.

La section d'étude du CEFRACOR avec l'appui des représentants de l'AFNOR, du CNM et de la Chambre Syndicale de la Boulonnerie et de la Visserie a mis ce problème à l'ordre du jour.

Des travaux ont été engagés au CETIM pour étudier et mettre au point une technique qui puisse fournir par voie non destructive la valeur absolue et les variations de l'épaisseur de revêtement le long de la tige filetée des pièces de boulonnerie.

L'étude est définie pour atteindre un double but :

- Elaboration d'un projet de norme française définissant un moyen non destructif de réception ;
- Réalisation d'un équipement de mesure peu coûteux, dont le maniement simple soit spécifiquement adapté à ce problème et utilisable en atelier.

INTRODUCTION

Parmi les diverses méthodes de mesure non destructive des épaisseurs de revêtement envisageables c'est celle qui utilise les courants de Foucault qui a été adoptée.

Ce choix a été fait en retenant les avantages essentiels que cette technique

présente et qui sont :

- . Larges possibilités de mise en oeuvre de la méthode pour la sensibiliser à la mesure de l'épaisseur du revêtement.
- . Simplicité des appareillages nécessaires.
- . Facilité d'adaptation et de mise en forme des éléments sensibles de mesure sur la surface des pièces.

I - PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Le capteur est constitué d'une bobine parcourue par un courant alternatif, placée à proximité ou autour du matériau à contrôler. Le champ magnétique alternatif produit par la bobine provoque dans ce matériau la naissance de Courants de Foucault qui s'opposent à chaque instant, par leurs effets magnétiques, à la variation du champ inducteur, ce qui se traduit expérimentalement par une variation de l'impédance du capteur.

Dans le cas d'un support tel que l'acier, revêtu d'un métal n'ayant pas les mêmes caractéristiques électriques et magnétiques, la répartition et l'intensité des Courants de Foucault dépendent de l'épaisseur du revêtement.

Ceci peut permettre d'établir une relation entre cette épaisseur de revêtement et l'impédance du capteur, ou l'une de ses composantes.

II - ETUDE DE L'APPAREILLAGE

II.1 - Sondes de mesure

II.1.1 - Type de sonde adopté

Les sondes employées sont du type absolu à double fonction : la mesure se fait par comparaison entre une pièce étalon et la pièce à contrôler, à l'aide de la même sonde. D'autre part le même bobinage sert à la fois à produire le champ alternatif et à en mesurer les variations.

Des sondes ponctuelles focalisées et des sondes encerclantes non focalisées ont été étudiées. Les sondes encerclantes ont été retenues pour les raisons suivantes :

- simplicité d'exécution
- coût très faible
- commodité d'emploi
- robustesse.

II.1.2 - Réalisation :

Le bobinage est réalisé sur une carcasse en matière plastique dont l'alésage peut être fileté au pas des vis à contrôler. La largeur du bobinage est telle que la mesure corresponde à la moyenne de l'épaisseur le long d'une circonférence et sur une largeur égale au pas.

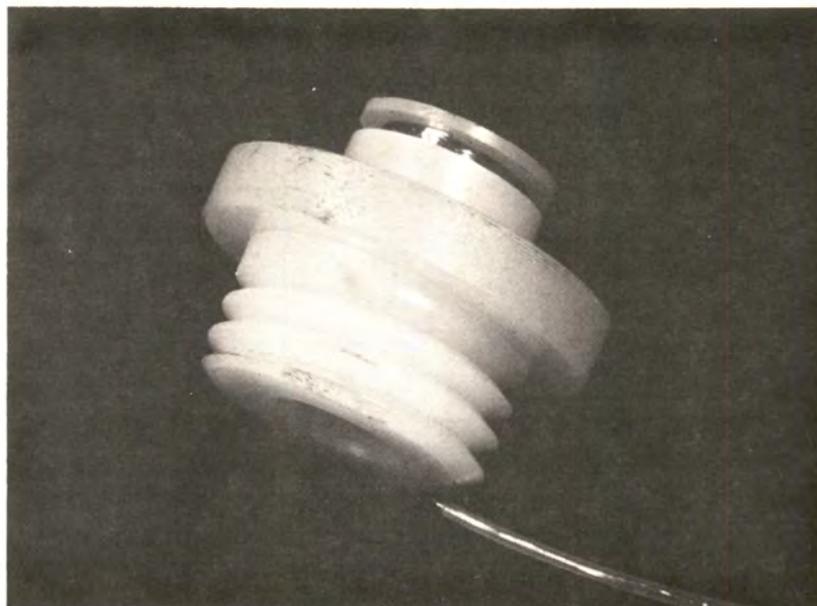


Figure 1

II.2 - Electronique

La technique des Courants de Foucault étant sensible à de nombreux paramètres, les essais ont été conduits pour concevoir et réaliser une électronique qui, associée aux sondes prennent en compte seulement les variations d'épaisseur du revêtement sur le support et soit très peu sensible à toute autre variation.

La conception de l'appareil dépend de deux critères essentiels qui interviennent au niveau :

- de l'étage qui a pour fonction de produire les Courants de Foucault,
- des étages qui ont pour fonction de recueillir les informations.

Pour le premier il s'agit de définir une fréquence de travail à laquelle est associée une profondeur de pénétration de Courants de Foucault.

Pour le second, il s'agit d'exploiter, parmi les caractéristiques électriques variables des sondes, celles qui sont représentatives des variations de l'épaisseur de revêtement.

II.2.1 - Choix de la fréquence

La fréquence a été définie de façon approchée par le calcul en tenant compte des caractéristiques électriques et magnétiques de différents couples de matériaux et de l'ordre de grandeur des épaisseurs à mesurer. La valeur retenue est de 2 MHz.

II.2.2 - Choix du circuit de mesure

L'expression complexe de l'impédance de la bobine s'exprime par $Z = R + jL\omega$.

Les variations de la partie réelle R et de la partie imaginaire $L\omega$ de l'impédance ont été mesurées au pont d'impédance lorsque la bobine est successivement :

- vide,
- placée sur une pièce non revêtue,
- placée sur des pièces revêtues.

Le résultat obtenu est présenté dans le tableau de la figure 1.

	Z (Ω)	R (Ω)	L (μ H)
A vide	25,5	1,779	2,02
Présence d'une vis non revêtue	21,5	2,247	1,701
Présence d'une vis zinguée e = 10 μ m	20	2,09	1,583

Il permet de définir un sens de variation prépondérant de l'impédance en fonction de la présence du support lorsqu'il est revêtu ou non dans le plan de représentation complexe (Figure 2).

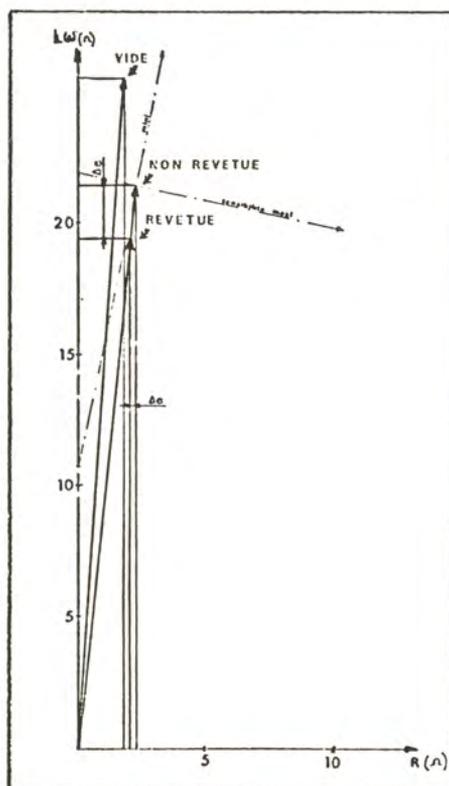


Figure 2

Les variations relatives de Z, R et $L\omega$ dues à la présence d'une pièce nue ou à la présence de la pièce revêtue d'une épaisseur de 10 μ m sont regroupées dans le tableau de la figure 3.

	ΔZ	ΔR	$\Delta L\omega$
Présence d'une vis non revêtue	16 %	26 %	16 %
Présence d'une vis revêtue	7 %	7 %	7 %

Figure 3

L'analyse des résultats montre que des schémas électroniques sensibles aux variations de la partie imaginaire $L\omega$ sont les plus adaptés.

Le circuit retenu est celui sensible aux variations de la partie imaginaire $L\omega$ de l'impédance. Il se compose d'un circuit oscillant dont un élément est formé par la sonde elle-même. La valeur du condensateur étant fixée, la fréquence d'oscillation est déterminée uniquement par l'inductance L de la sonde.

II.2.3 - Schéma synoptique

L'ensemble de l'appareil se compose de l'oscillateur défini plus haut, complété d'un étage discriminateur et redresseur destiné à alimenter le galvanomètre de mesure, conformément au schéma synoptique de la figure 4.

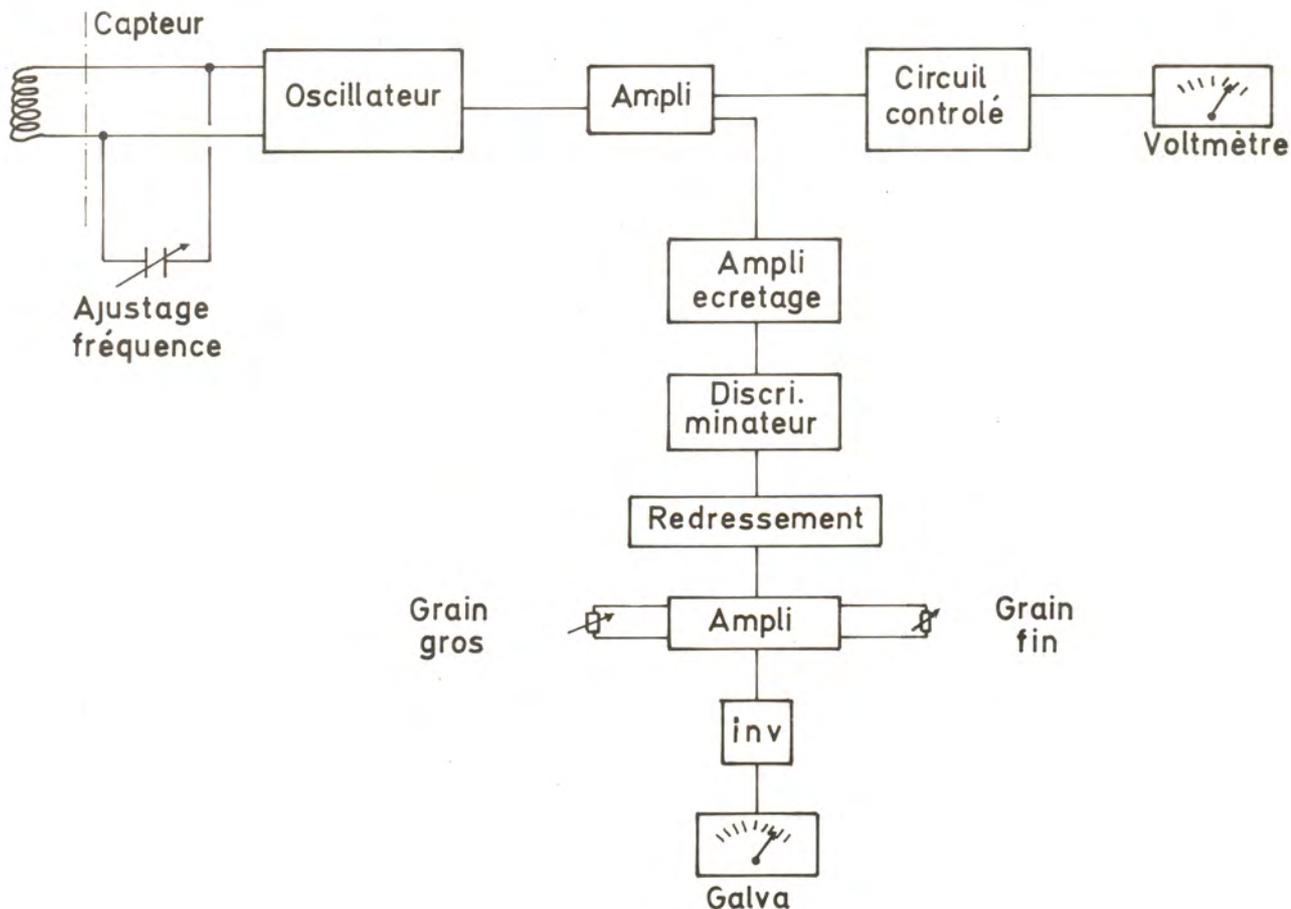


Figure 4

III - ETALONNAGE DE L'APPAREIL

III.1 - Présentation des pièces

Afin d'établir les relations existant entre les indications données par l'appareil et la valeur réelle de l'épaisseur de revêtement, un grand nombre de mesures non destructives ont été effectuées en utilisant un lot de vis zinguées M8 x 1,25.

Un nombre limité de pièces représentatives ont été sélectionnées. Elles sont caractérisées par une variation importante de l'épaisseur de revêtement des extrémités au centre de la partie filetée.

III.2 - Mesures non destructives et destructives

Les mesures non destructives ont été faites en relevant les valeurs fournies par l'appareil tous les cinq pas de la pièce, les réglages restant identiques.

Les mesures destructives ont été faites aux mêmes points par mesure directe de l'épaisseur au microscope, après coupe longitudinale, enrobage et polissage. Le dépôt étant très irrégulier, les mesures ont été réalisées en fond, sur flanc et en tête de filet. La moyenne arithmétique des résultats donne une valeur moyenne de l'épaisseur à l'endroit considéré.

III.3 - Comparaison des résultats

Les relevés destructifs et non destructifs ont été portés, pour chaque vis, sur le même graphe.

A titre d'exemple, on trouvera ci-dessous le graphe correspondant à une vis présentant des variations d'épaisseur très importantes le long de la partie filetée (figure 5).

La comparaison des résultats permet de tracer la courbe d'étalonnage épaisseur = f (indication non destructive).

Le résultat obtenu est présenté dans la figure 6.

On remarque que :

- la loi de variation est linéaire,
- l'incertitude absolue ne dépasse pas $\Delta e = 0,5 \mu$ dans la gamme d'épaisseur comprise entre 0 et 12 μm .

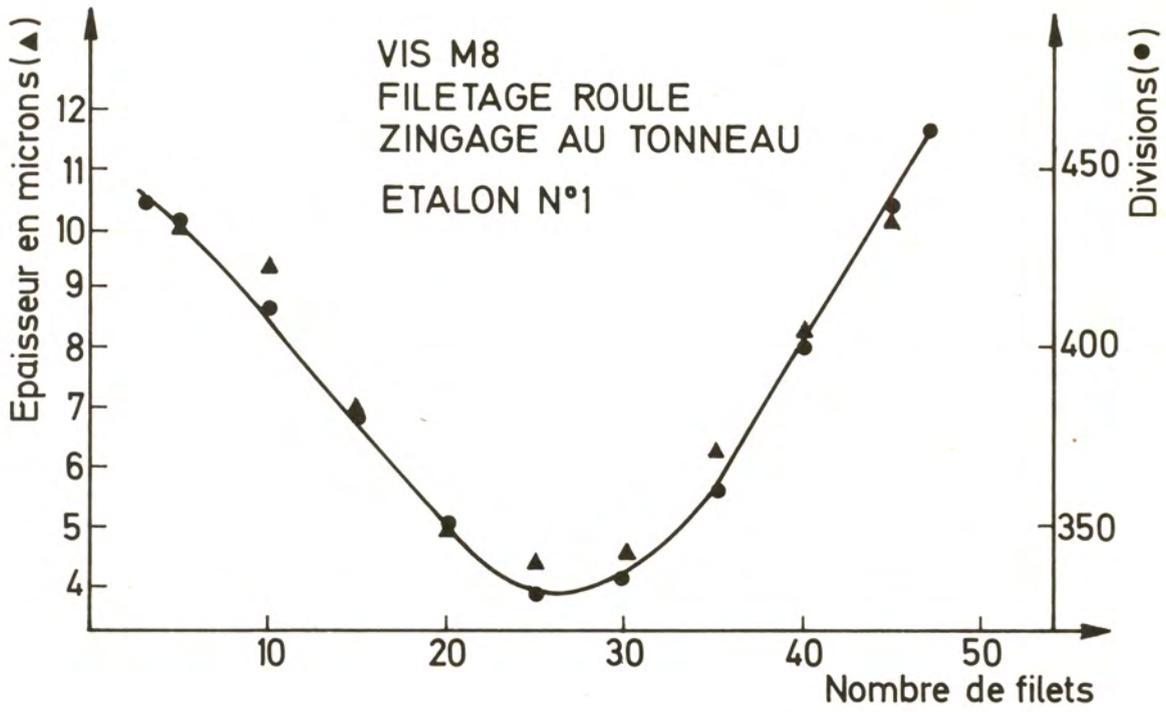


Figure 5

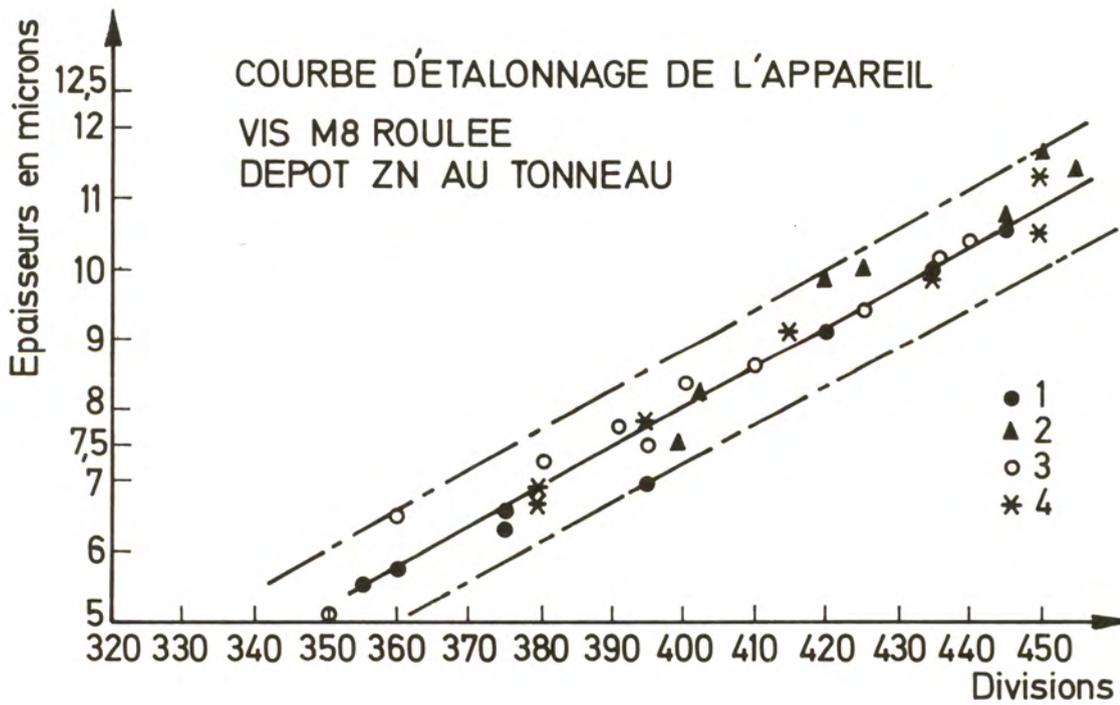


Figure 6

IV - CARACTERISTIQUES DE L'APPAREIL CONSTRUIT

- Les essais ont montré que la précision que l'on peut attendre de la mesure est de 10 % dans la gamme d'épaisseurs envisagées.

- Le jeu existant entre la sonde et la vis n'a pas d'influence sensible sur la mesure.

- Les effets dus à la présence de l'extrémité de la partie filetée ou à la proximité de la tête sont négligeables.

- La conception électronique permet d'obtenir une grande stabilité de l'appareil dans le temps (dérive négligeable) ainsi qu'une mise en oeuvre très simple.

CONCLUSION

Ces résultats montrent qu'a priori l'application de la technique choisie au type de pièce peut apporter une solution très acceptable au problème posé. Bien entendu, cette conclusion appelle à être vérifiée par des essais systématiques qui permettront de définir les possibilités et les limites de l'appareil dans les nombreux cas de revêtements et de matériaux support employés.

EVOLUTION ET ETAT ACTUEL DES POSSIBILITES
DES INHIBITEURS DE CORROSION EN MILIEU MARIN

Par

G. TRABANELLI et F. ZUCCHI

(Université de Ferrare)

L'eau de mer est un électrolyte naturel, où à côté d'une haute concentration saline on trouve des macro- et micro-organismes vivants ou morts [1]. Le processus de corrosion des métaux et alliages dans l'eau de mer est clairement attribuable à un phénomène électrochimique [2, 3] en relation avec des nombreux facteurs tels que la teneur en oxygène dissous, la température, la vitesse d'écoulement, la charge biologique, l'activité de photosynthèse, la concentration des polluants, cette dernière surtout dans les eaux d'estuaires et des ports.

A cause de la concentration élevée en ions chlorure on a quelquefois comparé l'agressivité de l'eau de mer à celle de solutions pures de chlorure de sodium de salinité équivalente ; on a toutefois montré que l'agressivité de l'eau de mer est plus faible [2] à cause de la présence d'inhibiteurs "naturels" [3]. Cette action protectrice est due à la présence des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} qui donnent des dépôts d'oxydes et carbonates sur les zones des métaux polarisées cathodiquement, lorsque l'alcalinisation est suffisante. Aussi aux dérivés de l'acide silicique présents dans l'eau de mer on a attribué une certaine efficacité inhibitrice [4]. L'action des inhibiteurs "naturels" cités est due à une barrière physique ayant pour origine un phénomène de précipitation [5, 6]. Dans la littérature on trouve aussi que la vitesse de corrosion d'alliages Cu/ni (90/10 et 70/30) en contact avec de l'eau de mer froide (dans les circuits de refroidissement et dans certains échangeurs de la température) ou chaude (dans les installations de dessalement), diminue en présence d'ions ferreux ajoutés à l'eau de mer ou formés par corrosion de quelques éléments en fer de l'installation [7].

Un effet inhibiteur analogue a été obtenu par un traitement électrolytique de l'eau de mer froide, en utilisant des anodes d'aluminium, de zinc, d'alliages de magnésium ou de fer [2, 9]. Les produits gélatineux de la dissolution anodique des métaux cités exercent une action inhibitrice sur le processus de corrosion des conduites en acier utilisées pour le transport de l'eau de mer traitée. Dans ces études Carson [9] a montré que l'inhibition se manifeste sur les processus anodique et cathodique ; il a aussi mis en évidence la présence des produits de dissolution des "anodes" dans la couche des produits de corrosion de la conduite en acier.

Le résultats qu'on obtient par ce traitement est l'inhibition de l'action corrosive, bien que l'idée de l'inhibition soit généralement liée au ralentissement

du processus corrosif par suite de l'adjonction au milieu agressif de traces de composés minéraux ou organiques [10, 11, 12, 13]. Les études et les applications des inhibiteurs conventionnels en milieu marin sont peu nombreuses pour des raisons économiques dans l'exploitation des circuits de refroidissement ouverts et pour des raisons techniques liées à l'agressivité du milieu. En relation avec la définition du mécanisme d'action des inhibiteurs, on trouve dans la bibliographie les résultats de nombreuses recherches effectuées en solutions de chlorure de sodium, de chlorure de calcium ou dans l'eau de mer synthétique de formulation différente [6, 14].

Dans la partie suivante de cet exposé on tentera une description des applications des inhibiteurs de corrosion pour la protection de matériaux ferreux ou non-ferreux immergés dans l'eau de mer naturelle ou synthétique. En l'absence de données expérimentales pour les milieux mentionnés, on fera référence aux résultats en milieu chloruré soit sodique, soit calcique.

Naturellement, pour le choix et l'utilisation des inhibiteurs, dans l'eau de mer comme dans les autres milieux agressifs, il faut se faire une idée exacte sur les points suivants [12, 15] :

1 - Le prix global pour maintenir une concentration suffisante d'inhibiteur doit être économiquement convenable ;

2 - l'inhibiteur doit être compatible avec le milieu. En effet, la présence de substances organiques et d'organismes peut entraîner la décomposition réductrice des inhibiteurs oxydants ;

3 - l'effet de la diminution de concentration des inhibiteurs (pour une raison quelconque) peut se traduire par un dommage des installations, en particulier dans le cas des inhibiteurs "dangereux" [2, 12, 15] ;

4 - la teneur en inhibiteur doit être réglée en tenant compte de plusieurs paramètres tels que les facteurs géométriques et de formes des installations, l'état de surface et de rugosité du métal, la température et la vitesse d'écoulement de l'eau, la concentration d'anions agressifs dans l'eau et la possibilité de formation de couches superficielles ;

5 - enfin on ne doit pas oublier les conséquences dues à l'éventuelle toxicité de certains inhibiteurs.

INHIBITION DE LA CORROSION DES MATERIAUX FERREUX

Dans ce but on a utilisé des composés minéraux, des sels d'acides organiques ou des dérivés organiques. Parmi les premiers, les chromates de sodium ou potassium ont été proposés pour traiter l'eau de mer ou différents milieux chlorurés. Balezin et Kemhadze [4] mentionnent une inhibition de la corrosion du fer de 75 % en eau de mer additionnée de 50 mM/l de K_2CrO_4 . Une inhibition presque totale a été obtenue par les auteurs mentionnés en employant des mélanges de chromate de potassium et de nitrite de sodium dans des proportions diverses (50:50 ou 25:75) à une concentration globale de 100 mM/l. Karsulin et ses collaborateurs [16] ont utilisé des traitements avec le $K_2Cr_2O_7$ pour la protection de matériaux ferreux dans l'eau de mer. Les auteurs ont obtenus les résultats les plus satisfaisants en présence de 1 % de $K_2Cr_2O_7$ dans l'eau de mer. Un traitement préliminaire des matériaux dans

des solutions de $K_2Cr_2O_7$ a aussi été essayé avec des résultats satisfaisants au cours de l'immersion successive dans l'eau de mer non inhibée.

Best et Mac Grew [17] ont expérimenté l'action inhibitrice du $Na_2Cr_2O_7$ ou du Na_2CrO_4 dans la corrosion de l'acier soumis alternativement à l'action de saumures de $NaCl$ ou $CaCl_2$ et de l'air. Les auteurs ont vérifié une efficacité inhibitrice supérieure avec le chromate aux valeurs de pH plus élevées.

Le chromate de sodium a été essayé par Darrin [18, 19] dans différentes solutions chlorurées, en établissant aussi une relation entre la concentration en chlorure et la vitesse d'appauvrissement de l'inhibiteur.

Plusieurs auteurs ont proposé l'usage, comme inhibiteur, du nitrite de sodium seul ou en mélange avec d'autres sels. Balezin [4] a mesuré un taux d'inhibition du 89 % sur l'acier immergé dans l'eau de mer additionnée de 25 mM/l de $NaNO_2$. Dans ce cas, toutefois, la surface métallique présentait une attaque par piqûres, qui résultait d'un mélange $NaNO_2/K_2CrO_4$. Des mélanges $NaNO_2/KH_2PO_4$ ont été proposés par Wyllis [20] pour la protection de l'acier dans l'eau de mer, tandis que Hoar [21] a expérimenté l'efficacité du $NaNO_2$ comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en solutions d'eau distillée avec 20 % d'eau de mer. Il faut souligner que quelque problème dans l'utilisation du $NaNO_2$ a été créé par l'oxydation biochimique du nitrite en nitrate, qui n'agit plus comme inhibiteur ; des techniques de contrôle de ce problème ont été proposées par Conoby et Swain [22].

Comme pour les autres inhibiteurs "anodiques" ou "dangereux", pour le nitrite il est nécessaire de maintenir une concentration d'inhibiteur "efficace", supérieure à une certaine concentration critique.

Récemment une étude soignée de l'action inhibitrice du $NaNO_2$ sur la corrosion de l'acier immergé dans des eaux chlorurées a été effectuée par De Chant et Bruckner [23]. En particulier ces auteurs ont déterminé, à l'aide de données de polarisation anodique potentiostatique, la concentration minima d'inhibiteur pour une protection complète, en évitant de cette façon une attaque par crevasse ou par piqûres. De Chant et Bruckner ont aussi confirmé la validité de l'équation proposée par Matsula et Uhlig [24] pour définir la concentration critique d'inhibiteurs passivants, y compris le $NaNO_2$. L'équation présente la forme suivante :

$$\log M_A = a + b \log M_I$$

où M_A est la concentration d'ions chlorure en M/l, a et b sont des constantes et M_I est la concentration de $NaNO_2$ en M/l.

De son côté, Mac Goff [25] a mis en évidence que le silicate de sodium, déjà expérimenté dans la protection des conduites en acier pour les saumures dans l'industrie du pétrole [26], montrait une efficace action inhibitrice de l'attaque par corrosion sous tension de l'acier inoxydable AISI 304 dans l'eau de mer.

La bibliographie rapporte aussi des applications des polyphosphates comme inhibiteurs de corrosion en milieu chloruré, tandis que leur usage pour éliminer les incrustations formées par l'eau de mer sur les surfaces des échangeurs de chaleur dans les installations de dessalement "type flash" est bien connu [27].

Ismailov [28, 29, 30] a étudié l'effet de l'hexamétaphosphate de sodium (4 g/l) sur la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau de mer dans diverses conditions d'immersion et de vitesse d'écoulement. L'efficacité inhibitrice du

composé essayé est en relation avec la formation d'une couche protectrice de phosphate.

Sarc-Lahodny [31], à l'aide de mesures gravimétriques et de polarisation, a étudié l'influence du polyphosphate de sodium sur la corrosion de l'acier en solution de chlorure de sodium à la concentration de l'eau de mer. Sarc-Lahodny a montré que l'attaque corrosive est nettement réduite par des traces de polyphosphate en présence des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Zn^{2+} et d'oxygène dissous. La concentration de polyphosphate expérimentée est un peu inférieure à celle correspondante de nitrite ou chromate nécessaire pour atteindre le même taux d'inhibition.

Des conclusions semblables sont rapportées par Butler [32]. Cet auteur, après un examen soigneux des données bibliographiques sur l'action des polyphosphates, a essayé l'action inhibitrice du métaphosphate nitreux en fonction de la concentration en chlorure et en cations bivalents dans les solutions aqueuses. L'auteur souligne en particulier la stabilité de la couche formée et la caractéristique "non dangereuse" de ce type d'inhibiteur.

Hatch et Ralston [33] ont proposé l'utilisation de aminométhylènéphosphonate (50 mg/l) en présence de Zn^{2+} (30 % de la concentration de l'inhibiteur) comme synergique. Par rapport aux polyphosphates conventionnels, le composé cité permet d'opérer à des valeurs de pH allant jusqu'à 8,5 sans atteindre une vitesse de dégradation sensible avec précipitation de phosphate de calcium.

Mor et Bonino [34] ont essayé, comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans l'eau de mer, des sels de calcium d'acides organiques pour vérifier si à côté d'un possible effet inhibiteur dû à la partie organique de la molécule se manifeste aussi une diminution d'agressivité à cause de l'augmentation des ions Ca^{2+} en solution. A la suite de mesures préliminaires les auteurs ont porté leur attention sur le d-gluconate de calcium, dont l'action est efficace à la concentration de 1 %. Successivement Wrubl [35] a essayé l'action de gluconates de cations différents tels que Co^{3+} , Mn^{2+} et Cd^{2+} . Résultats satisfaisants (taux d'inhibition = 90 %) ont été uniquement obtenus avec le sel de Cd^{2+} à une concentration de 5 000 ppm dans l'eau de mer calme, en équilibre d'aération avec l'atmosphère et préalablement filtrée. En présence de concentrations insuffisantes des composés mentionnés, l'auteur a mis en évidence des phénomènes de corrosion localisée.

Parmi les composés organiques utilisés comme inhibiteurs dans l'eau de mer on peut rappeler le mélange pyrogallol - KOH (1:3) qui ajouté à raison de 4-5 g/l diminue la vitesse de corrosion du fer. Son action est surtout liée à l'élimination de l'oxygène dissous dans le milieu [36]. L'utilisation des amines comme inhibiteurs en milieux chlorurés a été suggérée par différents auteurs [37][38]. Fujii et ses collaborateurs [38] ont préparé plusieurs inhibiteurs constitués par des amines primaires, secondaires ou des composés complexes entre amines et acides gras. Les auteurs cités ont étudié l'effet de la longueur et de la ramification de la chaîne aliphatique et de l'introduction de groupes hydroxyles sur la solubilité des composés dans l'eau de mer. Une dispersion des substances à poids moléculaire plus élevé a été obtenue à l'aide de faibles quantités d'un solvant et d'un agent tensio-actif. Les essais de corrosion ont été effectués par Fujii sur l'acier dans l'eau de mer synthétique.

Les résultats plus intéressants ont été obtenus avec les composés à longue chaîne linéaire ou ramifiée, mais avec la ramification loin de l'atome d'azote qui

peut être considéré le centre responsable de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique.

INHIBITION DE LA CORROSION DES MATERIAUX NON-FERREUX

Des revues de données bibliographiques sur l'inhibition de la corrosion du cuivre [39] et de l'aluminium [40] dans l'eau de mer ont été effectuées par Desai et collaborateurs. Résultats sur l'inhibition dans les eaux chlorurées ont été reportés par Bregman [11], Putilova [10] et TrabANELLI [13].

En partant des composés inorganiques, on peut rappeler que le $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a été proposé pour la protection du cuivre dans des solutions de chlorure de sodium [41] aux faibles concentrations d'inhibiteur on a formation de piqûres. Rohring [42] a mis en évidence que la corrosion de l'aluminium dans l'eau de mer est inhibée en présence de 0,2 % de chromate de sodium. L'action de chromates solubles ou peu solubles pour la protection de l'aluminium dans l'eau de mer artificielle a été étudiée par Richaud [43]. A l'aide de courbes de polarisation anodique et d'essais pratiques de corrosion, l'auteur a vérifié que les chromates, soit solubles, soit très peu solubles, présentent un pouvoir inhibiteur très marqué par conséquence de la formation d'une couche à la surface du métal. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un ruban ou une pâte contenant du chromate de zinc, à côté du chromate de barium et du chromate de potassium. Chacun des chromates utilisés joue un rôle particulier, en fonction de sa solubilité. Le K_2CrO_4 par suite de sa grande solubilité donne instantanément une couche protectrice, tandis que les sels moins solubles assurent une protection de longue durée.

Best et Mac Grew [17] ont réalisé une protection satisfaisante de l'aluminium et du magnésium exposés alternativement à des saumures (jusqu'à concentration de 25 %) de NaCl et CaCl_2 et à l'air, en ajoutant 0,5 % de chromate dans les solutions.

Le NaNO_2 dans des saumures ou dans des mélanges : eau distillée - 20 % eau de mer, inhibe remarquablement la corrosion d'alliages d'étain, diminue la vitesse de corrosion du cuivre mais n'exerce aucune action protectrice sur la corrosion du laiton [21].

Gatos [44] rapporte que de faibles quantités de silicate de sodium exercent une action inhibitrice sur la corrosion du zinc et d'alliages Zn/Al dans l'eau de mer.

Fink et ses collaborateurs [45] ont étudié et contrôlé la corrosion de métaux couplés galvaniquement dans des circuits fermés contenant de l'eau de mer. Les méthodes de contrôle proposées consistent en une modification chimique de l'eau de mer par l'élimination de l'oxygène, l'emploi d'inhibiteurs de corrosion ou d'agents de chélation. Les couples étudiés comprennent : alliage d'aluminium/Monel 400 et alliage d'aluminium/titane. Les inhibiteurs essayés sont les chromates de sodium et de zinc, le borate de sodium, le benzoate de sodium, le nitrite et le silicate de sodium. Les valeurs des vitesses de corrosion déterminées par la méthode de la résistance de polarisation montrent que l'attaque sur l'alliage d'aluminium couplé au Monel est réduite à 1/6 en eau de mer saturée de borate de sodium ; le chromate de zinc est encore plus efficace. En ce qui concerne le

chromate de sodium, son activité se manifeste seulement à une concentration de 3,5 g/l. Au contraire, sur l'alliage d'aluminium couplé au titane le chromate de sodium est efficace à des concentrations plus faibles. L'action du silicate de sodium est évidente seulement à la concentration de saturation de l'inhibiteur. Des mélanges $\text{NaNO}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$ (jusqu'à concentrations de 5 : 20 g/l) sont efficaces dans l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium couplé au Monel ou au titane. La protection par les inhibiteurs est toutefois inférieure à celle obtenue en éliminant l'oxygène dissous par le sulfite ou par barbotage d'azote.

L'addition d'agents de chélation dans l'eau de mer a été expérimentée par Fink [45] dans le but d'éliminer ou de réduire l'effet que les ions cuivre dissous exercent sur l'attaque par piqûres de l'alliage d'aluminium. Le 2-mercaptobenzothiazole et le benzotriazole, comme agents de chélation capables de bloquer les ions cuivre, montrent un effet inhibiteur très marqué sur la corrosion de l'alliage d'aluminium dans l'eau de mer aérée contenant Cu^{2+} (0,4 - 4 ppm). Sur l'aluminium couplé au Monel l'effet des agents de chélation n'est pas sensible. Aussi dans ce cas, des résultats satisfaisants peuvent être obtenus par l'élimination de l'oxygène.

Dans notre laboratoire, par la suite de recherches précédentes sur les solutions chlorurées [46][47], on a expérimenté l'action inhibitrice du benzotriazole sur la corrosion du cuivre [48] et d'alliages Cu/Ni [49] dans l'eau de mer synthétique soit pure soit polluée avec 4 ppm d'ions sulfure. Dans l'eau de mer non polluée le pouvoir inhibiteur du benzotriazole 10^{-3} M est très élevé particulièrement sur le cuivre et le cupronickel Cu 90/Ni 10. Dans l'eau de mer polluée l'inhibition est encore efficace sur les alliages riches en nickel Cu 30/Ni 70 et Cu 70/Ni 30, mais diminue sur le cuivre et le Cu 90/Ni 10, par rapport à l'effet dans l'eau de mer pure. On a justifié cette diminution par une forte interaction des ions sulfure sur le cuivre, avec par conséquence l'empêchement de l'action de l'inhibiteur.

Fujii et Aramaki [50] ont préparé des composés organiques contenant du soufre comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre dans l'eau de mer. Mor et Beccaria ont essayé l'effet inhibiteur de l'acrylonitrile sur la corrosion du cuivre [51], du laiton [52] et du zinc [53] dans l'eau de mer. Les auteurs admettent que l'action de ce composé est due à l'adsorption chimique et à la formation d'un produit de polymérisation.

CONCLUSIONS

De l'examen des données mentionnées on peut déduire que des solutions techniques valables existent pour le problème de l'inhibition de la corrosion des matériaux métalliques dans l'eau de mer. Par contre, les possibilités d'utilisation de ce type de traitement ne sont pas favorables du point de vue économique, en particulier dans le cas des systèmes de refroidissement sans récupération de l'eau [54].

En conclusion, l'emploi d'inhibiteurs de corrosion en milieu marin pourra être décidé seulement lorsque l'application d'autres techniques de protection n'est pas possible pour des raisons différentes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SHREIR L.L.
Corrosion. Vol. I, p.2-27, G. Newnes Ltd., London 1963
- [2] EVANS U.R.
The Corrosion and Oxidation of Metals : Scientific Principles and Pratical Applications
p. 87, p. 164, E. Arnold Ltd, London 1960
- [3] CHAUDRON G.
2ème Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures
p. 27, Ed. Chambre Technique de Grèce, Athènes 1968
- [4] BALEZIN S.A., KEMHADZE T.V.
2ème Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures
p. 31, Ed. Chambre Technique de Grèce, Athènes 1968
- [5] MARETTE D., HACHE A., CUGNIER M.M.
Bull. Centre Etudes Rech. Sci., Biarritz, 3, 513 (1961)
- [6] DEFRANOUX J.M.
Congrès International de la corrosion Marine et des Salissures
p. 57, Ed. Centre Rech. Etudes Océanographiques, Paris. 1964
- [7] INCO
Cupro-nickel et autres alliages pour installations de dessalement
Ed. Internat. Nickel Ltd., p. 49, Déc. 1973
- [8] CARSON J.A.H.
First International Congress on Metallic Corrosion, London
p. 383, Butterwoeths, London 1961
- [9] CARSON J.A.H., BUCKETT R.
2ème Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures
p. 263, Ed. Chambre Technique de Grèce, Athène, 1968
- [10] PUTILOVA I.N., BALEZIN S.A., BARANNIK V.P.
Metallic Corrosion Inhibitors
Pergamon Press, London 1960
- [11] BREGMAN J.I.
Corrosion Inhibitors, The MacMillan Co., New York 1963

- [12] BUTLER G.
Corrosion and its Prevention in Waters
Leonard Hill, London 1966
- [13] TRABANELLI G., CARASSITI V.
Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors, Advances in Corrosion
Sciences and Technology, Vol. I, p. 147, Plenum Press, New York 1970
- [14] TRABANELLI G., ZUCCHI F., CARASSITI V.
2ème Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures
p. 83, Ed. Chambre Technique de Grèce, Athènes 1968
- [15] SHREIR L.L.
Corrosion. Vol. II, Sect. 18, G. Newnes Ltd., London 1963
- [16] KRSTULOVIC Lj., KULUSIC B., CIKOCIC N., KESTELAN L., KARSULIN M.
Extended Abstracts of the Yugoslav-Belgian Conference on Corrosion and
Protection of Materials, p. 56, Dubrovnik, 1972
- [17] BEST G.E., Mac GREW J.W.
Corrosion, 12, n° 6, 42 (1956)
- [18] DARRIN M.
Ind. Eng. Chem., 38, 368 (1946)
- [19] DARRIN M.
Canadian Chem. and Proc. Ind., 33, 512 (1949)
- [20] WYLLIE D., CHEESMAN G.C.N.
Corrosion, 13, 118t (1957)
- [21] HOAR T.P.
J. Soc. Chem. Ind., 69, 356 (1950)
- [22] CONOBY J.F., SWAIN T.M.
Mater. Protect., 6, n° 4, 55 (1967)
- [23] DE CHANT J., BRUCKNER W.H.
Preprint 1968 NACE Conference, Paper n. 72, NACE, Houston
- [24] MATSULA S., UHLIG H.H.
J. Electrochem. Soc., 111, (1964)
- [25] Mac GOFF M.J.
Werk. u. Korr., 13, n° 8, 480 (1962)

- [26] STERICKER W.
Corrosion, 4, 83 (1948)
- [27] CHECKOVICH A., BRODSKY J.
Preprint 1968 NACE Conference, Paper N° 27, NACE, Houston
- [28] ISMAILOV A.G.
Trudy Azerbaidzhan Nauch-Issledovatel. Inst. po Dobyche Nefti, N° 6, 247
(1957)
- [29] ISMAILOV A.G.
Azerbaidzhan Neftyanoe Khoz., 37, 36 (1958)
- [30] ISMAILOV A.G.
Azerbaidzhan Neftyanoe Khoz., 38, 436 (1959)
- [31] O.SARC-LAHODNY, KASTELAN L.
Extended Abstracts of the Yugoslavi Belgian
Conference on Corrosion and Protection of Materials, p. 57, Dubrovnik, 1972
- [32] BUTLER G.
Proceedings of 3 rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali
Univ. Ferrara, N.S. Sez. V., Suppl., n° 5, p. 753, 1971
- [33] HATCH G.B., RALSTON P.H.
Mater. Protect. and Perf., 11, n° 1, 39 (1972)
- [34] MOR E., BONINO G.
Proceedings of 3 rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali
Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N° 5, 659 (1971)
- [35] WRUBL C.
Thèse à l'école de Spécialisation en Science et Technique des Phénomènes
de Corrosion, Université de Ferrara, 1973
- [36] JIMENO E., AREVALO A.
Anales Real Soc. Espan. Fis. y Quim., 49B, 761 (1953)
- [37] CAPPELLAERE M., JEANNIN S., MONTEL G.
Comptes Rendus Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion,
Annali Univ. Ferrara, N.S. Sez. V, Suppl. n° 3, 359 (1961)
- [38] FUJII S., ARAMAKI K.,
Comptes Rendus Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion,
Annali Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 3, 215 (1961)

- [39] DESAI M.N., RANA S.S., GANDHI M.H.
Anti-Corrosion Methods and Mater., 18, n° 2, 19 (1971)
- [40] DESAI M.N., DESAI S.M., GANDHI M.H., SHAH C.B.
Anti-Corrosion Methods and Mater., 18, n° 4, 8 (1971)
- [41] ROETHELI B.E., COX G.L.
Ind. Eng. Chem., 23, 1084 (1931)
- [42] ROHRING H.
Aluminium, 17, 418 (1935)
- [43] RICHAUD H.
Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures,
p. 217, Ed. Centre Rech. Etudes Océanographiques, Paris, 1964
- [44] GATOS H.C.
Corrosion, 12, 23t (1956)
- [45] FINK F.W., DI BARI G.A., WHITE E.L., BOYD W.K., HAYNIE F.H.
Mater. Protect. and Perf., 10, n° 7, 17 (1971)
- [46] TRABANELLI G., ZUCCHI F., BRUNORO G., CARASSITI V.
Werk. u. Korr., 24, 602 (1973)
- [47] TRABANELLI G., ZUCCHI F., BRUNORO G., BOLOGNESI G.P.
Thin Solid Films, 13, N° 1, 131 (1972)
- [48] TRABANELLI G., ZUCCHI F., BRUNORO G., FRIGNANI A.
Invited paper at the Yugoslav-Belgian Conference on Corrosion and Protection
of Materials, Dubrovnik, 1972 in press.
- [49] TRABANELLI G., ZUCCHI F., BRUNORO G., GILLI G.
La Metall. Ital., 65, n° 7/8, 446 (1973)
- [50] FUJII S., ARAMAKI K.
Corrosion Engineering, 7, 161 (1958)
- [51] MOR E., BECCARIA A.M.
Ann. Chim., Rome, 62, 229 (1972)
- [52] MOR E., BECCARIA A.M.
Corrosion, Trait. Protect. Fin., 20, 460 (1972)
- [53] MOR E., BECCARIA A.M.
British Corros. J., 8, 25 (1973)

- [54] FRASCH J.
Proceedings of 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali
Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 5, 671 (1971)

ESSAIS DE CORROSION DE PIÈCES FILETÉES
EN ATMOSPHERE MARITIME

Par

J. LEGRAND

E.D.F.

DIRECTION DES ETUDES ET RECHERCHES
(ETUDES DES MATERIAUX)

1 - OBJET

Nous avons entrepris des essais de corrosion de pièces filetées en atmosphères naturelles et synthétiques dans le double but :

- d'étudier et comparer la résistance à la corrosion, tant du point de vue de l'efficacité que de celui de la durabilité, de diverses "solutions classiques" (matériaux et protections) couramment utilisées pour la visserie en construction mécanique.

- d'étudier les couples galvaniques entre matériaux différents et d'en comparer les effets dans des assemblages.

Aussi, pour ne pas sortir du cadre du présent congrès, nous ne discuterons que du comportement des échantillons exposés en atmosphère maritime.

Cette exposition a été lancée dans le courant de l'été 1966 et a pris fin au cours du premier trimestre 1974, soit après 90 mois d'essais.

2 - NATURE DES EPROUVETTES

Les éprouvettes se divisent en boulons d'une part, et en assemblages de plaquettes métalliques à l'aide de boulons d'autre part.

2.1 - Nature des boulons

Les boulons utilisés sont de profil I.S.O. (NF E03001) et tolérancés (NF E03.100). Ils sont employés avec rondelles. Les diverses nuances métallurgiques de base, dimensions et symboles figurent dans le tableau I.

TABLEAU I - CARACTERISTIQUES DES EPROUVETTES

Matériaux de base	Diamètres nominaux (mm)	Symboles		Nature de la protection
		Boulons NF E.27001	Ecrous	
Acier doux (adx)	8	H 8-20 H 8-40	Hu "	Revêtements électrolytiques (Zn-Cd-Ni-Ni+Cr-Sn) ... phosphatation diffusion de zinc
	12	H12-40	"	Revêtements électrolytiques (Zn - Cd)
	14	H14-30	"	Galvanisation à chaud
	22	H22-40	"	Galvanisation à chaud
Acier au carbone demi-dur (A 42)	14	H14-20	"	Galvanisation à chaud
	22	H22-50	"	Galvanisation à chaud
Aciers fortement alliés (nuance inoxydable) Z 30 C 13 Z 12 Cf 17 Z 3 CN 18-10 Z 8 CNDT 18-10	14 " " "	H14-20 " " "	" " " "	- but de décolletage et de matriçage ou - passivation ou - brillantage électrolytique
Alliage léger AZ 4 Gu	14	H14-30	Hh	Anodisation
Alliage de cuivre cupro-aluminium UA 9, laiton UZ 60-40	14	H14-30	Hu	But de décolletage
	8	H 8-20	Hu	

2.2 - Traitements de protection

Exception faite des boulons en cupro-aluminium et d'un lot de boulons en acier inoxydable, toutes les pièces filetées ont reçu une protection ou un traitement de surface (tableau I). Les revêtements métalliques ont consisté en dépôts électrolytiques divers (zinc, cadmium, nickel-chrome, étain, ...), ou une immersion dans un bain de métal fondu. Les traitements de surface ont été soit chimique (phosphatation), soit de diffusion (shérardisation), soit de conversion. Tous ont été réalisés par des façonniers professionnels. Les épaisseurs des revêtements ont

été mesurées par les façonniers et contrôlées sur les têtes de vis au laboratoire par méthode magnétique ou électromagnétique.

2.3 - Nature des assemblages

Des plaquettes métalliques de dimensions 30 x 30 x 1 mm en acier doux galvanisé en continu, en alliage léger type ASG, en acier inoxydable austénitique 18-10, en cuivre désoxydé nu ou étamé ont été assemblées à l'aide de certains boulons décrits au § 2.1.

3 - CONDITIONS D'ESSAIS

3.1 - Montage des éprouvettes

Les éprouvettes sont montées sur des traverses en plaxiglas boulonnées sur des cadres en alliage léger. Le couple de serrage est dans tous les cas de 9,8 m.N. Dans le cas des assemblages, chaque boulon assemble deux plaquettes de même nuance situées de part et d'autre de la traverse en plexiglas.

3.2 - Exposition à l'atmosphère

Trois séries d'éprouvettes ont été exposées sur des pupitres inclinés à 45° dans la direction du large sur une dune située près de Saint-Rémy-des-Landes [50] :

Série 1 : têtes de vis directement exposées aux intempéries

Série 2 : Ecrous directement exposés aux intempéries

Série 3 : Têtes de vis exposées sous abri *).

3.3 - Caractéristiques climatiques et spécifiques de l'atmosphère

Les caractéristiques climatiques (température, humidité relative, précipitation, ...) et spécifiques (taux moyen quotidien de chlorures déposés) des années 1967 à 1972 de la station de Saint-Rémy des Landes sont rapportées dans le tableau II.

*) L'abri est constitué par une tôle ASG, fixée à 0,3 m au-dessus des éprouvettes.

TABLEAU II - CARACTERISTIQUES CLIMATIQUES ET SPECIFIQUES DE St-REMY DES LANDES

PARAMETRES	Moyenne 1967-1968-1969	1970	1971	1972
moyenne	9°7	10°1	11°3	12°1
Température °C				
moyenne des maximums quotidiens	12°7	12°7	13°7	14°7
moyenne des minimums quotidiens	7°4	7°6	8°2	9°6
Humidité relative moyenne en %	84	85	79	82
Quantité en mm/an	931	1021	632	738
Précipitations pH		← 5 - 7 →		
Résistivité en Ωcm		← 1 à 2.10 ⁴ →		
Taux quotidien moyen de chlorures déposés en mg/dm ²	0,5 à 1	0,4 à 0,6	0,4 à 1	0,5 à 1

4 - CONTROLES EFFECTUES

Ils ont été limités à :

- un examen visuel de la totalité de la surface exposée dans le cas des boulons ou de la périphérie de la surface de contact boulons-plaquettes dans le cas des assemblages. Les résultats sont exprimés à l'aide du code de lecture figurant dans le tableau III et s'inspirant du fascicule de documentation AFNOR A 91.020.

- des mesures du potentiel de dissolution des revêtements et matériaux dans de l'eau distillée, par rapport à une électrode de référence au calomel saturée.

TABLEAU III - CODE DE LECTURE DES ETATS DE SURFACE

Cotation suivant FD A 91.020 Zn/Fe	Observations
10	Aucune altération
8	Corrosion des revêtements. Apparition de produits de corrosion fins.
6	Produits de corrosion en amas plus ou moins dense
4	Apparition de traces de corrosion des subjectiles : - piqûres sur acier et alliages légers. - sels de cuivre sur alliage cuivreux.
2	- enrouillement sur 40 à 60 % de la surface - piqûres sur alliages légers et cuivreux, sur 40 à 60 % de leur surface.
0	- enrouillement sur 80 à 100 % de la surface. - piqûres sur alliages légers et cuivreux, sur 80 à 100 % de leur surface.

5 - RESULTATS

5.1 - Examen visuel

Les durées d'exposition correspondantes aux états de surface des clichés-types 4, 2 et 0 du fascicule de documentation AFNOR A 91.020 ont été déterminées pour chaque éprouvette. Les divers états correspondent respectivement à l'apparition de trace de corrosion du subjectile, à la corrosion de 40 à 60 % de sa surface et à la corrosion de plus de 80 % de sa surface.

Dans le cas des assemblages, nous avons appliqué ces dispositions au pourtour de la surface de contact boulons-plaquettes, pour apprécier les effets galvaniques.

L'ensemble des résultats obtenus après 90 mois d'essais apparaît dans les tableaux IV et V.

5.2 - Mesure du potentiel de dissolution

Des mesures du potentiel de dissolution des revêtements et matériaux nobles (aciers inoxydables...) ont été réalisées périodiquement dans de l'eau distillée et par rapport à une électrode au calomel saturée. Ces mesures, (tableau VI) ont été réalisées lors des visites in situ.

NATURE DES ESSAIS NATURE DES ECHANTILLONS	ATMOSPHERE MARITIME					
	Apparition des premières traces de corrosion		Corrosion sur 40 à 60 %		Corrosion sur plus de 80%	
	Directement exposé	Sous abri	Directement exposé	Sous abri	Directement exposé	Sous abri
<u>Revêtements métalliques par dépôts électrolytiques.</u>						
- Zinc						
11-14 µ non passivé	15	9	22	12	25	14
8-10 µ passivé	28	9	32	12	42	14
15-18 µ non passivé	72	28	> 72	32*	90	42
15-18 µ passivé	72	28	> 72	32*	90	
20-24 µ non passivé	(R 90 V 32	32	(R > 90 V -	-*	(R > 90 V 42	
20-24 µ passivé	(R 30 V 32		(R > 90 V -	-*	(R > 90 V 42	42
50-70 µ passivé	> 90	32	> 90	60	> 90	72
- Cadmium						
17-20 µ non passivé	> 90	72	> 90	90	> 90	> 90
14-20 µ passivé		72		90		
20-25 µ non passivé		> 90		> 90		
20-25 µ passivé	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90
- Cadmium + Etain						
3 µ + 7 µ			33	60		
5 µ + 5 µ	2	30	42	> 60	72	72
- Nickel						
12-15 µ	< 1	< 1	1	< 1	3	3
- Nickel + Chrome						
10-15 µ	R 60 V < 1	< 1	R > 72 V < 1	1	R > 72 V 1	3
- Etain						
18-22 µ sur acier	< 1	< 1	1	< 1	3	2
sur laiton	32	32	42	42	> 90	> 90
<u>Autres revêtements</u>						
- Galvanisation à chaud						
70-100 µ sans huilage	R 90	30	R > 90	60	> 90	90
70-100 µ + huilage	R > 90	30	R > 90	60	> 90	90
- Phosphatation	< 1	< 1	< 1	< 1	1	1
- Diffusion de zinc						
30-40 µ sans finition	R 22	18	32	32	90	90
+ revêtement électro-zinc	R 72	32	R > 72	42	> 90	
ou phosphatation et huilage	R 60	32	R > 72	42	90	90
ou vernis	R 11	1	18	27	27	32
<u>Matériaux sans protection</u>						
Aciers Passivés naturellement inox. Passivés chimiquement Polissage électrolytique						
Z 30 C 13	< 1	< 1	1	1	3	3
Z 12 CF 17	< 1	< 1	1	1	6	3
Z 3 CN 18-10	32	30	> 90	> 90	> 90	> 90
7 8 CNDT 18-12	42	32	> 90	> 90	> 90	> 90
- Alliage léger						
AZ4 CU	90	32	> 90	90	> 90	> 90
- Alliage cuivreux						
UA9	> 90	32	> 90	42	> 90	> 90

R : Recto - V : Verso

(*) Valeurs ayant été l'objet d'une modulation après première publication.

Tableau IV

DUREES D'ESSAIS CORRESPONDANT A LA CORROSION DE LA SURFACE DES SUBJECTILES (EN MOIS)

NATURE DES ESSAIS Nature des plaquettes boulons		ATMOSPHERE MARITIME					
		Apparition des premières traces de corrosion		Corrosion sur 40 à 60 %		Corrosion sur plus de 80 %	
		Directement exposé	Sous abri	Directement exposé	Sous abri	Directement exposé	Sous abri
Acier galvanisé en continu	Zn 8-10 μ passivé	33	10	-	-	42	12
	Cd 15-18 μ passivé	72	12	> 90	-	> 90	18
	Ni 12-15 μ	42	22	60	27	90	32
	Sn 18-22 μ	32	22	60		90	42
	Galvanisation	> 90	18*	> 90	27	> 90	42
	Diffusion de zinc	12	12	42	-	90	24
	Z 30 C 13	32	14	-	22	42	42
	Z 3 CN 18-10	33	14	-	27	42	32
	Z 8 CNDT 18-12	33	18	-	-	42	42
	AZ4GU	42	18	-	-	> 90	22
UA9	5	2	-	-	12	12	
Alliage léger ASG	Zn 8-10 μ passivé	33	33	36	42	42	60
	Cd 15-18 μ passivé	> 72	33	> 72		90	
	Ni 12-15 μ	33	28	42		60	
	Sn 18-22 μ	33	28	42		60	
	Galvanisation	> 90	33	> 90	42	> 90	60
	Diffusion de zinc	33	32	42	> 72	60	90
	Z 30 C 13	12*	12	- *	22	42	42
	Z 3 CN 18-10	18	12	42	-	72	42
	Z 8 CNDT 18-12	33	24	42	-	60	42
	AZ4GU	> 90	32	> 90	72	> 90	72
UA9	5	5	18	-	72	32*	
Acier inoxydable Z 3 CN 18-10	Zn 8-10 μ passivé	1	1	5	-	12	5
	Cd 15-18 μ passivé	2		8	-	12	
	Ni 12-15 μ	1		1	-	5	
	Sn 18-22 μ	1	1	1	-	2	5
	Galvanisation	90	24	> 90	27	> 90	60
	Diffusion de zinc	3	5	-	-	12	12
	Z 30 C 13	3	1	-	1	5	5
	Z 3 CN 18-10	32	32	> 90	> 90	> 90	> 90
	Z 8 CNDT 18-12	24	42		> 90		> 90
	AZ4GU	32	32		42		60
UA9	60	33	> 90	42	> 90	60	
Cuivre étamé	Zn 8-10 μ passivé	1	1	-	5	8	12
	Cd 15-18 μ passivé			5	-	12	2
	Ni 12-15 μ			1	-	5	2
	Sn 18-22 μ	1	1	1	-	2	5
	Galvanisation	28	18	42	27	60	32
	Diffusion de zinc	2	1	-	-	5	5
	Z 30 C 13	3	1	-	1	5	5
	Z 3 CN 18-10	33	33	42	-	60	42
	Z 8 CNDT 18-10	33	33	42	-	60	42
	AZ4GU	33	5	-	22	42	28
UA9	60	33	> 90	42	> 90	60	
Cuivre étamé	Zn 8-10 μ passivé	1	1	-	5	8	12
	Cd 15-18 μ passivé			-	-	12	2
	Ni 12-15 μ			1	-	5	2
	Sn 18-22 μ	1	1	1	-	2	5
	Galvanisation	42	42	72	72	> 90	90
	Diffusion de zinc	4	2	-	-	8	5
	Z 30 C 13	5	3	-	-	8	5
	Z 3 CN 18-10	5	3	-	-	18	18
	Z 8 CNDT 18-12	5	3	-	-	18	18
	AZ4GU	60	32	72	-	> 90	42
UA9	5	3	18	18	42	42	

(*) Valeur ayant été l'objet d'une modulation après première publication.

Tableau V - DUREES D'ESSAI CORRESPONDANT A LA CORROSION DE LA LIMITE DE L'AIRE DE CONTACT ENTRE ELEMENTS ASSEMBLES ET BOULONS (EN MOIS) - EFFET DE COUPLE GALVANIQUE

NATURE DES ESSAIS		ATMOSPHERE MARITIME												
NATURE DES ECHANTILLONS	Durée en mois	1	2	3	5	8	18	21	27	33	36	44	60	90
Revêtements métalliques par dépôts électrolytiques														
- Zinc														
11-14 µ non passivé		- 960	- 930	- 920	- 905	/	- 940	- 440	- 440	- 470	- 340	- 320	/	/
8-10 µ passivé		- 980	- 980	- 920	- 975	/	- 920	- 900	- 900	- 440	- 395	- 340	/	/
15-18 µ non passivé		- 960	- 960	- 940	- 930	/	- 970	- 880	- 960	- 610	- 860	- 560	- 520	- 300
15-18 µ passivé A		- 950	- 940	- 930	- 915	/	- 970	- 920	- 980	- 750	- 910	- 640	- 570	- 300
15-18 µ passivé B		- 960	- 950	- 910	- 935	/	- 980	- 950	- 1000	- 840	- 970	- 780	- 720	- 400
20-24 µ non passivé		- 990	- 995	- 980	- 960	- 935	- 1000	/	- 1040	- 910	- 960	- 870	- 870	- 800
20-24 µ passivé		- 1035	- 1030	- 980	- 965	- 920	- 1010	- 950	- 1110	- 940	- 1040	- 960	/	- 800
50-70 µ passivé		- 1010	- 1030	- 930	- 970	- 925	- 940	- 950	- 1010	- 860	- 1010	- 730	- 840	- 800
- Cadmium														
17-20 µ non passivé		- 750	- 725	- 700	- 700	/	- 740	- 750	- 780	- 700	- 750	- 690	- 630	- 680
14-20 µ passivé		- 740	- 790	- 720	- 720	/	- 720	- 720	- 760	- 690	- 740	- 660	- 640	- 640
20-25 µ non passivé		- 790	/	- 720	- 680	- 710	- 715	- 730	- 700	- 650	- 700	- 670	- 505	- 570
20-25 µ passivé		- 730	/	- 740	- 710	- 700	- 700	- 720	- 710	- 660	- 690	- 710	- 570	- 540
- Cadmium + Etain														
3 µ + 7 µ		- 600	- 620	- 640	- 520	- 575	- 660	- 660	- 710	- 480	- 550	- 410	/	/
5 µ + 5 µ		- 600	- 610	- 610	- 520	- 600	- 660	- 610	- 700	- 480	- 600	- 520	- 370	- 410
- Nickel														
12 - 15 µ		- 300	- 270	- 330	/	- 370	- 300	- 210	- 370	- 325	/	- 170	/	/
- Nickel + Chrome														
10-15µ		- 270	- 250	/	- 205	- 180	/	- 220	/	- 240	/	- 270	- 195	- 260
- Etain														
(sur acier		- 465	- 405	- 490	- 410	- 400	- 470	- 340	/	- 320	/	- 360	/	/
18-22 µ (sur laiton		- 470	- 420	- 430	- 405	- 400	- 450	- 230	- 350	- 230	- 260	- 80	- 195	- 260
Autres revêtements														
- Galvanisation à chaud														
70-100 µ sans huilage		- 985	- 1000	- 990	- 965	- 940	- 940	- 900	- 950	- 850	- 900	- 800	- 700	- 470
70-100 µ + huilage		- 950	/	- 995	- 965	- 920	- 960	- 940	- 820	- 800	- 810	- 790	- 620	- 440
Phosphatation		- 450	- 440	- 490	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
- Diffusion de zinc														
30-40 µ sans finition		- 810	- 825	- 770	- 720	- 690	- 760	- 700	- 730	/	- 560	- 385	- 710	- 450
+ revêtement électro-zinc		- 1000	- 990	- 980	- 960	- 905	- 1000	- 950	- 1020	/	- 960	- 820	- 690	- 570
ou phosphatation et huilage		- 780	- 740	- 750	- 660	- 650	- 810	- 750	- 820	/	- 680	- 490	- 660	- 600
ou vernis		- 770	- 765	- 770	- 570	- 550	- 600	- 520	- 580	/	- 470	- 380	/	- 320
Matériaux sans protection passivés naturellement (1)														
Aciers passivés chimiquement (2)														
inox polissage électrolytique (3)														
Z 30 C 13	(1)	- 200	- 220	- 220	- 80	- 90	- 240	- 180	- 230	0	- 270	- 180	+ 120	- 70
	(2)	- 220	- 220	- 220	- 120	/	- 260	- 160	- 150	0	- 240	- 200	+ 70	- 95
	(3)	- 155	- 260	- 305	/	- 45	- 330	- 200	- 105	+ 160	+ 35	+ 15	+ 170	- 430
Z 12 CF 17	(1)	- 90	- 190	- 245	+ 20	- 35	- 150	- 130	- 50	+ 105	+ 12	+ 30	+ 260	- 110
	(2)	- 115	- 150	- 165	- 80	- 60	- 200	- 130	- 100	+ 160	+ 32	+ 30	- 22	+ 65
	(3)	- 190	- 175	- 290	+ 5	/	- 370	- 250	- 390	/	/	- 40	+ 15	+ 50
Z 3 CN 18-10	(1)	- 190	- 115	- 20	- 90	+ 10	- 90	/	/	+ 90	+ 310	- 170	+ 170	+ 80
	(2)	- 60	- 90	+ 5	+ 75	0	- 205	- 130	- 160	+ 90	+ 40	- 5	+ 135	+ 135
	(3)	- 40	- 110	- 125	+ 170	0	- 110	- 120	- 110	+ 60	- 95	- 65	+ 165	- 400
Z 8 CNDT 18-12	(1)	+ 50	- 80	- 70	+ 170	+ 30	- 20	+ 5	- 10	+ 90	+ 180	+ 175	+ 290	+ 60
	(2)	- 75	- 100	- 90	+ 130	+ 75	- 40	- 20	+ 25	+ 100	+ 30	+ 140	+ 335	- 50
	(3)	- 75	- 100	- 100	+ 100	+ 80	- 125	- 40	- 5	+ 160	+ 10	+ 210	+ 185	- 280

Tableau VI

RESULTATS DES MESURES, IN SITU, DE POTENTIEL DE DISSOLUTION DES SURFACES (en mV/ECS)

6 - COMMENTAIRES

- Les résultats qui ont été obtenus nous ont permis de mettre en évidence :
- l'influence des conditions d'exposition sur le comportement des éprouvettes,
 - le comportement comparé des différentes éprouvettes,
 - l'évolution des potentiels de dissolution en relation avec les états de surface.

6.1 - Influence des conditions d'exposition

En général, les revêtements de boulons, ceux de zinc et de cadmium, exceptés, ainsi, que les boulons en acier inoxydables non austénitiques ont subi, des dommages importants, dus aux réactions corrosives, qui sont apparus dès les premiers mois d'essais. Leur importance a été plus grande sur les échantillons exposés sous abri que sur les rectos des échantillons directement exposés aux intempéries. Les versos de ces derniers, quant à eux, sont, à de rares exceptions près, dans un état voisin de celui des échantillons exposés sous abri.

Ce phénomène peut s'expliquer par la fréquence et la durabilité des phénomènes de condensation en tous points abrités. Par ailleurs, la conductivité des eaux condensées est, par suite de concentration locale, plus grande que celle des eaux de pluies. De ce fait, des réactions galvaniques d'une grande intensité ont été observées dans les assemblages hétérogènes.

6.2 - Comportement relatif des éprouvettes

6.2.1 - Revêtements électrolytiques

6.2.1.1 - Les revêtements réalisés au tonneau pour de la petite visserie ($\emptyset < 12$ mm), offrent davantage de garantie quand ils sont à caractère anodique, par rapport à l'acier, (zinc-cadmium) que lorsqu'ils sont à caractère cathodique (nickel - nickel + chrome - étain).

Des revêtements mixtes de "cadmium + étain" ont été expérimentés et leur comportement a été en rapport avec l'épaisseur de la couche de métal anodique.

6.2.1.2 - L'utilisation de revêtements électrolytiques à caractère cathodique paraît devoir être évitée en extérieur et particulièrement en atmosphère maritime. Aucun de ceux étudiés n'a pu résister à une exposition de trois mois. Il convient cependant de signaler, pour ce qui concerne les revêtements de "nickel + chrome", que leur comportement est totalement différent selon que la surface de base présente ou non des arêtes vives. Pour tous ces types de revêtements, les dommages constatés l'ont été d'autant plus rapidement que des effets galvaniques pouvaient accélérer la corrosion. Cependant dans un cas : plaquettes en ASG et boulons en acier nickelé, l'intensité de la corrosion a été relativement faible. Il est vrai que les alliages légers tendent à s'auto-protéger par oxydation mais que le manque de continuité ou d'homogénéité des couches formées peut permettre l'initiation d'un effet galvanique assurant une protection cathodique de la boulonnerie.

6.2.1.3 - Par contre, nous avons constaté ce qui a d'ailleurs été déjà

mentionné en d'autres occasions, que les revêtements électrolytiques de cadmium avaient un bon comportement dans cette atmosphère, même en faible épaisseur, le minimum optimal étant fonction des conditions d'exposition ; 15 microns pour une exposition directe aux intempéries et 20 microns pour une utilisation sous abri ou masquée. Comme dans un ensemble mécano-boulonné les deux cas de figure peuvent être rencontrés, il semble raisonnable de recommander une épaisseur minimale de 20 microns de cadmium pour une espérance de vie minimale de 7 à 8 ans. Une restriction doit être formulée, celle de l'utilisation des revêtements électro-cadmiés dans le cas où l'atmosphère maritime contiendrait des traces de dioxydes de soufre (exemple : proximité d'une centrale thermique). La durée de vie d'un tel revêtement est fonction de son épaisseur, c'est également le cas des revêtements électrolytiques de zinc. Ces derniers, en ambiance maritime, présentent une résistance à la corrosion, à épaisseur égale, sensiblement inférieure aux précédents et de plus graves dommages sous abri.

6.2.1.4 - Les revêtements électrolytiques de zinc et de cadmium avaient subi un traitement de passivation (bichromatation) ; l'effet de ce traitement a été peu sensible sur les seconds ; par contre sur les premiers, au cours d'une exposition directe, il a d'une part retardé le début de la corrosion (rouille blanche) et d'autre part, il semble avoir légèrement accru la durée de vie du revêtement dans une proportion qui reste cependant faible. Cet effet de la passivation sur les revêtements électrozingués n'avait pas été observé en atmosphère industrielle.

6.2.1.5 - Dans les assemblages, les boulons électrozingués et électrocadmiés ont particulièrement souffert quand ils étaient en présence de matériaux plus nobles qu'eux, les premiers surtout, et leur durée de vie a été considérablement réduite (< 1 an). dans le cas des couplages plaquettes en acier galvanisé en continu - boulons électrozingués (8-10 μ), la corrosion rapide des boulons a ensuite entraîné celle des plaquettes. Les seuls assemblages ayant eu un comportement satisfaisant pendant 5 à 6 années d'exposition, ont été plaquettes en acier galvanisé en continu - boulons électrocadmiés (exposition directe seulement) et plaquettes en ASG - boulons électrocadmiés.

6.2.2 - Autres revêtements

La galvanisation à chaud et le revêtement de zinc obtenus par diffusion ont l'avantage sur les revêtements électrozingués d'avoir une épaisseur plus importante. Les boulons galvanisés exposés directement aux intempéries sont dans un état satisfaisant après 90 mois d'essais alors que sous abri on peut considérer que leur revêtement est hors d'usage. Ils conviennent particulièrement bien pour assembler des éléments galvanisés (assemblage homogène) ou en ASG. Un huilage (huile de lin) retarde la formation de la rouille blanche sans toutefois accroître de façon importante le temps correspondant à l'apparition de piqûres de l'acier. La diffusion de zinc provoque la formation d'une couche d'alliage Fe-Zn qui "rougit" très rapidement et confère un aspect esthétique défavorable. Dans les assemblages, ce revêtement s'avère être plus sensible à la corrosion et moins durable que le précédent.

6.2.3 - Aciers fortement alliés de nuance inoxydable

Les aciers de structure martensitiques et ferritiques ont, sous abri, un comportement désastreux. Les liaisons deviennent rapidement indémontables par suite de corrosion. En exposition directe, la situation est sensiblement moins critique, ils se recouvrent d'une couche continue de produits de corrosion, moins exfoliante et sans pénétration profonde, l'aspect est défectueux et le démontage rendu difficile.

Les aciers de structure austénitique, qu'ils contiennent ou non du molybdène, se teintent très légèrement de rouille par suite de coulures en relation avec quelques micropiqûres. Les boulons passivés présentent un état de surface un peu plus propre que ceux non passivés. Les boulons ayant subi un polissage électrolytique ont conservé leur aspect brillant qui se ternit cependant sous abri et au verso des éprouvettes directement exposées. Seule les assemblages conçus d'une façon homogène ou ceux du cuivre sont satisfaisants.

6.2.4 - Cupro-aluminium

Son comportement est excellent en exposition directe. Sous abri, les surfaces sont recouvertes d'une épaisse couche de produits de corrosion (malachite ou atacamite). Les seuls assemblages satisfaisants sont, là encore, les assemblages homogènes ou avec des plaquettes en acier inoxydable austénitique.

6.2.5 - AZ4GU

Comme d'ailleurs pour tous les alliages légers exposés sous abri, la surface des boulons en AZ4GU est couverte de nombreux "bourgeons" d'oxychlorures hydratés notamment au droit de meurtrissures superficielles provoquées lors du montage (détérioration de la couche anodisée). En exposition directe aux intempéries, leur comportement est satisfaisant, y compris dans des assemblages de tôles en acier inoxydable, ce qui n'est pas pourtant à recommander, ou de tôles en cuivre étamé.

6.3 - Mesures électro-chimiques

Nous avons entrepris de mesurer le potentiel de dissolution des surfaces des éprouvettes dans un double but :

- définir la période précédant l'apparition de piqûres sur le support dans le cas des éprouvettes en acier revêtu,
- d'apprécier l'état d'activité ou de passivité des surfaces des matériaux nus (acier inoxydable notamment).

Dans le premier cas, ces contrôles ont corroboré dans l'ensemble les résultats des examens visuels, mais ils n'ont pas permis la prévision recherchée. Ceci doit être dû en particulier à l'espacement trop important entre deux mesures consécutives.

Dans le second cas, le potentiel de dissolution des seuls boulons en acier inoxydable austénitique contenant plus de 2,5 % de molybdène présente une certaine stabilité. Pour ce qui est des autres nuances, les mesures effectuées mettent en

évidence une grande fluctuation des résultats, en rapport vraisemblablement avec des phénomènes de passivation-dépassivation dus à la présence des ions chlorures.

7 - CONCLUSIONS

Des essais de corrosion en atmosphère naturelle maritime de pièces filetées exposées seules ou entrant dans des assemblages ont permis de :

- déterminer la durabilité de solutions "classiques" couramment utilisées en construction mécanique,
- dégager, parmi celles étudiées les solutions dont le comportement est satisfaisant après 90 mois d'exposition,
- mettre en évidence que les conditions de service les plus sévères sont atteintes quand les pièces filetées sont exposées sous abri.

Les solutions classées parmi les meilleures sont à ce stade :

- pour la visserie de diamètre nominal inférieur à 12 mm, un revêtement électrolytique de cadmium (tonneau) dont l'épaisseur minimale serait de 20 à 25 microns,
- Pour la visserie de diamètre nominal supérieur à 12 mm, un revêtement électrolytique de cadmium (bain mort) dont l'épaisseur minimale serait de 20-25 microns ou un revêtement de zinc d'épaisseur minimale de 50 microns obtenus soit par électrolyse, soit par galvanisation à chaud,
- les matériaux plus nobles que l'acier : acier inoxydable austénitique, alliages légers aluminium-zinc-magnésium et cupro-aluminium.

Dans les assemblages, les résultats montrent que dans des conditions sévères (exposition sous abri) aucune solution économique n'est satisfaisante et que seuls des ensembles homogènes en acier inoxydable austénitique, avec de préférence une addition de molybdène conviennent. Lorsque l'ensemble est exposé directement aux intempéries, les assemblages homogènes de matériaux nobles ont donné satisfaction. Les assemblages bimétalliques qui résistent le mieux à la corrosion sont :

- alliage léger ASG - boulons cadmiés épaisseur > 20-25 microns
ou boulons en acier galvanisé à chaud,
épaisseur > 50 microns.
- cuivre étamé - boulons en acier galvanisé à chaud.

PROTECTION DES CARENES : UN CAS EXEMPLAIRE : CELUI DU PAQUEBOT "FRANCE"

Par

G. DECHAUX

Ingénieur en chef honoraire du Génie Maritime

I - QUELQUES DATES

Novembre 1953 : marché d'études passé par le secrétariat à la Marine Marchande, avec les Chantiers de l'Atlantique.

Juillet 1956 : Commande de la Compagnie Générale Transatlantique aux Chantiers d'un paquebot 31 noeuds 4/5 jours (Le Havre-New-York). 2 000 passagers (2 classes), 1 000 hommes d'équipage, après examen de 14 variantes des plans d'amménagement, conjointement avec essais de huit formes de carènes au bassin.

Octobre 1957 : pose de la quille.

Décembre 1958 : pose de l'étambot.

11 mai 1960 : lancement, sans arbre porte-hélice, mais avec accessoires : ber (classique) et caissons de flottabilité, soudés à la carène pour donner au navire, malgré son poids, un tirant d'eau compatible avec les fonds devant la cale de lancement.
On commence alors les travaux de soudure à bord, travaux qui se poursuivent jusqu'aux essais au point fixe.
Embarquement des 4 chaudières de la chaufferie.

Juillet 1960 : premier carénage, élimination du ber et des caissons de flottabilité, mise en place du gouvernail et des arbres porte-hélice.

Juillet 1961 : nouveau passage en cale sèche, mise en place des hélices et des anodes de protection des structures arrière.

Septembre 1961: essai au point fixe.

19-23 Nov.1961: première série d'essais.

23 Nov. 1961 : entrée au Havre, livraison de la Compagnie Générale Transatlantique.

II - QUELQUES CHIFFRES

Longueur hors tout : 315,66 m.

Longueur à la flottaison : 299 m.

Largeur maximale : 33,70 m.
Hauteur quille/chapeau cheminée 56 m. (celle de l'Arc de Triomphe).
Tirant d'eau en service : 10 m.
Tirant d'eau maximal : 10,50 m.
Vitesse en service : 31 n.
Vitesse aux essais : 34 n.
Surface de la carène : $\sim 9\ 000\ m^2$

III - CHOIX D'UN SYSTEME

Le problème de la protection contre la corrosion de la carène du "France" par un système de peinture avait été envisagé depuis longtemps par la Compagnie Générale Transatlantique. Cette compagnie procède en permanence à des essais comparatifs des revêtements de carène proposés par ses fournisseurs agréés, sur son radeau du Havre et sur ses navires en service. Un peu avant la mise en peinture du paquebot "France", la Compagnie Générale Transatlantique balançait entre deux systèmes qui, à ses essais, lui semblaient également bons. Elle avait proposé de peindre la carène une moitié (Babord, p. ex.) avec un des systèmes, l'autre moitié (Tribord) avec l'autre système.

Cette façon de procéder est déplorable et conduit à une macropile : Bd/Td comme nous l'avons montré, dès 1938, pour un minium de plomb à l'huile de lin et un bitumineux. En effet, cette "arlequinade" peut entraîner le mauvais comportement de la peinture qui donne les résultats les meilleurs, lorsqu'elle est appliquée sur toute la surface. Rappelons les exemples classiques : un clou, à demi cuivré ne se corrode pas sur la zone cuivrée alors que sur un clou à demi zingué, la corrosion se porte sur la zone zinguée : ce qui ne veut pas dire que l'acier cuivré est supérieur à l'acier nu, celui-ci étant supérieur à l'acier zingué.

Revenons à la proposition initiale de la Compagnie Générale Transatlantique aux Chantiers : mettre en comparaison : Bd, Td deux bonnes peintures. Indépendamment de toutes les considérations précédentes, le Chantier s'était livré récemment à une telle expérience, à la demande d'un armateur. Le résultat était le suivant : un des côtés du navire avait été parfaitement correct alors que, sur l'autre côté, le système de peinture était cloqué à près de 50 %, et cependant appliqués sur la totalité d'une carène, les deux systèmes à base du même liant insaponifiable donnaient des résultats équivalents.

Finalement, la Compagnie Générale Transatlantique et les Chantiers adoptèrent un seul système sur toute la carène. Ce système avait l'avantage d'avoir été essayé au laboratoire, en conjugaison avec la protection cathodique.

En effet, du 10 mai 1960 à septembre 1961, on devait souder constamment à bord du navire à flot. Les Chantiers de l'Atlantique (M. LE BRUN), avaient prévu la meilleure alimentation des soudeurs possible ; cependant, l'intervention momentanée d'une protection cathodique extérieure n'était pas exclue ; le moment judicieux de cette intervention devant être déterminé par la valeur du potentiel de la carène par rapport à une électrode sonde Ag/AgCl.

Mais avant d'exposer les mesures électriques effectuées et les précautions prises en plein accord avec le Chantier, parlons de l'application des peintures.

IV - PREPARATION DES SURFACES

Par sa date de mise en chantier, le paquebot "France" se trouvait dans une période de transition quant à la préparation de la surface des tôles à peindre (livrées recouvertes de calamine par les aciéries).

Il était interdit de sabler la carène pour des raisons d'hygiène (silicose). On ne pouvait pas encore grenailier les éléments (tôles et profilés) pris sur parc : l'installation automatique de grenailage étant en cours de montage. Mais un examen de la carène, en septembre 1959, nous montra que la surface des tôles de carène se présentait de la façon suivante : 95 % étaient complètement rouillés donc décalaminés (voir ci-dessous) et sur les 5 % restants subsistaient des plages de calamine de l'ordre du cm^2 . Quand nous disons tôles complètement rouillées, donc décalaminées, cela veut dire que nous avons vérifié, après élimination de la rouille, avec une brosse métallique (en acier), que nous étions bien en présence du métal et non de FeO , c'est-à-dire qu'en laissant exposées les régions mises à clair, on observait bien la formation de "fleur de rouille". En effet, notre expérience et les conclusions de l'étude R.S. THORNILL et EVANS, relatives à l'action de l'enrouillement atmosphérique sur le décalaminage de l'acier avaient mis en évidence le point suivant : la rouille, sur surface calaminée, se développe en certains points préférentiels et s'étend sur la calamine des surfaces adjacentes en les recouvrant. Il est donc essentiel de bien brosser avec une brosse métallique la surface rouillée et de vérifier que l'on a bien atteint le métal ; selon la durée et les conditions de l'exposition, les auteurs trouvent un rapport de la surface de rouille superficielle à la surface réellement décalaminée allant de 2,65 à 88. Mais, au cours de leurs essais, ils ont constaté que la dilatation due à l'ensoleillement, ou la contraction due à un froid brutal, c'est-à-dire, des variations brusques de température étaient des facteurs puissants de décalaminage (cf. nettoyage à la flamme ci-dessous). Ils donnent l'exemple suivant : une série d'éprouvettes exposées depuis 94 jours étaient décalaminées à 2 %. Une dizaine de jours ensoleillés entraîna le décalaminage complet à 100 %.

Il nous restait à éliminer les 5 % de calamine subsistant sur la carène. A l'époque, nous n'avions le choix qu'entre deux procédés : le nettoyage à la flamme ou le piquage au marteau à aiguilles (sablage interdit, pas d'abrasifs de remplacement).

Or, de l'expérience de l'I.R.C.N., de la Marine Nationale, de F. FANCUTT et J.C. HUDSON, des U.S.A. et de notre expérience propre, nous savions que le nettoyage à la flamme n'assure pas un décalaminage complet et conduit à de très mauvais résultats sur les parties immergées. Ce procédé est basé uniquement sur la différence de dilatation entre le métal de base et ses oxydes, mais ne peut durant sa brève action, agir conjointement avec l'action des intempéries comme cela se passait dans le cas précédent.

Il nous fallait donc utiliser le marteau à aiguilles pour enlever les 5 % de calamine subsistant sur la carène. Ce procédé est moins rapide que le sablage (ou grenailage) de plus, la rugosité de la tôle après piquage au pistolet à aiguilles est bien plus élevée que celle obtenue par ces méthodes. Aussi, doit-on utiliser une épaisseur totale de revêtement anticorrosif supérieur à celle que l'on demande après sablage (ou grenailage).

Pour fixer les idées, on estimait alors (1959), qu'il suffisait d'un système de peinture anticorrosif de 120 à 140 microns d'épaisseur pour obtenir, en immersion une bonne protection d'une tôle sablée moyenne, mais il était nécessaire d'avoir une épaisseur minimale de 180 microns pour une tôle décalaminée au marteau à aiguilles.

En définitive, on a piqué au marteau à aiguilles les 5 % de calamine adhérente, puis brossé la carène (95 % de rouille + 5 % piqués) à la brosse rotative, faisant appel en certaines zones au meulage au disque abrasif.

Cette préparation peut paraître artisanale et périmée alors qu'actuellement chantiers et aciéries décalaminent tôles et profilés dans des installations automatiques de grenailage qui assurent également une couche primaire d'atelier. Mais, comme nous l'avons expliqué ailleurs, nous pensons que la vérification de la mise à nu du métal n'est pas garantie par le contrôle du seul aspect de la tôle.

Nous pensons, de plus, que certains abrasifs de substitution (du sable siliceux) peuvent donner lieu à de graves inconvénients si leur élimination n'est pas parfaite, soit par suite de présence de composés de cuivre sur la surface de la tôle, soit par alcalinisation de cette surface.

En résumé, la préparation de la surface de la carène du "France", si désuète qu'elle puisse paraître, était excellente et permettait l'application en toute sécurité du système de peinture choisi.

V - LE SYSTEME DE PEINTURE ET SON APPLICATION

Toutes les couches constitutives du système anticorrosion étaient évidemment à base de liants insaponifiables (et résistants aux acides). Ce système comportait un pré-traitement avec une impression phosphatante (wash primer) dont l'action était renforcée par deux couches anticorrosives, au caoutchouc chloré, dans la pigmentation desquelles on avait introduit du plombate de calcium inhibiteur à la fois anodique et cathodique.

Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons envisagé le recours éventuel à une protection cathodique, pendant les travaux de soudure à flot. Aussi, en plus des essais de laboratoire (pH : 4, pH : 11) sur radeaux et sur navires, poursuivis à la fois par le fabricant de peintures et la Compagnie Générale Transatlantiques, nous avons entrepris avec les deux principaux fabricants d'anodes sacrificielles (Zinc et Alliages, M. SOUSKE ; Société Générale de Magnésium ; M. RACLOT), des essais du système conjugué avec une protection cathodique. Ces essais nous ont conduit à compléter le système anticorrosif par deux couches de peintures (toujours insaponifiables) du type F.38 de la Marine Nationale (à liant oléo-résineux et pigments neutres).

La résistance aux bases de ces peintures anticorrosives était particulièrement remarquable. Nous l'avons vérifié en éliminant après lancement la peinture anti-salissure appliquée sur la flottaison avant lancement (pour des raisons esthétiques) par une solution de soude caustique. En effet, la peinture anti-salissure n'a pas à résister aux bases, provenant de l'alcalinisation du métal dans les régions cathodiques, mais uniquement à émettre des ions toxiques pour les larves de coquillages et les spores des algues (lixiviation). Le lessivage à la soude a dissous

la couche anti-salissure, laissant parfaitement intact le film anticorrosif.

Les peintures ont été appliquées à la brosse, partiellement en hiver, mais jamais lorsque la température était inférieure à 6°C, ni quand on se trouvait au-dessous du point de rosée.

Nous l'avons déjà dit ; l'épaisseur totale du système anticorrosif était de 180-200 microns vérifiée par un appareil magnétique (Mikrotest).

Signalons que cette épaisseur est dans la fourchette 175-225 microns conseillée pour les systèmes caoutchouc chloré et oléo-résineux de RECOMMENDED PRACTICE FOR THE PROTECTION AND PAINTING OF SHIPS (1973).

Comme le navire lancé mi-mai devait passer en premier carénage en juillet pour élimination des appendices de lancement : ber et caissons de flottabilité, nous nous sommes posés les questions suivantes :

- Etait-il nécessaire de peindre ces appendices ?
- Fallait-il appliquer la couche anti-salissure sur la carène proprement dite pour deux mois de séjour ?

En accord avec le Chantier, nous avons répondu par l'affirmative à ces deux questions.

Nous avons peint les appendices avec deux couches anti-corrosives d'épaisseur totale 70 microns, mais sans anti-fouling.

Cette barrière moyenne évitait que les courants vagabonds de soudure dérivent sur des surfaces nues importantes (plusieurs centaines de m²).

Nous avons aussi appliqué la couche anti-salissure sur la carène proprement dite, et bien nous en a pris : les appendices étaient rouillées, leur peinture cloquée (entre le lancement et le premier carénage, les soudeurs avaient fait circuler 557 000 AH), mais surtout les accessoires étaient recouverts de salissures (flore et faune) abondantes, alors que la carène elle-même était aussi nette que le jour du lancement. Cette constatation n'avait rien d'étonnant : la période mai-juillet étant celle où flore et faune sont en pleine exubérance.

Le tableau joint donne, en particulier, les quantités des différentes couches de peintures appliquées.

VI - INSTALLATION DE SOUDURE A FLOT

Monsieur l'Ingénieur, J. LE BRUN, chargé de la section soudage aux Chantiers de l'Atlantique, a étudié avec soin l'alimentation en courant des soudeurs, lors de l'achèvement à flot.

L'installation existante du quai de Penhët ne convenait pas pour différentes raisons : longueur et section des barres, longueur du navire, etc...

Des dispositions ont été prises pour alimenter le paquebot en courant de soudure par 4 sources indépendantes, chaque source alimentant une zone de 75 mètres de longueur environ.

Nous n'insisterons pas sur ce point capital : Monsieur LE BRUN en a donné les caractéristiques principales dans une communication que nous avons faite en 1963 à l'A.T.M.A., en collaboration avec lui et Monsieur D. PETROCOKINO, communication à laquelle nous renvoyons les lecteurs que le sujet intéresse.

Grâce à cette installation très bien conçue, les courants vagabonds dus à la soudure à flot ont été réduits au minimum.

Nous allons voir maintenant comment a été suivi, à flot, l'état des revêtements de carène.

VII - MESURES ELECTRIQUES

Dans la communication à l'A.T.M.A., nous détaillons les diverses mesures électriques effectuées pendant toute la période d'armement.

1 - Résistance longitudinale du navire avant lancement (à sec) et après lancement qui permet d'avoir une idée de la résistance en Ω/cm^2 de la peinture, car au lancement, le navire se présentait, nous l'avons vu, comme une énorme éprouvette peinte.

2 - Résistance transversale de la carène peinte, immergée dans l'eau de mer, mesurée en courant continu et alternatif. Dans le tableau joint, nous donnons quelques chiffres.

Ramenées au cm^2 , ces résistances donnent $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ environ. résultat du même ordre de grandeur que celui obtenu lors des essais préliminaires de laboratoire.

3 - Potentiel local du bordé d'acier peint, immergé par rapport à une électrode Ag/AgCl.

4 - Divers profils de potentiels (le long de la carène).

5 - Des études de gradients de potentiels au voisinage de la carène et de diverses régions particulières (étrave, gouvernail, stabilisateurs anti-roulis).

Nous ne parlerons ici que du potentiel global de la carène mesuré par rapport à une électrode Ag/AgCl, placée en quelques points bien déterminés, choisis pour leur facilité d'accès. Ces mesures ont été faites à Saint-Nazaire, aux Chantiers de l'Atlantique par Messieurs LE BRUN, PETROCOKINO et moi-même, et sont fidèlement effectuées par la Compagnie Générale Transatlantique (Monsieur EXMELIN), lors du passage du paquebot au Havre.

Nous rappelons en gros, qu'on peut admettre que le potentiel de la carène par rapport à une électrode Ag/AgCl représente $\left(\frac{\sum \pi a S_a + \sum \pi c S_c}{\sum S_a + \sum S_c} \right) \pi$ et S représentant les potentiels et les surfaces, les indices a et c étant relatifs aux anodes et aux cathodes. Les zones anodiques et cathodiques sont déterminées par les hélices, les entrées et sorties d'eau en alliages cuivreux (cathodes), les anodes sacrificielles, les régions aérées d'une façon différente (flottaison par rapport au reste de la carène) et par les courants vagabonds de soudure qui, quoique minimes existent toujours.

Le tableau joint donne quelques chiffres montrant l'évolution du potentiel avec le temps et selon le degré d'achèvement du navire.

Dans la communication déjà citée, nous indiquons en détail les raisons de cette évolution dans le premier stade mai-juillet 1960, et pourquoi, à partir de mi-avril 1961 jusqu'en juillet, l'on a eu recours à une protection cathodique extérieure.

Pour cela, on avait immergé au fond du bassin, 4 chapelets d'anodes de magnésium, le poids total de magnésium était de 450 kg. On pouvait contrôler et

réglér le débit de ces anodes extérieures. Nous donnerons ici, seulement trois exemples de l'intérêt de ces mesures :

a) pendant l'achèvement à flot, les installations de soudure étaient vérifiées en permanence à partir des centrales. Nous avons cependant installé à bord un voltmètre enregistreur du potentiel global de la carène par rapport à une électrode Ag/AgCl. Cet enregistrement donnait des pics et des creux autour d'une droite moyenne, la distance entre sommets et fonds étant de l'ordre du mV, montra soudain des décrochages en forme de pics toujours dirigés dans le même sens de l'ordre de 30-40 mV (Figure 1) ; une entrée clandestine de courant se produisait donc intempestivement par intermittance (30.6.60).

En effet, un agrafeur, travaillant sur un engin de levage du quai de Penhøet s'était branché sur le réseau du quai et avait placé son câble négatif (masse) sur le rail de cet engin. L'isolement entre terre et barres étant suffisant, le courant passait par l'eau du bassin et le navire pour retourner à la centrale de soudure.

Sans ce contrôle continu du potentiel, de tels errements se seraient produits à notre insu, endommageant la peinture ou la tôle d'une façon inexplicable si l'on n'avait eu ce "mouchard".

b) L'intervention des surfaces relatives des anodes et des cathodes avec les potentiels respectifs, a été bien mise en évidence lors d'une mise à sec (7-8 novembre 1961), par Monsieur D. PETROCOKINO, qui nous a aimablement autorisé à utiliser son document COPIM.

Sur la figure 2 a, on a repéré les numéros des couples et l'emplacement des différentes parties en alliage cuivreux : hélices, prises et sorties d'eau, ainsi que la position des électrodes Ag/AgCl lors des mesures. La figure 2 b, donne les relevés effectués pendant l'assèchement du bassin. On y voit d'abord la prépondérance des hélices, quand la surface de carène diminue, puis, un abaissement du potentiel électro-négatif (protection cathodique) entre minuit et 1 heure du matin à partir du moment où les hélices étaient émergées et où l'action des anodes encore immergées s'exerçait sur une surface de plus en plus réduite. A partir de 11 h 05, toutes les anodes étant hors de l'eau, on voit le potentiel de la carène décroître et tendre vers le potentiel moyen de la carène sans sollicitation ni par les hélices ni par les anodes de Mercatal : celui que nous avons dans la colonne B du tableau.

c) Comme nous l'avons dit, la Compagnie Générale Transatlantique (Monsieur EXMELIN), suit le potentiel de la carène à chaque passage du paquebot, au Havre.

Fin 1966, pour ne pas avoir une épaisseur de peinture trop forte, on élimina l'ancien système et l'on passa à un autre type de peinture dont le liant est un mélange élaboré de brais et bitumes de diverses provenances, pigmenté à la poudre d'aluminium.

Ce système, agréé par la Compagnie Générale Transatlantique, doit être appliqué en épaisseur assez forte : environ 350 microns (ce qui correspond à la fourchette 250-375 microns indiquée pour ce type de liant dans RECOMMENDED PRACTICE FOR THE PROTECTION AND PAINTING OF SHIPS de 1973). Une telle épaisseur obtenue en deux couches n'est réalisable qu'avec un pistolet air-less ; cet appareil n'existait pas en 1960, au moment du neufrage, quand avaient été appliquées 4 couches à la brosse d'épaisseur totale 180-200 microns, soit un peu plus de la moitié.

Selon le nombre d'anodes (remplacées ou ajoutées) le potentiel après carénage

(pour le "France") varie entre -650 et -750 mV environ. Juste avant le carénage suivant, il prend des valeurs entre -600 et -650 mV environ. -600 mV étant le potentiel le moins électro négatif constaté avec un état de peinture satisfaisant.

Nous pensons intéressant de donner la courbe des valeurs aimablement communiquées par la Compagnie Générale Transatlantique (Monsieur EXMELIN) depuis le carénage de 1972. Rappelons qu'en fin 1966, on avait une épaisseur de peinture trop forte, d'où décollements, et que l'on avait repeint la carène. Or, de 1960 à 1966, il s'était écoulé à peu près le même temps qu'entre 1966 et 1972.

Le graphique figure 2 montre qu'à partir de septembre 1973, le potentiel commence à être moins électro négatif que -600 mV. La variation de potentiel entre décembre 1972 et novembre 1973 étant de 165 mV, on pouvait s'attendre à des décollements de peinture, c'est ce que l'on a constaté dans les 6 zones (AV, milieu, AR) x (Bd, Bd) ; ces décollements, selon la zone variaient de 5 à 70 %. La mesure du potentiel nous avait bien donné une image globale de l'état de la carène.

VIII - ANODES

Quelques mots sur les anodes sacrificielles fixées à demeure sur le navire.

Grâce à l'amabilité de Monsieur D. PETROCOKINO (COPIM), nous donnons ci-dessous un tableau du nombre d'anodes (en Mercatal) mises en place depuis le début de la vie du navire :

		7/61	7/62	1/63		7/63	
	Formes AR gouvernail	40	16 -	21 -	5 +	22 -	6 +
	Prises et sorties d'eau	0	13	4 -	5 +	0	0
à partir de 1/65	Stabilisateurs	0	0	0	0	0	0
à partir de 1/67	Quilles anti-roulis	0	0	0	0	0	0

- = changement anodes épuisées

+ = anodes ajoutées aux anodes initiales

L'examen de ce tableau montre que dans les premières années de sa vie, un petit nombre d'anodes a suffi pour protéger convenablement la carène. Quand l'épaisseur du revêtement était devenue telle que l'on s'attendait à une remise en peinture (qui a été effectuée fin 1966 voir VII.c), il a été nécessaire de protéger les stabilisateurs.

Le système bitumeux aluminium ne contenant pas de pigment inhibiteur a eu besoin à partir de janvier 1967 de l'aide d'une protection cathodique sur la carène, les anodes étant fixées sur les quilles anti-roulis.

IX - RESUME ET CONCLUSIONS

Grâce à une collaboration étroite entre chantier (puis armateur) fabricant de peintures, applicateur et responsable de la protection cathodique, 2 ans et 7 mois après le lancement au carénage de janvier 1963, on constatait la parfaite tenue de la protection de la carène de ce paquebot tant au point de vue anticorrosif qu'anti-végétatif et ceci sur un navire qui, pendant son achèvement à flot, avait subi le passage de 4 500 000 AH par suite des travaux de soudure et, ensuite, depuis sa mise en service, avait parcouru 150 000 milles à la vitesse de 30, 35 noeuds.

Lors des carénages suivants, on a procédé à l'entretien normal avec retouches éventuelles, application d'une couche de peinture anticorrosive et d'une couche de peinture anti-salissures (avec renouvellement de la protection à peu près tous les 6 ans, comme déjà dit). De plus, à chaque passage au Havre, on a mesuré le potentiel global de la carène, ce qui donne une estimation de l'état du revêtement.

Toutes les considérations relatives aux points suivants : préparation de surface, qualité et uniformité du revêtement, application des peintures, distribution du courant de soudure pendant l'achèvement à flot, mesures du potentiel global de la carène (et adjonction éventuelle d'une protection cathodique extérieure à un certain stade des travaux de soudure à flot) s'appliquent à toutes les carènes quels que soient le type et le tonnage du navire.

Le dernier point : mesure du potentiel après lancement permet de suivre l'évolution du revêtement d'une façon simple et chiffrée. Nous espérons que cet exposé incitera les armateurs à utiliser cette mesure pour fixer la date du carénage d'une façon scientifique.

Nota : Nous n'avons pas parlé de la rugosité de la carène peinte. L'influence de ce facteur sur la vitesse d'un paquebot est minime alors qu'elle est très importante sur la vitesse des navires comme les pétroliers dont la résistance de frottement est une partie importante de la résistance totale. Pour les paquebots, c'est la résistance de vagues qui donne la majeure partie de la résistance totale.

Des mesures de rugosité sur le "France", dont la peinture avait été appliquée partiellement en hiver, avaient donné des chiffres qui pour un pétrolier auraient fait craindre une résistance totale élevée. Mais l'incidence de cette rugosité a été nulle sur les performances de vitesse du paquebot.

Notons enfin, que l'appareil couramment utilisé pour les mesures de rugosité ne peut donner d'indications valables pour des peintures réellement rugueuses comme du papier de verre (par exemple, les peintures antidérapantes) qui influent énormément sur la résistance de frottement. Dans ce cas, le doigt de l'expérimentateur est plus sensible que tous les appareils que nous connaissons.

	1959		1960				1961						
			MAI	JUILLET			FIN MARS	MI- AVRIL	JUILLET			SEPT.	
	SUR CALE		APRES LANC!	AVT. CARENAGE	CARENAGE	AP. CARENAGE	A FLOT	A FLOT	AVT. CARENAGE	CARENAGE	AP. CARENAGE	A FLOT	
	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	CARENE
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	BER CAISS. FLOTT.
				●	●	●	●	●	●	●	●	●	ARBRES HEL.+GOUV.
							○	○					P.C. EXT.
									●	●	●	●	HEL. P.C. AR.
	2 000			40					20				W. P.
	6 900			550					120				2c P Ca
	5 400			570					2 900				1c A. c
	2 500			2 700					2 700				1c A. c
													A. F.
													Kg.
													P E I N T U R E S
													Ω
													E % Ag / Ag Cl mV.
													A H Soudures

- (1) Surface carène + appendices ≈ 10 000 m²
 Carène épaisseur revêtement μm.
 Appendices " " " " μm.
 sans A.F.
- (2) Appendices enlevés : surface ≈ 9 000 m²
 Peinture définitive des régions sans appendices.
- (3) Avec arbres porte hélice mesurée en supprimant un instant la protection cathodique extérieure



Agrafeur soudant sur la grue de 180 tonnes

négatif branché sur le rail

30 JUIN 1960

Entre masse et électrode.

Sensibilité 1000 mV. pour 25 cm.

Figure 1

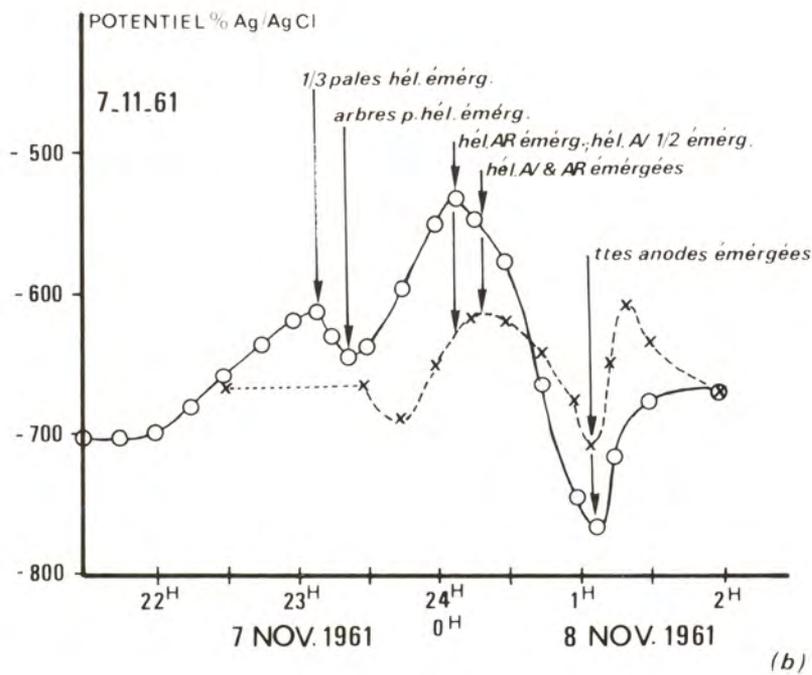
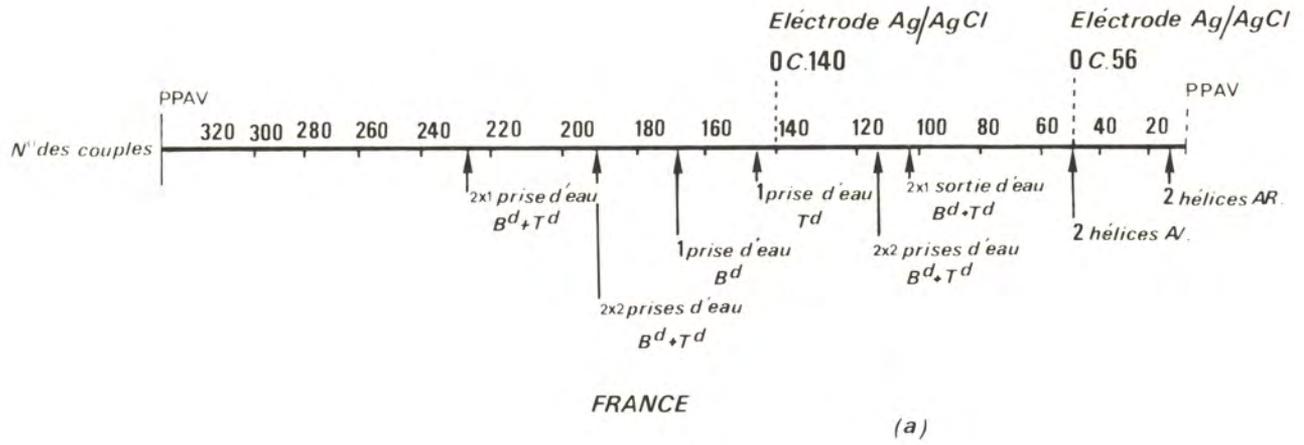


Figure 2

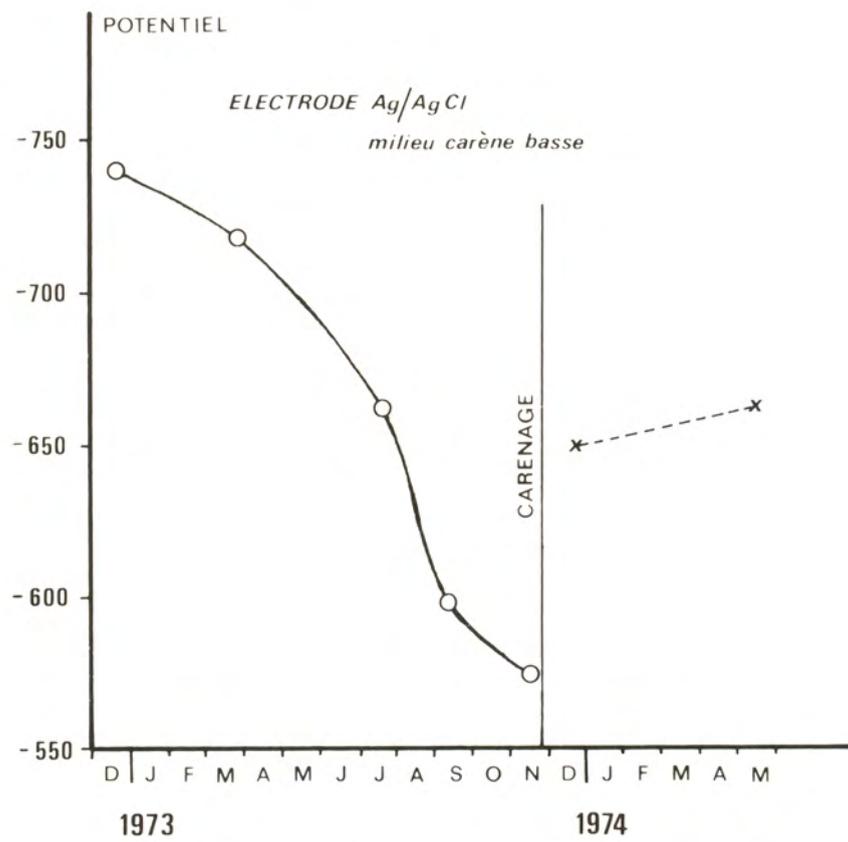


Figure 3

ESSAIS ET QUALIFICATION DES PEINTURES MARINES

INGENIEUR GENERAL FAMY

(PRESIDENT DU GROUPE PERMANENT D'ETUDES DES MARCHES
DE PEINTURES, VERNIS ET PRODUITS CONNEXES)

De plus en plus, l'utilisateur d'un système de protection marine anticorrosion par peinture - qu'il s'agisse de chantiers privés, de constructions navales ou des arsenaux et établissements de la Marine - désire exercer un choix motivé entre les multiples solutions qui lui sont présentées aujourd'hui pour un même objectif. J'entends par là que, plutôt que de s'en remettre, pour ce choix aux annonces toujours alléchantes d'une publicité plus ou moins tendancieuse, l'utilisateur préfère être à même de juger "sur pièces", c'est-à-dire sur des références précises, sans doute, mais surtout sur les résultats satisfaisants d'essais de qualification qu'il pourra reprendre ou faire reprendre à son gré.

Ces résultats satisfaisants sont délivrés par des laboratoires indépendants et qualifiés mais, qui surtout, les obtiennent en toute sérénité parce que en dehors de l'agitation fébrile qu'entretiendrait, en toutes autres circonstances, la perspective plus ou moins proche de l'échéance d'un délai d'appel.

Les résultats satisfaisants des essais sont alors consacrés, soit par l'attribution d'un label de qualité dans le cadre de la marque NF, soit par un agrément délivré par une administration, celle-là même qui a pris l'initiative de procéder aux essais de qualification pour éclairer ses choix ultérieurs.

Dans les 2 cas, cette procédure dite de l'agrément préalable implique la mise au point d'un ensemble d'essais réalisables en laboratoire et susceptibles de rendre compte de l'aptitude dutype de protection proposé à répondre à des conditions de service données et ce, dans des délais réduits - de l'ordre du mois au plus - par rapport à ceux qui seraient nécessaires pour des expérimentations au réel.

De ce fait ces essais sont encore appelés trop souvent "essais accélérés", alors que ce sont en réalité des essais conventionnels auxquels on peut donner également la qualification "d'aptitudes spécifiques".

1 - La dénomination d'essais accélérés, en effet, laisse entendre que le déroulement en serait "accéléré" grâce à une action sur le facteur "temps" : c'est malheureusement, le seul élément devant lequel on est totalement désarmé.

Il est plus conforme à la réalité d'avouer que, pour obtenir un résultat plus rapide, on en est réduit à agir sur un facteur d'intensité, dans la mesure où il est possible de caractériser par un tel facteur la gravité de certaines

agressions.

Il en résulte qu'à la base de l'étude d'un essai conventionnel on retrouve toujours 3 principes fondamentaux dont l'observation peut seulement en assurer la significativité :

1.1 - Dans chaque essai, on isole un mode d'agression particulier : par exemple, pour un système de peintures pour oeuvres mortes, on prévoiera séparément un essai de résistance à la corrosion par exposition au BS ; un essai de résistance à l'érosion sous l'effet des vagues, par exposition dans certaines conditions à un jet d'eau de mer sous pression et, dans ce dernier essai, on veillera à s'affranchir de l'agression "corrosion" proprement dite. Il en ira de même pour les essais de farinage pour lesquels on s'affranchira délibérément des 2 modes d'agression précédents.

Pour un système de peintures pour ponts extérieurs, on prévoiera séparément : un essai de résistance à la corrosion, un essai de résistance aux hydrocarbures, un essai de résistance à l'usure par frottement de glissement, auxquels s'ajouteront, dans le cas particulier d'un pont d'envol de porte-avions un essai de résistance au dérapage et un essai de résistance au jet de gaz (à haute température) issus des réacteurs.

Chacun de ces essais présente ainsi un caractère nettement spécifique - ce qui justifie leur dénomination.

1.2 - Dans tout essai d'aptitude spécifique, on intensifie le facteur par lequel peut se traduire la gravité du mode d'agression dont cet essai tire sa spécificité : ce sera la pression du jet d'eau de mer dans l'essai de résistance à l'érosion par les vagues ou encore celle avec laquelle l'éprouvette peinte est appliquée sur la surface abrasive, et l'importance relative des glissements et rotations imposées à cette dernière dans l'essai de résistance à l'usure des revêtements de pont.

Encore faut-il observer qu'on ne peut agir dans ce sens qu'avec la plus extrême prudence, faute de quoi l'essai peut perdre toute significativité.

Un exemple permettra, mieux que tout autre de traduire la réalité de ce risque : l'expérience montre que le corps humain est capable de résister plus ou moins allègrement à des températures de l'ordre de 50°C en climat tropical. Tout le monde sera d'accord pour reconnaître qu'il serait absurde, pour sélectionner rapidement les sujets les plus endurants, de les exposer ne fut-ce que 3 minutes à une température de 200°C.

Il n'est malheureusement pas d'autre méthode pour prévenir un tel risque que de s'assurer, avant l'adoption d'un essai d'aptitude spécifique, qu'il y a une bonne corrélation des résultats avec ceux d'expérimentations au réel effectuées dans les conditions de service ou d'ambiance dont les essais conventionnels doivent traduire la spécificité.

Une telle corrélation - dont la nécessité est trop souvent oubliée - répond à deux objets essentiels. Elle doit permettre :

1.2.1 - de déterminer, pour chaque essai conventionnel, les conditions minimales à introduire dans la spécification - caractérisées soit par une limite maximale de dégradation tolérée au terme d'un essai de durée imposée, cette limite

maximale pouvant être simplement un "seuil" ;

1.2.2 - de vérifier en principe que la sélection obtenue à l'aide des essais conventionnels conduit pour diverses variétés de réalisations à une hiérarchie en qualité, similaire à celle des essais au réel.

2 - Il résulte de ce qui précède que l'ensemble des essais conventionnels d'aptitude spécifique par lesquels on peut se proposer de qualifier une peinture ou un système appelé à exercer un rôle protecteur dans des conditions de service spécifiées, constitue une série de cribles au travers desquels le produit présenté doit passer sans qu'on ait, pour autant la certitude mathématique qu'il réponde parfaitement à son objet dans les conditions du réel.

En d'autres termes, les conditions minimales de résultats imposées à chaque essai conventionnel apparaissent comme autant de conditions nécessaires d'aptitude à l'emploi sans qu'elles soient pour autant suffisantes.

Un exemple permettra de concrétiser ce point de vue : c'est celui des essais d'immersion dans les solutions d'eau de mer synthétique à pH 4 et pH 11, qui ont permis depuis 1938, en conclusion des études faites à l'époque par mon ami Mr DECHAUX d'assurer une sélection préalable rapide et simple des peintures pour O-V des bâtiments de la Marine. S'il ne s'est jamais trouvé de peintures qui, ayant échoué à ces essais, ont donné de bons résultats en service, en revanche quelques unes de celles qui ont franchi l'obstacle ont dû être abandonnées : ceci apporte la preuve de la nécessité de compléter ce moyen de sélection préalable par des essais au réel constitués, en tout premier lieu, par des essais au radeau que doivent normalement prolonger des expérimentations au réel dont les résultats conditionnent la décision finale.

Cette obligation est-elle de nature à diminuer l'intérêt des essais aux 2 pH, dans le cas particulier ? En aucune façon, car le filtre qu'ils constituent au départ a, à lui seul, permis de réduire considérablement le nombre des candidats admis aux essais au réel et, a fortiori, aux expérimentations réduites en service dont le coût est toujours très élevé et, par suite, de réaliser des économies importantes.

3 - Plutôt que de multiplier les exemples, il est plus judicieux d'insister dès à présent sur le troisième caractère des essais conventionnels : il s'agit de leur reproductibilité.

Cette condition de reproductibilité implique que tous les paramètres qui interviennent dans le développement d'un essai ayant été identifiés et maîtrisés, on est en mesure de définir un mode opératoire précis qui garantira l'identité des résultats pour un même procédé de protection, quel que soit l'opérateur, voire le type particulier d'appareil utilisé.

C'est à la norme ou à la méthode élaborée par le groupe d'études qu'il appartient ainsi de préciser - outre le mode opératoire - les dispositions particulières à observer dans la réalisation de l'appareillage et dans le développement des essais dont l'ensemble doit constituer les conditions nécessaires et suffisantes

pour assurer cette reproductibilité.

Indépendamment de cette condition impérative, il importe, en effet, que l'utilisateur soit affranchi - s'adressant à la norme ou à une méthode unifiée - de l'obligation de recourir pour effectuer des essais, à une marque particulière d'appareil qui aurait ainsi le monopole et le privilège des ventes de l'espèce : une telle obligation serait incompatible avec les principes d'indépendance vis-à-vis des intérêts particuliers et d'universalité qui doivent demeurer à la base d'une normalisation nationale.

Un exemple caractéristique de l'application de ce principe est donné par celui de la norme NF X 41-002 portant spécification des essais conventionnels de résistance à la corrosion au BS et pour lesquels on s'est imposé de définir, non pas un appareil d'une marque déterminée mais l'ensemble des paramètres qu'une longue étude préalable (effectuée d'ailleurs aux USA) a révélé déterminants - et ceux là seulement - quant à la sévérité de l'agression - Rappelons qu'il s'agit essentiellement :

- de la concentration en NaCl de la saumure de départ,
- du profil géométrique des buses de pulvérisation d'où dépend la finesse du brouillard et par suite, toutes autres conditions restant inchangées, son agressivité,
- de la pression de la température et du débit d'air de pulvérisation,
- du volume et du pH des condensats recueillis par cm^2/h ,
- de la température intérieure de la cuve en régime permanent,
- de l'inertie calorifique de la cuve, qui est sous la dépendance du nombre d'éprouvettes exposées.

Malgré ces prescriptions, il peut encore arriver que l'uniformité des conditions d'exposition des éprouvettes dans une cuve laisse à désirer : cette uniformité dépend, en effet, de la disposition des pulvérisateurs et de la géométrie intérieure de la cuve.

C'est pour minimiser ce risque et les conséquences qui en peuvent résulter pour la reproductibilité de l'essai, que le GPEM/PV a introduit dans le document P 10-4-311, qui est un texte d'application de la norme, NF X 41-002, le principe du déplacement périodique des éprouvettes en cours d'essais, de telle manière que toutes les éprouvettes soient amenées à occuper successivement toutes les places pendant la durée de l'essai.

C'est encore selon ce même principe qu'ont été établies :

- La spécification de l'essai de vieillissement artificiel des peintures, dans le cadre de la norme expérimentale T 30-049 (Juin 1972),
- la spécification des essais conventionnels de farinage, établie par le GPEM/PV dans le cadre du document P 10-4-322 et dans lequel on prescrit une vérification des caractéristiques actiniques du rayonnement issu de la source d'insolation par un contrôle périodique de l'énergie rayonnée dans la bande des 300/400 nm en particulier.

En dépit de cet ensemble de précautions, on ne saurait prétendre avoir la certitude absolue d'une reproductibilité totale des conditions d'agression, d'un

essai à l'autre. D'une part, en effet, ces conditions sont toujours à la merci d'un dérèglement de l'automatisme qui intervient aujourd'hui dans la plupart des réglages des paramètres de fonctionnement et, encore plus, du déroulement normal des programmes pré-réglés pour ceux des essais qui sont à caractère cyclique (vieillessement, farinage par exemple)... Il suffit d'une panne de courant, de nuit, pour qu'une perturbation du programme passe inaperçue et conduise à des résultats faux.

4 - C'est précisément pour prévenir ces risques qu'il est apparu indispensable au GPEM/PV d'introduire le principe d'un tarage permanent des appareils d'essais en recourant à des éprouvettes ou échantillons témoins.

Ces éprouvettes - dont la première condition est d'être toujours identiques à elles-mêmes - sont préparées dans des conditions strictement identiques à l'aide d'échantillons témoins déjà expérimentés et dont, par suite, on connaît parfaitement le comportement, aussi bien au réel, qu'aux essais d'aptitude spécifique imposés pour la qualification préalable d'une protection déterminée.

En toute rigueur, ces échantillons devraient être de 2 types : un type dit "passe-bas" dont on sait qu'il claque à court terme - c'est-à-dire qu'il est d'une qualité insuffisante : les échantillons "passe-bas" devraient d'ailleurs être en principe renouvelés au seuil du cycle qui suit chaque claquage, car le délai dans lequel ce claquage intervient rend compte du maintien des conditions de sévérité de l'agression tout au long du développement de l'essai.

Enfin, un deuxième échantillon type, dit "passe-haut", correspondant à la qualité minimale exigée et dont on sait qu'au terme d'un essai d'une durée déterminée, il doit :

4.1 - ou avoir conservé son intégrité,

4.2 - ou ne pas dépasser un seuil de dégradation tolérée,

permet le contrôle et le déroulement normal de l'essai et par suite de s'assurer de sa bonne reproductibilité.

Il convient d'observer d'ailleurs qu'on s'affranchit couramment, en fait, de la présence des témoins "passe-bas" et qu'on se contente, dans la plupart des cas, de celle des "passe-haut", dont l'intégrité au terme du délai imposé, complétée par l'apparition d'un seuil de dégradation dans le délai qui suit, suffit en général pour rendre compte de la constance des conditions d'agression.

5 - Ce n'est d'ailleurs pas là le seul avantage des éprouvettes-témoins. S'agissant, en effet, d'éprouvettes préparées à l'aide d'échantillons parfaitement identifiés et dont la qualité, bien établie, et pour le présent réputée satisfaisante, la qualification de l'échantillon en essai peut s'exprimer très simplement par la condition que son comportement, au terme de l'essai soit au moins équivalent à celui du témoin, c'est-à-dire que selon le processus d'essai :

- ou bien, il aura conservé son intégrité pendant un délai au moins égal au délai correspondant affiché par le témoin,

- ou bien, il n'aura franchi le seuil de dégradation toléré qu'après le témoin.

Dans les deux cas, on s'affranchit du problème délicat, de la définition

des échelles de dégradation et surtout de ceux encore plus complexes :

- de la détermination d'une cote par référence aux échelles ci-dessus pour chaque type de dégradation observée ;
- de la définition d'un indice qualité en fonction des diverses cotes enregistrées.

Ces diverses évaluations, essentiellement subjectives, sont encore rendues plus difficiles par le fait qu'en prolongeant les essais au-delà d'un seuil de dégradation tolérable, on voit apparaître le plus souvent des altérations de types différents (corrosion, fissuration, cloquage, écaillage) qui se chevauchent et se "font ombre" entre elles.

Il en résulte que les comparaisons à effectuer pour la détermination d'un indice de qualité en deviennent plus fragiles.

La disproportion entre cette fragilité et le temps consacré à chaque évaluation particulière - souvent confiée par souci d'objectivité à plusieurs observateurs successifs - fait peser des doutes légitimes sur l'intérêt de cette méthode qu'on peut appeler " jusqu'à épuisement " et dont le moindre inconvénient n'est pas d'entraîner une immobilisation inconsidérée des appareils et, par suite, d'en ralentir l'amortissement.

La seule objection que l'on puisse faire à ce principe des essais de durée limitée sous contrôle d'un échantillon témoin est la suivante : il est possible que le développement des essais au-delà du délai limite, contrôlé par le témoin, fasse apparaître des inversions par rapport au classement qui résulte de la simple comparaison des délais limites.

En fait, cette objection n'est qu'apparente car, si de telles inversions peuvent effectivement s'observer quelquefois, l'expérience montre qu'elles se présentent bien au-delà des délais limites d'intégrité propres à chaque échantillon en essai : les taux d'altérations observés dépassent alors, et de beaucoup, ceux qui peuvent être tolérés pratiquement - ce qui enlève de leur intérêt à l'apparition des renversements éventuels.

6 - Le même principe, savoir : "Essais de durée limitée sous contrôle d'échantillons témoins parfaitement identifiables et reproductibles", peut être appliqué, avec avantage aux essais au réel, c'est-à-dire effectués en ambiances ou aux intempéries naturelles.

Si l'on fait exception de certains essais à objectifs très particuliers comme, par exemple, ceux qui ont été entrepris par la Section d'Etudes n° 4 du CEFRACOR et dont vous entretiendra Mr BENSIMON, un tel principe s'impose peut être encore plus nécessairement, dans le cadre des essais au réel, en ce sens qu'il est seul susceptible de conférer le caractère de "reproductibilité" auquel les essais naturels ne peuvent prétendre par nature.

Dans une même station d'essais, en effet, les conditions climatiques et, par suite, "l'agressivité" du milieu ambiant - air ou eau - sont essentiellement saisonnières d'une part ; et ces conditions saisonnières varient, en outre, d'une année sur l'autre. Cet ensemble de données locales est d'ailleurs lui-même spécifique de chaque station et, dans chacune d'elles, des conditions particulières

d'exposition adoptées.

Dans le cas particulier des essais de corrosion, on peut, pour pallier la difficulté soulevée par le problème de la discrimination et de la comparaison des résultats, prévoir un tarage permanent des stations.

C'est dans cet esprit que la section d'études n° 8 du CEFACOR poursuit depuis 1971, avec le concours de l'IRSID, du CT du Zinc, de Pêchiney et de l'EDF une campagne de tarage de longue durée étendue à 10 stations d'essais en atmosphère naturelles, dont 3 en sites maritimes.

Il s'agit en l'espèce d'essais dont on ne saurait trop souligner l'intérêt au plan général : les données déjà recueillies ou qui restent à recueillir permettront d'effectuer, enfin, des comparaisons valables entre les agressivités corrosives des stations expérimentées ; mais encore, il sera possible d'effectuer des corrélations entre ces agressivités et les divers paramètres climatiques qui affectent les stations.

Il apparaît toutefois à l'évidence qu'un tel contrôle, à caractère permanent, impose des sujétions lourdes et onéreuses qui ne pourraient être acceptées couramment par l'ensemble des centres d'essais sans entraîner un relèvement difficilement acceptable des frais d'essais. Il resterait d'ailleurs à définir encore le mécanisme de l'incidence des résultats du tarage sur la discrimination des résultats bruts des essais de corrosion.

A ce problème, le principe de l'échantillon témoin préalablement qualifié et identifié, dans le cas particulier des essais de peinture apporte une solution aussi simple qu'économique puisqu'il assure tout à la fois un tarage permanent de la station en même temps qu'un procédé objectif de dépouillement des résultats par la méthode du "tout ou rien", s'il s'agit d'un échantillon "passe-haut".

7 - C'est en accord avec les principes qu'on vient d'exposer, qu'ont été spécifiées notamment les 39 méthodes d'essais conventionnels d'aptitudes spécifiques étudiées par le GPEM/PV en liaison étroite avec l'AFNOR et dont une dizaine à doré et déjà été exploitée pour les besoins de la normalisation, dans le cadre soit des normes T issues de la Sous-Commission "Peintures" soit des normes J de la Sous-Commission "Peintures des normes marines".

A ces 39 méthodes, il y a lieu d'ajouter les 8 méthodes spécifiant dès à présent les essais naturels (Corrosion-farinage - Salissures marines) dont 5 ont fait, par la suite, l'objet d'une codification AFNOR.

Comme on le voit, il s'agit là d'un travail de longue haleine qui s'est échelonné sur 3 à 4 ans : il ne constitue cependant qu'une faible partie des travaux poursuivis par le GPEM/PV dans le domaine de la méthodologie impliquée par la qualification préalable des peintures, en général, et des peintures marines en particulier.

On ne doit pas oublier, à cet égard que :

7.1 - Une fois les produits "qualifiés", comme on vient de l'exposer, par un ensemble d'essais d'aptitudes spécifiques effectués "à froid" et complétés le cas échéant par des essais "naturels", il reste encore à se donner les moyens de les identifier.

Quelle que soit la plus grande rapidité d'exécution des essais conventionnels d'aptitude spécifique - selon les essais, elle varie de quelques jours à un mois - il ne saurait être question, en effet, de les reprendre à l'occasion des opérations de réception dont l'aboutissement rapide a, pour le fournisseur et pour l'utilisateur lui-même, une incidence financière appréciable.

7.2 - On est ainsi conduit à se limiter, pour la réception d'une peinture ou d'un système préalablement agréés, à établir l'identité des produits en instance de réception avec ceux qui ont été soumis à la procédure de l'agrément. Cette identité ne peut être évidemment administrée au sens mathématique du terme, en raison même de la complexité des peintures actuelles.

On peut toutefois l'établir avec une probabilité raisonnable en recourant à des "grilles" comportant un ensemble de "critères d'identification" judicieusement choisis - les uns de caractère commun, les autres de caractère spécifique - et dont la vérification doit faire l'objet de méthodes éprouvées, spécifiées de façon précise, de manière à en garantir, une fois de plus, la reproductibilité et la significativité.

C'est dans ces conditions que le GPEM/PV a poursuivi depuis bientôt 7 ans, l'étude et la mise au point de méthodes communes appropriées à l'identification des peintures, soit 185 au total - dont une cinquantaine ont été reprises dans le cadre de normes AFNOR.

Il est bien certain que ce travail important n'a pu être mené pratiquement à son terme aujourd'hui que grâce à la bonne volonté ou à la volonté tout court qui animait tous ceux qui y ont participé, aussi bien au niveau des divers Comités techniques que des groupes de travail entre lesquels il a été réparti et aussi de l'excellent esprit d'équipe qui n'a jamais cessé de les animer tous : qu'il s'agisse des représentants des administrations et services de l'Etat, de l'AFNOR, du CNRS, de l'AFTPV ou de la profession, c'est pour moi l'occasion de les remercier ici publiquement de leur efficace collaboration.

Mais tous ces efforts seraient voués à la stérilité, si leurs fruits ne devaient pas être exploités dans la perspective de l'établissement de spécifications ou de normes de qualité pour les produits finis concernés. A cet égard, il est réconfortant de constater que, dans le domaine propre des peintures marines, ce travail de mise en valeur des résultats acquis dans la méthodologie est déjà bien engagé au niveau de l'AFNOR, grâce à l'efficacité du S-C^{té} "Peintures" de la Commission des normes marines, qui, depuis 2 ans poursuit l'établissement de normes de qualité pour les peintures de l'espèce.

EVOLUTION DES RESULTATS D'ESSAIS DE CORROSION IN SITU
EN ATMOSPHERE ET EN IMMERSION MARINES APRES SIX ANS

Communication de la Section d'Etude n° 4 présentée

Par

R. BENSIMON

I - INTRODUCTION

Le CEFRACOR a, depuis 1964, mené des essais de protection de l'acier, notamment dans le cadre de Commissions Spécialisées, et ce, en liaison avec les organismes publics ou privés : EDF, GDF, P.&C., SNCF, IRSID, PUK (Sofrem), Fédération des Fabricants de Peinture, Vieille Montagne, SNM, etc...

Le CEFRACOR a également entrepris en 1967, à la demande du Port Autonome de Dunkerque, des essais systématiques de protection de longue durée, envisagés notamment pour des ouvrages métalliques immergés.

La multiplicité des essais de corrosion, tant publics que privés, nationaux qu'internationaux, a poussé le CEFRACOR à s'orienter vers des règles qui puissent permettre une large coordination internationale. Au cours de ce colloque, le CEFRACOR espère recueillir à ce sujet toutes suggestions ou critiques constructives.

Avant tout, nous devons remercier les collaborations bénévoles qui ont permis de conduire ces essais, et plus particulièrement la Direction des Etudes et Recherches de l'EDF qui a bien voulu maintenir à notre disposition un certain nombre de ses stations d'essais et se charger des archives photographiques.

2 - OBJECTIFS

2.1 - Etudier l'efficacité et la durabilité de revêtements constituant diverses solutions économiques possibles et déterminer celles ayant le comportement le plus satisfaisant dans une ambiance donnée et notamment, en ce qui concerne ce colloque, en milieu marin tant en exposition à l'atmosphère qu'en immersion totale ou alternée.

2.2 - Etablir un catalogue de clichés types de dégradation de ces revêtements et mettre au point un système de cotation permettant leur comparaison.

2.3 - Permettre, en conséquence de prévoir une cadence d'entretien logique tant du point de vue de l'efficacité que de l'économie, avant toute attaque du revêtement voire du revêtement anodique : couche primaire riche en zinc ou métallisation.

3 - CONDITIONS D'ESSAIS

3.1 - Description des éprouvettes

Les éprouvettes sont soit des éléments de tôle d'acier E 26 de dimensions 200 x 300 mm, soit des assemblages constitués d'un élément de tôle d'acier de mêmes dimensions et d'un élément de cornière fixé en position de diagonale à l'aide de deux boulons (Figure 1).

Les éprouvettes du premier type constituent le lot du programme d'essai CEFRACOR - Port Autonome de DUNKERQUE et celles du second, le lot du programme d'essai CEFRACOR - EDF - IRSID. Ces dernières ont de plus une rainure de 3 mm de largeur mettant à nu l'acier de base, simulant une détérioration accidentelle. De plus, ces éprouvettes comportent une bande témoin métallisée et non peinte le long de leur plus grande dimension.

Les essais définis par le CEFRACOR portent sur l'association d'un revêtement obtenu par projection au pistolet d'un métal ou d'un alliage anodique (zinc, aluminium, alliages zinc-aluminium) et d'une peinture.

Au port Autonome de Dunkerque, les métallisations utilisées ont été ou non colmatées par une mise en place rapide de la première couche de peinture. Quand cette peinture présente des caractéristiques physico-chimiques permettant un bon colmatage, les revêtements mixtes métallisation + peinture donnent d'excellents résultats.

Ces essais ont été étendus à Dunkerque à des systèmes de peinture sans métallisation ou comportant des primaires riches en zinc recouverts ou non.

Parmi les systèmes de peintures examinés il faut citer les systèmes aux résines glycérophtaliques, vinyliques, époxydiques et polyuréthanes, aux huiles et aux bitumes en exposition atmosphérique et les systèmes à base de résines vinyliques, de résines polyuréthanes, de résines époxydiques et des peintures bitumeuses en immersion (tableau 1).

3.2 - Définition et caractérisation des stations d'essais - Présentation des éprouvettes

Ces éprouvettes ont été expérimentées dans les stations ci-après définies. Leurs caractéristiques climatiques et spécifiques ont été relevées pendant la plus grande partie de la durée des essais.

De plus, des éprouvettes d'acier E 26 non revêtues ont servi à apprécier l'agressivité d'une ambiance donnée exprimée par leur perte de poids pour différentes durées d'essais.

En exposition atmosphérique, les éprouvettes sont fixées à l'aide de dispositifs isolants sur des pupitres d'exposition inclinés à 45° dans la direction des vents dominants. Les stations retenues ont été celles de Dunkerque - 62 (PAD), et Saint-Rémy-des-Landes - (EDF).

En immersion, les éprouvettes sont placées dans des cadres isolants en bakelite fixés sur des châssis métalliques protégés ou sur des châssis en bois. Ces châssis sont immergés :

- soit sous des radeaux comme à Dunkerque - (PAD)
- soit dans des cuves à circulation d'eau de mer filtrée comme à Biarritz

(IRSID) et non filtrée à Lavera - (EDF).

A Dunkerque (PAD), des éprouvettes sont soumises aux essais d'immersion émersion alternés avec ou sans protection cathodique, en cuve à circulation d'eau de mer non filtrée.

4 - METHODES D'OBSERVATIONS ET DE CONTROLE

Tous les contrôles ont été faits in situ, après nettoyage manuel sous courant d'eau et brossage (brosse non métallique) ou à l'éponge et un rinçage à l'eau douce des éprouvettes, et ont porté sur les caractéristiques reprises dans le tableau ci-dessous.

Le tableau n° 2 précise une énumération d'importance de l'altération des défauts retenus, chacun étant assorti d'une échelle de cotation des défauts et d'un coefficient pondéré, comme l'avaient déjà proposé J.C. Hudson et F. Fancutt.

On peut ainsi référencer chaque défaut par le produit de sa cote par son coefficient de pondération : la sommation des produits relatifs à chaque défaut représente alors une estimation de l'état du revêtement sous la forme d'un classement numérique.

De même, les résultats ont été consignés altération par altération suivant leur importance par perforation de cartes, ce qui constitue une tentative de représentation graphique de l'évolution de chacune d'elles.

5 - ECHELLE DE COTATION

Le tableau n° 3 qui présente un ensemble de cette échelle, est extrait des tableaux n° 4 et 5 du feuillet documentaire II.53.07 de Décembre 1972, mis à jour en Mars 1974.

6 - RESULTATS

Les observations ont permis d'éliminer certains revêtements incompatibles avec les sous-couches, ou qui se sont révélés insuffisants.

Il est bien évident que ces conclusions ont porté, et ne peuvent porter, que sur les systèmes de peinture expérimentés, et que les progrès constants dans la technique peuvent permettre de reprendre des essais avec des peintures sensiblement modifiées.

Par contre, en ce qui concerne les métallisations, l'identité pratiquement formelle des dépôts avec eux-mêmes, permet un classement plus sûr. Les essais ont permis d'éliminer l'alliage zinc/aluminium type 60/40, et de conserver comme sous-couche le zinc, l'aluminium et l'alliage Zn/Al 85/15 en épaisseurs définies selon les ambiances.

Pour certains revêtements, il est apparu qu'une épaisseur plus faible que celle utilisée habituellement pouvait être retenue (cas de l'alliage Zn/Al 85/15) ce qui va dans le sens des objectifs de ces essais pour la recherche de revêtements économiques et durables (Cf. tableau n° 4).

6.1 - En atmosphère

D'une façon générale, les oléoglycérophtaliques et les polyuréthanes ont donné de bons résultats sur métallisation à l'alliage Zn/Al 85/15, sur métallisation au zinc et sur primaire riche en zinc. Certains revêtements vinyliques ont également donné satisfaction.

6.2 - En immersion

Nous avons noté le mauvais comportement du brai de houille essayé sur métallisation zinc et des brais époxydiques essayés sur métallisation aluminium et principalement aux discontinuités du revêtement.

D'une façon générale, les vinyliques n'ont pas donné satisfaction ; en outre, les systèmes comportant une couche au minium de plomb ont présenté le phénomène de réduction de l'oxyde de plomb par le métal anodique (zinc et aluminium).

Les résultats les plus favorables ont été constatés avec les résines époxydiques sur métallisation zinc et alliage Zn/Al 85/15 et sur primaire riche en zinc, les brais époxy sur métallisation zinc et sur primaire riche en zinc, ainsi que le brai de houille sur métallisation aluminium.

6.3 - En immersion et émergence alternées

Les essais semblent être moins agressifs que ceux en immersion totale sur radeau.

Les résultats obtenus avec les brais époxy sur métallisation à l'alliage 85/15 ont conduit le Port Autonome de Dunkerque à utiliser un complexe de ce type pour la refecton récente d'une porte d'écluse, parallèlement à d'autres systèmes mixtes également satisfaisants.

7 - ESSAIS ELECTROCHIMIQUES

7.1 - Essais sous protection cathodique

Les essais sous protection cathodique des revêtements n'ont été effectués qu'au Port autonome de Dunkerque.

La protection cathodique consistait en 4 essais :

- 2 sous protection énergisée à - 1,25 V et - 1,05 V
- 2 sous protection par anodes sacrificielles - Anodes magnésium et aluminium les potentiels moyens atteints étant dans ce dernier cas - 1,32 V pour le magnésium et - 0,90 V pour l'aluminium.

Les éprouvettes étant pour les deux types de protection en immersion-émergence alternés à la cadence de 30 minutes par cycle.

Dans le cas de l'anode de magnésium, seul le revêtement - Zn époxy + époxy sans solvant a résisté jusqu'ici. La résistance diélectrique moyenne relevée et rapportée au cm^2 de surface et pour une épaisseur de 100 microns était de 7.10^8 ohms/ cm^2 .

Pour pouvoir comparer entre eux des revêtements dont les épaisseurs sont très différentes de 200 à 1000 microns, nous avons choisi de ramener ces valeurs de la résistance à la base 100 microns.

Ainsi, le système zinc époxy + vinylique qui n'a résisté que quelques semaines aux effets de toutes les protections cathodiques, présentait une résistance de 2.10^5 ohms/cm².

Le système zinc silicate, caoutchouc chloré qui est le seul à s'être détérioré en présence de l'anode d'aluminium avait une résistance de : $3,5.10^4$ ohms/cm².

Il semble que pour les revêtements dont la résistance est inférieure à 10^6 ohms/cm² 100μ d'épaisseur, le potentiel de protection doit être limité à - 1,05 V ; par contre, pour ceux qui dépassent 10^7 ohms/cm², le potentiel limité pourrait être de - 1,20 V.

7.2 - Mesure des potentiels des revêtements anodiques

Pour les essais CEFACOR-EDF, le potentiel des éprouvettes a été mesuré pour se rendre compte des phénomènes se développant lorsque le couple métallisation-acier entrainait en action. La métallisation assurant alors la protection cathodique de l'acier.

A Lavera et Cambeyrac, la mesure des potentiels des éprouvettes en immersion totale a donné d'intéressants résultats, aussi nous n'avons pas cru dissocier Cambeyrac qui est une station en eau douce de Lavera station en eau de mer.

Lorsque le potentiel de la métallisation zinc se relève vers - 0,90, des piqûres de rouille sont constatées.

Par contre, pour la métallisation aluminium et alliages zinc/aluminium 85/15, le relèvement du potentiel n'est pas exclusivement dû à l'attaque de l'acier mais provient également d'un phénomène de passivation anodique. Si on enlève la couche d'oxyde épaisse formée sur la métallisation, le potentiel de celle-ci redevient normal pour les éprouvettes ne présentant pas de point de rouille.

Ainsi, pour l'aluminium, le potentiel oxydé pouvait être de - 0,600 V et après grattage de - 1,040 V ; pour l'alliage 85/15, le potentiel variait de - 0,8 V à - 1,030 V. Signalons que le potentiel de l'alliage 60/40 Zn/Al variait de 0,73 V à - 1,040 V. Il semble donc que plus la teneur en Al est élevée dans l'alliage zinc/aluminium, plus la passivation anodique est forte - lorsque l'action du couple métallisation/acier se développe (les potentiels sont donnés par référence à l'électrode Hg/HgCl).

8 - CONCLUSIONS

Les protections économiques de longue durée sont possibles à condition de procéder à un choix judicieux des couches primaires constituées soit de peintures riches en zinc, soit de métallisations anodiques et de peintures de complément. Il faut savoir consentir au départ les investissements nécessaires pour que l'acier de base ne puisse être atteint et ce, grâce à des travaux d'entretien qui seront, de ce fait, facilités, moins importants, moins onéreux, et plus espacés.

TABLEAU N° 1

Systèmes et Repères	Couches	L I A N T		MASSE PIGMENTAIRE		Temps de séchage entre couches ou délai minimal avant exposition	Mode d'application	Consommation réelle g/m ²	NOMBRE DE COUCHES	
		§	Nature et composition approximative par rapport au liant	§	Nature et composition approximative par rapport au pigment				Exposition	Immersion
Huile (1)	Primaire P ₁ (acier nu)	18 à 20	huile de lin crue	75 minimum	Minium de plomb 100 % pur NS	3 semaines	Brosse	235	2	-
	Primaire P ₂ (métallisation)	18 à 20	huile de lin crue	75	Minium de plomb non Setting teinté au graphite	id.	"	235	1	-
	Intermédiaire I (acier nu)	27	Huile de lin cuite (74%) huile de bois de chine standolisée (26%)	50 à 65	Oxyde de fer micacé naturel - (61%) blanc de zinc (18,5%) graphite naturel (20,5%)	48 heures	"	135	1	-
	Finition F (acier nu) (métallisation)	35	Huile de lin cuite (71,5%) de bois de chine standolisée (28,5%)	55 à 60	Oxyde de fer micacé naturel (50%) blanc de zinc (31%) graphite naturel (4%) oxyde de titane (15%)	15 jours	"	120	1	-
oléo glycéroph-talique (2)	Primaire P	18,5	Résine à 23/24% d'anhydride phtalique 65 % d'huile + huile de lin cuite	60	Chromate de zinc (30%) oxyde de zinc (60%)	24 heures	"	230	1	-
	Finition F	30	Résine à 22/24% d'anhydride phtalique	48	Oxyde de fer micacé blanc de zinc graphite naturel	8 jours	"	70	1	-
Vinylique (3)	Primaire P	15	Copolymère vinylique avec radical maléique	5	Oxyde de fer synthétique 100 %	quelques heures	Pistolet ⁺	125 ⁺	1	2
	Intermédiaire I	13	Acétochlorure de vinyle		Minium de plomb 50 % de la masse pigmentaire	24 heures	"	140 ⁺	1	2
	Finition F	18	Acétochlorure de vinyle	11	Oxyde de titane rutile	8/10 jours	"		2	2
Polyuréthane (4)	Primaire P	21,5	Polyuréthane à durcisseur aromatique	60	Chromate de zinc Oxyde de titane Silicate de Mg+sulfate de baryum précipité	24 heures	Brosse	145 ⁺	1	2
	Intermédiaire I	26	id.	39	Dioxyde de titane Silicate de magnésium	24 heures	"	90	-	1
	Finition F	30,6 à 35	Polyuréthane aromatique (essais en immers.) polyuréthane aliphatique (non farinant pour essais en atmosphère)	35 à 38,4	Dioxyde de titane Sulfate de baryum précipité	15 jours	"	Non farinant 80 - 90 normal : 100	2	2
Epoxyde (5)	Primaire P	25,4	Résine époxydique avec durcisseur aux polyamides	58	Chromate de zinc Oxyde de titane Silicates Mg/Al Sulfate de baryum	24 heures	"	142	1	-
	Finition F	33	Résine époxydique avec durcisseur aux polyamides	36	Oxyde de titane	id.	"	130	1	-
Brai epoxy (6)	Primaire P couche intermédiaire et couche de finition		Brai et résines exoixidiques à raison de 35% minim. de résines époixidiques, dans l'extrait sec 53% d'époxy combiné par rapport au liant sec durcisseur adduct. polyamide	36,5	asbestine + bentone	entre couches 48 heures - avant exposition 8 jours.	"	120 140 140	- - -	1 1 1
Brai de houille (7)	Primaire P		Solution brai de houille à 55% de brai		néant	48 heures	"	80 - 100 par couche		
	Finition F		id.		néant	8 jours				

⁺ la consommation de produit n'a pu être déterminée par suite des pertes.

TABLEAU N° 2
ESTIMATION DE L'ETAT CENTRAL D'UN REVETEMENT

Revêtement ou support	Type d'altération (sigle)	Coefficient pondéré de majoration γ	Echelles	Produits élémentaires	Remarques
PEINTURES	Altération de surface (Pa ou Ai)	A = 1	0 à 3	An	
	Farinage (F)	F = 2	0 à 4	Fn	
	Erosion (E)	E = 3	0 à 4	En	
	Cloquage (cloques non crevées) Ce (cloques crevées) Ce	<u>en immersion</u> Ce = 15 Cc = 30 <u>en atmosphère</u> Ce = 10 Cc = 15	0 à 5	Ce n Cc n Ce n Cc n	S'il y a présence simultanée de cloques crevées, la note n correspond à l'ensemble.
	<u>Décollement</u> (Couches superficielles) Ds (totalité de la peinture) Dp	Ds = 10 Dp = 20	0 à 3	Ds n Dp n	
	Faïencage (Fg)	Fg = 5	0 à 4	Fg n	Le faïencage observé sur les bitumeuses est une altération d'aspect Fg = 1.
	Fissuration	Fs = 10	0 à 4	Fs n	Le fendillement rentre dans cette catégorie
	<u>Ecaillage</u> (couches superficielles Ecs) (totalité de la peinture Ecp)	Ecs = 10 Ecp = 20	0 à 3	Ecs n Ecp n	
METALLISATION	Formation d'oxydes (OM)	OM = 100	0 à 4	OM n	
	Défaut d'adhérence (IM)	IM = 200	0 à 2	IM n	
	Corrosion du support (CA)	CA = 250	0 à 4	CA n	

Estimation de l'état du revêtement $\Sigma (A_i n \text{ ou } A_t n) + E n) + \dots + (DM n) + (CA n)$
 $\gamma_i n_i$

TABLEAU N° 3

revê- tement	Type d'altération symboles	Document de référence	Echelle de l'importance du défaut échelle n =	Explication ou remarque
P E I N T U R E	altération de surface (Aa ou Ai)		1 légère atténuation de la brillance 2 légères altérations de la couleur ou tachage peu étendu ou début de pollution 3 altérations totales de la couleur et/ou de la brillance et/ou pollution de toute la surface	Altération d'aspect : (A a) brillance, couleur, tachage Pollution par incrustations organiques ou minérales A i
	Farinage (F)	ASTM D659-44	1 très léger cliché n° 8 2 moyens cliché n° 6 3 plus accentués cliché n° 4 4 très importants cliché n° 2	L'estimation du farinage peut être faussée par la présence de poussières atmosphériques.
	Erosion (E)	ASTM D662-44	1 cliché n° 3 (début) 2 cliché n° 6 3 cliché n° 4 4 cliché n° 2 (généralisation)	
	Cloquage (Ce ou Cc)	ASTM D714-56	1 cliché n° 8 F (ou moins important) 2 clichés n° 8 M ou n° 4 F 3 clichés n° 8 D ou n° 4 M ou n° 2 F 4 clichés n° 4 D ou n° 2 M 5 cliché n° 2 D (ou plus important)	S'il y a présence simultanée de cloques crevées (Cc) et et non crevées (Ce), "n" cor- respond à l'ensemble.
	Décollement (Ds ou Dp)		1 moins de 5 % de la surface 2 de 5 à 10 % de la surface 3 plus de 10 % de la surface	Le décollement peut affecter la ou les couches superfi- cielles (Ds) ou la totalité de la peinture (Dp).
	Faïençage (Fg)	ASTM D660-44	1 cliché n° 8 (début) 2 cliché n° 6 3 cliché n° 4 4 cliché n° 2 (généralisation)	
	Fissuration (Fs)	ASTM D661-44	1 cliché n° 8 (début) 2 cliché n° 6 3 cliché n° 4 4 cliché n° 2 (généralisation)	Le fendillement qui peut être l'aggravation du faïençage entre dans cette catégorie.
	Ecaillage (Ecs ou Ecp)	ASTM D772-47	1 cliché n° 8 ou moins de 5 % de la surface 2 cliché n° 6 ou de 5 à 10 % de la surface 3 cliché n° 4 ou plus de 10 % de la surface	L'écaillage peut affecter la ou les couches superficielles (Ecs) ou la totalité de la peinture (Ecp).
M E T A L L I S A T I O N	Formation de produits de corrosion (OM)		1 par points localisés 2 par plages localisées 3 par points sur toute la surface 4 généralisation de l'oxydation	Les oxydes peuvent former taches en surface par migration à travers le revêtement de peinture.
	Défaut d'adhérence (DM)		1 localisés 2 généralisés	
	Corrosion du support (CA)	Echelle Europé- enne	1 cliché Re 1 (1 piqure par dm ²) 2 cliché Re 2 (2 à 10 piqures par dm ²) 3 cliché Re 3 (1/5 de la surface rouillée) 4 généralisation	

Echelle n = 0 : aucune modification.

☒ Norme NF T.30 001

TABLEAU N° 4

ÉPAISSEURS MINIMALES DE MÉTALLISATION VALABLES
 DÉFINIES À LA SUITE DES ESSAIS

Types de métallisation	A M B I A N C E S (épaisseurs en microns)							
	Eau de mer		Eau douce		Ville et rurale		Maritime	
	Avec peinture	sans peinture	Avec peinture	sans peinture	Avec peinture	sans peinture	Avec peinture	sans peinture
ZINC	120	160	120	160	80	120	120	160
ALUMINIUM	160	200	160	200	120	160	160	200
ALLIAGE 85-zinc 15-Alum.	80 à 120 ⁺	> 120	80	120	80	120	80 à 120 ⁺	120

Nota : Pour ce qui concerne l'alliage 60/40 (zinc-aluminium), les résultats obtenus ne paraissent pas susceptibles de compenser les difficultés de fabrication.

⁺ chiffre correspondant au revêtement utilisé pour les essais.

CEFRACOR

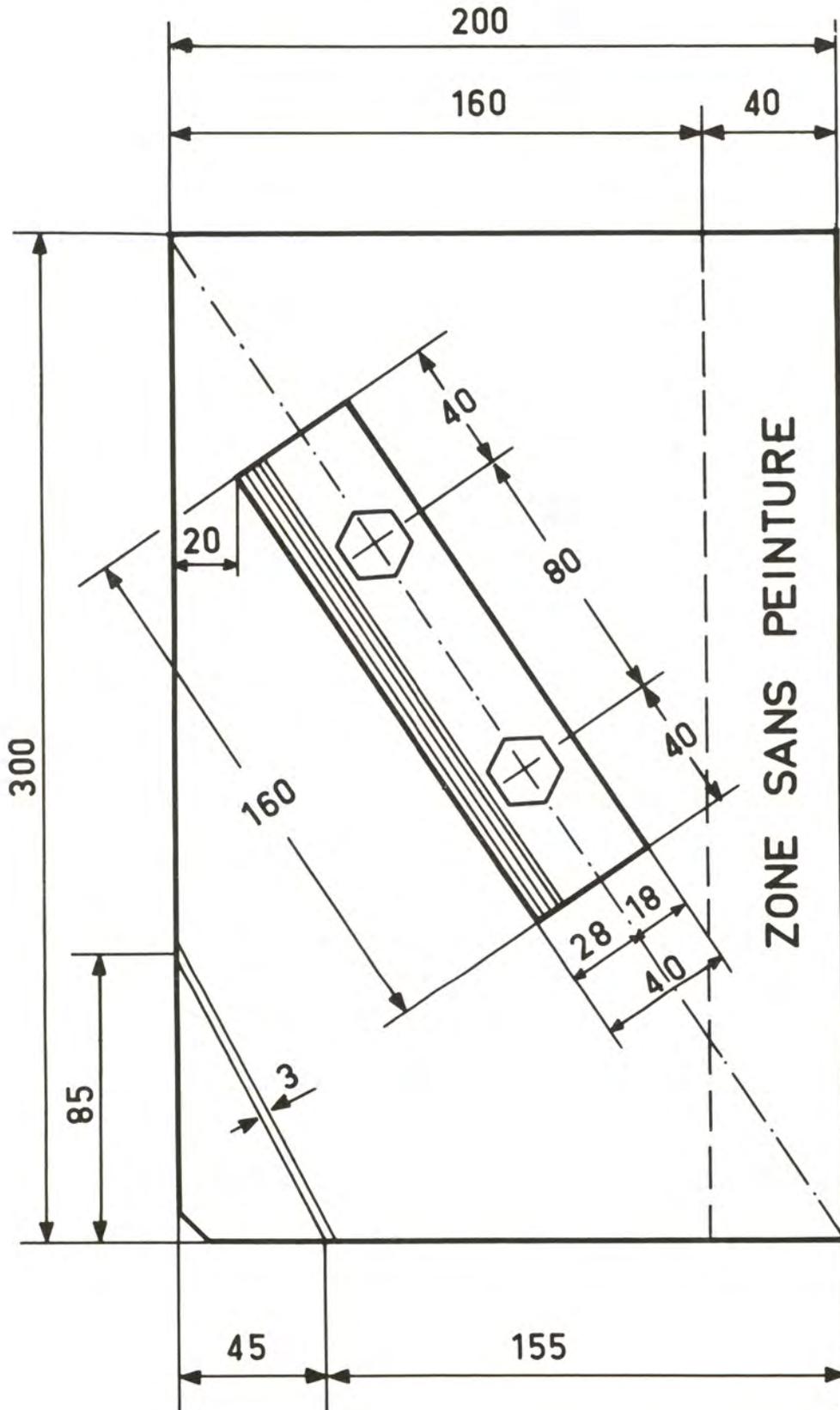


Figure 1

RELATION ENTRE LES DEFAUTS D'ELABORATION DES TOLES NAVALES
ET LE DEBUT DU PROCESSUS DE LEUR CORROSION

Par

Professeur Emanuel D. MOR

Directeur du Laboratoire de Corrosion Marine des Métaux à Gênes

INTRODUCTION

Beaucoup de causes peuvent favoriser l'amorce du processus de corrosion sur les tôles navales, quoique on ne retienne le plus souvent que les défauts superficiels d'élaboration.

On sait, en effet, que bien souvent il y a des motifs de discussion entre les armateurs qui se plaignent et de la corrosion rapide de la coque et l'établissement sidérurgique qui a fourni les tôles.

Quel est le critère de défaut que doit retenir le chantier naval pour rebuter la tôle ?

Quelle importance d'autre part doit-on donner au défaut physique si ensuite on n'attache pas d'importance à quelque chose qui peut être plus grave que le défaut lui-même, par exemple à un décalaminage imparfait ?

Certainement on peut affirmer que toute hétérogénéité superficielle, physique ou chimique, engendre une différence de potentiel avec formation possible de régions anodiques et cathodiques en favorisant en présence d'électrolyte l'amorce de la corrosion.

Sur la base de tels concepts, on voit clairement comme il est difficile de discerner sur la tôle les causes possibles d'amorce du processus de corrosion séparément, car c'est plutôt l'ensemble des différents paramètres qui agit sur l'amorce du processus lui-même.

On peut se demander si un grenailage assez efficace pour éliminer totalement la couche de calamine (fortement cathodique par rapport à l'acier de base) pourrait tout au moins, d'une façon ou d'une autre, atténuer l'effet des défauts superficiels.

Il n'y a aucun doute que là où le défaut pénètre profondément dans la tôle, l'amorce de la corrosion à cet endroit, se produira plus facilement et avec plus d'importance quand la couche de calamine à proximité du défaut lui-même, sera plus étendue.

Au cas où le défaut (par exemple une rayure) se présente dans une zone décarburée, déjà à un potentiel inférieur à celui de l'acier de base, le phénomène pourra atteindre des proportions encore plus considérables.

On sait que la calamine, du moins celle qui nous intéresse, c'est-à-dire quand le laminage se termine à des températures supérieures à 575°C, est formée par une succession de couches d'oxydes de fer qui vont du moins oxydé au plus oxydé en partant de la surface du métal : FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃.

La couche de FeO (protoxyde) est la plus importante soit par son épaisseur (de 70 à 95 % de l'épaisseur totale de la calamine), soit pour le phénomène de corrosion, ainsi que Dechaux l'a mis en évidence avec tant de clarté dans ses travaux.

Le protoxyde de fer après sablage ou grenailage se présente en effet avec le même aspect (même couleur, même éclat) que l'acier. Le Fe₃O₄ (tétraoxyde, magnétite), présente une interface avec le protoxyde sous-jacent remarquablement rectiligne. Le Fe₂O₃ (sesquioxyde, hématite) est souvent discontinu et fragmenté. Leurs épaisseurs, par rapport à l'épaisseur totale de la calamine, sont respectivement : 4 à 20 % et 1 à 10 %.

Les différences de potentiel entre l'acier et la calamine, citées par les différents auteurs : Rowlands, Shreir [1], Vetter et mises en évidence par Dechaux [2], sont d'environ 300 - 400 mV en eau de mer. Ces trois types d'oxydes ont en outre des potentiels très voisins.

Les valeurs obtenues avec l'électrode à calomel saturé dans le même milieu à 20°C, sont de - 650 mV environ pour l'acier et - 200 mV pour la calamine, ce qui entraîne une d.d.p. entre l'acier et la calamine égale à 450 mV, donc comparable si non supérieure à celle qui existe entre le cuivre et le fer.

A l'heure actuelle, Dechaux dans ses expériences a constaté des zones décarburrées qui atteignaient une profondeur de 152 µm.

Le mécanisme de ce phénomène est bien connu. Il se produit localement par voie gazeuse à travers des fissures de la calamine. C'est dans ce cadre d'ensemble que nous allons examiner les défauts superficiels d'élaboration des tôles de coque.

ESSAIS DE CORROSION

Quels sont les ordres de grandeurs des d.d.p. qui peuvent s'établir entre acier de base et défaut ?

Certainement elles sont inférieures à celles qui proviennent d'hétérogénéités de nature chimique indiquées ci-dessus, mais de toutes façons elles sont capables de favoriser, du moins théoriquement, le début de l'attaque sur la surface anodique.

La validité de ce concept, bien connu, peut être mise en évidence, même lors d'une étude expérimentale, soit par des contrôles en comparant les potentiels suivant la technique conseillée par Dechaux (relevé de la topographie électrochimique grâce à l'usage d'électrodes de référence impolarisables réversibles par rapport à l'anion), soit colorimétriquement avec de la gelée d'agar-agar rendue conductrice avec du KCl et additionnée de ferricyanure de potassium et de phtaleine de phénol.

Réf. [1] Corrosion Ed. Goerges Newnes.

[3] 3rd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, October 1972.

On peut, avec de telles méthodes, soit relever sur la surface du défaut des valeurs de potentiel nettement plus basses par rapport à tous les points environnants, soit vérifier dans cette même zone une émission de Fe^{2+} (tâches bleuâtres).

Dans ce dernier cas la réponse est rapide si la surface est dégraissée et bien préparée et si la couche de gelée d'agar-agar recouvre entièrement l'éprouvette d'une manière uniforme ; on pense que l'oxygène est réparti également dans les défauts, au moins durant le bref délai nécessaire à la manifestation de la coloration.

D'autre part, il fallait tenir compte que dans la pratique il ne s'agit pas d'un échantillon de laboratoire de petites dimensions. De plus, il s'agit de la superposition d'un grand nombre de facteurs (par exemple : impuretés, inclusions non métalliques, type de laminage, température).

Il convenait donc de pousser notre recherche sur une série d'essais plus proches de la réalité de la technique navale.

En accord avec un chantier naval on a choisi un nombre suffisant de tôles rebutées ou du moins considérées avec ces défauts qui, sur la base de ce qui est dit ci-dessus, pouvaient avoir une relation vraisemblable avec l'amorçage du phénomène de corrosion, c'est-à-dire : grêlures, empreintes d'écaille de laminage, rayure, empreintes de calamine, empreintes de corps étrangers, meulage.

Les grêlures consistent en petites cavités (2 à 4 mm de diamètre), pas très profondes (1 mm environ). Elles se présentent souvent sur de très larges zones striées, elles sont provoquées par une écaille broyée, qui a laissé son empreinte mais n'a pas été éliminée par le jet d'eau sous pression auquel on a soumis finalement la tôle. Les grêlures sont visibles après grenailage ou après meulage (Figure 8).

Les empreintes d'écaille de laminage venant du lingot se présentent comme des cavités provoquées par des écailles à chaud sur la surface de laminage. Les empreintes d'écaille se présentent au hasard ; elles peuvent être plus ou moins nombreuses et ont une profondeur maximale de 1 à 3 mm environ (Figure 14).

L'origine du défaut est la suivante : quand le lingot est débarassé de son écaille, qui s'est formée lors du réchauffage, il peut arriver que des petites zones de certaines écailles ne se détachent pas et font des empreintes lors du laminage ultérieur.

Le fait qu'elles ne sont pas détachées peut être attribué soit à un comportement défectueux des jets, soit à une pression défectueuse de l'eau d'arrosage.

Les empreintes d'écailles peuvent ne pas être visibles après le laminage et apparaître au contraire après grenailage et meulage.

Les rayures sont des défauts superficiels, alignés, d'origine mécanique, dues à des corps étrangers capables de provoquer des déformations permanentes là où l'acier, ayant franchi sa limite élastique, s'écrouira.

Elles peuvent se former soit pendant la ligne de fabrication (rouleaux supports) soit lors de n'importe quelle phase de déplacement des tôles dans l'acierie ou après la fabrication (Figures 9, 10, 11).

Les empreintes de calamine sont de légers défauts superficiels caractéristiques de certaines tôles qui ont subi un traitement thermique de normalisation.

Ces empreintes sont dues à la calamine, broyée par les premiers cylindres de la planeuse à chaud.

En général de telles empreintes sont très courantes et la profondeur en est donnée par l'épaisseur de la calamine (0,1 à 0,3 mm environ) (Figures 15, 16).

Les empreintes de corps étrangers se présentent sous forme de cavités aux contours bien délimités avec différentes profondeurs et dimensions (Figures 17, 18, 19).

Ces empreintes se produisent lors des dernières phases du laminage.

Par meulage on n'entend pas un défaut originel de la tôle mais son altération superficielle qui se produit lorsque les tôles sont meulées pour éliminer certains des défauts précédents. Le meulage sur les éprouvettes que nous avons examinées a été fait avec des meules à grain grossier, à dureté moyenne et structure moyenne. Ces meulages donnent une surface dont la rugosité varie de 12 à 14 μm (Figures 20, 21, 22).

Comme nous le voyons, les défauts dont nous venons de traiter sont ceux qui sont à la limite de l'acceptation par le Chantier Naval. Les défauts majeurs (criques, brûlures, criqûres, replis de laminage etc...) ayant été écartés avec soin, ne sont pas pris ici en considération.

De toutes façons dans le but de vérifier l'influence de tels défauts sur le début et sur l'allure générale du processus de corrosion, on pensa, à part les essais électrochimiques cités ci-dessus et dont les figures sont omises dans ce texte, d'expérimenter un nombre suffisant d'éprouvettes, soit par quelques essais de corrosion accélérée soit par un essai de corrosion naturelle, en suivant l'attaque dans le temps et en contrôlant à la fin de l'expérience, les résultats au moyen d'une coupe métallographique et d'un examen au microscope.

Les éprouvettes furent prises dans deux tôles qui furent rebutées après grenailage et qui comportaient les défauts de surface cités ci-dessus.

Les tôles sur lesquelles on a prélevé les éprouvettes étaient en acier de coque du type ordinaire "SS" (Cahier des Charges R.I.N.A.) appartenant à la même coulée et dont l'analyse est la suivante :

C	= 0,16
Mn	= 0,89
Si	= 0,23
P	= 0,013
S	= 0,023
Ni	= 0,27
Cr	= 0,06
Al	= 0,034

Les éprouvettes à essayer dans les différents milieux corrosifs, furent préparées d'une façon classique.

Nous avons tenu compte du fait que chaque essai devait être en même temps exécuté sur une éprouvette avec défaut d'importance moyenne, sur une autre avec défaut très accusé et enfin sur une troisième éprouvette ne comportant pas de défaut.

Le cycle des opérations effectuées sur les tôles est le suivant :

- a - Traçage des éprouvettes sur les tôles.
- b - Découpage au chalumeau des éprouvettes, perçage et meulage des angles.

- c - Grenailage.
- d - Poinçonnage du repère.
- e - Photographie des éprouvettes grenailées.
- f - Application d'un système normal de peinture (anticorrosive au caoutchouc chloré, couche de finition et, pour l'essai en mer, couche antisalissure).
- g - Photographie des éprouvettes peintes.

On choisit les essais de corrosion suivants :

- Essai d'exposition au brouillard salin (Norme A.S.T.M. B 117-64) pendant 720 h de brouillard effectif.
- Essai en immersion continue pendant 161 jours (Norme A.S.T.M. B 185-43 T).
- Essai en immersion alternée pendant 72 jours (Norme A.S.T.M. B 192 - 44 T).
- Essai sur radeau pendant une durée de 324 jours avec début fin de juin et immersion à 1,5 m de profondeur. La nappe d'eau de mer choisie (44°25'42" lat. N - 8°55'44" long. E) était à l'embouchure Est du port de Gênes très près de la Station Expérimentale de notre Laboratoire, ce qui permit de connaître tout le long de l'expérience les principales données hydrologiques et biologiques de la mer.

On expérimenta en tout 72 éprouvettes : 18 en exposition au brouillard salin, 18 en immersion continue, 18 en immersion alternée, 18 sur radeau.

Chaque essai comportait 6 éprouvettes avec défaut important, 6 avec défaut moyen, et 6 sans défaut.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et se réfèrent au début du processus de corrosion sur l'acier.

Dans tous les essais les phénomènes du début de "cloquage" ou de corrosion préférentielle, ne correspondent pas d'une façon sélective aux défauts superficiels, sauf pour les rayures et quelques cas d'empreinte de corps étrangers ou de grêlures importants.

De toute façon on constata un début précoce de l'attaque corrosive correspondant au poinçonnage du repère.

EXAMEN METALLOGRAPHIQUE

On examina seulement les éprouvettes avec des défauts importants. Deux échantillons furent pris, un dans la zone du défaut et l'autre dans la zone sans défaut.

On a, pour chacun des échantillons, préparé la surface à coupe orthogonale par rapport à celle du laminage, afin de pouvoir examiner un éventuel défaut en profondeur dans le sens de l'épaisseur.

Toutes les sections ont été très soigneusement préparées pour l'examen micrographique comme suit :

- a - sans attaque : pour mettre en évidence le type éventuel de corrosion.
- b - avec attaque Oberhoffer : pour mettre en évidence la structure dendritique.
- c - avec attaque Nital 2 % : pour mettre en évidence la structure secondaire. cette attaque n'a pas fourni, en général des informations utiles concernant les défauts.

GRELURES

La section de l'échantillon dans la zone du défaut (Figure 7) met en évidence que dans certaines zones le bord extérieur de l'échantillon est très découpé ce qui s'attribue facilement au phénomène de corrosion.

Immédiatement au-dessous on peut observer une bande de l'épaisseur d'environ 0,1 mm, très riches en petits globules d'oxyde qui, s'étant formés facilement lors des réchauffages qui précèdent le laminage, étaient solubles à haute température et ont précipité durant le refroidissement du métal après le laminage, à cause de la diminution de solubilité.

Cette bande est pratiquement parallèle à la surface de laminage.

Ces inclusions examinées à un agrandissement plus fort (Figure 8) montrent parfois que l'une des phases présente une forme dendritique caractéristique. Une telle constatation pourrait montrer que la phase dendritique est précipitée, alors que le reste de l'inclusion était encore à l'état liquide, ce qui ne se vérifie pas dans les inclusions qui s'opèrent à froid, à cause de l'oxydation due au processus de corrosion.

La section d'un échantillon dans une zone sans défaut présente toutefois la même quantité d'inclusions que celle que nous avons trouvée sur l'échantillon avec défaut, tandis que le bord de l'échantillon se présente bien moins découpé, ce qui met en évidence une attaque mineure.

RAYURES

La figure 9 met en évidence ce défaut dans une section perpendiculaire à la surface de la tôle.

Le défaut, dans la partie extérieure, mis en évidence par la figure 10, présente une fente aux bords oxydés.

On exclut qu'une telle oxydation se soit produite lors du travail à chaud, étant donné qu'on ne note pas de formation de petites inclusions globulaires, caractérisées par ce type d'oxydation.

Les zones oxydées se sont formées facilement lors du séjour de l'acier dans l'eau de mer, sur des fissures provoquées à froid par l'outil. Celui-ci en rayant l'acier l'a entraîné latéralement : d'où d'autres petites fissures. La rayure peut donc avoir influencé l'allure du phénomène corrosif.

La figure 11 met en évidence la structure primaire (attaque Oberhoffer) de l'éprouvette avec les dendrites coupées et élimination de l'acier.

Il est évident ainsi que la rayure a été produite après laminage de la tôle.

EMPREINTES D'ECAILLES DE LAMINAGE

Les figures 12 et 13 (détail) mettent en évidence, dans les sections orthogonales à la surface du laminage, l'état de l'acier dans la zone du défaut.

La figure 14 montre l'allure des dendrites après attaque Oberhoffer. On note qu'en ce cas-là les dendrites parallèles au bord, ont subi une déformation permanente.

On en déduit que l'écaille était adhérente à l'acier durant le laminage.

Pour notre étude, on peut conclure que la présence de l'empreinte d'écaille

n'a pas apporté d'altérations dignes d'être notées dans l'allure du processus corrosif subi par l'éprouvette examinée.

EMPREINTE DE CALAMINE

L'examen métallographique de l'échantillon relevé dans la zone du défaut : figures 15 et 16 (détail) a mis en évidence qu'il n'y a pas de grosses différences entre cette zone et celle qui est loin du défaut.

Cette constatation a été confirmée dans nos essais de corrosion.

EMPREINTES DE CORPS ETRANGERS

Dans l'échantillon : figures 17 et 18 (détail) on remarque l'oxydation due au réchauffage de l'acier avant le laminage, comme dans les cas précédents. A partir de la formation de la structure primaire (Figure 19) on peut établir, en outre, que l'empreinte de corps étranger a été produite par refoulement sans élimination de l'acier durant le laminage.

L'examen effectué dans une zone sans défaut n'a pas révélé des différences importantes.

Les essais de corrosion, d'autre part, ont confirmé cette constatation.

MEULAGE

Dans la zone meulée (Figure 20) on ne remarque pas le type d'oxydation que l'on avait déjà rencontré et décrit dans les échantillons précédents et qui est présent au contraire dans l'échantillon pris dans une zone non meulée (Figure 21).

Cette différence met en valeur l'hypothèse que l'oxydation remarquée auparavant est due exclusivement au réchauffage de l'acier avant laminage, parce que si elle était due à la corrosion, elle devrait être présente également dans la zone meulée.

La figure 22 met en évidence enfin, par attaque Oberhoffer, l'élimination partielle de l'acier venant du meulage.

CONCLUSIONS

D'après les résultats obtenus par les différentes expériences nous pouvons conclure ce qui suit :

Les défauts sur les tôles de coque, dans les limites de compétence du Chantier Naval, se présentent, du point de vue électrochimique comme des surfaces anodiques donc, tout au moins théoriquement, comme des points d'amorce du processus corrosif.

Même si un tel concept semble appuyé par la mise en évidence d'une émission préférentielle des ions Fe^{2+} dans les zones du défaut au début du processus corrosif lui-même. Le relevé des potentiels avec les méthodes conseillées par Dechaux, nous montre cependant que c'est seulement dans les cas de défauts importants et en particulier de défauts provoqués à froid (rayures, poinçonnage etc...) que l'on peut parler d'amorces certaines de corrosion.

On retiendra en outre qu'un tel phénomène doit être pris en considération

étant donné que dans la pratique, le décalaminage imparfait et la coïncidence du défaut avec des zones décarburées, peuvent vraiment augmenter le potentiel jusqu'à des valeurs compromettantes, même si la tôle est protégée par un revêtement.

En examinant les résultats des essais on déduit qu'une bonne peinture, si l'on a effectué avant un grenailage efficace et contrôlé, peut lutter contre les défauts d'élaboration des tôles pour construction navale.

La présence d'un pigment à action anticorrosive dans la couche de peinture primaire en plus de son action inhibitrice unifie les différences de potentiel (inhibition anodique et cathodique) sur la surface métallique.

C'est seulement dans les cas où les valeurs de ces différences de potentiel dépassent la possibilité d'action inhibitrice des pigments que nous avons trouvé une attaque corrosive, c'est-à-dire comme nous l'avons dit ci-dessus dans le cas de défauts importants provoqués à froid (rayures, poinçonnage).

Dans ce cas là une protection cathodique serait nécessaire.

On peut conclure enfin que les essais de corrosion que nous avons fait n'ont pas été influencés par les défauts suivants : empreintes d'écailles de laminage, empreintes de calamine et meulage. Les grêlures, la rayure et l'empreinte de corps étrangers, au contraire, peuvent influencer le début du processus corrosif.

TABLEAU 1 - ESSAI AU BROUILLARD SALIN : Début du processus corrosif

Défaut essayé	Défaut en degré grave	Défaut en degré moyen	Eprouvette sans défaut
GRELURES	Après 346 heures	Après 346 heures	Après 350 heures
EMPREINTE D'ECAILLE EN LAMINAGE	" 256 "	" 280 "	" 280 "
RAYURES	" 60 "	" 100 "	" 300 "
EMPREINTE DE CALAMINE	" 300 "	" 320 "	" 348 "
EMPREINTE DE CORPS ETRANGERS	" 260 "	" 300 "	" 300 "
MEULAGE	" 270 "	" 290 "	" 290 "

TABLEAU 2 - ESSAI EN IMMERSION CONTINUELLE : Début du processus corrosif

Défaut essayé	Défaut en degré grave	Défaut en degré moyen	Eprouvette sans défaut
GRELURES	Après 10 jours	Après 14 jours	Après 15 jours
EMPREINTE D'ECAILLE DE LAMINAGE	" 13 "	" 15 "	" 14 "
RAYURES	" 8 "	" 10 "	" 15 "
EMPREINTE DE CALAMINE	" 14 "	" 16 "	" 15 "
EMPREINTE DE CORPS ETRANGERS	" 8 "	" 12 "	" 15 "
MEULAGE	" 13 "	" 14 "	" 14 "

TABLEAU 3 - ESSAI EN IMMERSION ALTERNEE : Début du processus corrosif

Défaut essayé	Défaut en degré grave	Défaut en degré moyen	Eprouvette sans défaut
GRELURES	Après 30 jours	Après 30 jours	Après 25 jours
EMPREINTES D'ECAILLE DE LAMINAGE	" 20 "	" 23 "	" 24 "
RAYURES	" 15 "	" 18 "	" 20 "
EMPREINTE DE CALAMINE	" 20 "	" 25 "	" 25 "
EMPREINTE DE CORPS ETRANGERS	" 24 "	" 25 "	" 26 "
MEULAGE	" 20 "	" 23 "	" 22 "

TABLEAU 4 - ESSAI EN IMMERSION SUR RADEAU : Début du processus corrosif

Défaut essayé	Défaut en degré grave	Défaut en degré moyen	Eprouvette sans défaut
GRELURES	Après 10 jours	Après 11 jours	Après 12 jours
EMPREINTE D'ECAILLE DE LAMINAGE	" 11 "	" 13 "	" 13 "
RAYURES	" 7 "	" 8 "	" 12 "
EMPREINTE DE CALAMINE	" 13 "	" 12 "	" 14 "
EMPREINTE DE CORPS ETRANGERS	" 10 "	" 10 "	" 13 "
MEULAGE	" 12 "	" 14 "	" 13 "



Figure 7 (Grêlures) 100:1

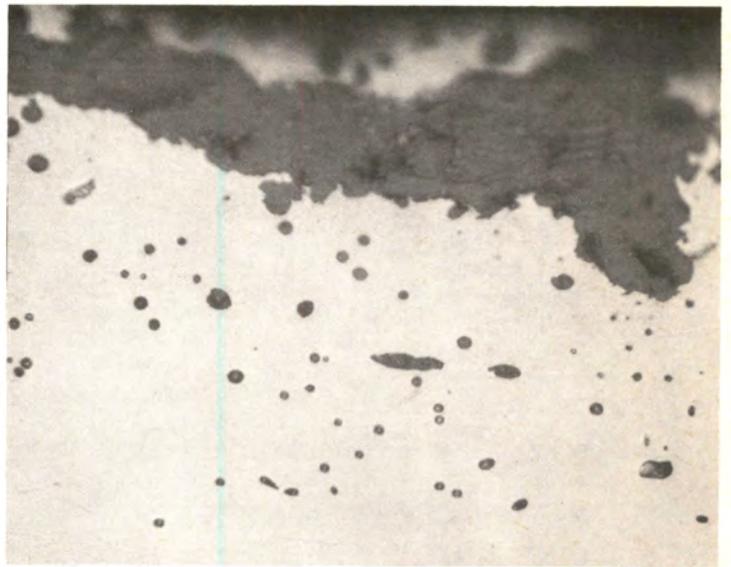


Figure 8 (Grêlures) 500:1

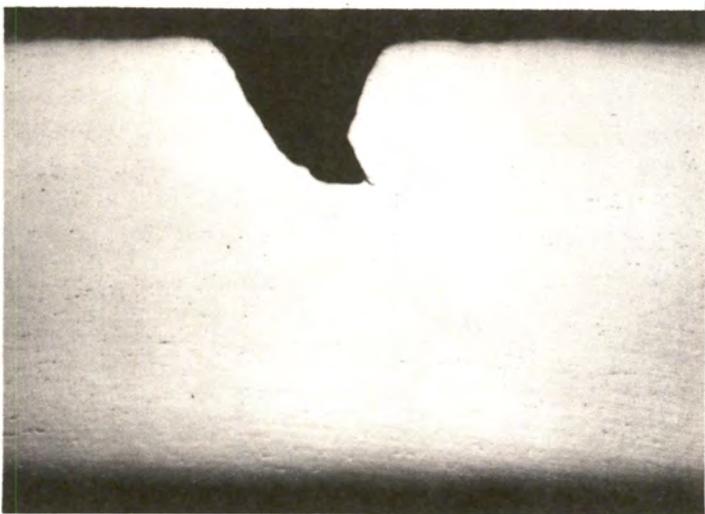


Figure 9 (Rayures) 10:1

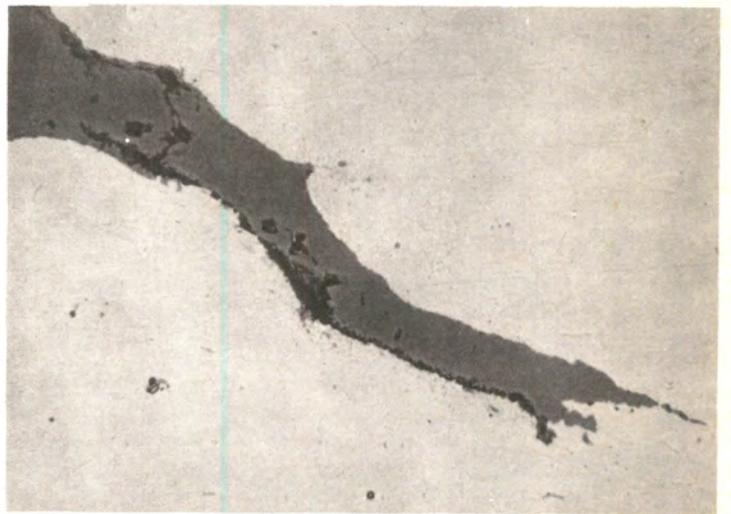


Figure 10 (Rayures) 500:1

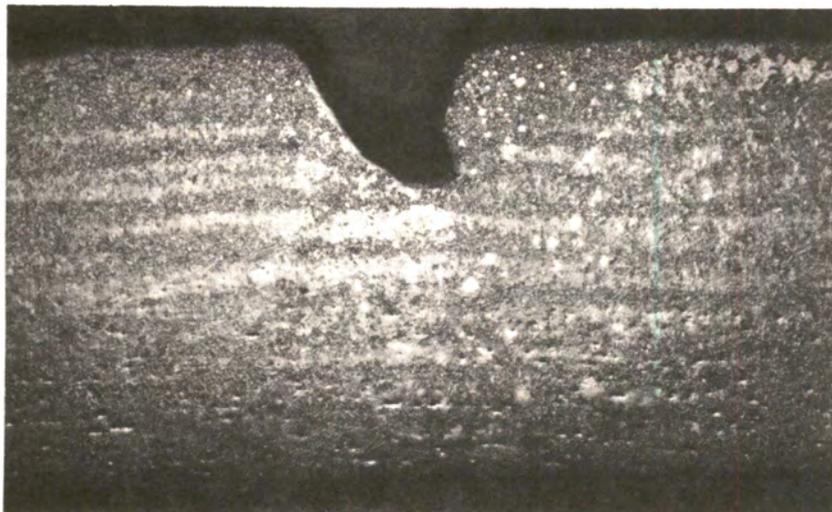


Figure 11 (Rayures) 10:1



Figure 12 (Ecaille de laminage) 50:1

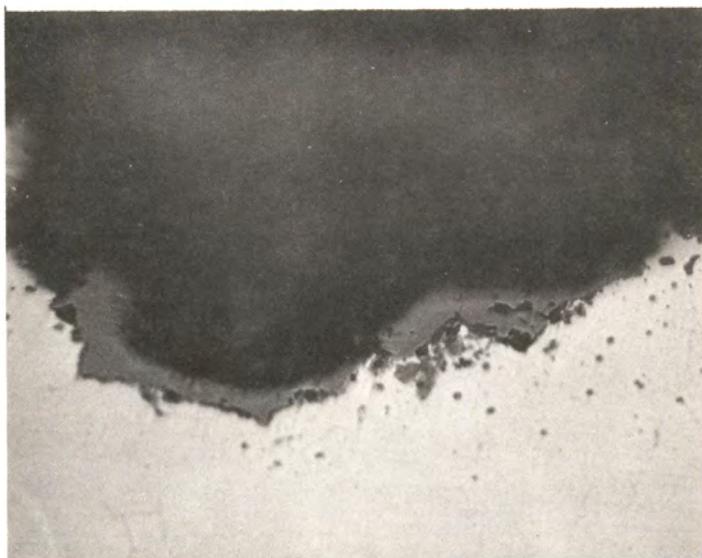


Figure 13 (Ecaille de laminage) 500:1

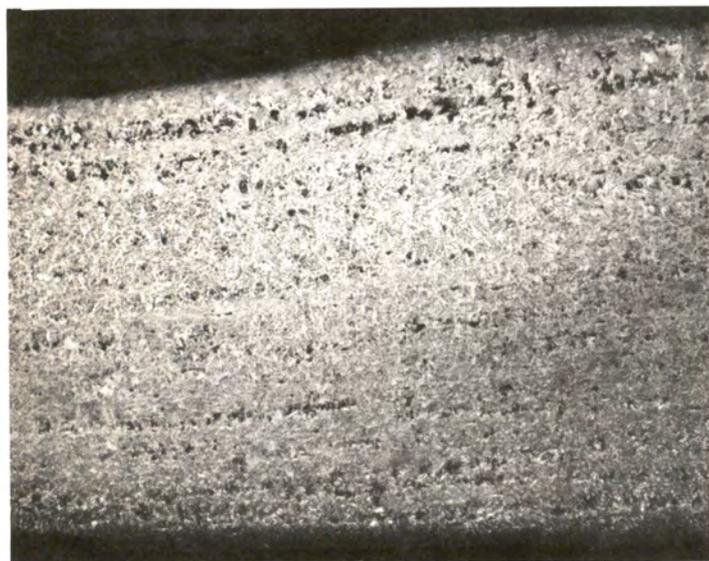


Figure 14 (Ecaille de laminage) 10:1



Figure 15 (Empreinte de calamine) 50:1



Figure 16 (Empreinte de calamine) 500:1



Fig. 17 (Empr. de corps étrangers) 100:1

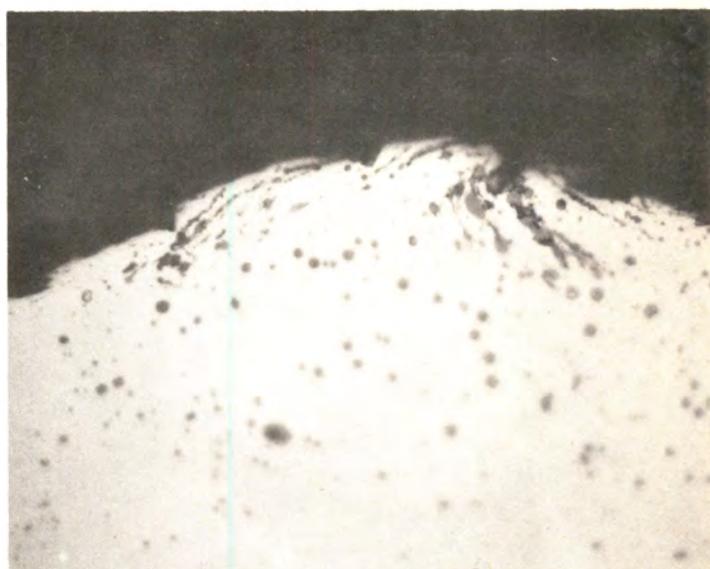


Fig. 18 (Empr. de corps étrangers) 500:1

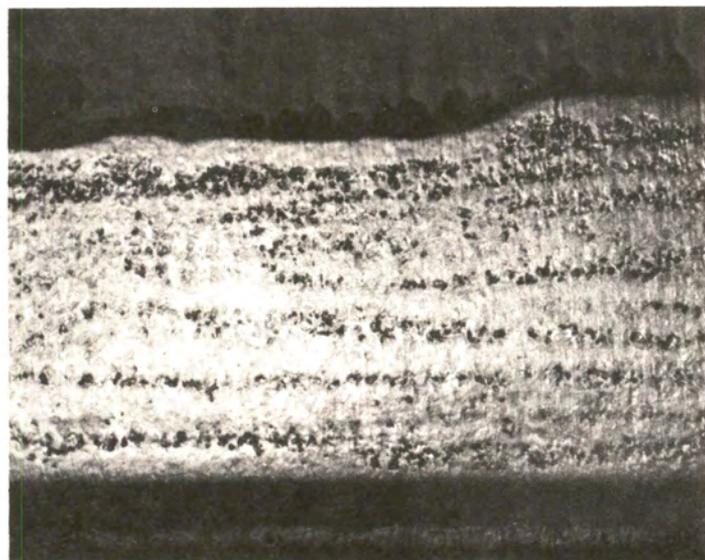


Fig. 19 (Empr. de corps étrangers) 10:1

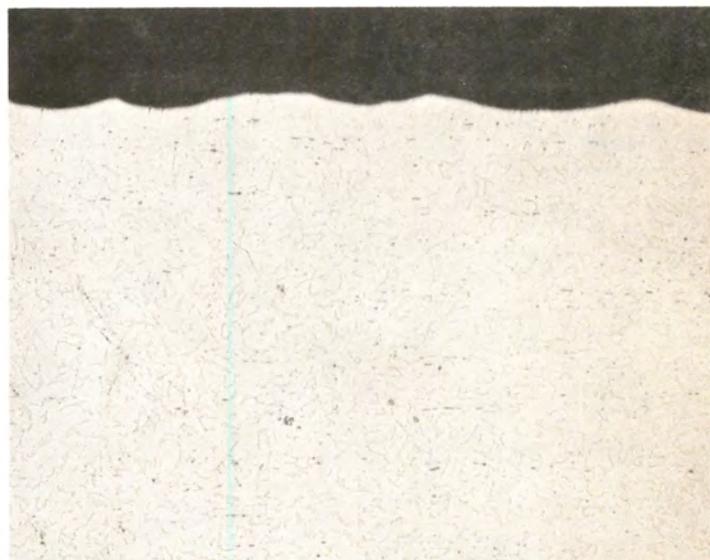


Fig. 20 (Meulage) 50:1



Fig. 21 (Meulage) 100:1

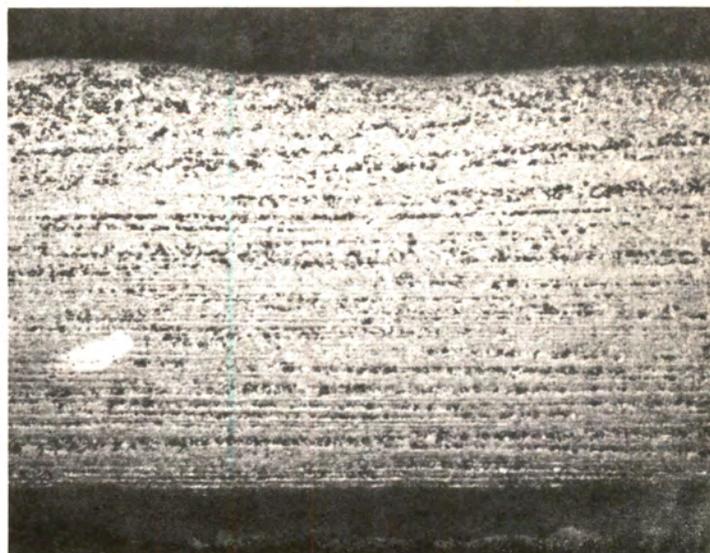


Fig. 22 (Meulage) 10:1

LES ALLIAGES DE NICKEL UTILISES DANS LES STRUCTURES ET
LES APPAREILS IMMERGES OU SEMI-IMMERGES DANS L'EAU DE MER

Par

W.W. Kirk, Directeur du "Francis L. LaQue Corrosion Laboratory", The International Nickel Company Inc., B. Todd, Ingénieur, International Nickel Ltd., J. Grilliat, Ingénieur, International Nickel France.

INTRODUCTION

Dans le choix d'un matériau devant être utilisé dans l'eau de mer, les deux propriétés les plus importantes sont la résistance à la corrosion et les caractéristiques mécaniques. De nombreux alliages contenant du nickel satisfont à ces propriétés, par exemple les aciers inoxydables, certains aciers à haute résistance, les alliages cuivreux (cupro-aluminiums, cupro-nickels), les alliages à base de nickel (nickel-cuivre, nickel-chrome-molybdène et nickel-chrome-fer-molybdène). Les propriétés de quelques-uns de ces matériaux utilisés en génie océanique ont fait l'objet de précédentes publications [1 - 12]. Parmi ces matériaux, trois groupes seulement seront traités :

- les cupro-nickels, particulièrement le nickel 90/10,*
- les alliages nickel-cuivre, comme le Monel 400,**
- les alliages nickel-chrome-molybdène et nickel-chrome-fer-molybdène, Inconel** 625 et IN-691.

LES ALLIAGES CUIVREUX

Les alliages à base de cuivre ont été utilisés il y a de nombreuses années dans les applications marines pour leur résistance à la corrosion par l'eau de mer et sont encore largement employés à cet effet. En général, leur taux de corrosion dans l'eau de mer est faible, le plus souvent inférieur à 0,02 mm/an, et ils sont peu sensibles à la formation de piqûres. Ces dernières années, le cupro-nickel 90/10

*Les compositions et les propriétés mécaniques de ces alliages sont données aux tableaux I et II.

**Marque déposée.

a été utilisé en tonnage important pour les applications marines et ce matériau a des propriétés qui le rendent particulièrement intéressant pour les emplois dans le génie océanique. Les plus courantes de ces applications, pour le tuyautage et les tubes d'échangeurs de chaleur sur les plates-formes de production de pétrole, sont bien connues, mais ces alliages sont également intéressants lorsque l'emploi nécessite l'utilisation d'un matériau résistant à la fois à la corrosion et aux salissures marines.

Les propriétés anti-salissures des alliages à base de cuivre ne sont pas toujours appréciées à leur juste valeur, mais sont néanmoins importantes pour de nombreuses applications. Les peintures anti-salissures employées en construction navale utilisent souvent les ions cuivre pour dissuader les organismes marins de se fixer sur les surfaces peintes ; la corrosion dans l'eau de mer des alliages de cuivre produit un effet anti-salissure identique. L'effet toxique des ions cuivre semble se limiter à la prévention de la fixation des organismes sur la surface des alliages de cuivre seulement, ces organismes pouvant se fixer sur les surfaces immédiatement voisines. Un effet comparable a été remarqué, à l'échelle microscopique, pour les peintures anti-salissures avec lesquelles les micro-organismes qui donnent naissance aux herbes marines, peuvent se fixer et se développer sur les résines utilisées comme liants pour l'oxyde cuivreux, agent anti-salissures de peintures marines. Les larves flottantes d'anatifes ne peuvent se fixer, étant de trop grande dimension pour s'établir sur les espaces entre les particules d'oxyde cuivreux. Des applications nouvelles telles que les grillages et clôtures utilisés en aquiculture font appel aux propriétés anti-salissures et de résistance à la corrosion des cupro-nickels.

L'alliage à 30 % de nickel a également une excellente résistance à la corrosion dans l'eau de mer et des propriétés mécaniques supérieures au cupro-nickel 90/10 ; cependant, ce dernier est le plus utilisé en génie océanique en raison de sa meilleure résistance aux salissures.

Le cupro-nickel 90/10

Cet alliage, outre 10 % de nickel, contient également 1,5 % de fer et 1 % de manganèse qui améliorent sa résistance à la corrosion dans l'eau de mer en mouvement. Il a été mis au point pour les tuyautages d'eau de mer mais il trouve également un large domaine d'applications pour les tubes d'échangeurs, les plaques tubulaires, les enveloppes d'instruments et dans la fabrication des boîtes à eau, des coques de navires et des caillebotis de plates-formes.

a - Résistance à la corrosion

Des essais de corrosion marine de longue durée ont été effectués au Laboratoire Francis L. Laque de International Nickel, à Harbor Island, Caroline du Nord, Etats-Unis, et sont illustrés sur la figure 1 [2]. La bande de dispersion est relative à une accumulation de résultats d'un grand nombre d'essais comportant des variations mineures de la composition chimique de l'alliage, de la température, etc... Le taux de corrosion tend à devenir uniforme et la formation de piqûres est rare en eau de mer propre. Le taux de corrosion initial est de 0,025 mm/an et est généralement inférieure à 0,0012 mm/an après 6 ans d'exposition près de la surface

des océans, à faible profondeur. Des essais effectués par Reinhart [3] à 713 et 1720 mètres de profondeur ont donné des résultats similaires, même sur des échantillons partiellement enfouis dans les sédiments des fonds marins.

Le cupro-nickel 90/10 a une haute résistance à la corrosion fissurante sous tension. Cette caractéristique est importante, cet alliage étant souvent utilisé dans les fabrications soudées et les tuyautages, lesquels nécessitent des opérations de travail à froid et de soudage. La possibilité de mettre en service ces fabrications sans relaxation des contraintes est un avantage souvent décisif. Helliwell et Williams [4] ont montré que les cupro-nickels 90/10 et 70/30 n'étaient pas fissurés après 2000 heures d'exposition dans un milieu ammoniacal alors que dans les mêmes conditions, les autres alliages cuivreux utilisés en eau de mer particulièrement le laiton à l'aluminium, se fissuraient en moins d'une heure (tableau III).

b - Propriétés anti-salissures

Il est généralement admis [5] qu'un taux de lixiviation du cuivre d'environ 0,1 gramme par mètre carré et par jour est nécessaire pour prévenir la fixation des anatifes en surface, bien qu'il faille jusqu'au double de cette valeur pour éviter l'accumulation de diatomées et de boues de bactéries. Ceci correspond à un taux de corrosion du cupro-nickel 90/10 de 0,0045 mm/an. La figure 1 montre que le taux de corrosion du cupro-nickel est voisin de cette valeur, même après plusieurs années de service et qu'il doit avoir de bonnes propriétés anti-salissures, ce qui se vérifie en pratique.

La figure 2 montre la jonction de deux faces d'une prise d'eau de mer. La partie recouverte d'un important dépôt de salissures marines est un grillage en acier galvanisé, tandis que la partie restée propre est en cupro-nickel 90/10. Ceci illustre bien le fait mentionné ci-dessus : l'effet anti-salissure est limité à la partie en alliage cuivreux, les organismes pouvant se fixer sur les parties immédiatement adjacentes. On n'a donc pas à craindre l'effet toxique sur l'environnement comme avec certaines substances anti-salissures, le chlore par exemple.

c - Les applications des propriétés anti-salissures et de tenue à la corrosion

Dans le génie océanique, de nombreuses applications exploitent cette combinaison de propriétés de résistance à la corrosion et anti-salissures des cupro-nickels. Nous venons de relater l'exemple d'une simple prise d'eau de mer de dimensions modestes, mais des usines côtières peuvent nécessiter des systèmes de prises d'eau beaucoup plus importantes, en ciment. On utilise alors le chlore comme agent anti-salissures, mais cela pose des problèmes de pollution de l'environnement. Aussi, a-t-on récemment utilisé avec succès de minces revêtements de cupro-nickel 90/10 sur la prise d'eau d'une centrale thermique.

Une autre application, déjà mentionnée, est la fabrication de clôtures pour l'aquiculture. Il y a actuellement en Europe plusieurs projets d'aquiculture et il est évident que le choix d'un matériau pour les clôtures va se poser pour ces installations. Bien que les matériaux synthétiques tels que le nylon et le polypropylène soient relativement peu coûteux et non sujets à la corrosion, ils ne résistent pas à la salissure et afin d'éviter la stagnation de l'eau de mer à l'intérieur

de l'enclos, la clôture doit être nettoyée si ces matériaux sont utilisés et cette opération peut être très coûteuse. L'utilisation de cupro-nickel 90/10 pour ces clôtures est un bon exemple d'utilisation de la résistance à la corrosion d'un matériau, associée à sa résistance à la salissure, permettant un faible coût d'entretien en service. Il a été également remarqué dans quelques installations expérimentales que les poissons nageant dans un espace enclos peuvent se blesser au contact des matériaux synthétiques alors que cet inconvénient est évité avec les grillages en cupro-nickel.

ALLIAGES A BASE DE NICKEL

Le nickel pur et les alliages à haute teneur en nickel ont tendance à se passiver dans l'eau de mer et leur tenue à la corrosion est caractérisée par un faible taux de corrosion générale, mais ils ont tendance à se piquer, particulièrement dans les interstices et sous les dépôts tels que les salissures marines. A ce propos, on doit mentionner que le nickel, à l'inverse du cuivre, n'est pas toxique pour les organismes marins et, lorsque les conditions sont réunies, se recouvre donc de salissures. Le nickel pur n'est pas utilisé pour ses propriétés de résistance à la corrosion par l'eau de mer, mais les alliages nickel-cuivre, nickel-chrome-fer-molybdène, sont largement utilisés.

a - Alliages nickel-cuivre

Le plus connu de ces alliages contient environ 66 % de nickel, 1 % de fer et 1 % de manganèse, le solde étant du cuivre. C'est le Monel 400, largement utilisé en construction marine. Dans l'eau de mer calme, le taux de corrosion générale est faible, mais il y a une légère tendance à la formation de piqûres. Les piqûres du Monel 400 sont généralement peu profondes et il y a rarement perforation, comme c'est quelquefois le cas avec les aciers inoxydables. Southwell et Alexander [6] ont montré que, après 16 ans d'exposition, la profondeur des piqûres sur le Monel 400 n'excédait pas celle qui avait été constatée après 2 ans d'exposition. Les résultats comparatifs [7] dans l'eau de mer calme sont les suivants :

<u>Matériau</u>	<u>Profondeur maximale de piqûres après 3 ans (mm/an)</u>
Inconel 625	0
Monel 400	1,07
Acier inoxydable 316	1,57
Acier doux	1,83

Des essais ont été également effectués dans les profondeurs océaniques [3] et ont montré des résultats similaires à ceux obtenus au voisinage de la surface. Le Monel 400, qui tend à se passiver dans l'eau de mer, est généralement plus noble que la plupart des autres matériaux avec lesquels il est en contact. La protection galvanique ainsi obtenue réduit la tendance à la piqûre, de telle façon qu'il peut être utilisé pour de nombreuses applications, par exemple pour les éléments de fixation à haute résistance, les arbres et les tubulures hydrauliques.

Applications en génie océanique

L'application la plus courante du Monel 400 en génie océanique est le gainage des structures d'acier pour les protéger contre la corrosion dans la zone d'éclaboussement. La corrosion des structures d'acier qui s'étend au-dessous et au-dessus du niveau de la mer se trouve à un maximum juste au-dessus du niveau des hautes eaux. Un profil typique de corrosion pour de telles structures est montré sur la figure 3. La protection cathodique ne peut être réalisée au-dessus du niveau de la marée haute, et la protection par peinture de cette zone est souvent sujette à subir des dégâts par les bateaux de service. Même en l'absence de ces dommages mécaniques, la durée de vie des peintures est limitée et il est difficile de repeindre sur le site même. La technique de gainage dans ces zones avec des feuilles minces de monel 400 a été mise au point il y a maintenant plus de 25 ans dans le Golfe du Mexique et des installations sont encore en service depuis plus de 20 ans et donnent toute satisfaction.

Dans cette application, la tendance à la piqûre de l'alliage en condition immergée n'est pas un problème du fait que les structures sont normalement protégées par un système de protection cathodique. Dans les conditions d'exposition atmosphériques de la zone d'éclaboussement, il n'y a pas de tendance à la piqûre et des feuilles minces de 0,45 mm d'épaisseur ont été utilisées, bien que les épaisseurs normalement utilisées soient supérieures (environ 1,2 mm).

De nombreuses expériences avec un gainage en Monel 400 ont été réalisées depuis de nombreuses années et les techniques d'application ont été mises au point et améliorées. Les premières installations étaient principalement des sections circulaires, mais les techniques de revêtement pour des sections en H sont maintenant bien au point. Il est prouvé qu'il n'est pas nécessaire [8] de nettoyer la surface de l'acier pour mettre à nu le métal, ni de rendre absolument étanche le gainage, les produits de corrosion venant colmater l'espace entre l'acier et l'alliage nickel-cuivre. L'absence d'oxygène évite toute corrosion profonde de l'acier sous-jacent.

La figure 4 [8] montre l'état de surface du gainage en monel 400 après 15 ans d'exposition au large des côtes des Etats-Unis, dans la zone d'éclaboussement. Cette technique a également été utilisée dans la Mer du Nord, particulièrement pour la protection des canalisations d'arrivée de pétrole brut jaillissant des fonds marins. Le pétrole provenant du puits est chaud et le taux de corrosion de l'acier nu peut atteindre plusieurs millimètres par an. Les revêtements en ciment sont quelquefois utilisés, mais ils peuvent subir des avaries mécaniques et l'acier sous-jacent mis localement à nu peut se corroder très rapidement.

b - Alliages nickel-chrome-molybdène et nickel-chrome-fer-molybdène

L'addition de chrome au nickel améliore sa résistance à la corrosion en milieu oxygéné, comme l'eau de mer, mais l'alliage obtenu reste sensible à la formation de piqûres et à la corrosion en crevasse. L'addition de molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres et en crevasse, mais en eau de mer il est nécessaire d'en ajouter des teneurs relativement importantes. Des additions convenables de chrome, de molybdène et quelquefois d'autres éléments tels que la cuivre, permettent d'obtenir des alliages dont la résistance à l'eau de mer est quasi

totale.

Les essais en laboratoire peuvent donner de bonnes indications sur le comportement à la corrosion de ces alliages mais il est préférable, et souvent nécessaire, de les essayer dans l'eau de mer naturelle et dans les conditions mêmes d'environnement prévues en service. Le principal critère de comportement de ces alliages étant leur résistance à la piqûre et à la corrosion en crevasse, il est nécessaire, pour obtenir des résultats valables, d'effectuer des essais longs et nombreux, représentatifs des conditions de corrosion par piqûres et en crevasse.

Les mesures électrochimiques et les essais d'immersion dans l'eau de mer ont montré l'influence des différents éléments d'addition sur la résistance à la corrosion en crevasse et sur la formation de piqûres des aciers inoxydables et des alliages nickel-chrome-fer. Flint [9] a résumé les résultats de tels essais comme suit :

L'augmentation de la teneur en chrome améliore la résistance à l'initiation des piqûres mais est moins efficace contre la corrosion en crevasse. Ce fait peut être relié à la nature des produits de corrosion formés dans la crevasse, ceux formés avec le chrome étant plus acides que ceux formés avec les autres éléments d'alliage.

L'augmentation de la teneur en nickel des aciers austénitiques améliore leur tenue à la corrosion par piqûres, mais accroît surtout leur résistance à la corrosion en crevasse. Ceci est dû à la nature des produits de corrosion formés avec le nickel, moins acides que ceux formés avec les autres éléments. C'est l'augmentation de la teneur en molybdène qui est la plus bénéfique pour améliorer à la fois la résistance à la formation de piqûres et à la corrosion en crevasse ; cet élément est d'ailleurs toujours ajouté aux aciers et aux alliages pour obtenir une telle résistance.

L'addition de cuivre ne paraît pas avoir d'influence sur la formation des piqûres dans les aciers inoxydables, mais elle réduit leur vitesse de propagation et limite l'étendue de la crevasse. On peut conclure de ceci que les alliages résistants à la corrosion par formation de piqûres et en crevasse doivent avoir une teneur en chrome d'environ 20 %, être riches en nickel et en molybdène, et contenir de préférence du cuivre. Plusieurs alliages de ce type répondent à ces impératifs, dont l'alliage Inconel 625 (22 % Cr, 9 % Mo, reste nickel), et un nouvel alliage récemment mis au point : l'IN-691 (35 % Ni, 17 % Cr, 9 % Mo, 1,7 % Cu, reste fer).

L'alliage 625 a été mis au point en tant que matériau pour haute température, mais sa composition était telle qu'elle devait correspondre à une très bonne tenue à la corrosion marine. De nombreux essais en eau de mer ont confirmé ce fait. Le tableau IV [9] indique les résultats de corrosion de longue durée de cet alliage sous forme de tôles et de fils, et montre qu'il a une très bonne résistance à la corrosion pour des conditions de formation de crevasses très sévères et pour des services atteignant 7 ans. Cet alliage a été utilisé dans le génie océanique pour des applications de haute fiabilité, notamment pour des armatures de câbles à très haute résistance pour lesquelles la résistance élevée (2000 N/mm^2) à l'état tréfilé à froid est particulièrement intéressante. On utilise également cet alliage pour ses bonnes propriétés de soudabilité. Il sert à recharger des aciers pour obtenir localement des surfaces ayant une haute résistance à la piqûre : rechargement de portées d'écouilles et de coques de sous-marins, portées d'arbres, revêtements d'arbres, etc...

L'alliage IN-691 a été spécialement mis au point pour obtenir une haute résistance à la formation de piqûres en eau de mer et une bonne résistance dans divers milieux chimiques. Comme on peut le voir d'après sa composition, il est moins coûteux que l'alliage 625 et pourrait être d'un emploi plus répandu que ce dernier.

On ne possède pas encore de résultats d'essais de corrosion marine de très longue durée sur cet alliage, mais des essais effectués à 50 mètres de profondeur dans la Mer du Nord ont montré qu'après un an, il n'y avait ni piqûres, ni crevasses [9]. Des essais similaires près de la surface ont donné également de très bons résultats.

CONCLUSION

1 - L'association d'une bonne résistance à la corrosion marine et d'une résistance aux salissures du cupro-nickel 90/10, permet d'augurer une extension des usages traditionnels de cet alliage, échangeurs, construction navale, vers des applications nouvelles telles que les clôtures pour pisciculture et les prises d'eau en mer.

2 - On évite les corrosions sévères des structures métalliques au large en les gainant de Monel 400 dans les zones d'éclaboussement. Cette solution, adoptée depuis 25 ans dans le Golfe du Mexique, est maintenant bien établie.

3 - Des alliages nickel-chrome-molybdène et nickel-chrome-molybdène-fer, résistant à la corrosion par piqûres et en crevasse, ont été mis au point et sont utilisés en génie océanique lorsqu'on recherche une haute fiabilité.

REFERENCES

- [1] COVERT R.A., TODD B., WELDON B.A.
Nickel containing Materials for Ocean Engineering - International Marine and Shipping Conference, London, June 1969.
- [2] ANDERSON D.B., ESIRD K.
Influence of Chromium on the Behaviour of Copper Nickel Alloys in Seawater
3 rd International Congress on Marine Corrosion and Fouling, October 1972.
- [3] REINHART F.M.
Corrosion of Materials in Hydrospace - US Naval C.E. Laboratory, Report N° R.504.
- [4] HELLIWELL B.J., WILLIAMS K.J.
The Effect of Composition on the Susceptibility to Stress Corrosion Cracking of some Wrought Copper Alloys - Metallurgia 1970, Vol. 81, pp 131-135.
- [5] BANFIELD T.A.
Anti-Fouling Compositions for Large Tankers - Oceanology International, 1972, pp 464-466.
- [6] SOUTHWELL C.R., ALEXANDER A.L.
Corrosion of Metals in Tropical Environments - Nickel and Nickel-Copper Alloys - Materials Protective , Vol. 8, N° 3, pp 39-44, (Mars 1969).
- [7] GLOVER T.
High Nickel Alloys in Marine Environments - Transactions of the Institute of Marine Engineers, Vol. 84, p. 616, 1972.
- [8] CREAMER E.V.
Splash Zone Protection of Marine Structures - Offshore Technology Conference Texas 1972, Paper 1274.
- [9] FLINT G.N.
Localised Corrosion of Stainless Steels and Nickel Chromium Iron Alloys-
Non encore publié.
- [10] GRILLIAT J.
Les Cupro-nickels résistant à la corrosion par l'eau de mer -
Matériaux et Techniques, N° 12, Vol. 61, décembre 1973.

- [11] GRILLIAT J.
Les applications des cupro-nickels en présence de l'eau de mer -
Matériaux et Techniques, N° 4-5, avril-mai 1974.

- [12] GRILLIAT J.
Les alliages de nickel résistant à la corrosion marine -
Propriétés - Applications - Colloque de l'ASTEO, février 1974.

TABLEAU I - COMPOSITION NOMINALE DES ALLIAGES (%)

Cupro-nickels				
Alliage	Cu	Ni	Fe	Autres
Cupro-nickel 90/10	Solde	10	1,5	Mn = 1,0 (max.)
Monel 400	31,5	66,0	1,35	Mn = 0,9

Alliages nickel-chrome-molbdène						
Alliage	C	Ni	Cr	Mo	Fe	Autres
Inconel 625	0,05	solde	18,5	9	3	Nb = 4,0
In-691	0,03	35	17,5	9	solde	Cu = 1,7

TABLEAU II - CARACTERISTIQUES MECANIQUES

Alliage	Limite d'élasticité		Charge de rupture N/mm ²	Allongement %
	à 0,2 %	N/mm ²		
Cu-Ni 90/10 (Tôle recuite)		160	350	37
Monel 400 (Tôle laminée à froid et recuite)		220	510	45
Inconel 625 (fil tréfilé à froid)		1950	2050	*
IN-691		260	670	45

* Suffisant pour la fabrication de câbles.

TABLEAU III - ESSAIS DE FISSURATION SOUS TENSION DANS UN MILIEU AMMONIACAL

Alliage	Etat initial	Dureté Vickers (HV5)	Durée de vie, en heures, dans la vapeur humide d'ammoniac*
Laiton 70/30	Ecroui 35 %	77	0,2
Laiton à l'aluminium	"	102	0,6
Cu-Ni 90/10	"	152	833 et 553**
Cu-Ni 70/30	"	203	2000**

* Arrêt de l'essai pour 50 % de relaxation de contraintes.

** Pas de fissuration, la relaxation des contraintes est due à l'amincissement par corrosion.

TABEAU IV

RESISTANCE DE L'INCONEL 625 A LA CORROSION PAR L'EAU DE MER

Echantillons	Milieu *	Durée	Résultat et remarque
Echantillons d'essai de corrosion sur bobine (spool test)	Eau de mer circulant à 0,6 m/s	6 ans	Pas d'attaque, même dans l'interstice formé entre la rondelle et l'échantillon
Echantillon de tôle de 300 mm x 100 mm	Eau de mer, mouvement de la marée	7 ans	Pas d'attaque
Echantillon de tôle, fissure interstitielle formée par la bakélite ou une rondelle de téflon	Eau de mer, mouvement de la marée	7 ans	Pas d'attaque, même dans la fissure
Echantillon de tôle 300 mm x 100 mm	Eau de mer circulant à 0,6 m/s	7 ans	Pas d'attaque
Echantillon de tôle, fissure interstitielle formée par la bakélite ou une rondelle de téflon	Eau de mer circulant à 0,6 m/s	5 ans - 10 mois	Attaque en crevasse de 0,28 mm sous le téflon. Pas d'attaque sous la bakélite
Fil enroulé autour de différents plastiques	Sédiments marins	2 ans	Pas d'attaque
Câble de 6 mm de diamètre, sans contraintes	Langstone Harbour, UK entièrement immergé	5 ans - 9 mois	Pas d'attaque, même aux interstices de contact avec les supports

*Sauf indication contraire, essais effectués au Laboratoire d'Harbor Island, Etats-Unis.

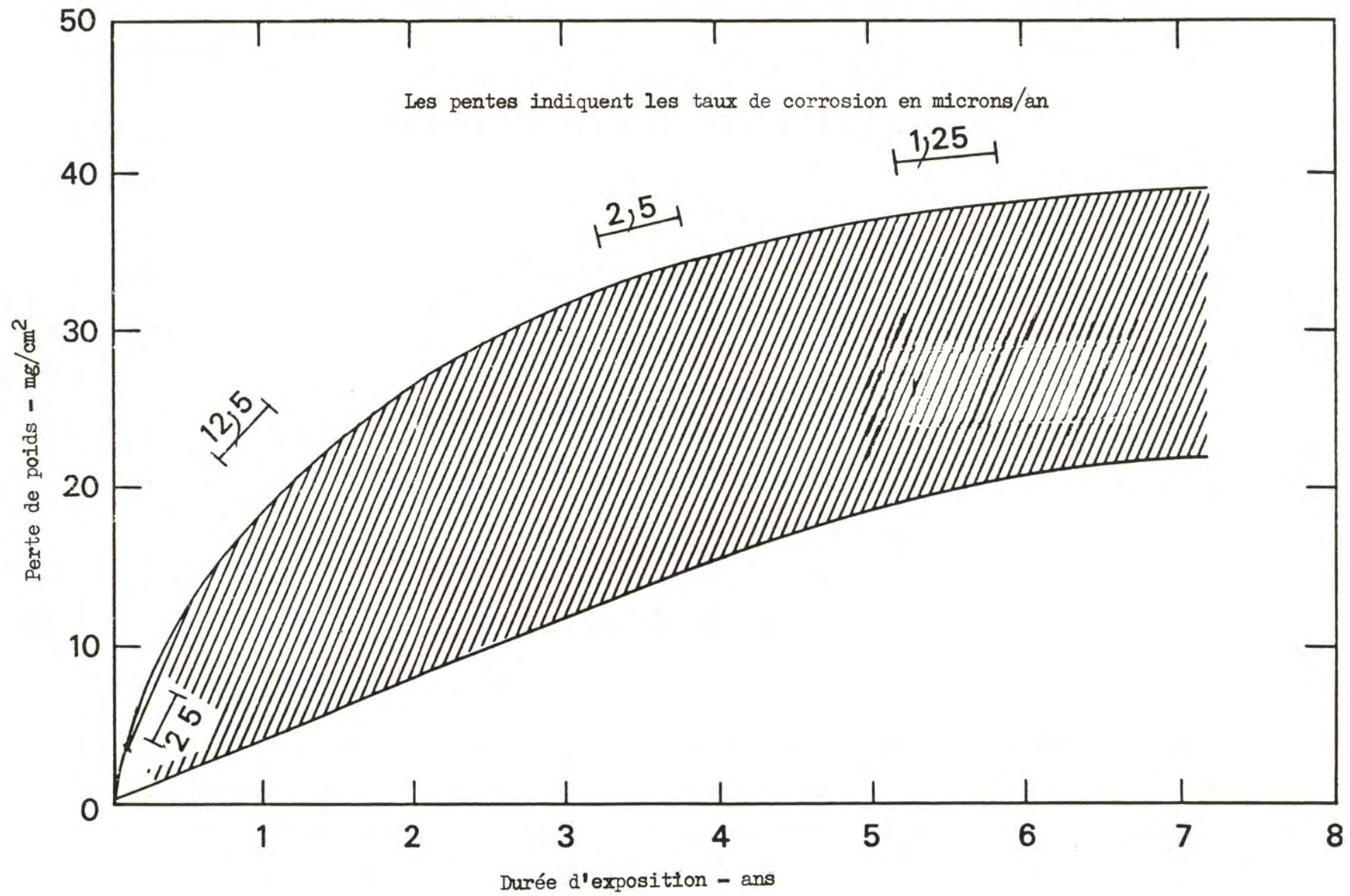


Figure 1 - Taux de corrosion du cupro-nickel 90/10 dans l'eau de mer en circulation à 0,61 m/s.



Figure 2 - Prise d'eau en mer au F.L. LaQue Corrosion Laboratory, Caroline du Nord, U.S.A. à la partie supérieure, treillage en cupro-nickel 90/10, non obstrué. A la partie inférieure treillage en acier galvanisé, obstrué par les salissures.

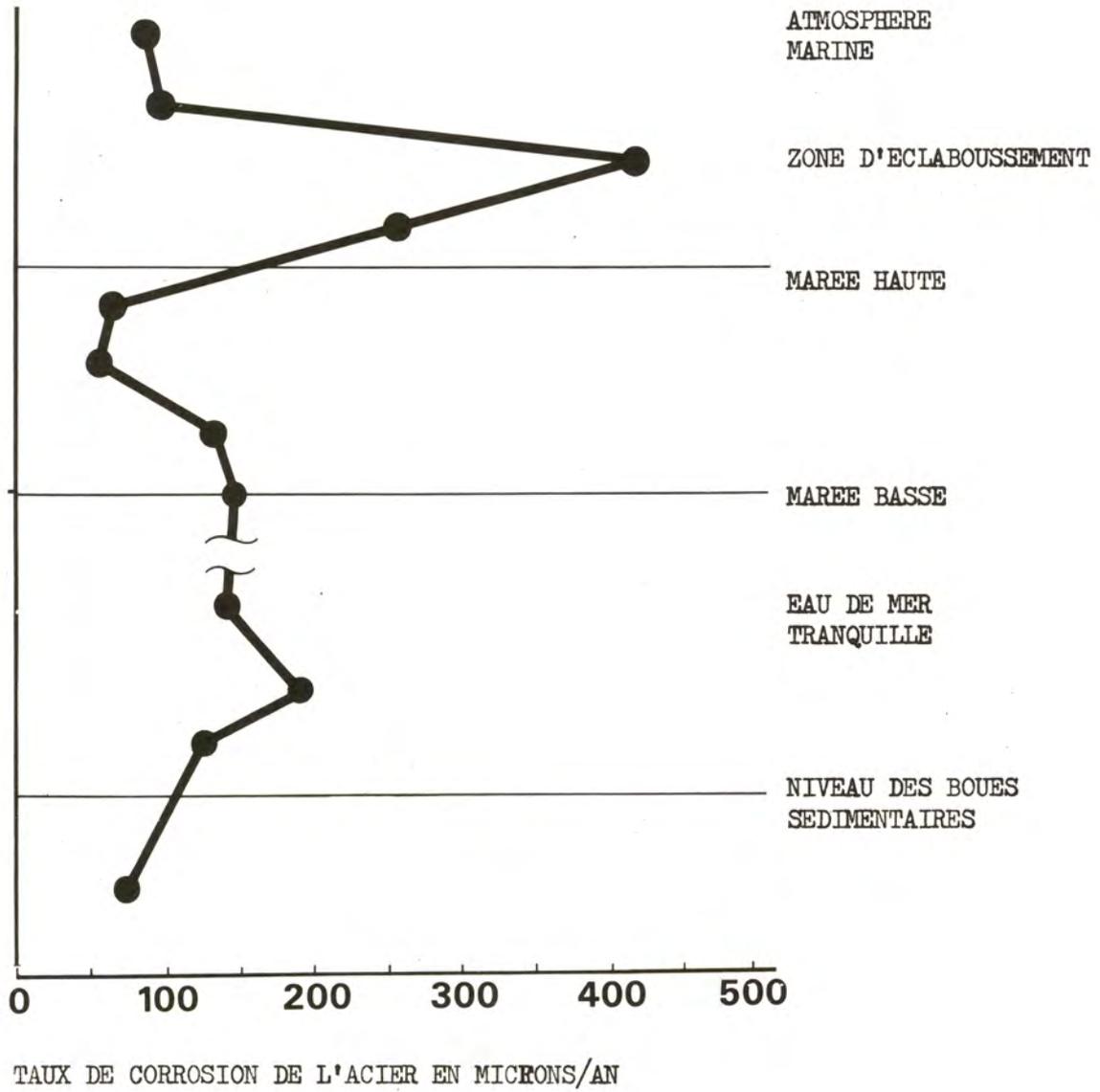


Figure 3 - Profil de corrosion d'un pieu d'estacade.

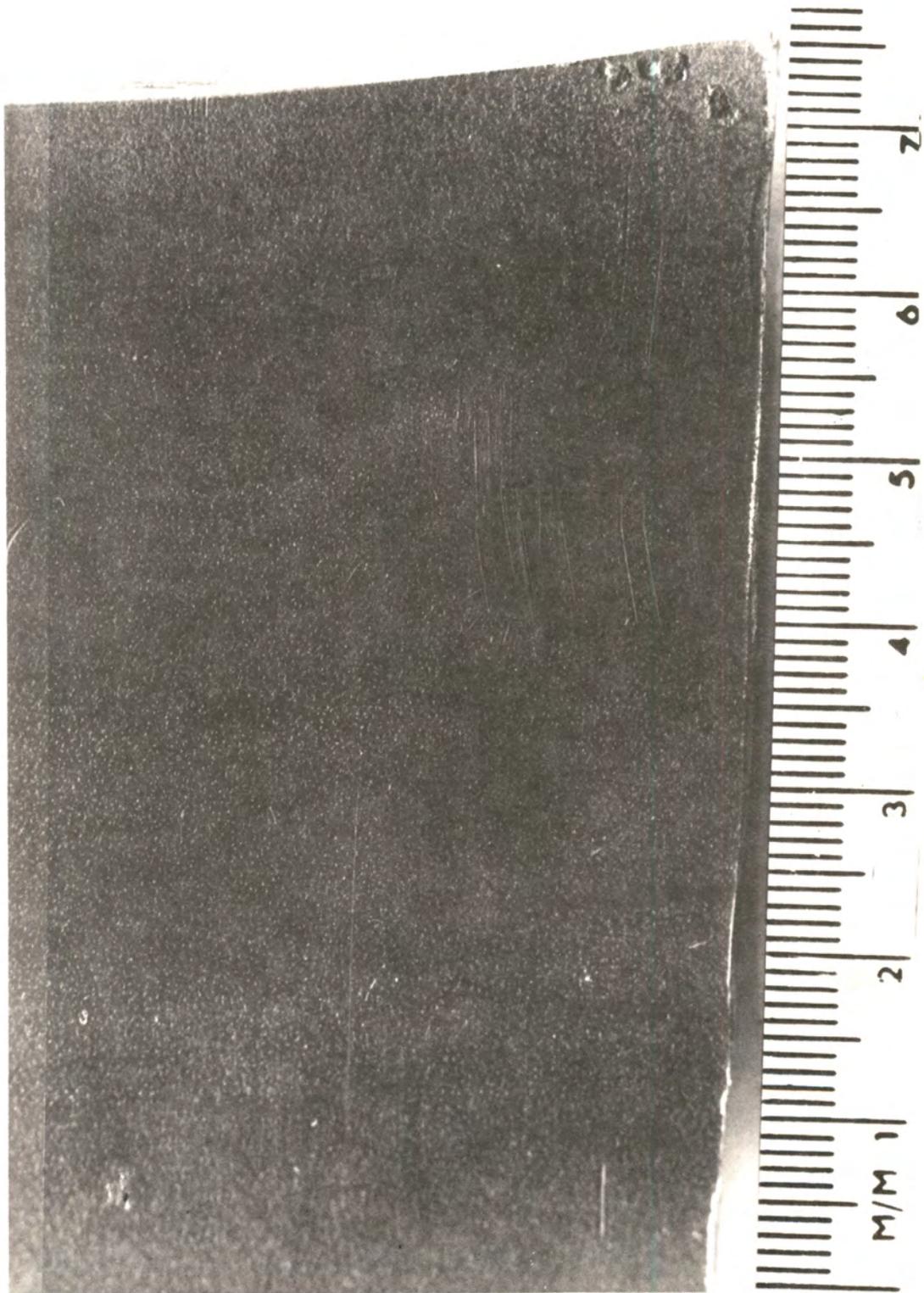


Figure 4 - Surface d'un gainage en Monel 400 après 15 ans d'exposition au large de la Caroline du Nord.

INFLUENCE DES CONDITIONS LOCALES
SUR LA PROTECTION CATHODIQUE DES STRUCTURES OFF-SHORE

Par

J.P. SAMARAN

(Elf - r.e.)

La mise en exploitation de gisements pétroliers en mer, par des profondeurs d'eau de plus en plus grandes, pose de nombreux problèmes pour assurer la protection cathodique des structures métalliques. L'origine de ces difficultés réside essentiellement :

- dans l'impossibilité d'effectuer des opérations lourdes au moyen de plongeurs par des profondeurs supérieures à 60 m, soit pour des modifications, soit pour des dépannages courants,

- dans la modification des caractéristiques du milieu naturel due, soit aux variations saisonnières de température, soit à l'influence d'apport d'eau douce lors des crues des fleuves ou de la fonte des glaces.

Sur la première difficulté, il est évident que l'on ne peut qu'attendre les progrès de la technique en matière d'opérations sous-marines. Bien que l'on puisse espérer obtenir bientôt des moyens permettant d'opérer par grande profondeur, il faut s'attendre à ce que leur coût soit très élevé.

La deuxième difficulté si elle peut être surmontée permettra une bonne définition des caractéristiques principales du dispositif de protection. Donc pour ce faire, nous devons disposer :

1 - De relevés précis des caractéristiques du milieu (notamment température, salinité ou résistivité, oxygène dissous, présence de bactéries sulfato-réductrices dans les vases). Ceci implique nécessairement qu'un certain délai intervienne entre la décision de la mise en exploitation d'un gisement sous-marin et la réalisation des installations de protection afin d'acquérir de telles données. Il faut signaler qu'une banque de données spécifiques à divers sites océaniques gérée par un organisme spécialisé nous serait d'un très grand secours. Regroupant les informations océanographiques relatives à la houle et au courant, ces données pour la protection permettraient de diminuer le délai nécessaire à leur acquisition qui malheureusement s'effectue au coup par coup. La figure 1 montre le relevé de telles informations effectué pendant une année sur un site particulier. On voit que la variation de résistivité peut atteindre 24 % ce qui pourrait conduire en cas de mesure instantanée à la mise en place d'un nombre d'anodes très inférieur à ce qui est nécessaire à l'obtention du potentiel d'immunité.

2 - De connaissances précises de données relatives :

. Aux potentiel et densités de courant nécessaires pour assurer la protection des structures en fonction de la variation de différents paramètres (température, aération du milieu, etc...),

. Au comportement des matériaux constituant les anodes solubles, en fonction de la variation des mêmes paramètres. En effet, la protection par courant imposé n'est pas fréquemment utilisée, aux grandes profondeurs, du fait des difficultés qu'il y a d'assurer les interventions d'entretien que ce procédé peut nécessiter. C'est pour cette raison que l'on retient souvent les matériaux sacrificiels pour réaliser la protection.

Nous allons présenter ci-après les remarques relatives à l'influence des divers paramètres avec les premiers résultats que nous avons obtenus lors de nos recherches et qui devront ensuite être vérifiés in situ. Nous pensons que ces résultats permettront de mieux définir les informations nécessaires pour l'étude des dispositifs de protection cathodique à mettre en place.

1 - Influence des conditions locales sur les structures

Lors de l'évaluation des sources de courant nécessaires à la protection des structures, on admet généralement deux critères principaux :

- Le potentiel de protection fixé généralement à -800 mV/Ag/AgCl
- Une densité de courant comprise entre 40 et 120 mA/m^2 au début de la protection nécessaire jusqu'à la formation d'un dépôt calcomagnésien.

Nous avons essayé de rechercher dans des conditions particulières d'oxygénation et de température les valeurs qu'il faut adopter pour ces deux critères.

1.1 - Dispositif expérimental (Figure 2)

Ce dispositif comprend une cellule d'un volume de 500 cm^3 environ, dont la température est régulée. L'électrolyte constitué par de l'eau de mer synthétique reconstituée suivant les indications de la norme ASTM D.1141 (PH = 8,2) est renouvelé à la cadence de $500 \text{ cm}^3/\text{heure}$. Cet électrolyte comprend une quantité d'oxygène dissous réglée à la valeur désirée au moyen d'un dispositif de bullage et contrôlée au moyen d'une sonde à oxygène. Dans la cellule se trouvent une électrode d'essai constituée par un échantillon de métal*) utilisé pour la fabrication de structures immergées, une contre-électrode de platine ainsi qu'une électrode de référence au calomel saturé.

Ce dispositif permet de déterminer :

1) Le potentiel de corrosion du métal

Lors du tracé des courbes potentiocinétiques des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques, le potentiel de corrosion correspond à l'intensité nulle ;

*) L'échantillon est poli avant d'effectuer chaque détermination.

2) Le potentiel théorique de protection

En effet, en traçant dans des conditions données les courbes potentiocinétiques des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques, on détermine par la droite de Tafel de la branche anodique, le potentiel pour lequel l'intensité des phénomènes anodiques est nulle ;

3) L'intensité nécessaire pour obtenir ce potentiel

Elle peut être déterminée en deux phases distinctes. D'une part théoriquement en déterminant l'intensité cathodique correspondant à ce potentiel de protection, d'autre part, en vérifiant expérimentalement les données obtenues par la droite de Tafel. Pour cette vérification, on maintient l'électrode d'essai à différents potentiels pendant des périodes suffisamment longues pour déterminer l'intensité de corrosion correspondante, déduite soit de la perte de poids de l'échantillon, soit de l'enrichissement de la solution en ions Fe au moyen d'une méthode de dosage suffisamment sensible.

1.2 - Résultats

Nous ferons état ci-après des premiers résultats quantitatifs relatifs aux potentiels de corrosion et aux potentiels de protection. Quant aux intensités de protection, les études se poursuivant actuellement, nous signalerons simplement les résultats qualitatifs observés.

- Potentiels de corrosion (Figure 3)

Les résultats obtenus à différentes températures et pour différentes teneurs en oxygène dissous de l'électrolyte sont reportés dans le tableau 1 ci-dessous :

TABLEAU 1

Potentiel de corrosion d'un acier grade B
dans l'eau de mer par rapport à l'électrode au calomel saturé

Teneur en oxygène dissous en ppm	0,07	2	6	6,7	8,2	9,5	10,5
Température en °C							
5	-825	-685	-510	-	-	-495 (7,5°C)	-475
15	-800	-685	-	-	-515		
25	-810	-690	-550	-540			

Nous retrouvons dans ce tableau des valeurs qui concordent bien avec la théorie des piles d'aération différentielles expliquée par EVANS. En effet, les zones peu aérées deviennent anodes par rapport aux zones plus aérées.

- l'influence de la teneur en oxygène est très importante puisque nous pouvons atteindre entre les parties les plus profondes et les zones voisines de la surface des différences de potentiel de l'ordre de 0,3 volts.

- l'influence de la température est bien moins notable si ce n'est que les basses températures favorisent la dissolution de l'oxygène dissous.

- Nous observons aussi que le potentiel de corrosion en milieu pratiquement désaéré se rapproche des potentiels de protection préconisés généralement. Signalons qu'en milieu désaéré, le taux de corrosion d'un acier ordinaire, dans l'eau de mer, est relativement faible (25 à 50 microns/an).

- Potentiel de protection

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU 2

Potentiel de protection d'un acier grade B
dans eau de mer par rapport à l'électrode au calomel saturé

Température en °C	Teneur en oxygène dissous en ppm					
	0,07	2	6,7	8,2	9,5	10,5
5	- 790	- 710	-	-	- 685 (7,5°C)	- 625
15	- 800	- 790	-	- 780		
25	- 830	-	- 810			

Ces résultats montrent l'influence de la température et de l'aération du milieu.

. Influence de la température

Elle apparaît importante au-dessous de 10°C. En effet, au-dessous de cette température on note que l'abaissement de potentiel entre potentiel de corrosion et potentiel de protection est pratiquement identique pour des teneurs en oxygène dissous supérieures à 3 ppm environ. Il semble que les phénomènes de diffusion de l'oxygène dissous sont freinés aux faibles températures et que la protection puisse être obtenue avec un faible abaissement de potentiel.

Par contre, au-dessus de 15°C, on voit que les phénomènes de diffusion de l'oxygène dissous sont plus rapides et que l'abaissement de potentiel de celui de corrosion à celui de protection est relativement important.

. Influence de la teneur en oxygène dissous

Si l'on considère l'abaissement de potentiel entre celui de corrosion et celui de protection pour des températures supérieures à 15°C, on voit qu'il diminue au fur et à mesure que la teneur en oxygène dissous décroît. Dans ces conditions, les phénomènes de diffusion ne semblent pas freinés par la température.

On remarque aussi que l'extrapolation des potentiels de protection vers les très faibles teneurs en oxygène donne des valeurs qui coïncident avec les potentiels

de corrosion (valeurs qui correspondent à de très faibles taux de corrosion).

Densité de courant sur les structures

Nous ne pouvons actuellement que signaler les résultats obtenus. Ainsi il apparaît qu'aux basses températures et pour une aération normale du milieu, les densités de courant nécessaires pour assurer la protection sont très inférieures à celles dont on a besoin à 25°C.

2 - Influence des conditions locales sur les anodes solubles

L'emploi d'anodes solubles comme source de courant nécessite la connaissance de leur comportement dans les différents milieux dans lesquels on envisage de les utiliser. Parmi les divers paramètres qui doivent être connus, les principaux sont :

- le potentiel de dissolution,
- le potentiel en débit afin de déterminer l'intensité qui pourra être fournie dans les conditions locales,
- le rendement électrochimique qui permet l'évaluation des masses d'anodes qui devront être mises en place pour assurer la protection pendant la période prévue.

Dans un premier temps, il est apparu intéressant de vérifier l'évolution de ces différents paramètres dans des conditions extrêmes de température et d'aération de l'eau de mer.

Ces essais ont été réalisés à l'aide du dispositif expérimental décrit ci-après.

2.1 - Dispositif expérimental

Il comprend essentiellement un ensemble de cellules montées en série et alimentées par un générateur de courant continu débitant une intensité fixe telle que la densité de courant à la surface de chaque anode soit égale à 1 mA/cm².

Chaque cellule (Figure 4) se trouve dans une enceinte thermostatée et voit un électrolyte (eau de mer reconstituée selon la Norme ASTM D.1141) renouvelé au moyen d'une pompe d'alimentation. L'électrolyte contenu dans un réservoir est, soit désaéré par barbotage d'azote (moins de 10 ppb d'oxygène dissous, soit chargé en oxygène par barbotage d'air (6,7 ppm à 25°C et 10,5 ppm à 5°C). Le pH de l'eau est ajusté à 8,2.

Dans chaque cellule se trouve une cathode cylindrique en acier ordinaire dans l'axe de laquelle est placée l'anode cylindrique. Le rapport de surface cathode/anode est égal à 20 environ.

Une burette graduée permet de mesurer le volume d'hydrogène provenant surtout de la réduction des ions H⁺ au niveau des microcathodes situées sur l'anode ; ce phénomène traduit les rebouclages de courant.

Par ailleurs, le pH de l'électrolyte à la sortie de la cellule est contrôlé.

L'ensemble de ce dispositif permet de mesurer :

- le potentiel de dissolution de l'anode par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé ;

- le potentiel pris par l'anode sous une densité de courant de 1 mA/cm^2 ainsi que celui de la cathode pour une densité de courant de 5 mA/dm^2 ;
- le rendement électrochimique du matériau déduit de la perte de poids ;
- l'évolution de la production d'hydrogène dégagée, au niveau des micro-cathodes situées sur l'anode. Ce phénomène traduit des rebouclages de courant, on peut en déduire le rendement électrochimique mais cette valeur doit être considérée avec prudence ;
- le pH de l'eau de mer à la sortie de la cellule.

Remarque : Il faut signaler que ce dispositif présente le désavantage de ne pas permettre d'observer le courant électrique naturel débité par l'anode. Ce type d'essai peut être effectué mais il nécessite des opérations de très longue durée qui ne permettent pas l'observation rapide des phénomènes.

2.2 - Résultats

Avant d'examiner les résultats relatifs à chacun des matériaux, un certain nombre d'observations communes aux divers essais doit être mentionné.

En milieu aéré et pour des densités de courant identiques, les potentiels de cathode obtenus à 5°C sont inférieurs à ceux obtenus à 25°C . Ainsi malgré une quantité d'oxygène dissous supérieure ($10,5 \text{ ppm}$ à 5°C contre $6,7 \text{ ppm}$ à 25°C), sa réduction semble s'effectuer lentement à basse température. Tout se passe comme si la diffusion de l'oxygène dissous était très lente. Ce fait confirme les observations relatives aux potentiels de protection élevés, mesurés à basse température et mentionnés au paragraphe précédent.

Dans ces mêmes milieux aérés, on note que le pH moyen de l'électrolyte sortant des cellules est plus élevé que dans le cas des milieux désaérés. Cela s'explique par la réduction de l'oxygène dissous en ions OH^- dans les solutions aérées, réduction qui ne peut se produire dans les milieux désaérés.

En milieu désaéré, les potentiels de cathode relevés à 5°C sont relativement inférieurs à ceux obtenus à 25°C , montrant ainsi l'influence de la température sur la vitesse des réactions à l'interface métal solution.

Par ailleurs, il faut signaler qu'en général le pH moyen au voisinage de l'anode est inférieur au pH moyen du milieu à la sortie de la cellule tandis qu'au niveau de la cathode, c'est le phénomène contraire qui se produit.

2.2.1 - Comportement d'une anode au magnésium (Figure 5)

Le matériau étudié présentait la composition suivante :

Eléments	Al	Zn	Mn	Cu	Si	Fe	Cd	Pb	Mg
% poids	4,56	2,54	0,18	0,001	0,044	0,008	0,0002	0,005	complém. à 100

Les principaux résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Conditions Caractéristiques	Milieu aéré		Milieu désaéré	
	5°C	25°C	5°C	25°C
Potentiel de dissolution en mV/SCE	- 1505	- 1530	- 1530	- 1510
Potentiel en débit en mV/SCE	- 1490	- 1440	- 1390	- 1500
Rendement électrochimique				
- Déduit de la perte de poids	71,8	62,7	30,9	41,5
- déduit du dégagement d'hydrogène	53,0	45,0	37,0	49,5
pH moyen de l'électrolyte sortie cellule	9,2	9,2	8,6	8,5
Aspect des anodes	Surface à rugosité faible		Surface présentant de nombreuses aspérités	

Les potentiels de dissolution présentent des valeurs très voisines.

Les rendements électrochimiques déduits de la perte de poids en milieu aéré, sont relativement plus élevés que ceux habituellement admis [50]. Par contre, en milieu désaéré, ces rendements sont inférieurs aux valeurs classiques. Tout se passe comme si l'oxygène dissous diminuait les phénomènes de corrosion naturels et ceci ne peut s'expliquer que par la présence des ions OH^- supplémentaires résultant de la réduction de l'oxygène au niveau des microcathodes situées à la surface de l'anode favorisant d'ailleurs l'augmentation du pH que l'on observe en milieu aéré.

En effet, POURBAIX a signalé qu'en présence de solutions suffisamment alcalines, le magnésium peut se recouvrir d'une couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dont la solubilité décroît quand le pH croît et qui, pour des pH supérieurs à 8,5, est susceptible de le préserver de la corrosion. Par contre, il sera corrodé par des solutions acides, neutres et peu alcalines avec une vitesse décroissante au fur et à mesure que le pH augmentera.

Si l'on considère donc qu'en milieu désaéré les ions OH^- favorisant la formation de l'hydroxyde proviennent essentiellement de la dissociation de l'eau, on peut penser que l'on aura une acidification plus nette du milieu. Par contre en milieu aéré, des ions OH^- proviendront également de la réduction de l'oxygène au niveau des microcathodes.

Ceci explique le fait, que corrélativement, apparaît en milieu désaéré un plus grand nombre d'ions H^+ ce qui se traduit par un abaissement du pH et un dégagement d'hydrogène plus important.

Si nous examinons l'influence de la température, on aura à basse température :

1) une précipitation plus importante de l'hydroxyde de magnésium donc une formation d'un film plus protecteur et plus étanche sur les microcathodes ce qui aura pour effet de limiter les courants de rebouclage donc devrait amener une augmentation du rendement que l'on observe bien en milieu aéré ;

2) une moins bonne diffusion des ions H^+ et OH^- en particulier ce qui aura pour effet de particulariser le pH au niveau des sites anodiques et cathodiques. Il

s'ensuivra une corrosion plus acide au niveau des sites anodiques, du moins en milieu désaéré où les pH moyens mesurés sont moins basiques que ceux relevés en milieu aéré. Ceci explique la forme d'attaque par cratère observée en milieu désaéré à basse température.

Les rendements électrochimiques déduits du dégagement d'hydrogène ne doivent pas être pris en considération en raison du fait que le magnésium réduit activement l'eau à cause de son potentiel très bas. Ceci explique d'ailleurs une augmentation correspondante du pH. Ce dégagement d'hydrogène supplémentaire à celui formé au niveau des microcathodes conduit à des rendements électrochimiques inférieurs à ceux déduits des pertes de poids ce qui est nettement observé en milieu aéré.

Le potentiel en débit dans le cas du milieu désaéré à 5°C évolue sensiblement par rapport au potentiel de dissolution. Cette évolution est due au fait que la surface contribuant réellement à assurer la dispersion du courant est extrêmement réduite et que les sites cathodiques se sont considérablement développés avec formation d'une pellicule d'hydroxyde présentant vraisemblablement un potentiel plus noble. On remarque de plus que dans ce cas, la différence de potentiel entre anode et cathode est faible, ce qui montre que nous avons une faible résistivité du milieu qui n'est pas essentiellement due à l'eau de mer qui voit sa résistivité augmenter avec la diminution de température. L'existence d'ions plus mobiles comme les ions H^+ au niveau de l'anode conduit probablement à une résistance plus faible. La présence de ces ions H^+ est confirmée par le faible rendement électrochimique consécutif au développement de la corrosion acide du magnésium.

Le potentiel correspondant au milieu aéré à 25°C peut paraître relativement élevé mais ceci n'est qu'apparent car le potentiel correspondant de la cathode est relativement plus élevé et la ddp observée dans ce cas est comparable à celle des autres essais.

En conclusion, nous pensons que ce type de matériau devrait convenir essentiellement en milieu aéré même relativement froid.

2.2.2 - Comportement du zinc (Figure 6)

Le matériau utilisé avait la composition suivante :

Eléments	Al	Cd	Fe	Si	Pb	Cu	Zn
% poids	0,16	0,036	0,04	0,058	0,005	0,0015	complém. à 100

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Conditions Caractéristiques	Milieu aéré		Milieu désaéré	
	5°C	25°C	5°C	25°C
Potentiel de dissolution en mV/SCE	- 1035	- 1050	- 1110	- 1092
Potentiel en débit en mV/SCE	- 980	- 960	- 1040	- 1030
Rendement électrochimique				
- déduit de la perte de poids	89,1	80,9	109,3	102,1
- déduit du dégagement d'hydrogène	68,7	76,2	98,9	94,9
pH moyen de l'électrode sortie cellule	7,8	7,8	7,4	7,4
Aspect des anodes	Surface oxydée présentant une attaque hétérogène		Corrosion uniforme	

Le potentiel de dissolution en milieu désaéré est meilleur qu'en milieu aéré (-1100 mV en moyenne contre -1040 mV). Il en est de même pour le potentiel en débit. Ceci est vraisemblablement dû à la formation d'oxydes en milieu aéré et la détermination du potentiel correspond à la mesure d'un potentiel mixte.

Les rendements électrochimiques déduits des pertes de poids des anodes sont bons. Cependant c'est en milieu désaéré qu'ils apparaissent les meilleurs. Les valeurs supérieures à 100 sont à considérer avec prudence en raison d'erreurs expérimentales possibles lors des nettoyages des échantillons.

Par contre, en milieu aéré, les rendements sont moins bons, ceci d'autant plus que la température croît. Il semble bien que la formation d'oxydes et de carbonates soit favorisée par la température et ceci conduit à la formation d'une couche de passivation sur laquelle le courant se reboucle diminuant d'autant la production de courant pour la protection des structures. Ceci se traduit dans les milieux aérés par un dégagement d'hydrogène plus élevé et, par conséquent, par un rendement inférieur.

Les potentiels en débit, d'une manière générale, sont inversés en raison de densités de courant imposées vraisemblablement trop fortes par rapport à celle résultant de l'intersection des courbes anodiques et cathodiques tracées selon la méthode des diagrammes d'Evans. Toutefois, en milieu aéré, on voit à 25°C un potentiel plus élevé dû à la présence de zones oxydées plus importantes qu'à 5°C.

Les pH sont en moyenne inférieurs à celui de l'eau de mer utilisée.

En conclusion, on peut considérer que ce type de matériaux fonctionnera parfaitement en milieu désaéré et moins bien en milieu aéré. Des essais en débit libre de courant devront alors être effectués pour s'assurer que l'hydroxyde de zinc et les carbonates formés ne bloquent pas le matériau dans les conditions réelles d'utilisation.

2.2.3 - Comportement de l'aluminium (Figure 7)

Au cours de ces essais, nous n'avons considéré qu'un seul type d'alliage avec addition d'indium et présentant la composition suivante :

Eléments	Zn	Mg	Fe	In	Al
% poids	4,37	0,72	0,08	0,040	complém. à 100

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Conditions Caractéristiques	Milieu aéré		Milieu désaéré	
	5°C	25°C	5°C	25°C
Potentiel de dissolution en mV/SCE	- 1100	- 1085	- 1070	- 1180
Potentiel en débit en mV/SCE	- 920 (max.) - 980 (stab.)	- 1040	- 860 (max.) - 1100 (stab.)	- 1060
Rendement électrochimique				
- déduit de la perte de poids	47,5	86,80	59,9	79,3
- déduit du dégagement d'hydrogène	90,93	77,00	72,6	76,3
pH moyen de l'électrolyte sortie cellule	6,4	5,8	5,6	5,1
Aspect des anodes	cratères localisés	piqûres profondes	cratères localisés	piqûres profondes

- Les potentiels de dissolution présentent des valeurs relativement voisines de -1100 mV.

- Par contre, outre les phénomènes d'inversion entre potentiel d'anode et de cathode que nous avons déjà observés dans le cas du zinc, les potentiels en débit conduisent au début du fonctionnement, à basse température, à des valeurs élevées, de l'ordre de -900 mV qui peuvent laisser craindre un blocage du matériau. Ceci nécessite de façon impérative des contrôles en débit naturel aux très faibles températures pour s'assurer que le potentiel s'abaisse bien ensuite vers -1000 à -1100 mV. A 25°C, ce phénomène ne se produit pas.

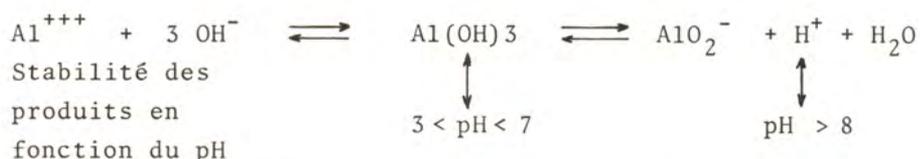
- Consécutivement, à ces anomalies de potentiel à basse température, on observe de mauvais rendements électrochimiques dans ces mêmes conditions tandis qu'à 25°C ces difficultés disparaissent pour conduire à des rendements plus classiques de l'ordre de 80 %.

. Pour expliquer ces phénomènes, on peut penser qu'à basse température l'agitation moléculaire est faible et que l'homogénéisation de l'électrolyte au niveau de la surface du matériau est difficile. Ceci doit se traduire par des différences de pH importantes entre zones actives et non actives. Au début du fonctionnement de l'anode, on doit avoir un pH voisin de 8 ce qui est favorable à la formation d'un film d'aluminate sur toute la surface de l'échantillon que les dépolarisants habituels n'arrivent pas à dissocier. Ensuite sous l'effet du courant électrique se crée au niveau de petites zones anodiques des ions H⁺ provenant de la

dissociation de l'eau dont les ions OH^- réagissent avec les ions Al^{+++} .

Le pH acide ainsi créé dans ces zones est favorable à la formation d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ par réaction des cations Al^{+++} sur les anions hydroxyles. La formation de larges cratères observés sur les échantillons apparaît alors dans lesquels la corrosion acide se développe, entraîne une perte de matériau qui ne fournit pas de courant mais un fort dégagement d'hydrogène.

L'ensemble des équilibres entre oxydes et aluminates peut se résumer comme suit :



Ces phénomènes expliquent notamment le fort dégagement d'hydrogène observé au début des essais effectués à basse température.

On peut se demander si le faible renouvellement de l'électrolyte n'entraîne pas des difficultés l'homogénéisation du pH. Des essais à débit d'électrolyte plus rapide devront lever cette indétermination.

. A température élevée, l'agitation ionique permet au contraire au pH d'être plus homogène ce qui tendra à donner des valeurs inférieures à 8 sur toute la surface de l'anode. En effet, le pH moyen du milieu sortant de la cellule est inférieure à 7 ce qui implique au niveau de l'anode un pH inférieur puisque celui de la cathode est supérieur. Et on ne peut avoir dans ces conditions que la formation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les zones anodiques sont plus uniformément réparties et ceci se traduit par une attaque généralisée par piqûres.

En conclusion, on peut dire que cet alliage d'aluminium doit bien se comporter quelle que soit l'aération du milieu à température élevée. Par contre, à basse température, des difficultés pourraient apparaître si le milieu n'était pas suffisamment agité.

3 - Conclusion

Avant de conclure, il apparaît nécessaire de rappeler les mobiles qui nous ont conduits à entreprendre ces essais. Ces raisons résident dans le comportement anormal, sous l'angle protection cathodique, de nombreuses structures fixes implantées en Mer du Nord depuis quelques années.

Ces premiers essais de laboratoire nous ont permis une meilleure compréhension de l'influence de la température, de la teneur en oxygène dissous et de l'agitation tant sur le potentiel de protection des aciers habituellement utilisés que sur le fonctionnement des matériaux utilisés pour la fabrication d'anodes.

Il est évident en particulier pour résoudre le problème de la prépondérance des influences de la température et de l'agitation sur la mobilité des ions et par suite sur la forme des dégradations des matériaux anodiques que de nouveaux essais devront être entrepris ce que nous ferons dès que les premières plates-formes qui nous seront propres auront été mises en place en Mer du Nord.

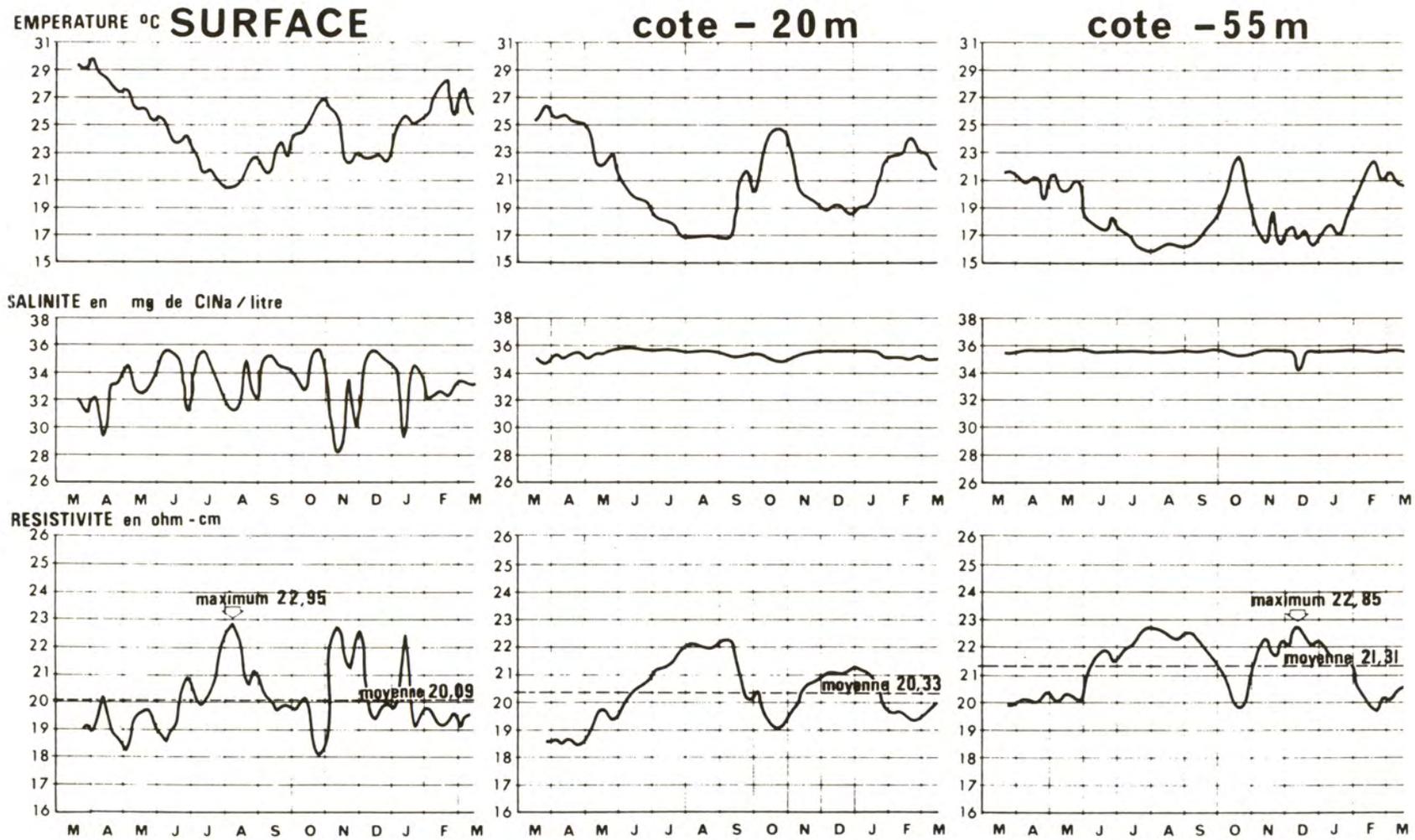


Figure 1 - Variation annuelle des caractéristiques de l'eau d'un site
 Température - Salinité - résistivité.

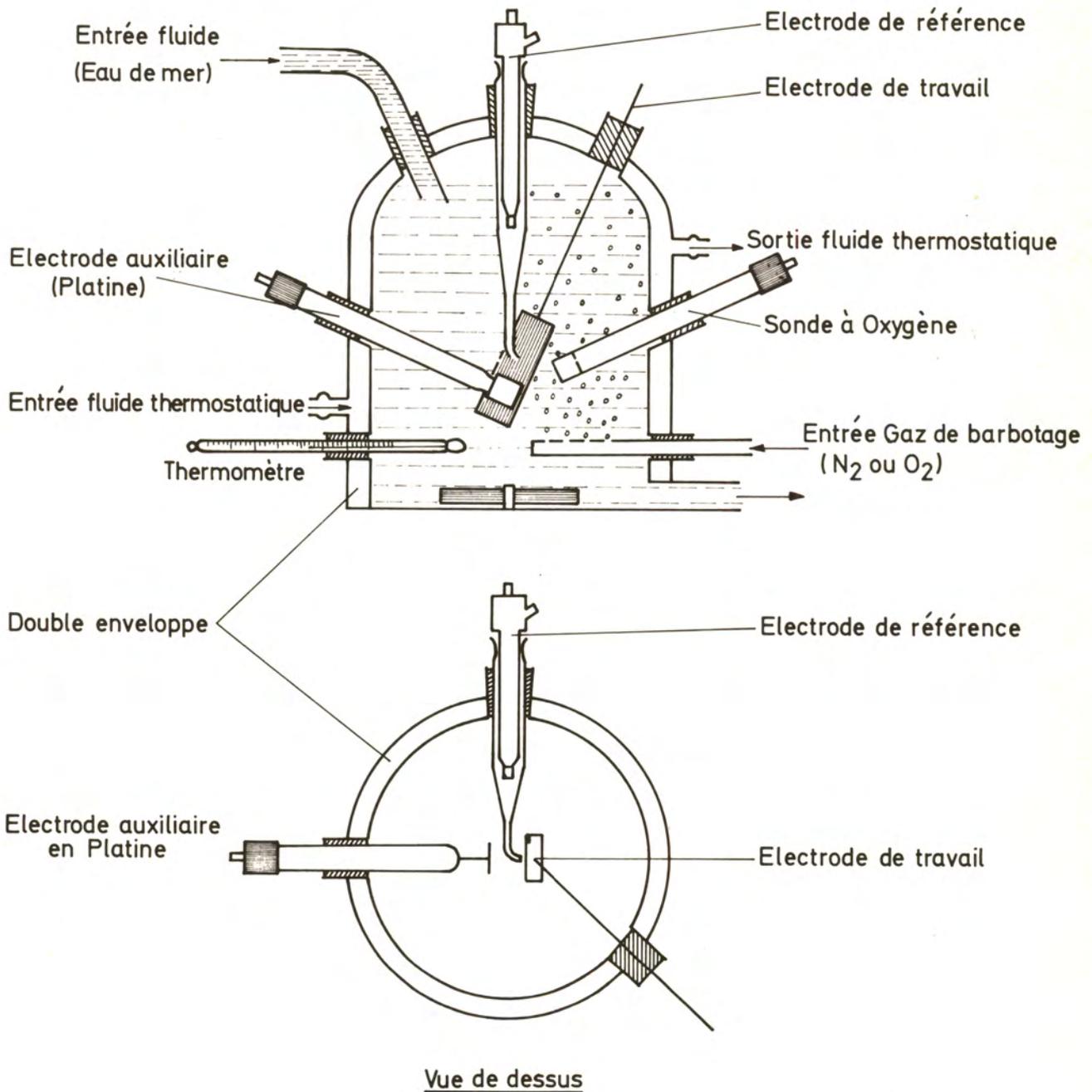


Figure 2 - Schéma de la cellule.

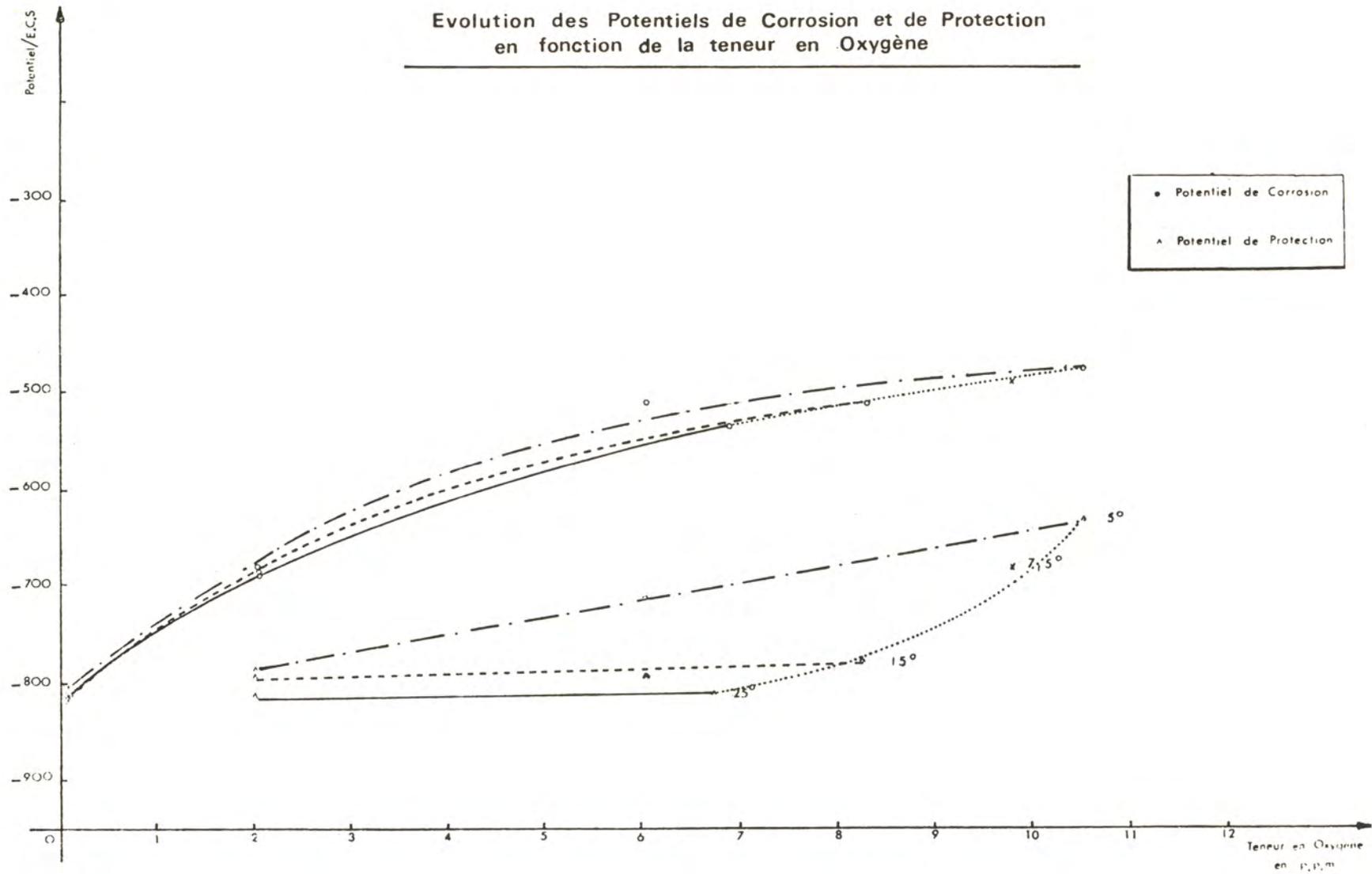


Figure 3 - Evolution des potentiels de corrosion et de protection en fonction de la teneur en oxygène.

SCHEMA: Installation pour test d'anodes sacrificielles - Enceinte thermostatée

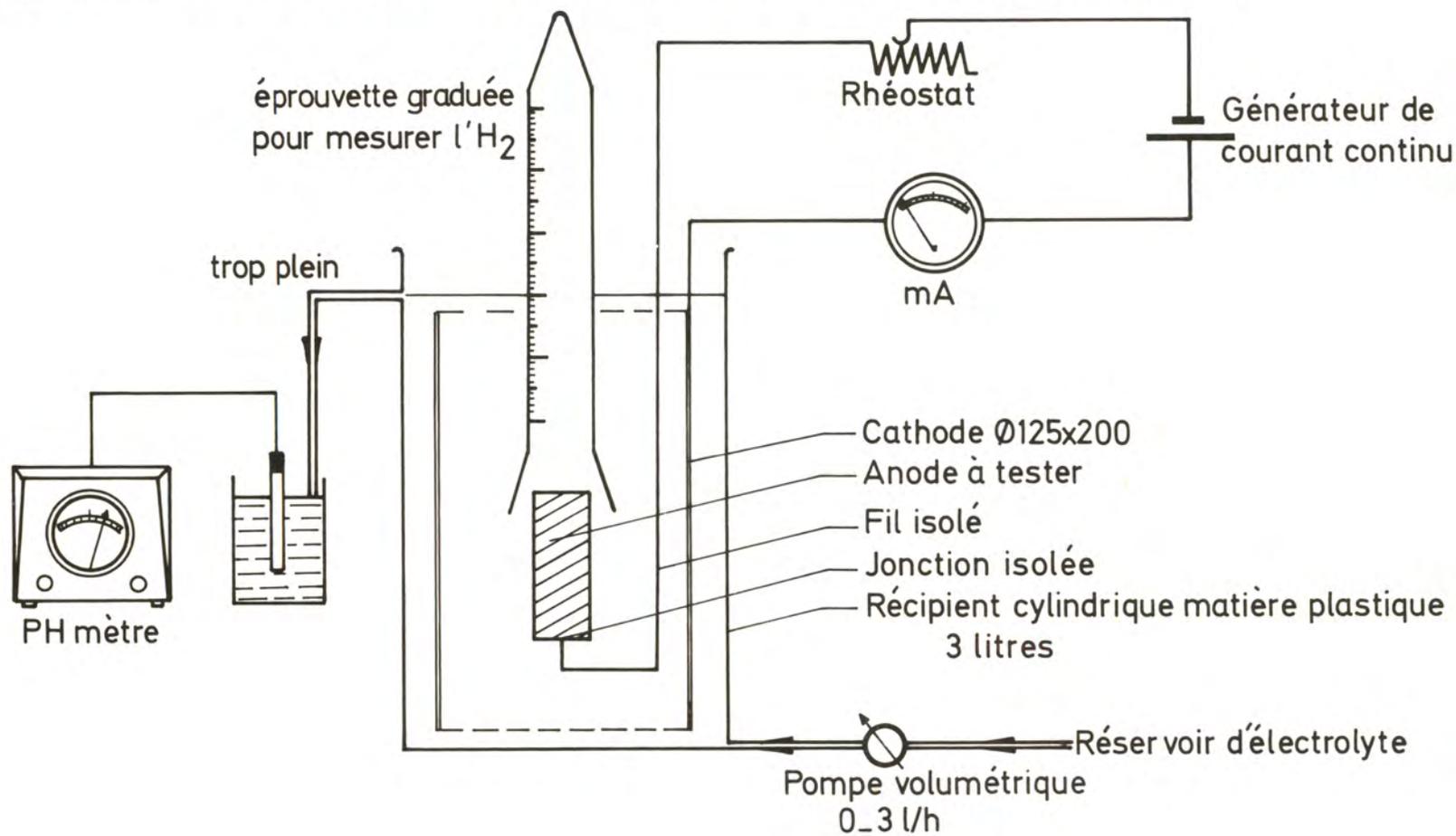


Figure 4 - Modèle expérimental

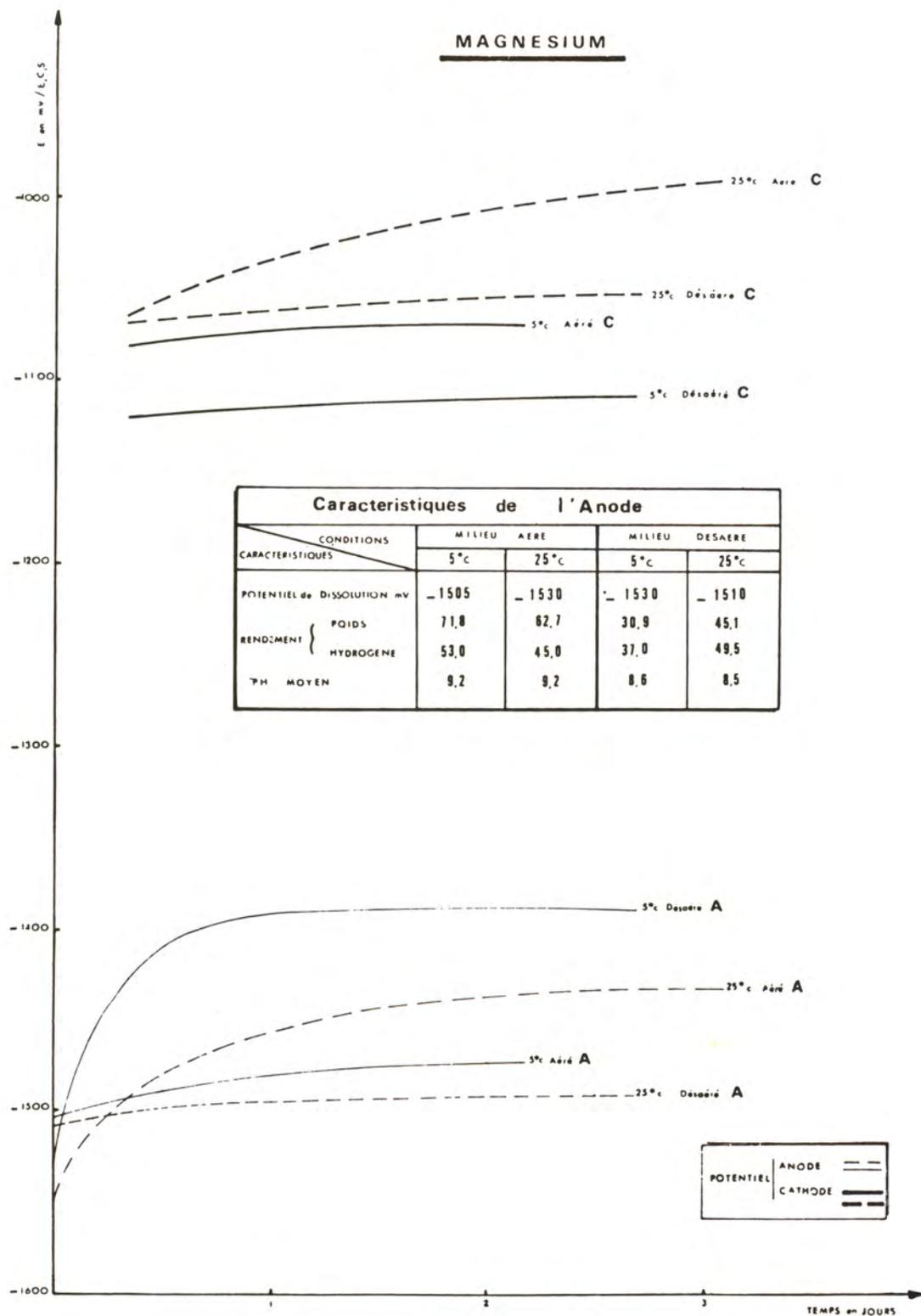


Figure 5

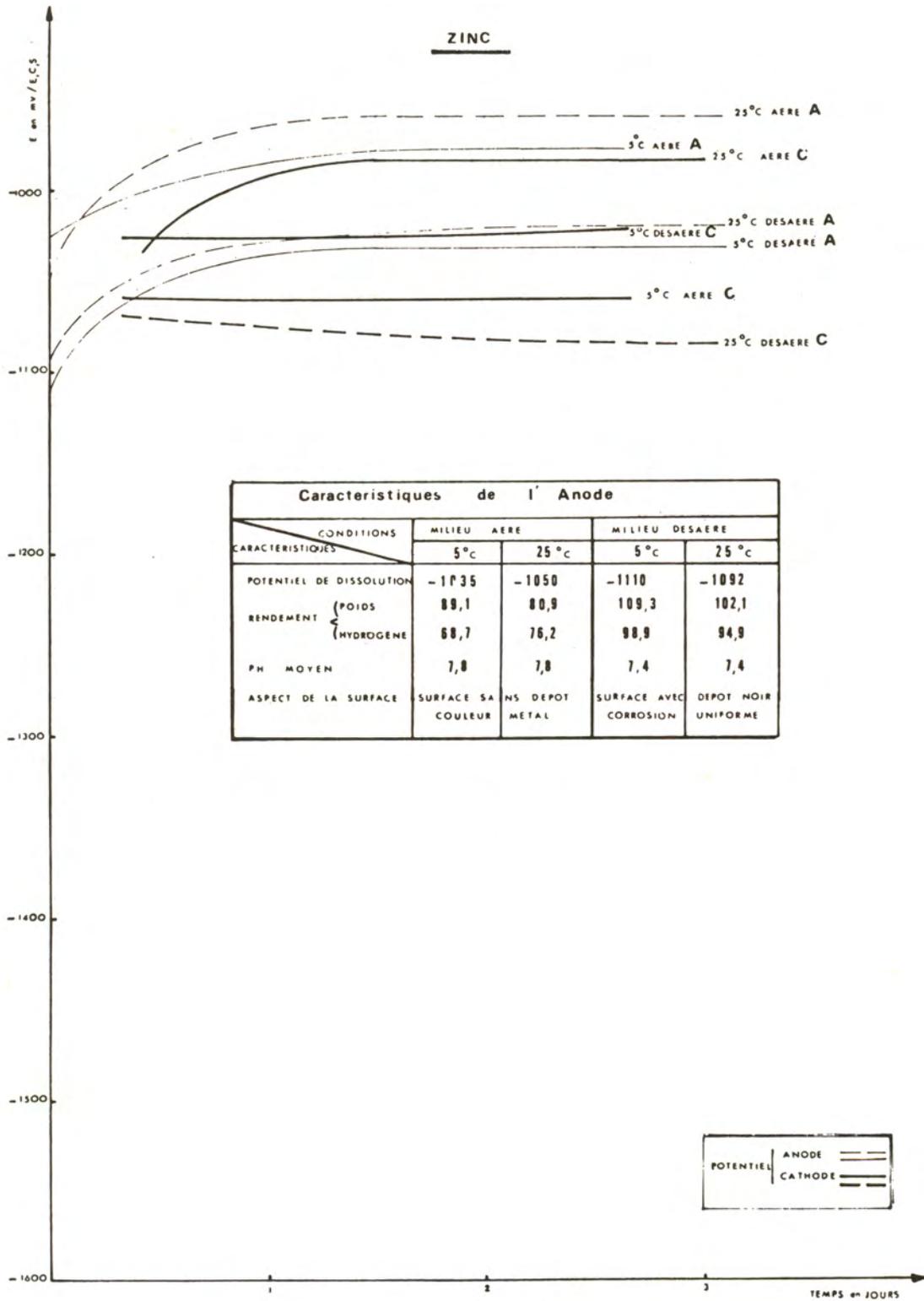


Figure 6

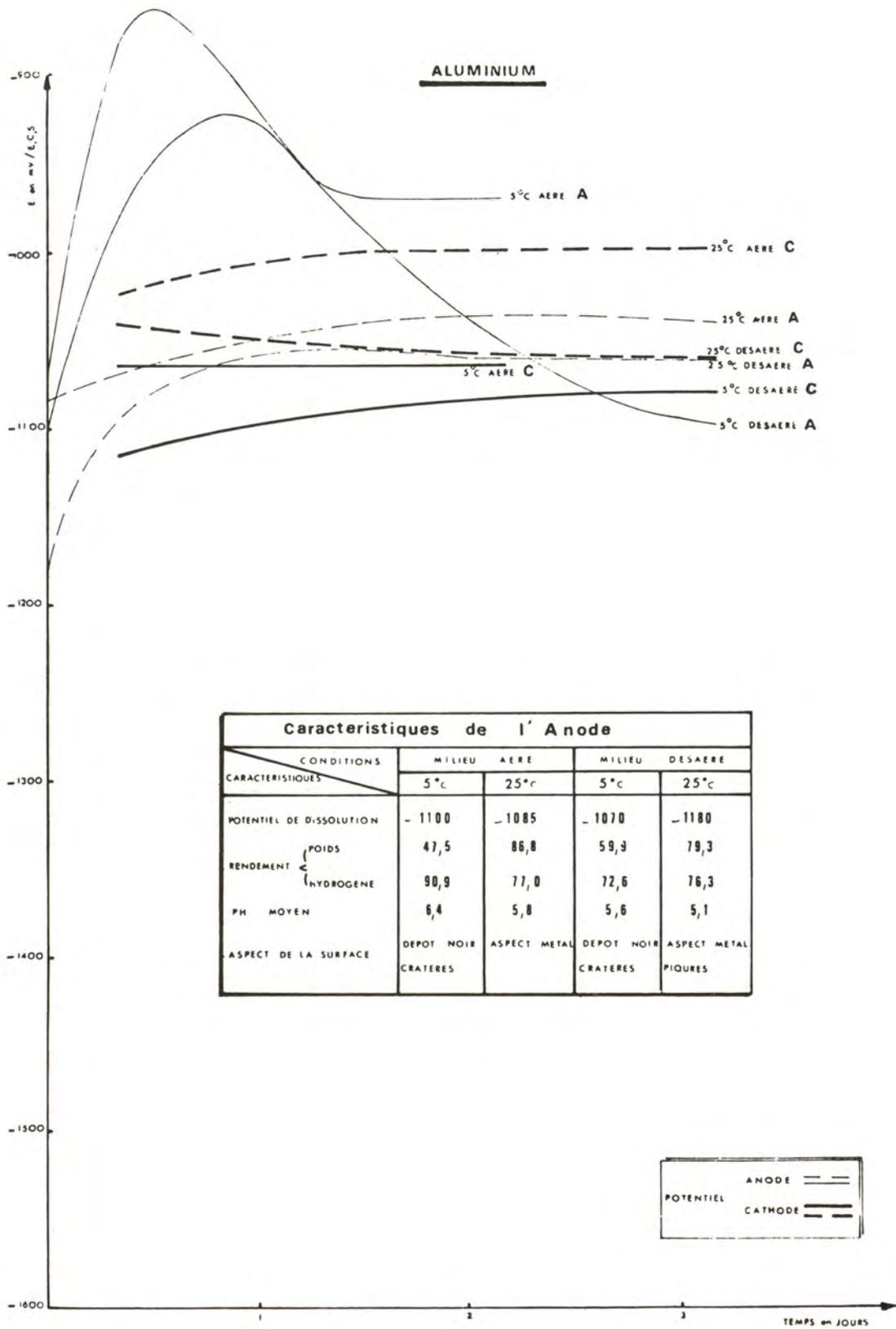


Figure 7

LA POLLUTION THERMIQUE DANS LE PORT DE DUNKERQUE

Par

V. ROMANOVSKY

(Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques)

On a coutume d'appeler pollution thermique, l'élévation de la température des eaux naturelles par suite du rejet d'eaux chaudes.

On constate la présence de tels apports d'eau en de nombreux points du littoral, mais c'est surtout dans les ports que de tels rejets apportent des modifications du milieu avec, comme conséquence, celles des espèces animales et végétales qui y habitent.

Le port de Dunkerque est particulièrement intéressant de ce point de vue. En effet, il est isolé de la mer par une série d'écluses qui en font un bassin ne recevant que peu d'apports extérieurs. En outre, il possède plusieurs rejets d'eaux chaudes.

Dans le cadre d'une vaste étude concernant le pouvoir salissant des ports d'escale français, nous avons eu l'occasion d'étudier en particulier le port de Dunkerque, entre 1962 et 1966. Cette étude avait été poursuivie grâce à un contrat de la D.G.R.S.T. d'abord et du CNEXO ensuite, dans le programme général des actions concertées.

Dans le port de Dunkerque nous avons installé deux stations indiquées sur le plan de la figure 1.

Dans chaque station, où le travail avait duré plus de trois ans, les opérations suivantes ont été effectuées :

- 1 - Enregistrement continu de la température de l'eau de mer.
- 2 - Dans le but de déterminer les caractéristiques du milieu dans lequel vivent les organismes des salissures, prélèvement hebdomadaire de l'eau sur laquelle la salinité et la teneur en oxygène dissous ont été déterminés.
- 3 - Immersions mensuelles d'éprouvettes inertes en ardoise et examen de celles-ci tous les mois par des spécialistes de la Station Océanographique de La Rochelle.

Nous avons mis au point un système spécial de transport des éprouvettes salies, grâce à un récipient contenant de l'eau formolée.

Les résultats de ces enregistrements, mesures et déterminations des espèces d'organismes de salissures ont fait l'objet d'un rapport général sur le pouvoir salissant des ports d'escale français. Il a été remis au CNEXO qui a financé la recherche, mais n'a jamais été publié.

De cette étude on peut tirer quelques conclusions. En effet, il est intéressant d'examiner le tableau I, où sont portées les températures des eaux du large, celles des eaux portuaires à Dunkerque et celles des eaux du port de Boulogne. Tout d'abord on constate que les eaux du port de Dunkerque sont beaucoup plus chaudes, surtout en été, que celles du large et celles du port de Boulogne. A Dunkerque même, les eaux à la station 2 ont une température plus élevée de 1 à 2°C que celle observée à la station 1. Il est à remarquer que la station 2 est plus proche des zones de déversement. La figure 2 montre les différences de température entre les trois points.

Nous n'avons pas de données précises sur les températures et les débits de rejets. Il semble que l'usine BP rejette environ 7 300 m³ à l'heure, à une température de 34°C, tandis que l'E.D.F. rejette de l'eau à 30°C.

Depuis la période où nous avons effectué notre étude, le port minéralier a été agrandi, une nouvelle écluse maritime a été ouverte au droit du bassin d'évitage. Cela semble avoir permis un renouvellement plus facile des eaux du bassin.

De cette période (1962-1966) nous ne possédons qu'une seule carte des isothermes à proximité des rejets. Cette carte a été dessinée par l'E.D.F. (Figure 3).

Au début de l'année 1972, nous avons pris la décision de poursuivre à une échelle plus modeste, les études terminées en 1966. Il ne nous était pas possible, faute d'un financement extérieur au C.R.E.O., de reprendre toutes les études de la période 1962-1966.

Nous n'avons donc équipé que la station n° 2 ; la carte de la figure 4 montre les modifications apportées au port de Dunkerque et l'emplacement de la station 2.

Les mesures du début de l'année 1974 n'ayant pas encore été dépouillées, nous disposons par conséquent actuellement des résultats d'un an et demi. Il est déjà possible de les comparer à ceux de 1962-1966 et d'en tirer des conclusions sur les variations des conditions hydrologiques et sur les modifications intervenues dans la prolifération des organismes sessiles.

1 - CONDITIONS HYDROLOGIQUES

Les tableaux II à VII donnent les valeurs mensuelles moyennes, à la station n° 2, de la température, de la salinité et de la teneur en oxygène dissous des eaux de surface et du fond.

Les graphiques des figures 5 à 22 traduisent les chiffres des tableaux précédents en courbes des conditions hydrologiques en fonction d'une année.

a - Température

Nous avons déjà fait remarquer que les eaux du port de Dunkerque étaient nettement plus chaudes, en 1962-1966, que celles du port de Boulogne. Voyons maintenant quelles ont été les modifications intervenues en 10 ans ?

Nous avons représenté sur le graphique de la figure 23 les variations de température au cours de toutes nos années d'observations. On constate qu'il y eu incontestablement une élévation générale de la température surtout remarquable dans l'élévation progressive des minima. Ce réchauffement est également sensible si l'on compare les moyennes des années 1963, 1964, 1965 et 1973. (Nous avons éliminé

volontairement les années 1962 et 1972 qui ne sont pas complètes). Ces valeurs sont portées sur le tableau VIII.

Une comparaison très rigoureuse entre tous les chiffres dont nous disposons est très difficile et la définition de l'ampleur de la pollution thermique malaisée à établir car deux facteurs interviennent dans notre cas : 1° - les caractères climatiques et leurs variations, car les températures moyennes de l'air ne sont jamais les mêmes d'une année à l'autre et elles ont une influence considérable sur la température de l'eau de mer, surtout dans un bassin fermé de petites dimensions comme un port. 2° - entre 1962 et 1972 les quantités d'eau chaude, déversées dans le port, ont augmenté mais, d'un autre côté, un nouvel exutoire a été ouvert sous la forme d'une écluse permettant un renouvellement d'eau plus fréquent.

Quoi qu'il en soit nous avons voulu faire figurer sur le même graphique la courbe des températures moyennes de 1962 et celle des températures de 1973. Les écarts sont considérables. L'étude de la prolifération des organismes sessiles dans le port de Dunkerque mettra en valeur cet accroissement de la température moyenne.

b - Salinité

Les différences constatées entre la période 1962-1966 et 1972-1973 ne sont pas significatives ce qui n'est pas étonnant.

c - Teneur en oxygène dissous

En ce qui concerne cette caractéristique de l'eau de mer, essentielle pour la vie des organismes marins, il est difficile de tirer des conclusions, il semble néanmoins qu'en 1972-1973 la teneur en oxygène dissous ait été plus faible que pendant la période 1962-1965. Cette constatation demande à être vérifiée.

2 - ORGANISMES SESSILES

La prolifération ou l'appauvrissement de ceux-ci constituent un excellent reflet des modifications des conditions hydrologiques du milieu. Dans le cas de la pollution thermique du port de Dunkerque leur étude a été particulièrement soignée.

Le tableau IX fournit la liste des organismes sessiles (salissures des coques de navire) que l'on rencontre dans le port de Dunkerque. Les graphiques n° 25 à 30 nous montrent, pour les six années d'observations (1962-1965 et 1972-1973), les pourcentages de recouvrement de chacune des espèces étudiées en fonction des mois de l'année.

On peut faire d'intéressantes constatations :

a - Les algues : celles-ci, présentes de février-mars à décembre, semblent plus abondantes en 1972-1973, pendant les mois de juin-juillet, qu'en 1962-1965. La différence n'est pourtant pas très significative.

b - Les bryozoaires : ils semblent plus abondants actuellement mais les différences sont très faibles.

c - Les ascidies : pour ces espèces, l'accroissement du pourcentage de recou-

recouvrement a été très net ; c'est ainsi qu'en 1973, celui-ci était de 75 à 100 % pendant les mois de juillet et août 1973, il n'avait jamais atteint cette valeur pendant la période 1962-1965. La durée d'infestation s'est également trouvée prolongée et, en 1973, elle a duré de juin à décembre ce que l'on avait jamais constaté en 1962-1965 ; elle s'arrêtait toujours entre septembre et novembre.

d - Les balanes : en 1962-1965 les trois espèces de balanes, *alminius modestus*, *balanus improvisus* et *balanus amphitrite*, étaient groupées et un seul pourcentage exprimait leur degré de recouvrement. En 1972-1973 les trois espèces étaient comptées séparément ce qui complique tant soit peu les comparaisons. Quoi qu'il en soit, il semble que le pourcentage total de recouvrement par les balanes en général a sensiblement augmenté. En ce qui concerne la répartition des espèces, nous avons pu constater que le *Balanus amphitrite*, espèce plus méridionale, était très rare dans le port de Dunkerque en 1962-1965 et, qu'en 1972-1973, cette espèce était devenue la plus courante, ayant atteint en 1973 au mois d'août un recouvrement de 75 à 100%. Cette constatation est capitale et montre toute l'importance de la pollution thermique.

e - Les moules : celles-ci étaient très peu abondantes en 1962-1965 (à peine 0 à 25 % pendant 1 ou 2 mois par an). En 1972 on a constaté leur présence pendant trois mois avec 25 à 50 % en août ; en 1972, la durée d'infestation a été de quatre mois. Il y a donc là un début d'infestation par les moules, nouvelle preuve de l'importance de la pollution thermique.

On voit donc aisément toutes les conséquences que l'on peut attendre de la pollution thermique d'un port. D'une part les bateaux à quai se salissent plus rapidement, le taux de lixiviation s'accroît et, d'autre part, les eaux plus chaudes et plus riches en larves des organismes sessiles ont tendance à provoquer, par une prolifération rapide des salissures, surtout en été, l'obstruction, ou tout au moins une diminution de diamètre des conduites de prise d'eau de mer des usines ou des centrales.

TABLEAU I

Températures au large, dans le port de Dunkerque et dans celui de Boulogne (moyennes mensuelles)

	Mer à West Hinter 51°25'5 N 2°26' E	DUNKERQUE		BOULOGNE 1962-1966
		Station 1 1962-1966	Station 2 1962-1966	
JANV	6,4	5,5	8,3	6,0
FEV	5,2	5,8	9,0	6,2
MAR	5,8	6,3	9,0	6,4
AVR	7,5	10,3	12,5	9,1
MAI	10,2	14,5	16,0	12,0
JUIN	13,1	17,8	20,0	15,6
JUIL	15,7	19,3	21,9	17,6
AOUT	15,9	20,0	21,3	17,9
SEPT	15,4	18,5	20,2	17,1
OCT	14,5	15,3	17,2	15,2
NOV	11,2	10,5	12,8	9,7
DEC	8,4	8,0	10,5	6,8
Moyenne	10,8	12,6	14,9	11,5

TABLEAU II

1962 - STATION I

	Température °C		Salinité ‰		Oxygène mg/e		Oxygène ‰	
	S	F	S	F	S	F	S	F
JAN	-	-	-	-	-	-	-	-
FEV	-	-	-	-	-	-	-	-
MARS	-	-	-	-	-	-	-	-
AVR	-	-	31,0	-	-	-	-	-
MAI	12,5	12,5	31,9	32,2	9,8	9,5	110	105
JUIN	16,0	16,0	32,6	32,7	6,7	6,1	80	70
JUIL	17,6	17,6	33,6	7,3	7,8	5,8	90	70
AOUT	18,0	18,0	33,6	33,8	6,2	5,8	80	70
SEPT	17,1	17,1	33,6	33,8	6,0	5,9	75	70
OCT	14,2	14,2	33,5	33,5	6,6	5,7	75	70
NOV	9,7	9,7	32,6	32,9	8,4	7,2	85	75
DEC	4,8	4,8	32,7	33,0	7,7	7,4	75	75

TABLEAU III
1963 - STATION I

	Température °C		Salinité ‰		Oxygène mg/l		Oxygène ‰	
	S	F	S	F	S	F	S	F
JAN	0,7	0,7	32,1	32,2	8,6	9,1	75	80
FEV	0,8	0,8	31,1	31,3	8,7	8,4	75	75
MARS	6,0	6,0	31,1	31,7	9,1	9,4	90	90
AVR	9,7	9,7	32,6	32,7	9,8	9,4	105	100
MAI	12,6	12,5	32,7	32,5	6,4	6,3	70	70
JUIN	17,2	16,8	32,5	32,7	4,8	4,1	60	50
JUIL	18,9	18,6	32,6	32,8	6,4	5,5	80	70
AOUT	20,3	20,2	33,1	33,2	6,4	5,5	85	70
SEPT	18,2	17,6	32,8	32,8	6,0	6,0	75	60
OCT	15,4	15,3	32,2	32,3	6,0	5,7	70	70
NOV	12,5	12,5	32,0	32,0	9,0	8,5	75	70
DEC	5,8	5,8	31,6	31,8	7,3	7,5	70	70
Moyenne annuelle	11,5	11,4	32,2	32,3	7,4	7,1	85	80

TABLEAU IV
1964 - STATION 2

	Température °C		Salinité ‰		Oxygène mg/l		Oxygène ‰	
	S	F	S	F	S	F	S	F
JANV	8,1	8,1	32,4	32,2	7,7	7,9	80	80
FEV	9,0	9,4	32,9	32,9	7,7	7,8	80	80
MARS	7,9	7,7	32,6	32,7	5,8	5,5	60	60
AVR	13,2	10,9	31,7	31,7	7,5	7,9	80	90
MAI	16,2	15,9	32,6	32,6	1,2	8,6	140	105
JUIN	20,7	20,3	33,1	32,7	3,6	12,2	150	140
JUIL	22,8	22,6	32,7	32,7	7,8	7,8	110	105
AOUT	22,8	22,4	33,2	33,2	9,3	8,1	120	110
SEPT	20,7	21,0	33,5	33,6	8,8	8,2	120	110
OCT	16,5	16,4	32,5	32,6	8,3	7,0	100	115
NOV	13,2	13,2	32,4	32,5	7,6	8,2	85	90
DEC	11,4	11,2	32,1	32,0	7,7	8,7	85	95
Moyenne annuelle	15,2	14,9	32,7	32,6	8,6	8,7	100	100

STATION I 13,0

TABLEAU V
1965 - STATION 2

	Température °C		Salinité ‰		Oxygène mg/l		Oxygène ‰	
	S	F	S	F	S	F	S	F
JANV	8,5	8,5	31,2	30,8	7,7	7,7	85	80
FEV	8,8	8,6	30,9	31,0	7,5	8,9	80	90
MARS	10,3	10,0	29,7	29,8	9,0	7,8	95	80
AVR	13,0	12,8	32,0	32,0	9,0	7,7	100	85
MAI	16,0	15,9	32,0	32,0	7,9	7,7	95	90
JUIN	19,9	19,4	32,5	32,5	8,9	9,1	115	115
JUIL	20,9	20,9	33,0	33,1	10,7	9,2	140	115
AOUT	20,2	20,1	32,9	33,1	8,4	6,6	110	85
SEPT	20,0	19,1	32,3	32,4	12,1	6,5	150	125
OCT	17,4	17,0	33,0	32,9	8,9	7,7	110	95
NOV	12,5	12,3	33,2	33,2	7,2	7,4	80	85
DEC	9,5	9,9	31,9	31,9	7,7	8,5	80	90
Moyenne annuelle	14,7	14,5	32,1	32,1	8,7	7,9	105	95

STATION I 12,2

TABLEAU VI
1972 - STATION 2

	Température °C		Salinité ‰		Oxygène mg/l		Oxygène ‰	
	S	F	S	F	S	F	S	F
MAI	17,5	-	32,7	-	-	-	-	-
JUIN	18,7	19,3	34,7	34,7	-	-	-	-
JUIL	20,6	20,3	33,2	33,3	5,6	5,8	73	75
AOUT	20,4	20,1	33,2	33,1	6,3	6,5	82	83
SEPT	19,6	19,5	32,5	32,5	6,3	6,4	79	79
OCT	16,7	16,6	31,7	31,8	6,0	7,0	72	88
NOV	14,6	14,5	31,4	31,4	6,1	6,6	71	77
DEC	11,5	11,4	33,6	33,5	7,7	7,3	86	81

TABLEAU VII

1973 - STATION 2

	Température °C		Salinité ‰		Oxygène mg/l		oxygène ‰	
	S	F	S	F	S	F	S	F
JAN	10,4	10,2	32,2	32,2	6,8	6,7	71	70
FEV	10,5	10,3	32,4	8,4	8,2	8,0	90	87
MARS	11,1	10,9	42,5	32,5	8,7	8,3	96	91
AVR	11,7	11,6	32,8	32,7	8,9	8,7	100	98
MAI	14,6	14,5	32,3	32,2	8,6	8,7	103	103
JUIN	19,9	19,6	33,5	33,6	7,1	6,9	93	92
JUIL	22,8	22,5	33,8	34,0	6,6	6,3	92	88
AOUT	23,0	22,5	32,2	33,3	6,8	6,5	95	89
SEP	21,3	21,0	33,2	33,3	6,6	6,5	90	88
OCT	17,7	17,5	32,5	32,7	5,8	5,8	74	74
NOV	13,3	13,3	33,6	33,5	7,3	7,0	85	80
DEC	10,7	10,6	33,1	33,1	7,6	7,9	81	87
Moyenne annuelle	15,5	15,3	32,9	33,0	7,4	7,3	89	87

TABLEAU VIII

Températures moyennes annuelles de l'air et de l'eau à la station 2

	A I R	E A U
1962	9,4	
1963	8,9	11,5
1964	10,5	15,2
1965	10,2	14,7
1972	9,9	
1973	10,6	15,5

TABLEAU IX

Nature des organismes salissants

ALGUES

Cladophora refracta
Enteromorpha compressa
Ectocarpus sp.

ANNELIDES POLYCHETES

Hydroïdes norvegica
Polydora Redeky Horst
Pomatoceros triqueter L.
Serpula vermicularis L.

BRYOZOAIRES

Aetea sp.
Bugula neritina Ryland
Bowerbankia gracilis Leidy
Conopeum reticulum
Cryptosula pallasiana

CIRRIPEDES

Balanus amphitrite amphitrite Darwin
Balanus eburneus Gould
Balanus improvisus
Elminius modestus Darwin

HYDRAIRES

Obelia sp.
Obelia geniculata

MOLLUSQUES LAMELLIBRANCHES

Mytilus edulis Linne

TUNICIERS

Ascidiella aspera Müller
Botryllus leachi Savigny
Botryllus schlosserii Pallas
Ciona intestinalis L.
Diplosoma listerianum Edwards

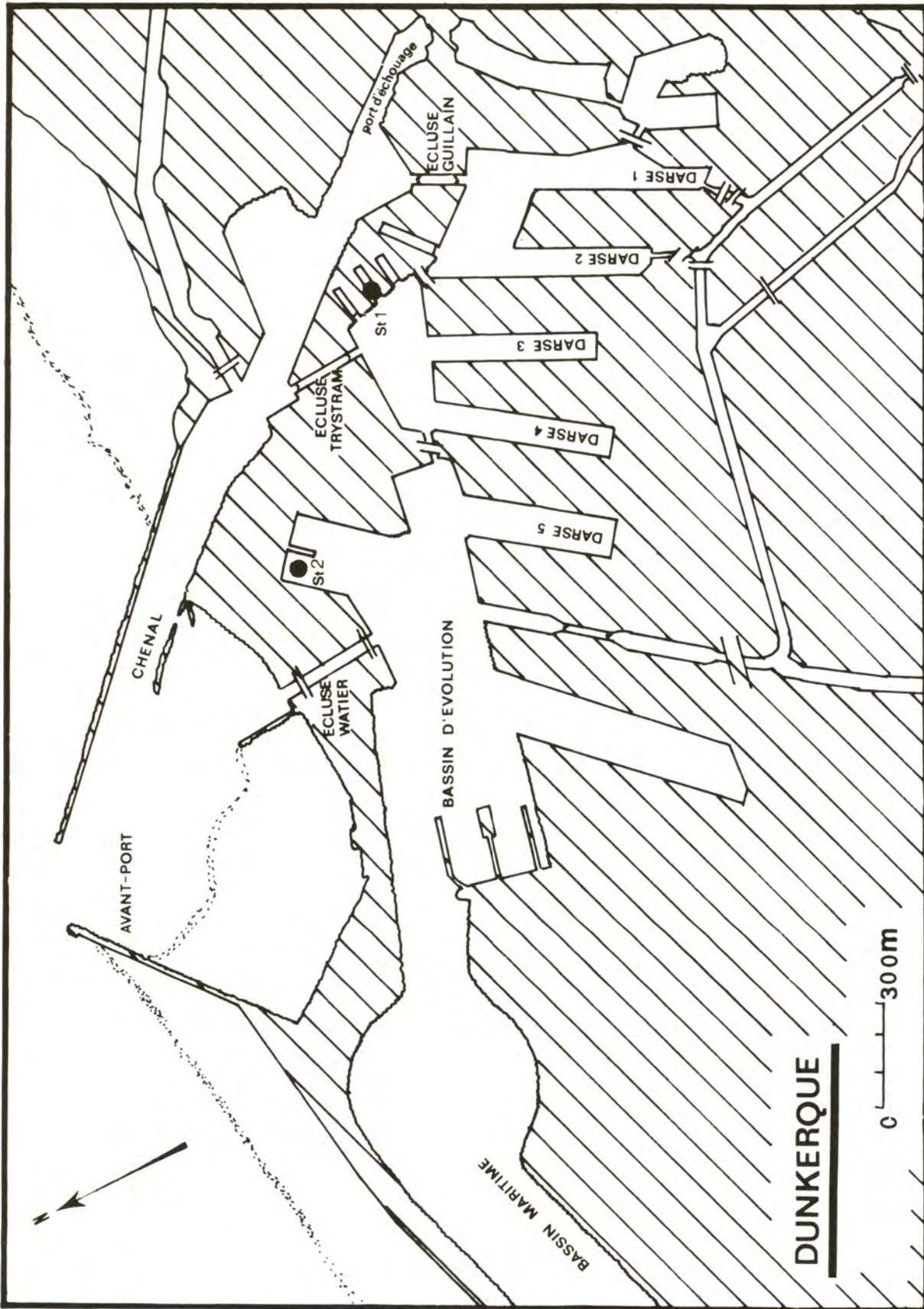


Figure 1 - Position des stations.

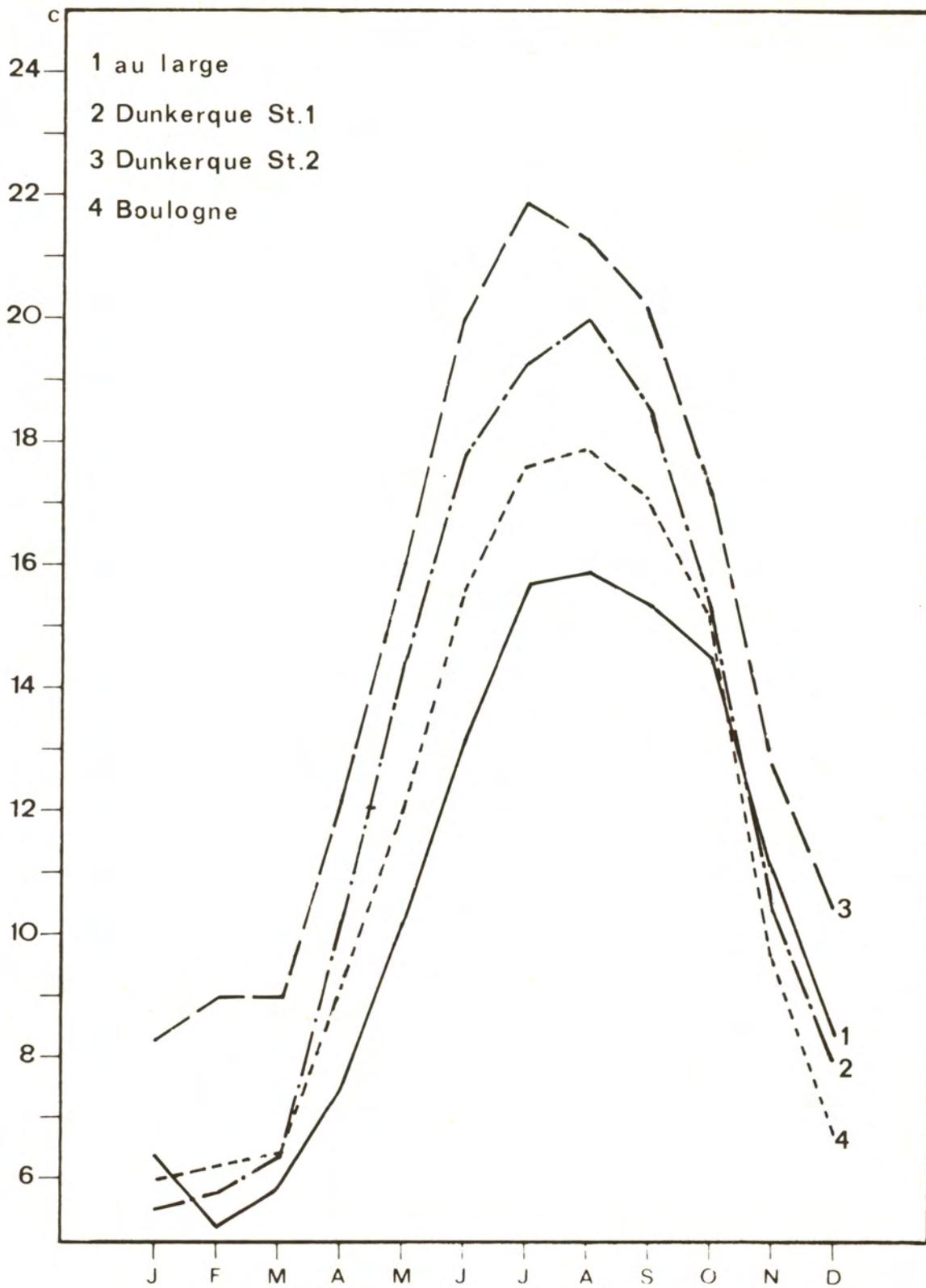


Figure 2 - Températures comparées (1962-1966) au large, dans le port de Dunkerque et dans celui de Boulogne.

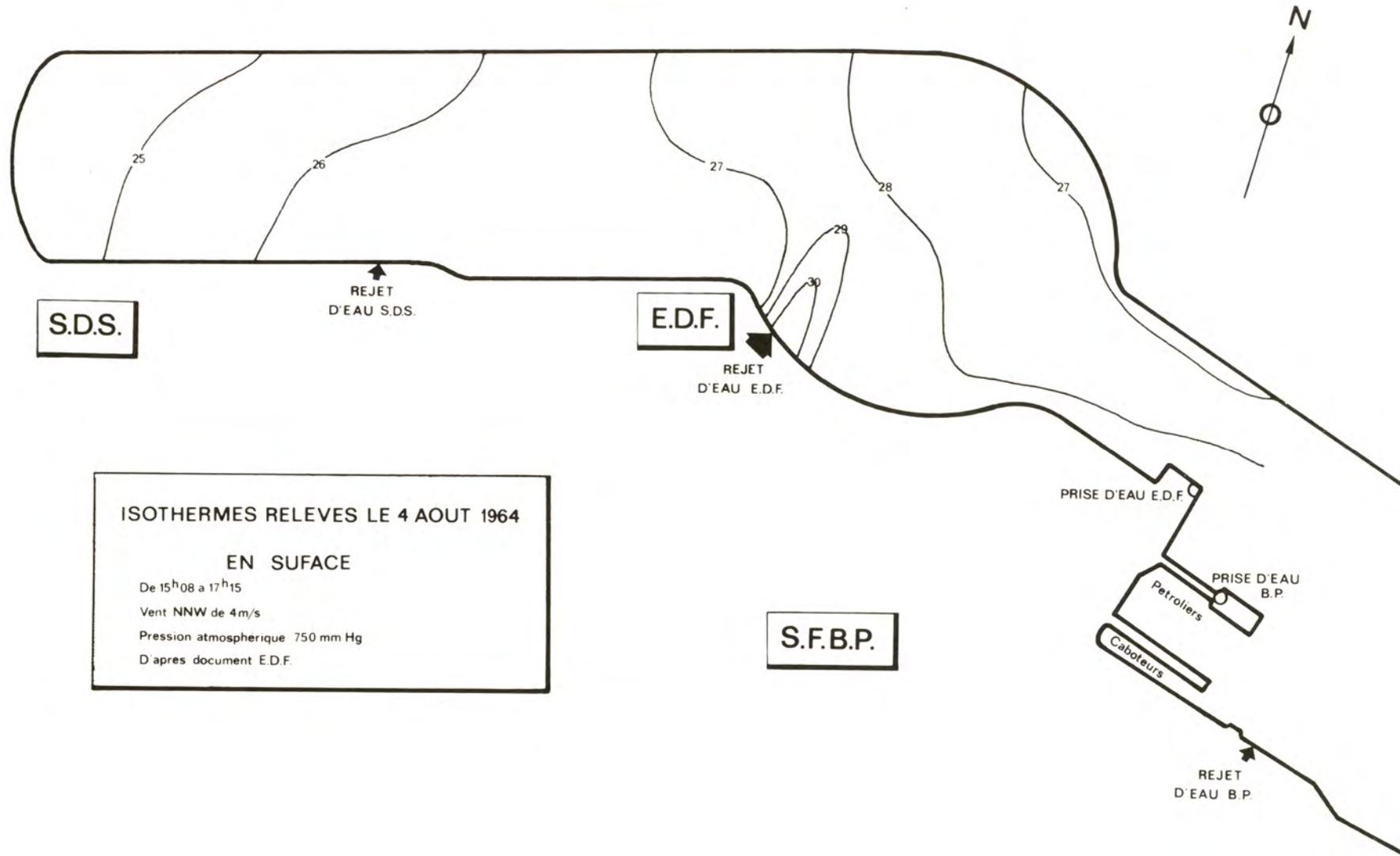
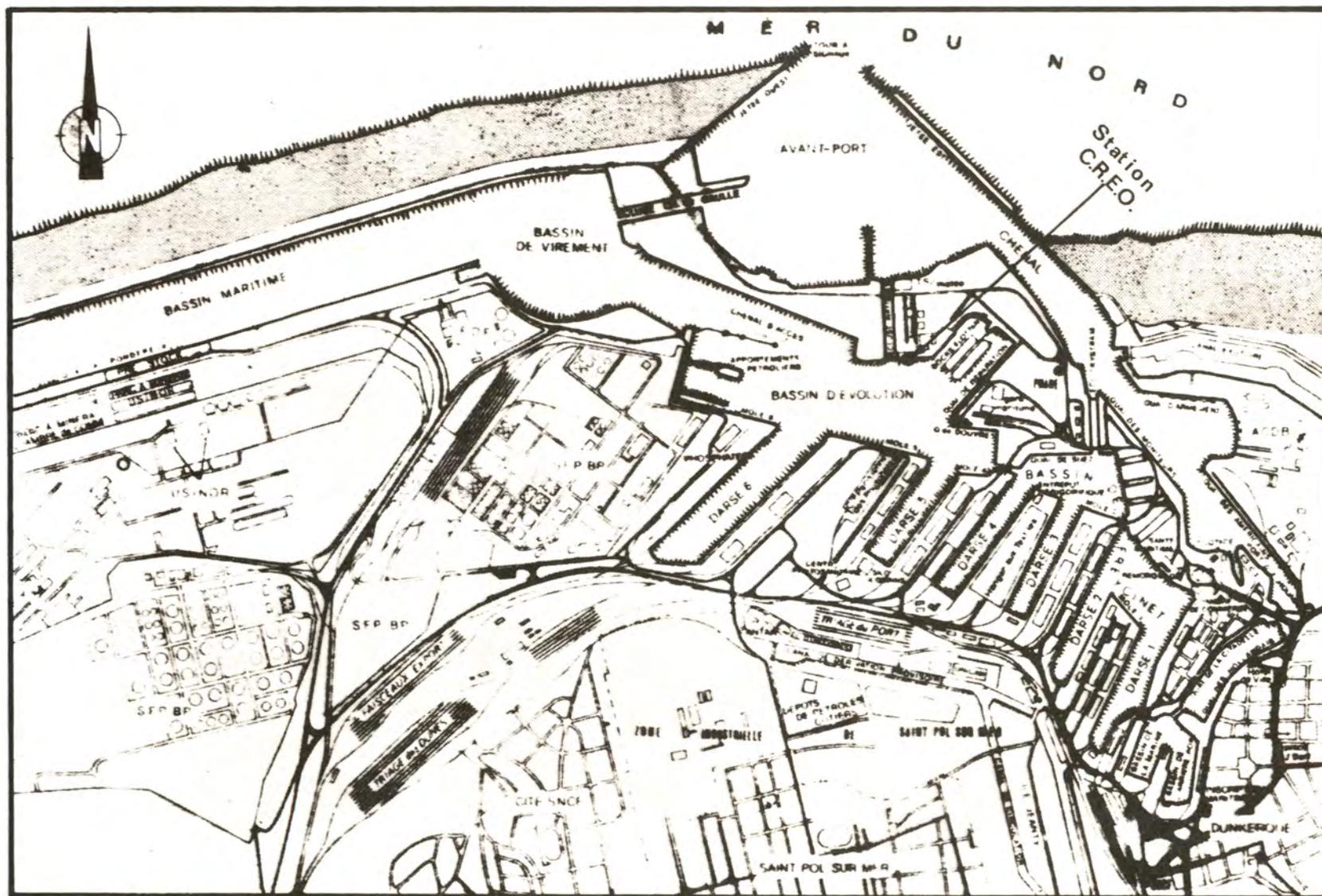


Figure 3



PORT DE DUNKERQUE _ Situation actuelle.

Figure 4

1962

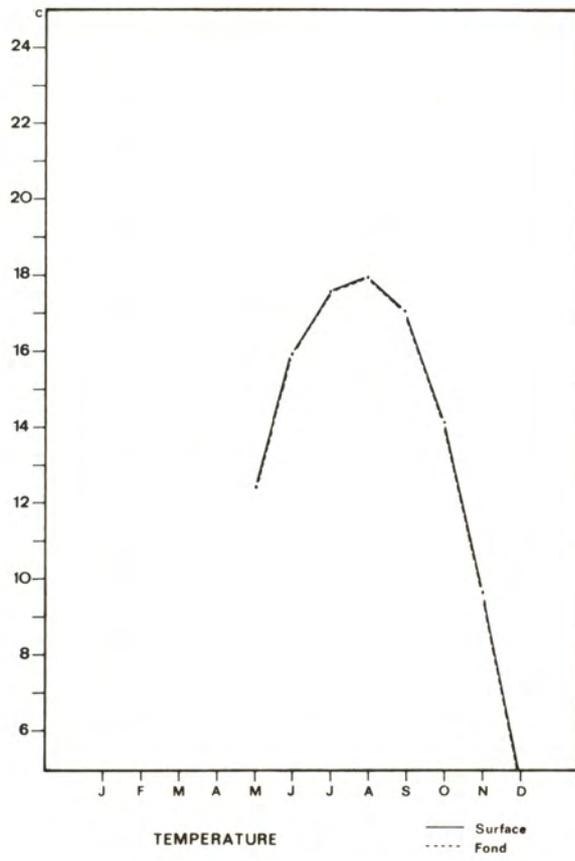


Figure 5

1963

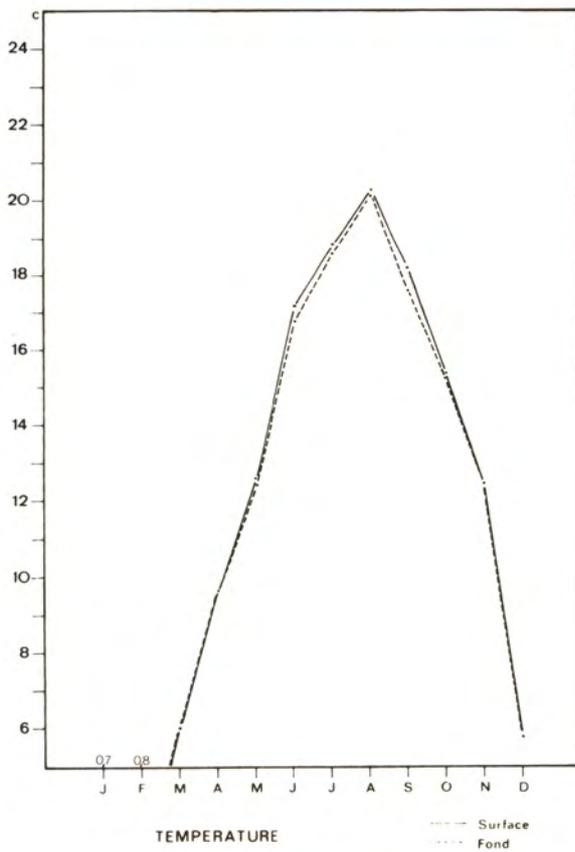


Figure 6

1964

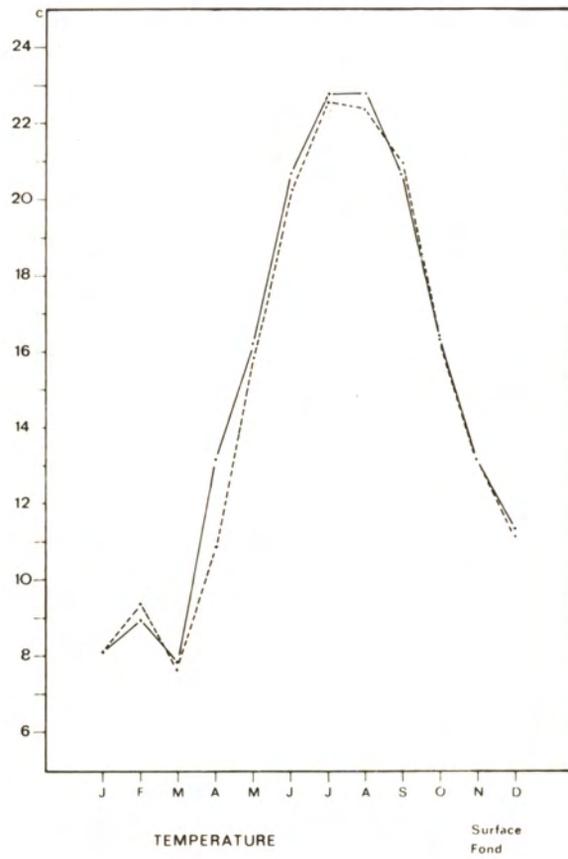


Figure 7

1965

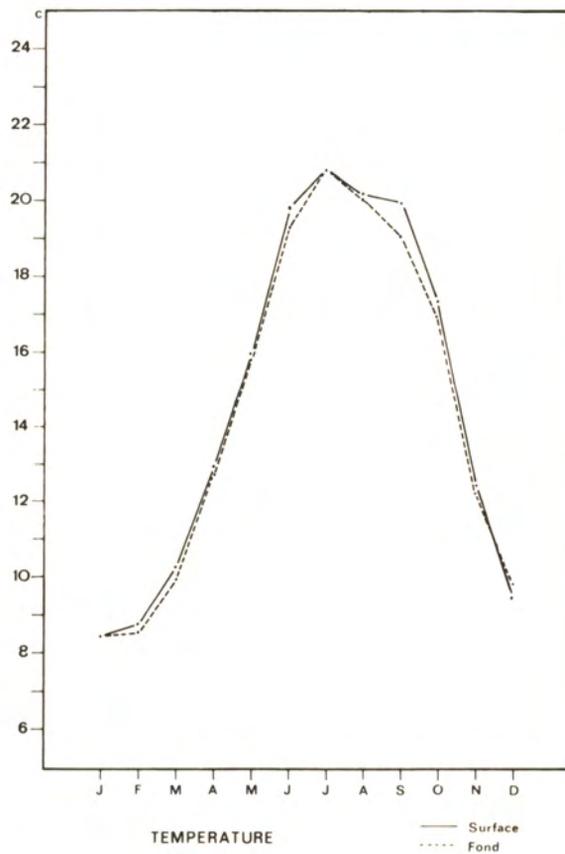


Figure 8

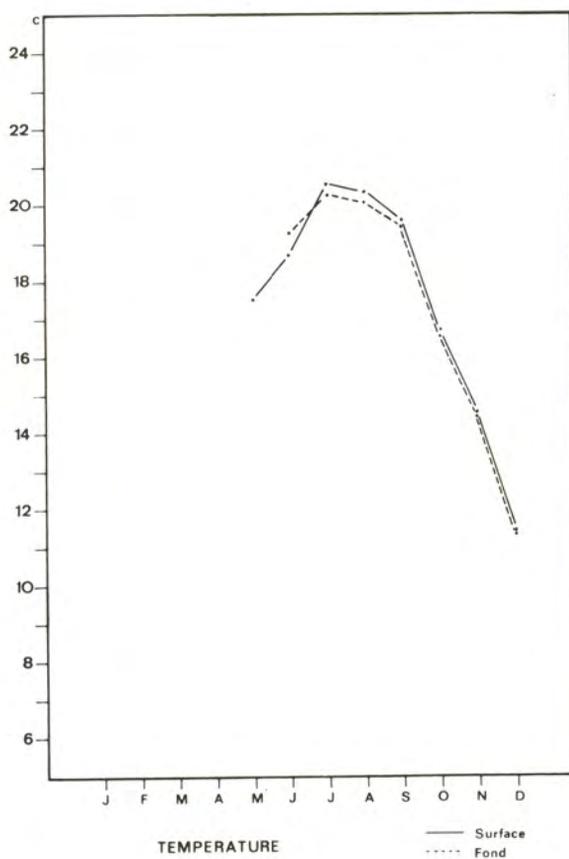


Figure 9

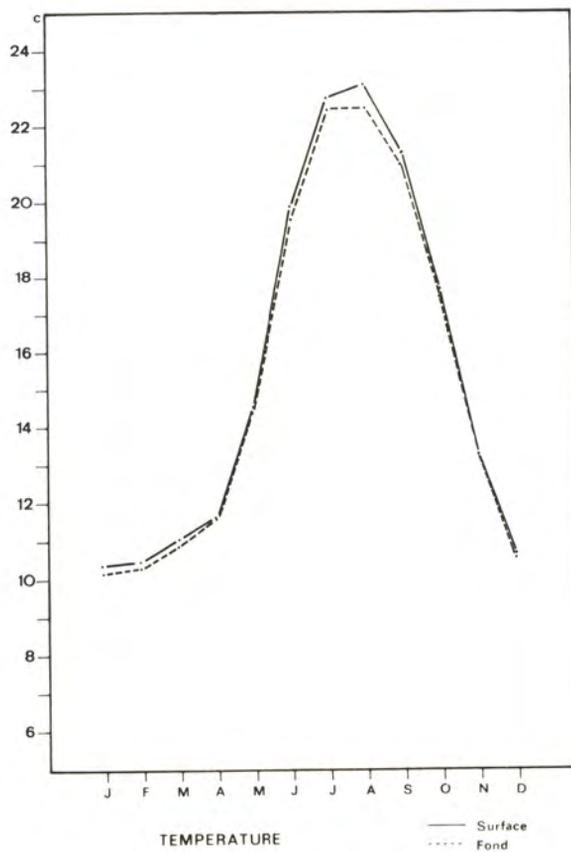


Figure 10

SALINITE
en ‰

1962

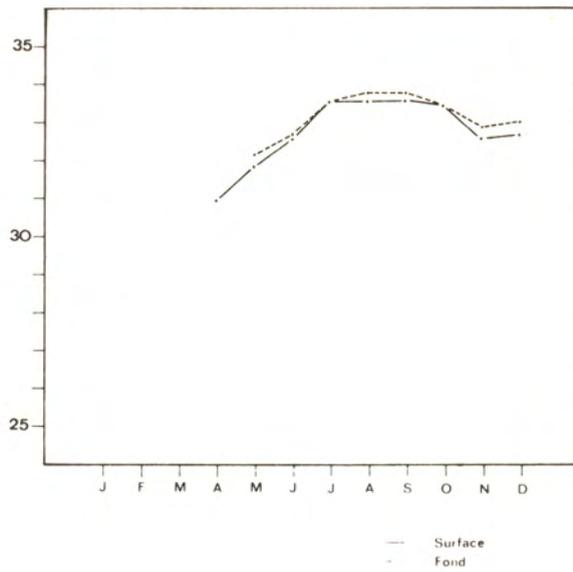


Figure 11

SALINITE
en ‰

1963

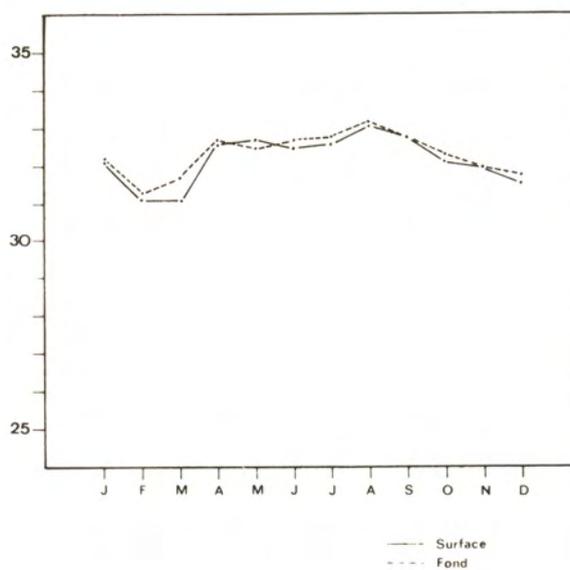


Figure 12

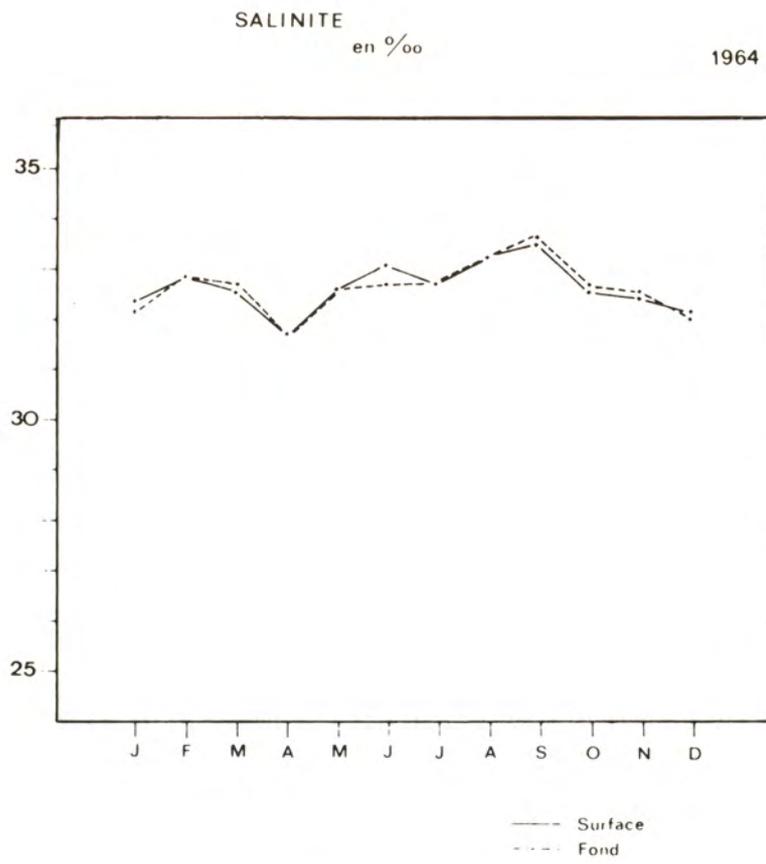


Figure 13

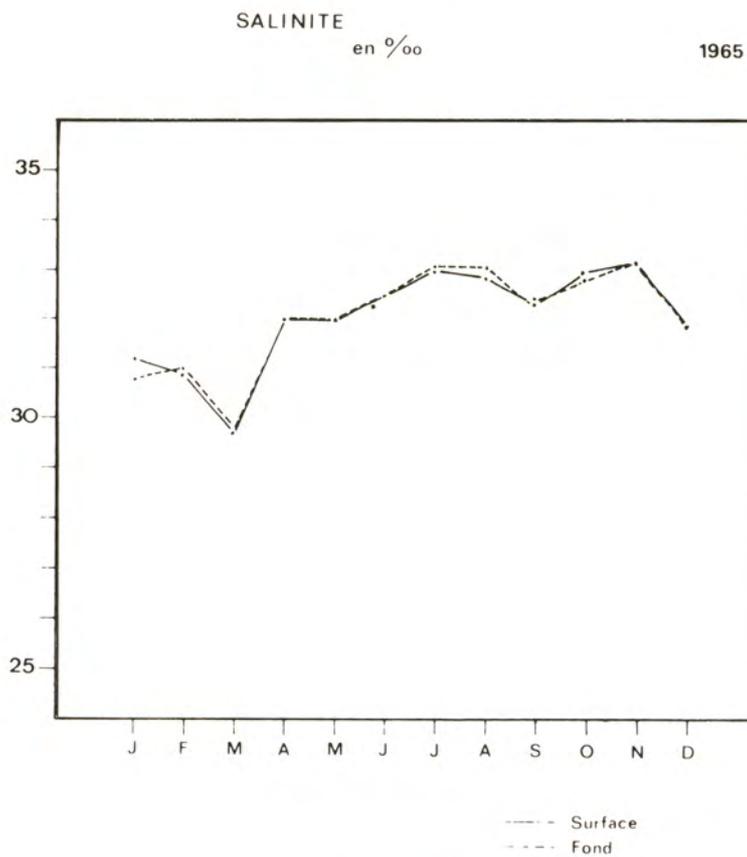


Figure 14

SALINITE
en ‰

1972

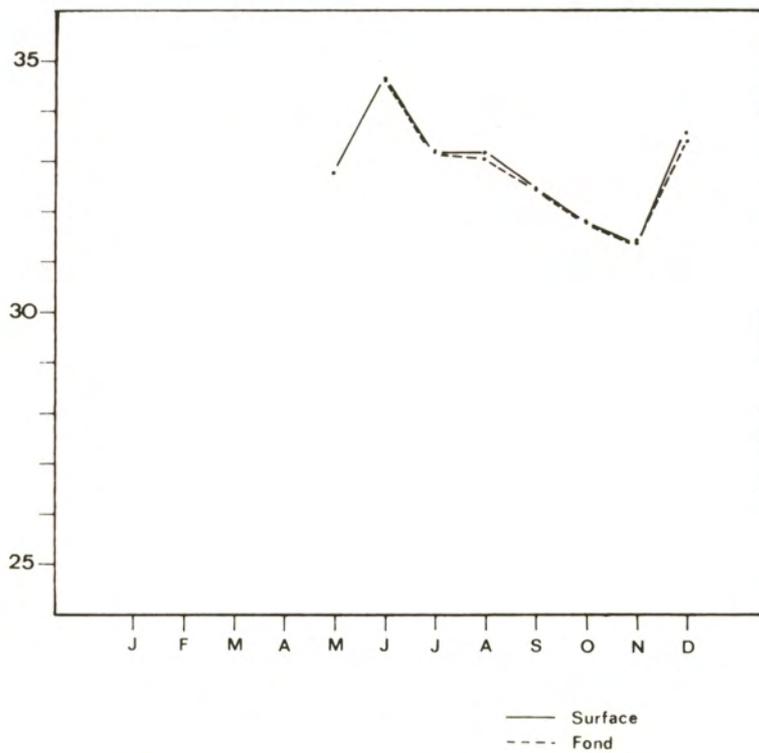


Figure 15

SALINITE
en ‰

1973

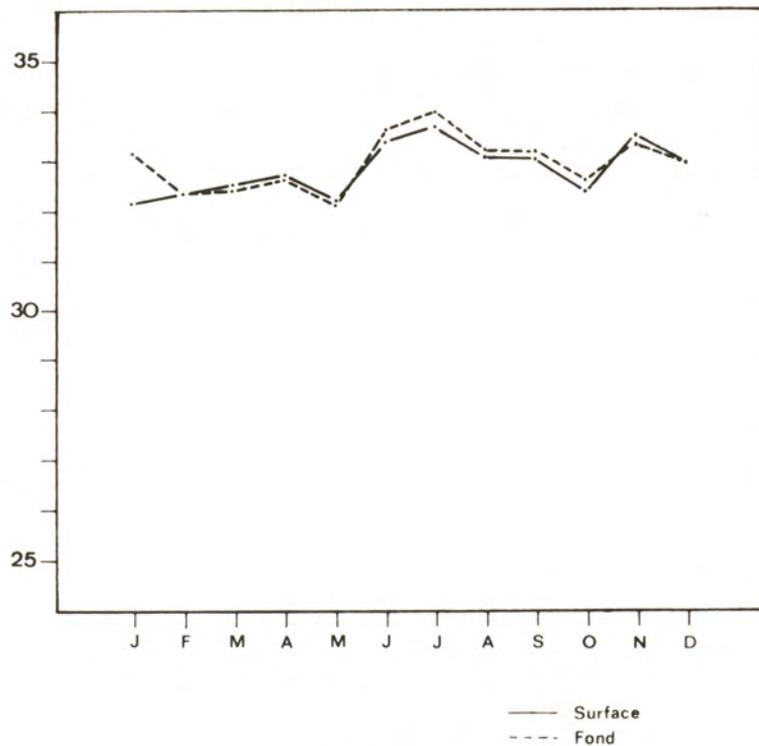


Figure 16

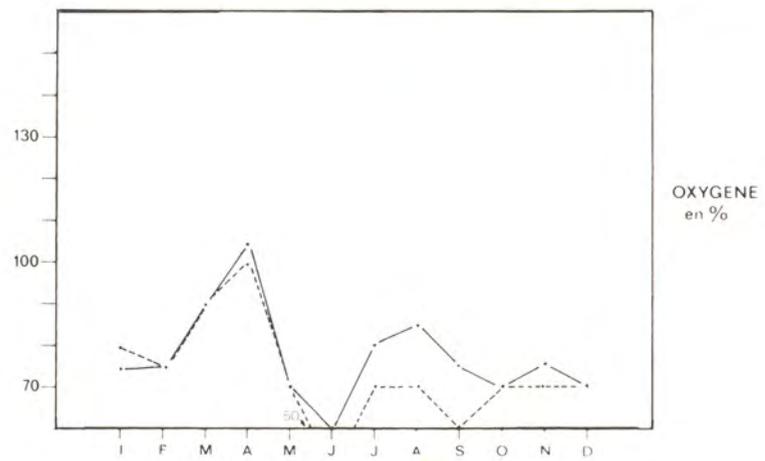
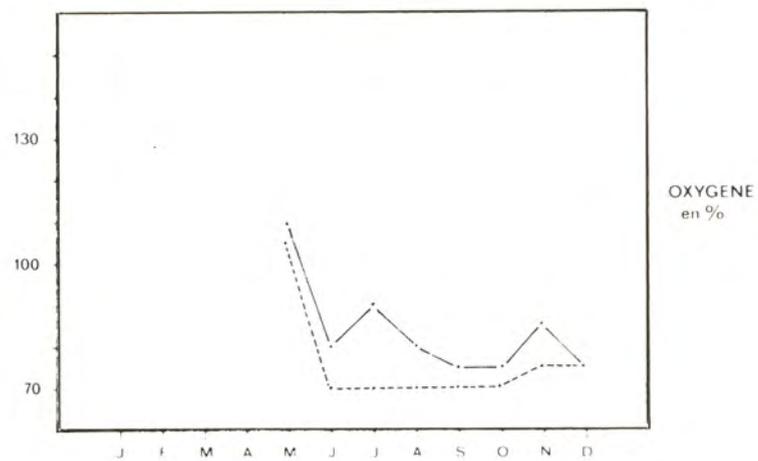
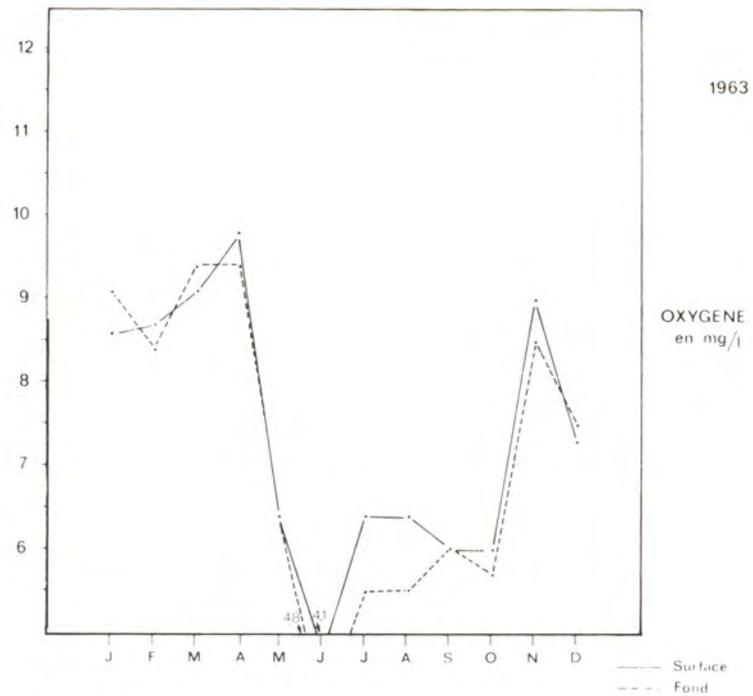
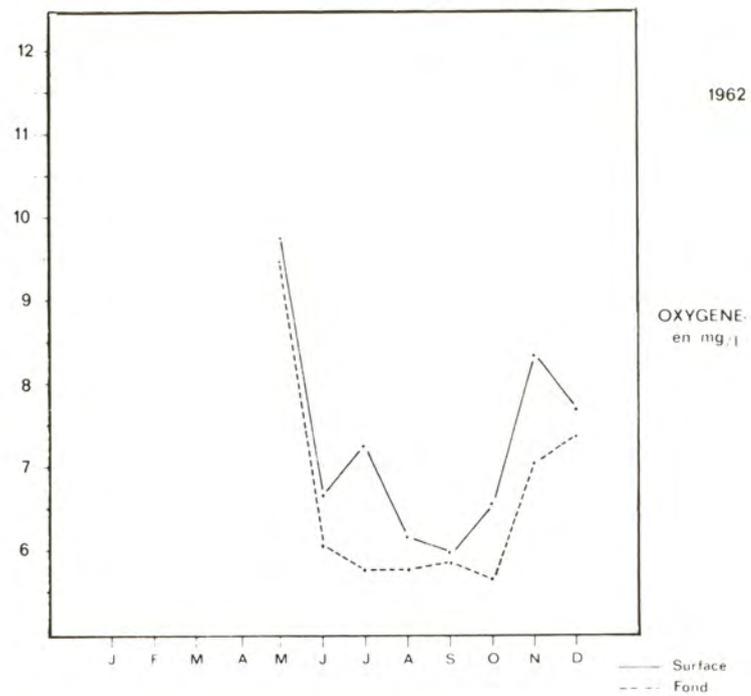


Figure 17

Figure 18

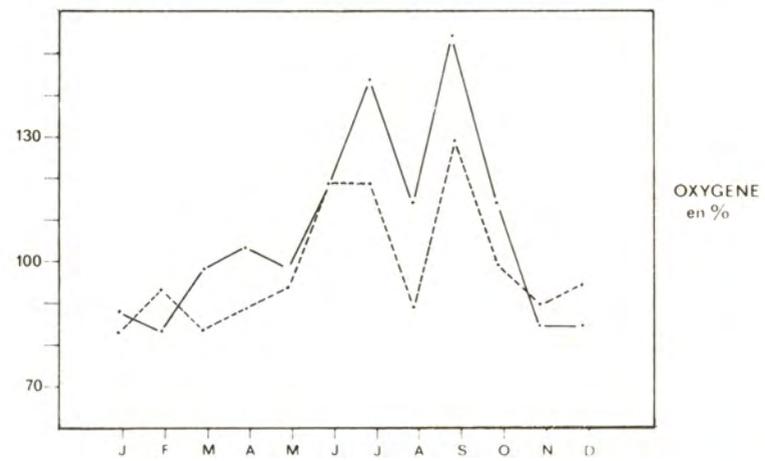
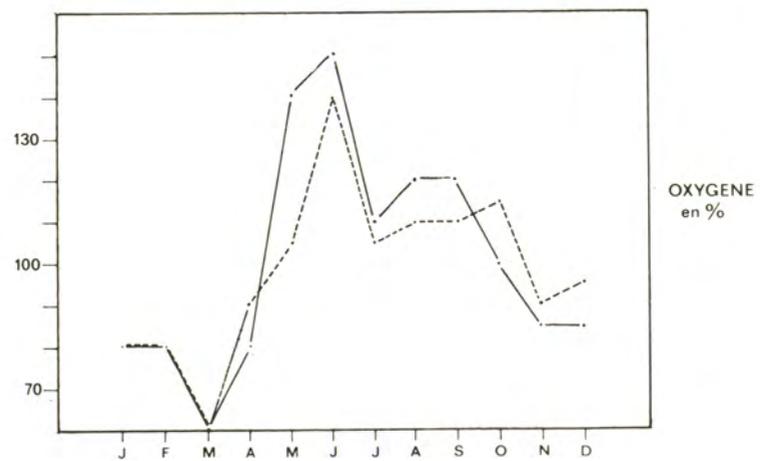
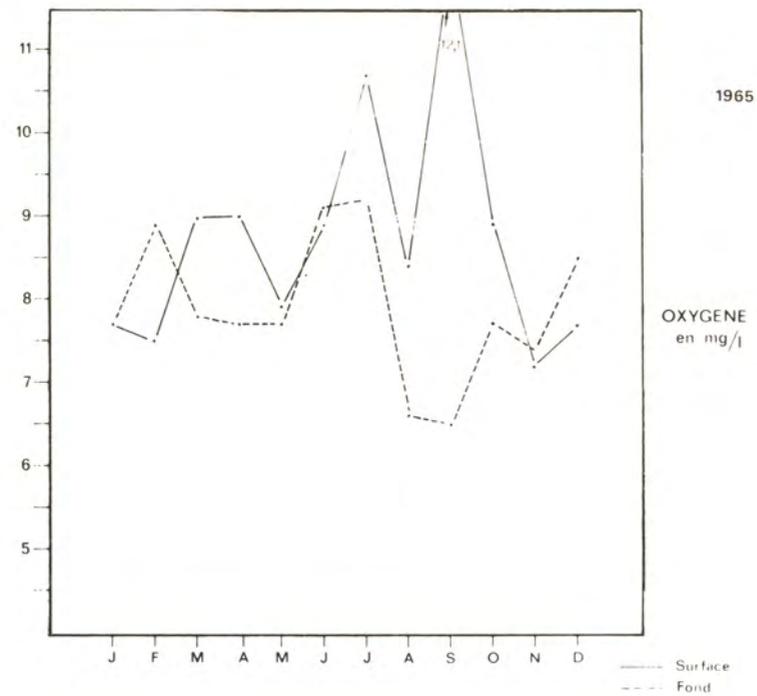
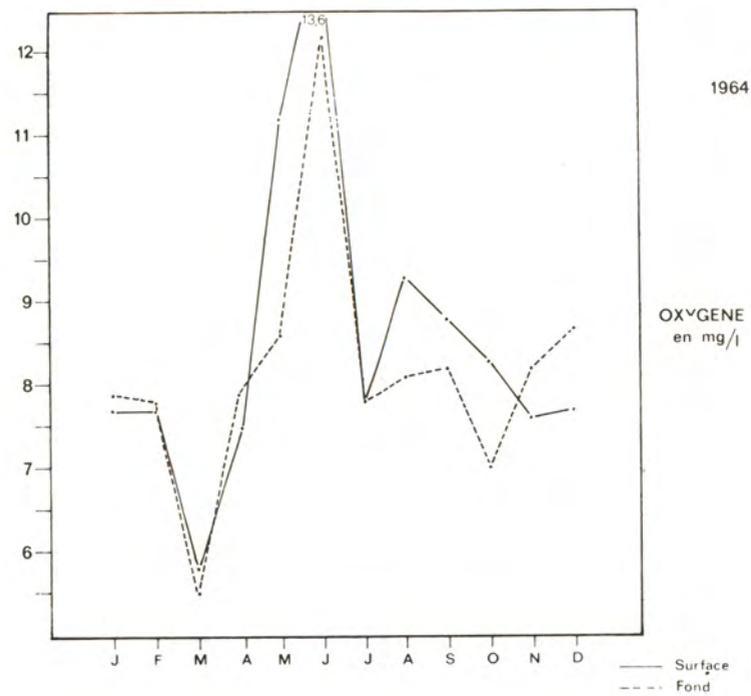


Figure 19

Figure 20

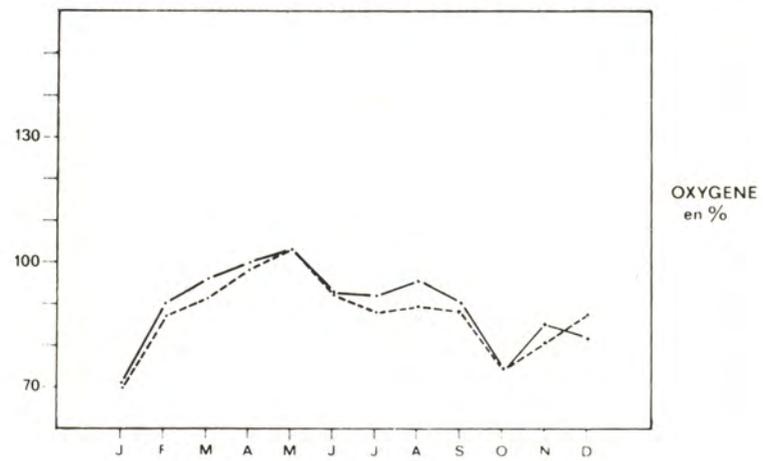
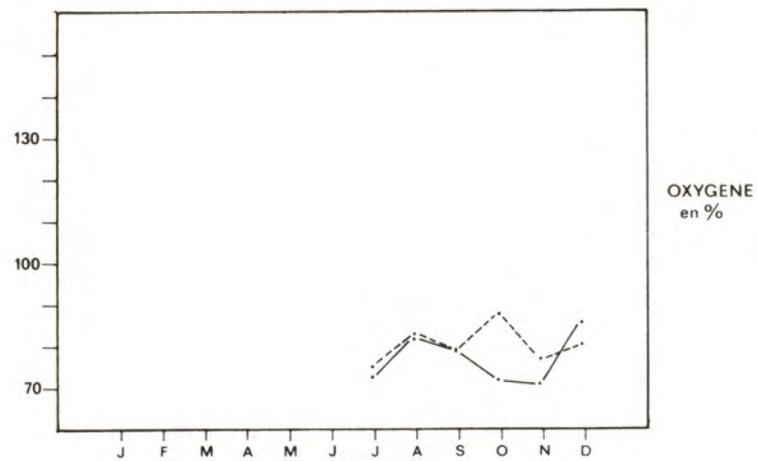
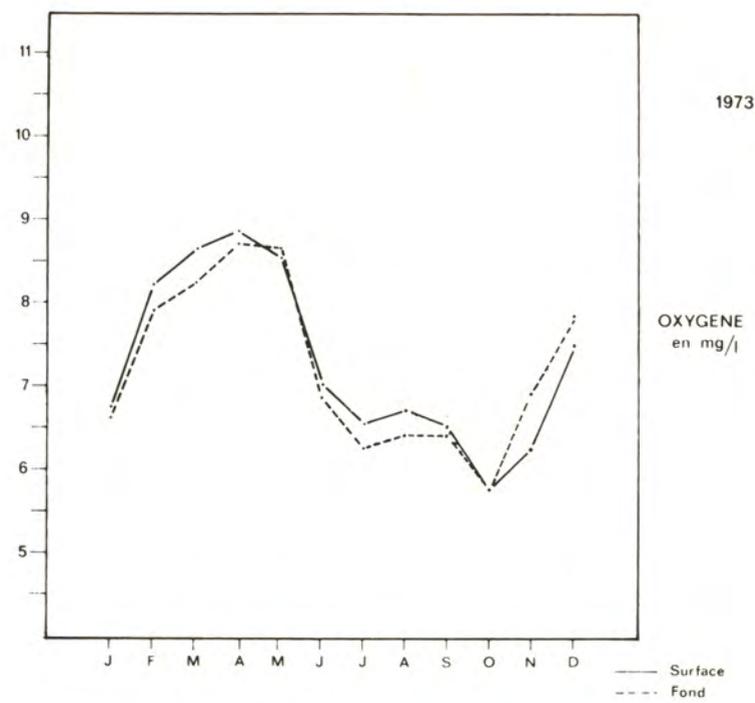
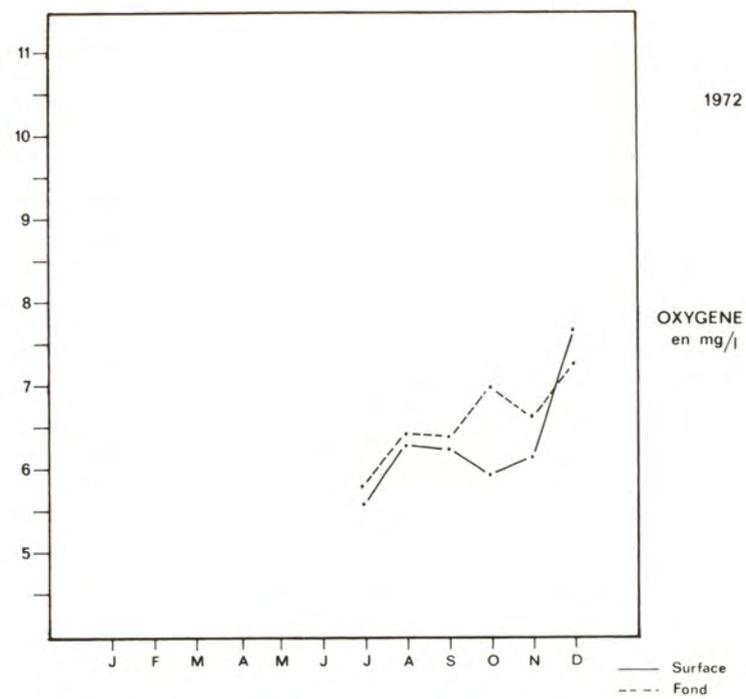


Figure 21

Figure 22

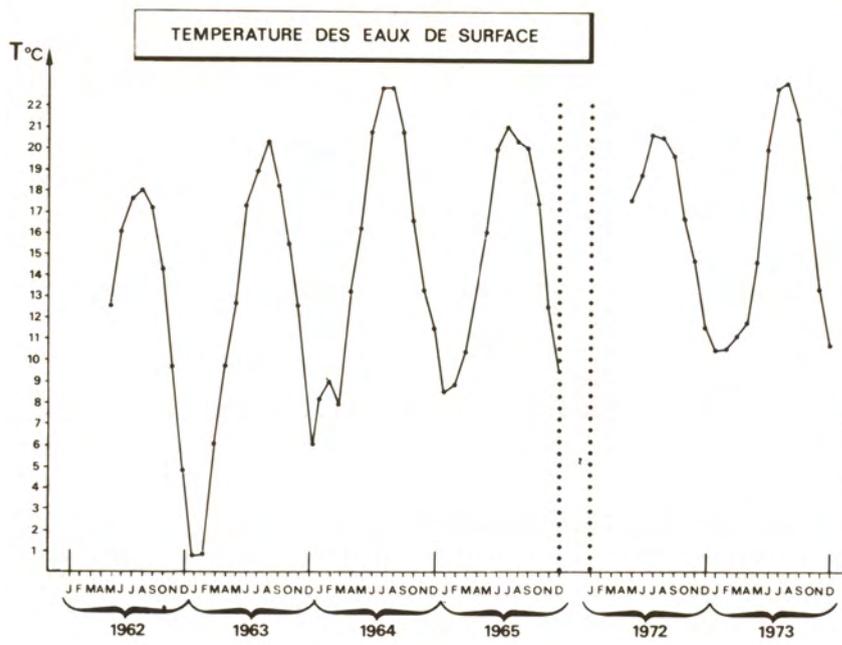


Figure 23

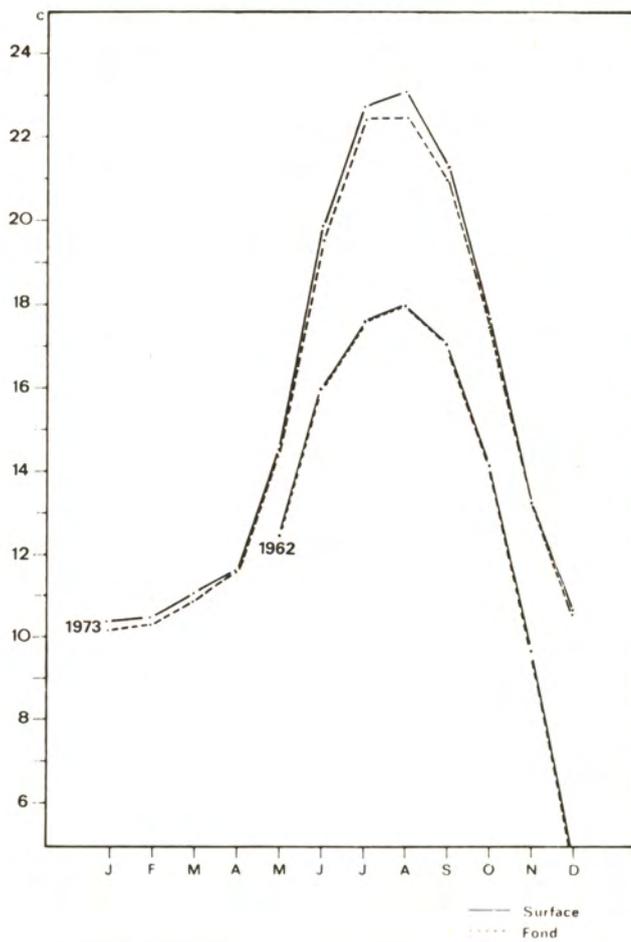
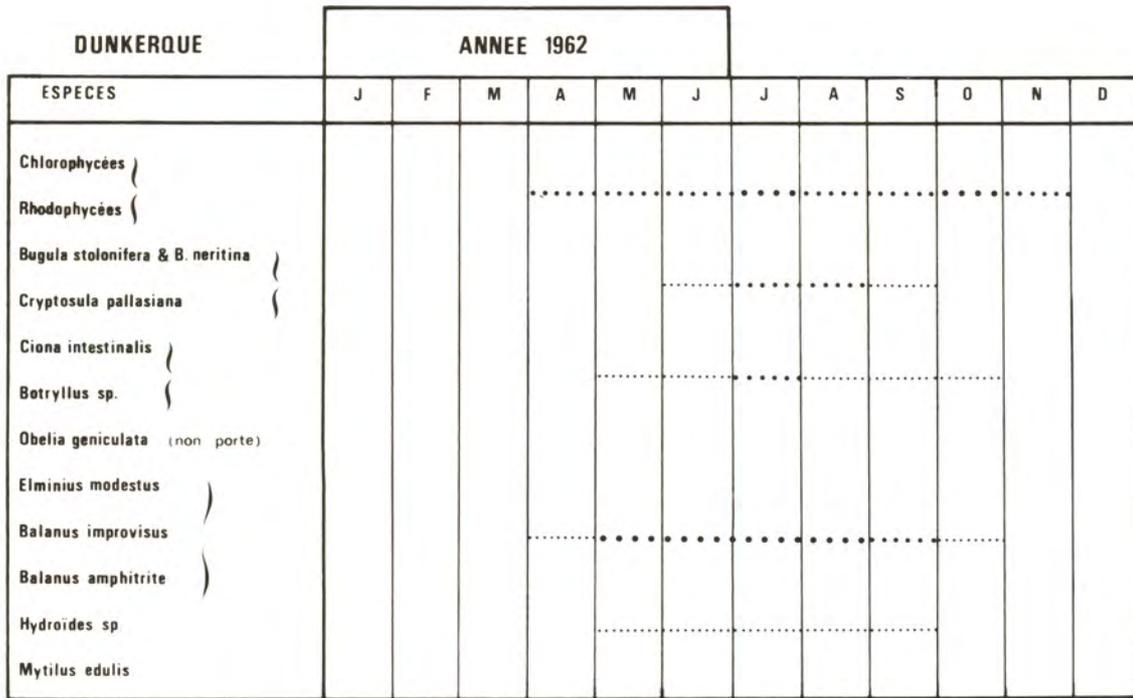
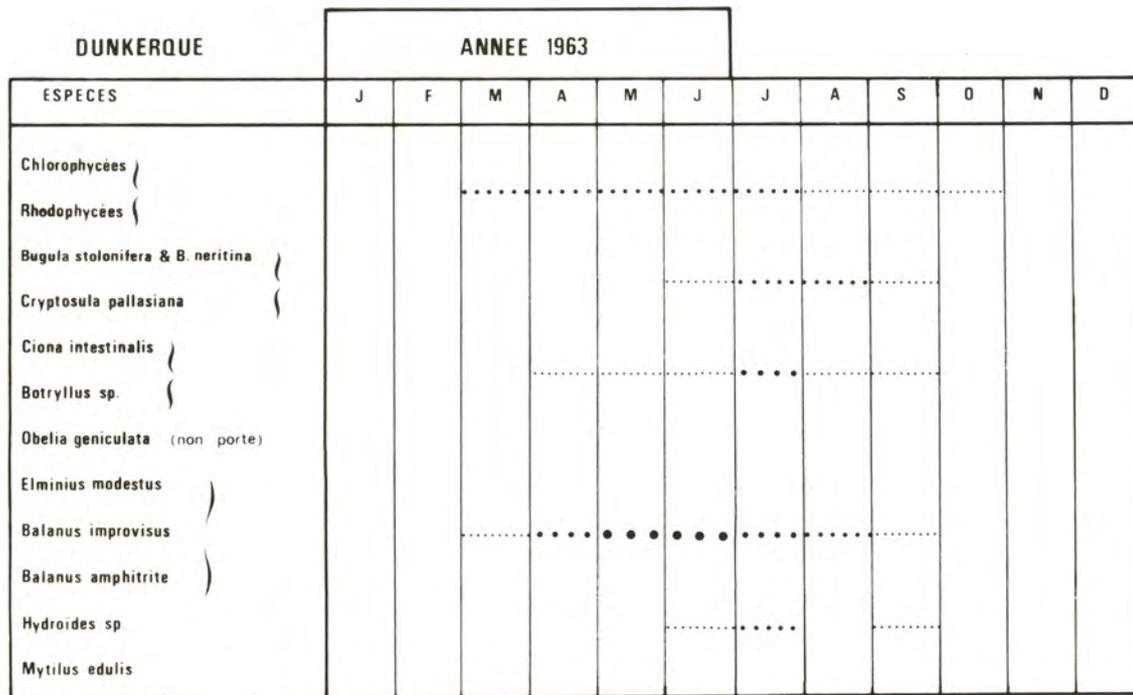


Figure 24



..... 0 à 25 % 25 à 50 % ... 50 à 75 % •••• 75 à 100 %

Figure 25



..... 0 à 25 % 25 à 50 % ... 50 à 75 % •••• 75 à 100 %

Figure 26

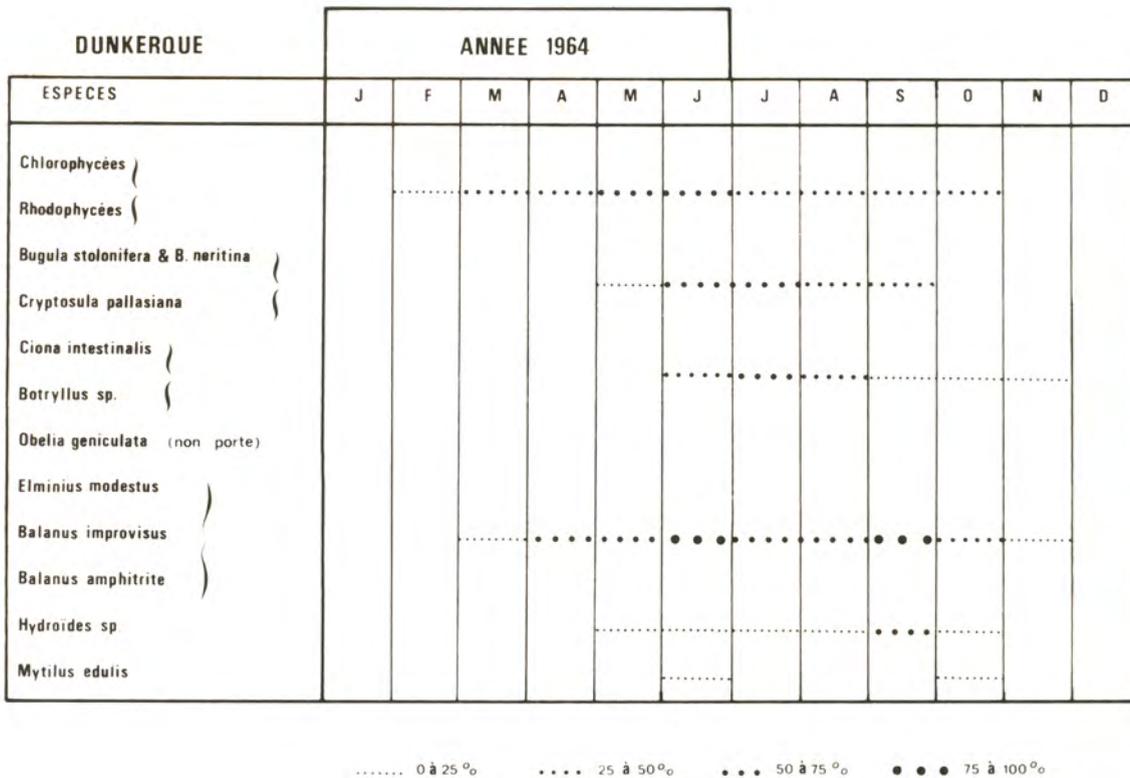


Figure 27

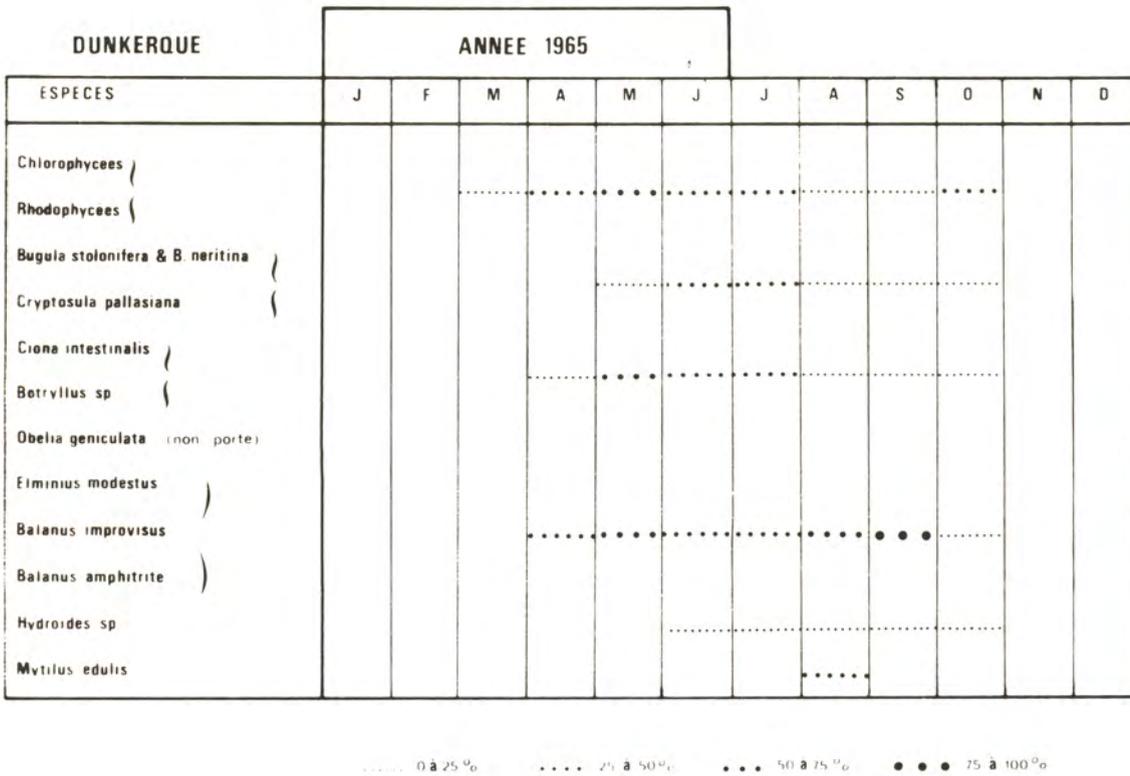


Figure 28

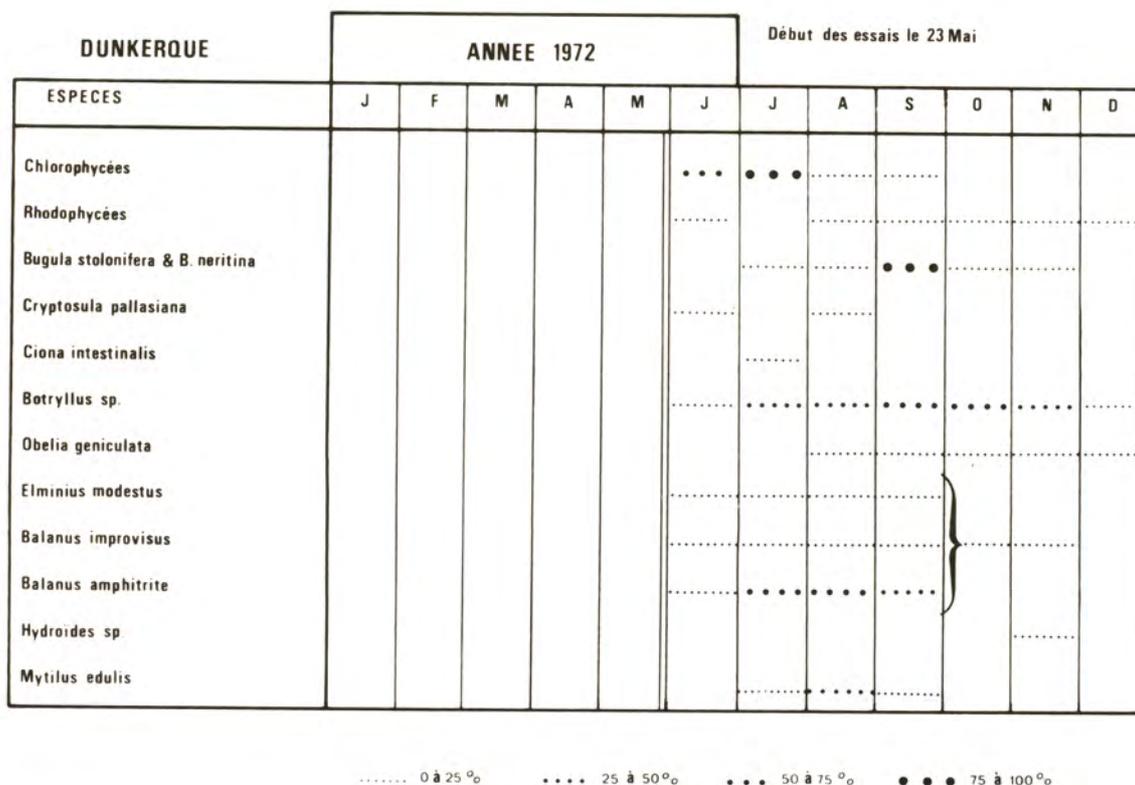


Figure 29

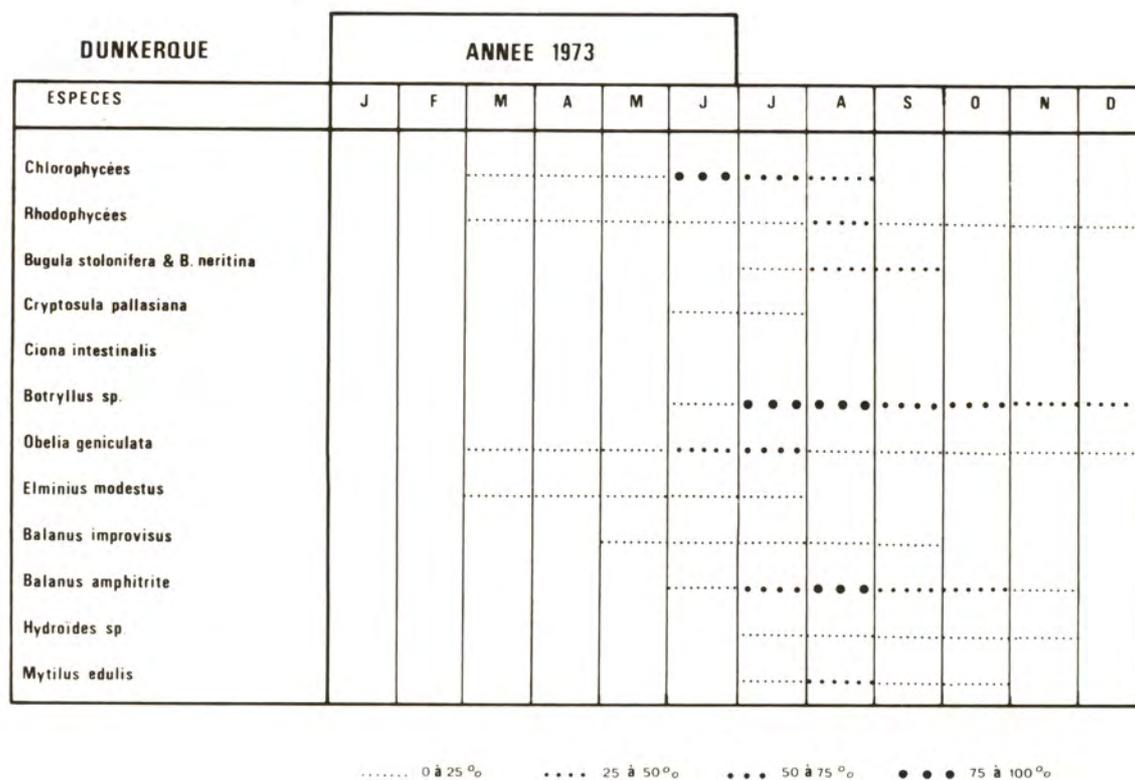
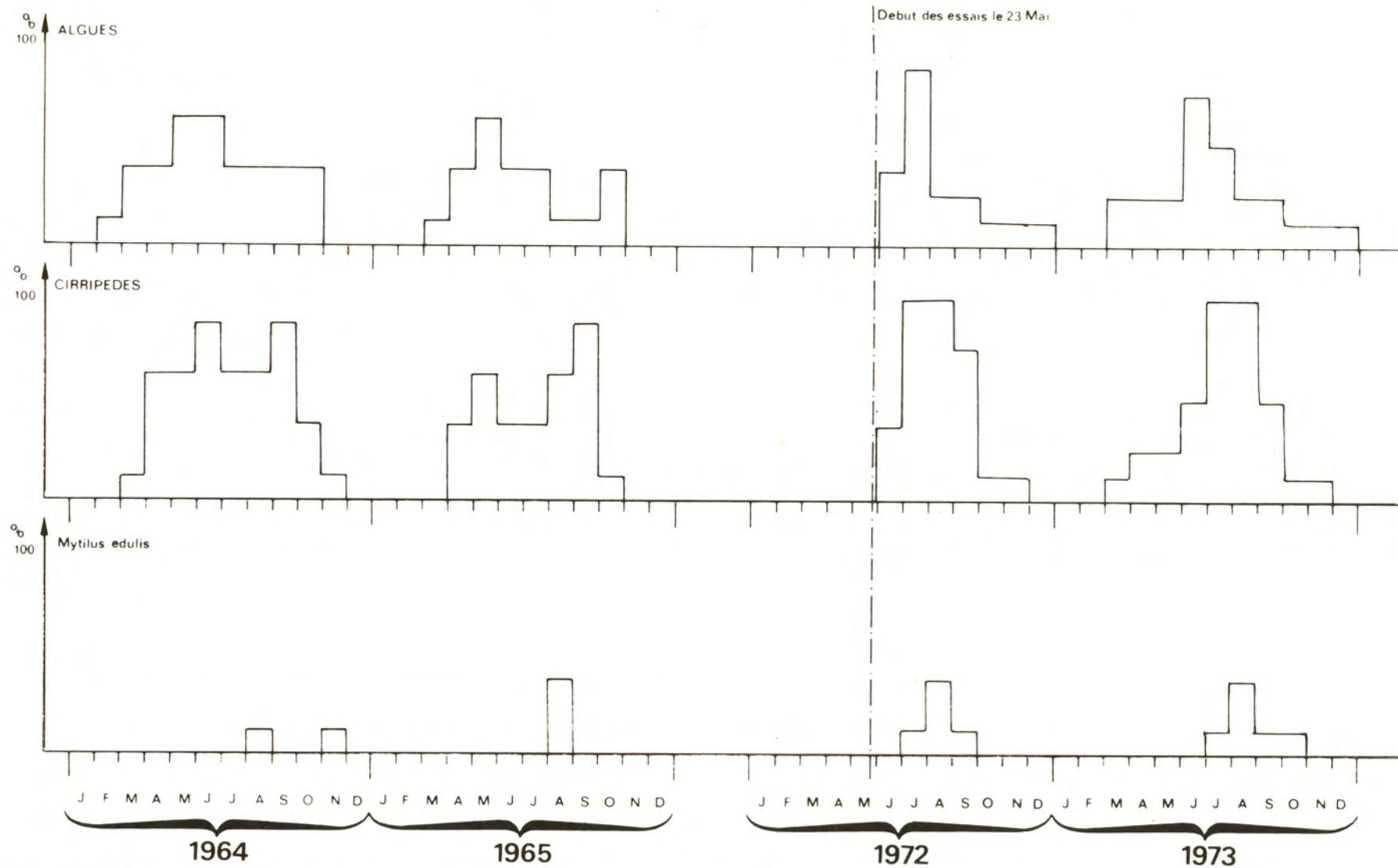


Figure 30



POURCENTAGES DE RECOUVREMENT DES PRINCIPALES ESPECES

Figure 31

LES ANODES DE PROTECTION CATHODIQUE EN MILIEU MARIN
CHOIX ET EFFICACITE

Par

B. RACLOT

Ingénieur conseil

PREAMBULE

La lutte contre la corrosion des structures en contact avec l'eau de mer est l'une des plus anciennes techniques du Monde. NOE n'a-t-il pas enduit de bitume son Arche pour lui permettre de résister le temps d'un déluge ? Les Romains n'utilisaient-ils pas le plomb pour protéger les clous en acier qui fixaient le doublage métallique des carènes de leurs galères. Mais ce n'est qu'en 1824 que Sir Humphrey Davy utilisa les techniques électrochimiques en plein développement pour protéger par le zinc les doublages en cuivre des navires de la "Royal Navy".

Ce procédé révolutionnaire sombra dans l'oubli et, comme la Belle-Au-Bois Dormant ne se réveilla que 100 années plus tard, il est devenu le procédé le plus utilisé pour la protection des structures métalliques en contact avec l'eau de mer, à nouveau le milieu privilégié de son développement. Ce procédé qu'on appelle Protection Cathodique, consiste à soumettre le métal, en danger de corrosion, à l'action d'un courant continu de sens convenable, qui neutralise les couples locaux et modifie le potentiel de ce métal vis-à-vis de l'eau de mer. Pour une certaine valeur de l'intensité de ce courant continu, toute la surface du métal en contact avec l'eau de mer est devenue une cathode, il ne peut se corroder.

L'étude de la polarisation cathodique entraînant l'immunité des métaux, quels qu'ils soient, a été réalisé soit expérimentalement, soit mathématiquement sur les bases de la thermodynamique chimique.

Pour ne pas allonger cet exposé, je ne citerais que les noms de quelques-uns de ceux qui ont étudié cette immunité sans entrer dans les détails de leurs études et des résultats obtenus :

Il s'agit de :

DAVY - TAFEL - Le Professeur CHAUDRON - BROWN-MEARS - POURBAIX etc...

Grâce à eux, la Protection Cathodique est devenue une science dont les bases sont certaines.

La Protection Cathodique

Pour réaliser la protection cathodique, donc pour fournir au métal qui se corrode le courant nécessaire, il existe deux procédés.

1° - Réaliser comme DAVY l'avait fait il y a 150 ans, un élément galvanique dont l'électrode active est un métal fortement anodique et la cathode le métal à protéger. En reliant électriquement extérieurement, d'une façon sûre et durable les deux électrodes de cet élément, qui n'est autre qu'une pile de VOLTA géante, un courant circulera dans le milieu de l'anode à la cathode et reviendra par le circuit extérieur de la cathode à l'anode.

Les électrons libérés par la dissolution du métal de l'anode circulent en sens inverse du courant électrique.

Par exemple : $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^{-}$

Trois métaux sont actuellement la base des anodes de protection cathodique :

- la magnésium
- l'aluminium
- le zinc.

2° - A l'aide d'une anode auxiliaire, on injecte vers la structure à protéger, reliée au pôle négatif, le courant fourni par une source de courant continu - Génératrice - Redresseur - Accumulateur.

L'anode auxiliaire, reliée au pôle + de la source, peut être en fer, aluminium, ferro-silicium, plomb (2 % Ag), graphite, platine, rhodium, etc... Le choix dépend du milieu et des caractéristiques de la protection cathodique à réaliser. Personnellement, je préfère l'anode en aluminium énergisée, car ce métal se dissout suivant la loi de Faraday, au rendement près en libérant des électrons qui seront en excès, après circulation dans le circuit extérieur, sur la cathode, par rapport à ceux uniquement transférés par la source, s'il n'y a pas dissolution de l'anode comme dans le cas du platine ou du plomb à l'argent.

L'intensité de protection avec l'anode en aluminium est, semble-t-il, moindre qu'avec toutes autres anodes peu ou pas consommables.

Les deux procédés ci-dessus sont utilisés concurremment, le choix se faisant soit sur des critères technologiques, soit pour des raisons économiques.

Les anodes sacrificielles

Le sujet de cet exposé est de vous parler des anodes galvaniques, le moment est venu de vous dire ce qu'elles sont et ce qu'on peut en attendre. J'attire votre attention sur les problèmes liés à l'efficacité des anodes, et, en particulier, sur le rendement faradique pour la détermination duquel des précautions doivent être prises afin d'être certains des résultats obtenus ou avancés.

Rappelons une fois de plus, car trop souvent encore cette obligation n'est pas suivie, que la liaison électrique extérieure entre l'anode et la cathode doit être certaine et permanente.

Les caractéristiques électrochimiques des métaux de bases et des différents alliages utilisés sont données au tableau I.

Vous y constaterez les différences importantes de rendement faradique que présentent les différents alliages utilisés ; examinons pour chacun des trois métaux les causes de ces différences ;

1° - Le magnésium

Les alliages utilisés sont :

GA6Z3 - toutes anodes ordinaires - sol - eau ;

GA6M - anodes pour réservoirs à carburéacteur et eau de mer ;

GA3Z1 - anodes pour l'eau douce chaude ;

GMI - anodes pour tous milieux.

Certaines impuretés influent sur le rendement des anodes de magnésium. Ce sont surtout les éléments Fe-Si-Ni et à moindre importance le cuivre. Il faut éviter lors de l'élaboration les précipités ou composés tels que : Mg Zn₂ - 0,7 Si - (307°-0,85 V) - Al₆ Mn Fe (-0,250 V) - Mg₂ Si (-1,0 V) qui sont ± fortement cathodiques vis-à-vis du métal de base.

Les alliages de haute qualité ont un rendement faradique qui est voisin de 70 % tandis que les anodes de moindre qualité, dites de seconde fusion, ont des rendements qui varient de 15 à 50 %. La présence de Si-Fe-Mn précipité par le zirconium pour ces dernières anodes abaisse le rendement d'une façon spectaculaire.

L'anode se transforme en quelques semaines en une véritable éponge et on recueille un précipité noir contenant 30 à 40 % de magnésium non dissous qui se transforme peu à peu en boues de magnésie.

2° - L'aluminium

L'aluminium a donné lieu à des recherches considérables en vue de son utilisation en tant qu'anodes.

Deux grandes séries d'alliages d'aluminium sont utilisés dans lesquels est introduit un ou plusieurs métaux dépassivants.

Les principaux métaux ayant cette propriété sont par ordre d'activité décroissante : Hg - Sn - Zn - Ga - Bi - In.

La première série d'alliages est à base d'addition de zinc.

a - Les alliages aluminium-zinc

Le zinc apporte une dépassivation certaine de l'aluminium. La courbe de la figure 1 montre l'influence de la teneur en zinc sur le potentiel de l'aluminium. Mais cette dépassivation s'atténue plus ou moins à la longue et, en outre, la dissolution des alliages purement binaires est hétérogène et souvent du type feuilletante. D'autres éléments d'addition maintiennent l'état actif et améliorent la dissolution de l'anode. Ce sont : Hg - Sn - In - Ga - Mn.

Les premiers alliages contenant du mercure ont été créés en France en 1957. Ceux à l'étain ont vu le jour aux U.S.A. à la suite des essais de Gardam. Ces derniers nécessitent un traitement thermique pour répartir l'étain dans la masse sinon leur rendement tombe à 35 %, voir 25 %.

Les alliages à l'indium ont été créés en plusieurs pays presque simultanément : U.S.A., Grande-Bretagne, Japon, les variantes jouent sur la teneur en zinc et d'autres éléments d'addition : Mg-Ti-Sn-Si...

Suivant les techniques d'élaboration et la pureté de l'aluminium de base, le rendement varie de 40 à 95 %.

L'alliage AZ2 Hg Mn (Français) a un rendement de 92-95 %, si le titre de l'aluminium est \geq 99,85 % et que Fe est \leq 0,08 %.

L'alliage AZO,5 Hg (U.S.A.), a un rendement qui varie de 75 à 90 % suivant le titre de l'aluminium et son élaboration. Il est stabilisé par une certaine teneur en silicium.

b - Les alliages aluminium-magnésium

C'est la deuxième grande série des alliages pour anodes. Ils sont d'origine française presque exclusivement. L'élément activant est le mercure associé ou non au gallium et au titane.

L'alliage AG7 Hg a un rendement > 85 %. Il atteint 90 % quand il est réalisé avec de l'aluminium de titre $\geq 99,85$ et que $Fe \leq 0,08$ % et $Si \leq 0,05$ %.

Ici c'est le composé $Mg_2 Si$ qui doit être inexistant, ainsi que $Al_3 Fe$. Pour tous les alliages d'aluminium, les composés et précipités influants sur le rendement sont : $Al_3 Fe$, $Al_6 Fe Mn$, $Mg_2 Si$, surtout si ce dernier est sous forme d'écriture chinoise à surface développée créant des lignes de dislocation. Les précipités du type $Ti_m Si_n$ dont le potentiel varie de + 0,100 à - 0,100 V sont également nuisibles.

Pour les alliages d'aluminium et avec moins d'importance pour ceux de magnésium ou de zinc, la technologie de détermination du rendement influe sensiblement sur les résultats. Les travaux du Docteur Pitcher de la BACO montrent l'influence de la variation du milieu d'essais, et principalement du pH sur le rendement.

Les tableaux II et III donnent quelques chiffres significatifs. Ils sont tirés d'une conférence présentée au Congrès de Corrosion de MADRID en juillet 1972.

Dans la détermination du rendement électrochimique, un autre point important est le décapage après essais des anodes. L'alumine formée sur l'anode et dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs millimètres est très différente de structure suivant l'intensité débitée et sa constitution. Sa résistance électrique pour une épaisseur de l'ordre de 5/10 de mm, varie de 50 à 800 ohms par dm^2 de surface.

$Al_2O_3 \cdot H_2O$ - $Al_2O_3 \cdot H_2O$ - $Al(OH)_3 \cdot X H_2O$ gélatineuse.

Ces composés sont associés ou non avec des aluminates ou silico-aluminates formés avec d'autres éléments constitutifs de l'anode.

Les anodes contenant du cuivre (4 %), donnent une alumine bleue.

Ces composés ne se dissolvent pas de la même façon, dans les acides de décapage, acides qui attaquent d'autant plus le métal de l'anode que celui-ci est actif.

Si on prolonge le décapage, on peut avoir une consommation supplémentaire parasite qui interfère sur le rendement, surtout dans les essais de courtes durées inférieures à 15 jours.

Le décapage phospho-chromique nous semble le mieux adapté, additionné ou non d'acide citrique.

Il paraît donc utile qu'un processus d'essais soit en quelque sorte normalisé.

Rapport volume du milieu/surface d'essais ;

Conditions de renouvellement du milieu ;

Densité de courant d'essais - (certains alliages se passent pour des densités inférieures à 50 mA/dm^2) ;

Durée minimale des essais.

Détermination de la production du courant d'essais - (Direct avec cathode

en graphite en fer ou en plomb - Indirect par redresseur ou intensiostat).

c - Le zinc et ses alliages

Alors que pour le magnésium et l'aluminium le métal pur n'est pratiquement pas utilisé en anodes, il n'en n'est pas de même pour le zinc, ou on utilise soit du zinc extra-pur - 99,995, soit des alliages.

Pour le zinc extra-pur, la seule condition pour les impuretés est Fe < 14 ppm.

Les alliages eux aussi sont constitués à partir de zinc très pur, 99,99 % mini auquel est ajouté de l'aluminium, du silicium, du cadmium ou du mercure.

L'alliage le plus courant est celui normalisé par l'ASTM-USA, sous référence :

MIL - A - 1800I H, et qui comportent :

- Cd - 0,025 à 0,15

- Al - 0,10 à 0,50

Si < 0,125

Fe < 50 ppm

Cu ou Pb ou Sn < 50 ppm.

La présence de Pb est nuisible aux alliages de zinc et d'aluminium car il y a formation de whiskers de plomb sur le métal, créant un couple local important. Après 2 ans, de tels alliages voient leur rendement tomber à 20/25 %.

Le rendement des anodes en zinc de bonne qualité est de 95 %.

3° - Applications marines des anodes

Les applications des anodes en eau de mer sont très nombreuses.

Elles vont des carènes et ballasts de navires aux plate-formes d'exploration ou d'exploitation des gisements offshore, aux quais, appontements, bouées etc...

Quelques photographies montrent bien la diversité de ces applications.

Conclusions

L'application des anodes, quelles soient en magnésium, aluminium ou zinc croît sans cesse dans le domaine maritime pour toutes les structures immergées par suite de leur efficacité et de leur simplicité d'emploi, d'où l'intérêt croissant qu'on leur porte. Mais les utilisateurs de plus en plus avertis des questions de protection cathodique sont de plus en plus exigeants sur leurs qualités, aussi la recherche continue-t-elle pour développer des alliages de plus en plus valables pour cette application.

TABLEAU I

Caractéristiques électrochimiques des anodes sacrificielles

1° - METAUX DE BASE

	Magnésium	Aluminium	Zinc
Potentiel Standard (réf.H-) en volts	- 2,37	- 1,69	- 0,78
Potentiel dans l'eau de mer (réf. AgCl)	- 1,55	- 0,82	- 1,06
Equivalent électrochimique en Gr/Ah	0,453	0,337	1,22
Rendement faradique (suivant pureté)	30 à 50 %	40 à 85 %	80 à 92 %

II - ALLIAGES UTILISES

	Potentiel en volts à 100 mA/dm ²	Rendement Faradique en %
<u>Magnésium</u> : Alliage GA6Z3	- 1,40	30 à 70
Alliage GA6M	- 1,42	55 à 70
Alliage GA321	- 1,45	60 à 70
Alliage GMI	- 1,47	45 à 65
<u>Aluminium</u> : Alliage A Z Hg	- 1,00 à - 1,05	40 à 95
Alliage AZ ₄ Sn	- 0,95 à - 1,05	25 à 85
Alliage A Z In	- 0,90 à - 1,05	45 à 85
Alliage A G7 Hg	- 1,05 à - 1,35	80 à 92
<u>Zinc</u> 99,995	- 0,98	90 à 95
Alliage Al-Cd-(ASTM)	- 0,95 à - 1,0	90 à 95
Alliage Zn Hg	- 1,0	80 à 95

TABLEAU II

Conférence Dr. PITCHER - (B A C O)
à MADRID le 20.06.72

TABLEAU III

Conférence du Docteur Pitcher

TABLEAU IV - Variation du pH de l'électrolyte avec le temps
essais d'alliage d'aluminium

	<u>pH</u>	
	Au départ	Après 10 jours
<u>Courant libre :</u>		
Solution à 3 % de NaCl (eau du robinet)	7,3	7,9
Eau de mer synthétique (eau du robinet)	7,2	7,7
Eau de mer naturelle	7,9	5,2
<u>Avec courant imposé :</u>		
Sol. NaCl à 3 % (eau du robinet)	7,3	10,8
Sol. NaCl à 3 % eau distillée	6,9	10,0
Eau de mer synthétique (eau du robinet)	7,2	4,3
Eau de mer synthétique eau distillée	6,1	4,2
Eau de mer naturelle	8,3	4,3

(Eau de mer synthétique suivant ASTM-D-141-52).

TABLEAU V

Comparaison de la variation de l'efficacité d'alliages d'aluminium pour différents électrolytes :

Rendement en %

	Sol à 3 % NaCl	Eau de mer synthétique	Eau de mer naturelle
COURANT LIBRE			
Alliage A	80	35	90
Alliage B	83	28	87
Alliage C	-	34	75
Alliage D	-	35	65
COURANT IMPOSE			
Alliage A	95	63	86
Alliage C	92	77	72
Alliage D	80	64	78

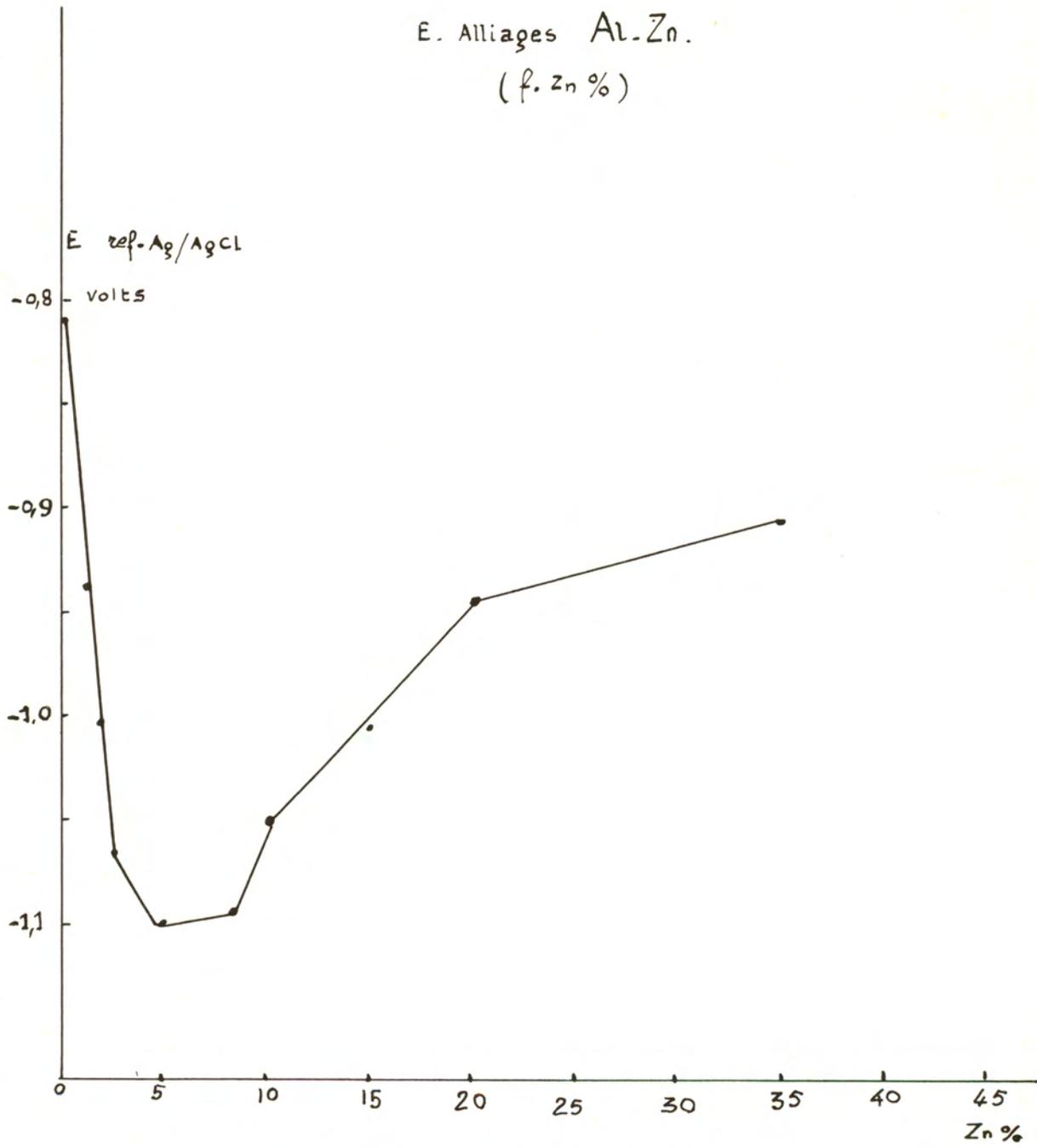
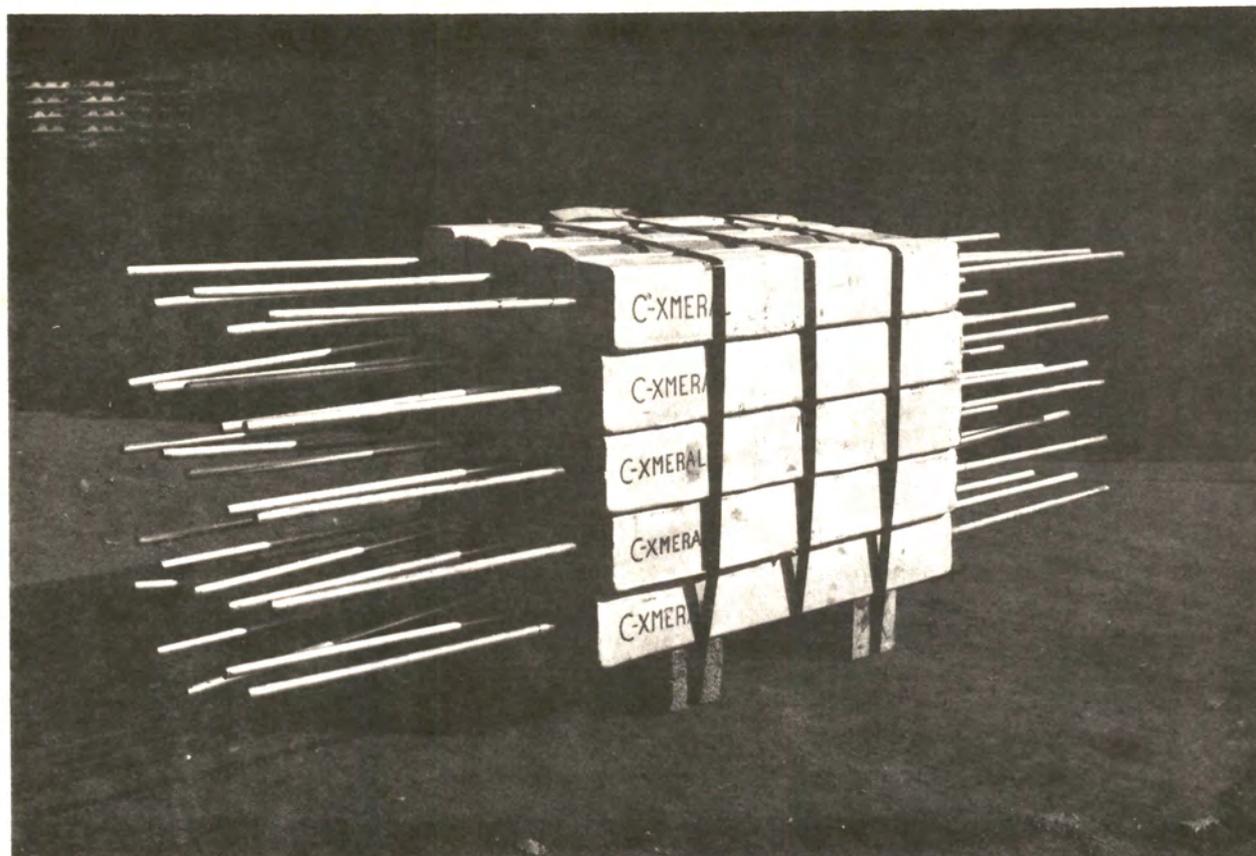
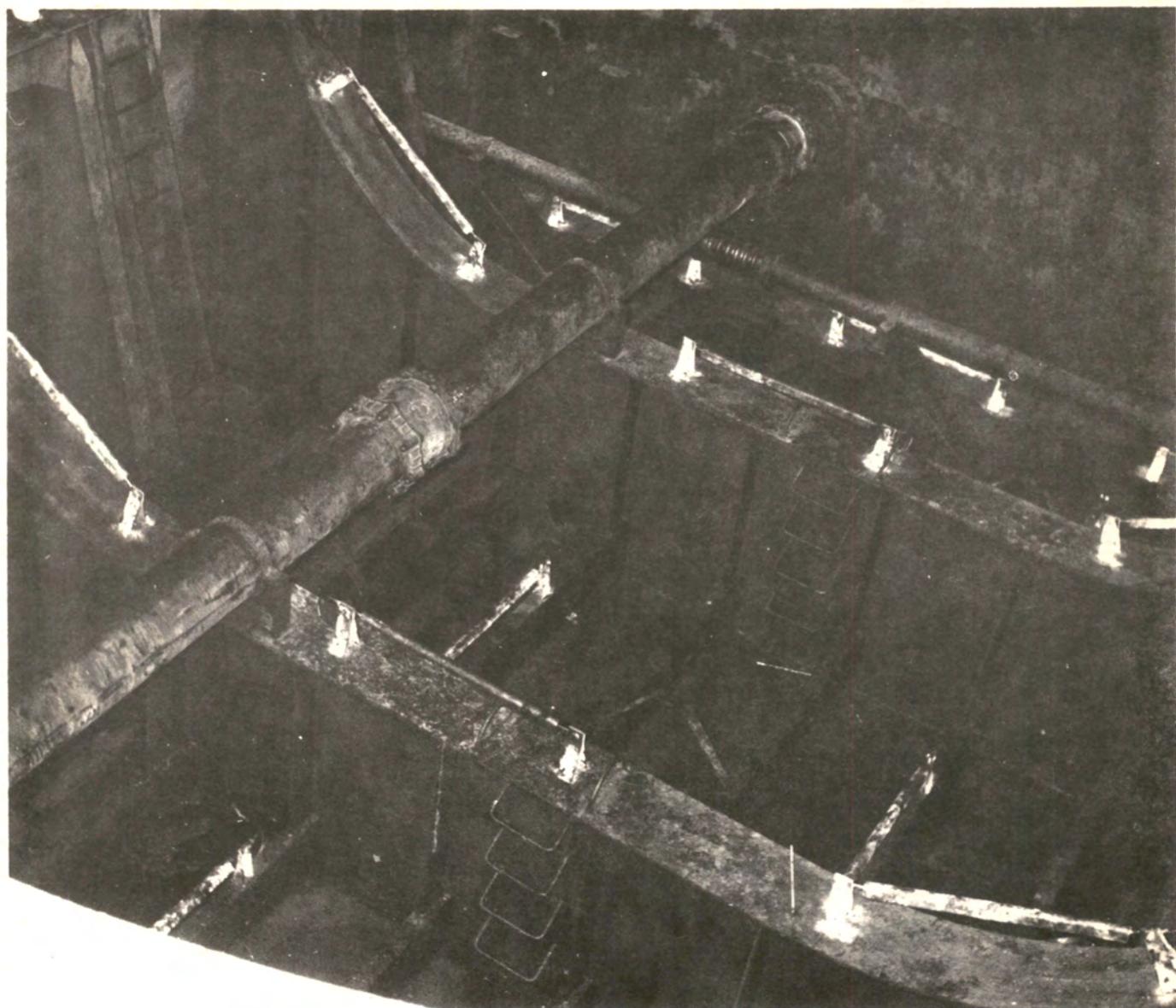


Figure 1



Protection offshore - Anodes en aluminium de 120 kg.



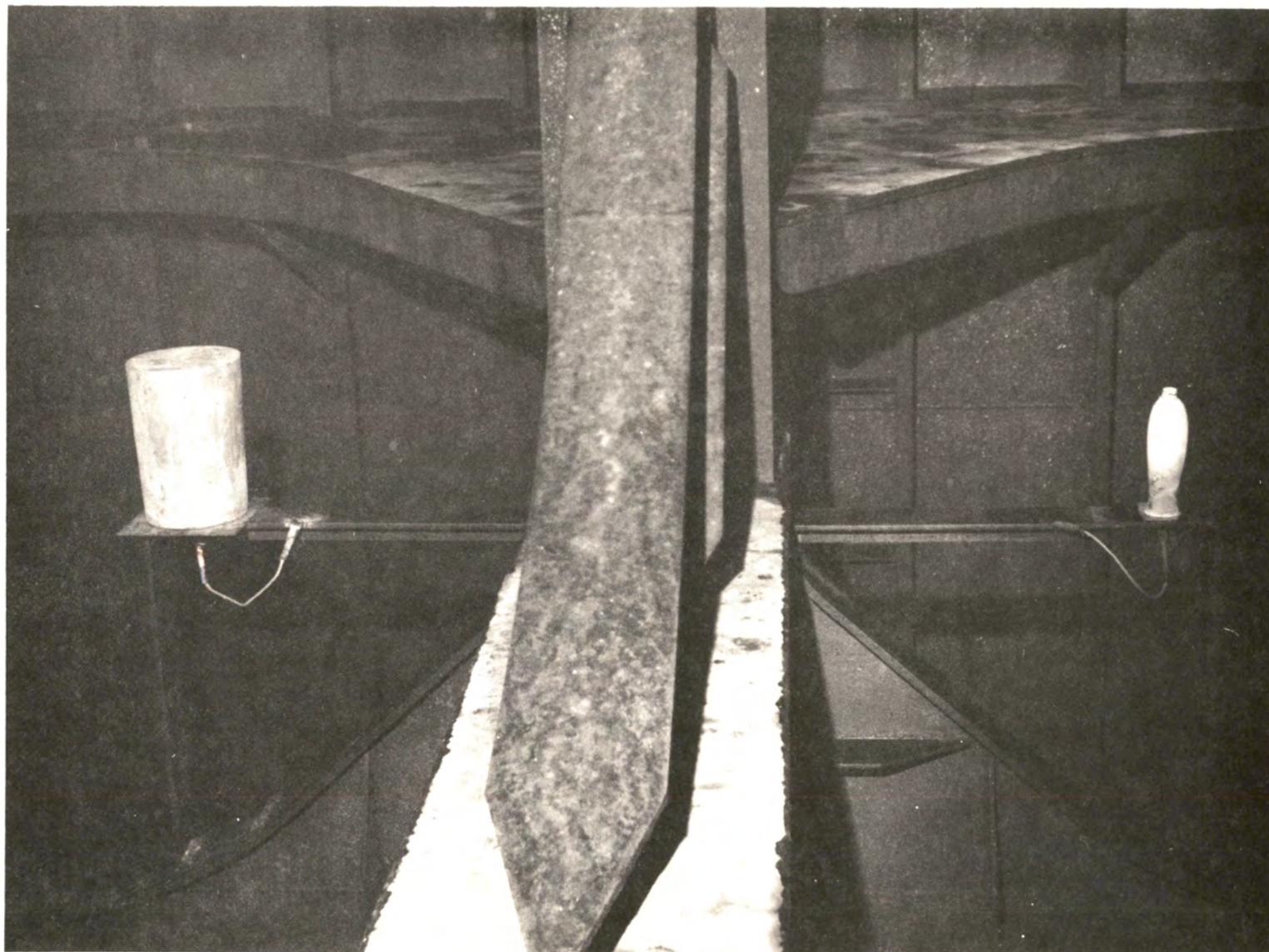
Protection des ballasts - Anodes en aluminium - (AZ2 Hg)

Cliché COPIM.



Protection des ballasts - Anodes en zinc

Cliché COPIM



Protection des ballasts - Anodes en magnésium

Cliché COPIM

INTERPRETATION ET APPLICATION
DU POTENTIEL DE PROTECTION CATHODIQUE

Par

Bernard HEUZE

(Société d'Etudes contre la Corrosion)

1 - REMARQUES FONDAMENTALES

1.1 - Fonction cathode

L'état de cathode est essentiellement cinétique.

Statiquement, chaque métal ou métalloïde a une tension d'électrode donnée, qui peut d'ailleurs changer suivant la nature de son environnement, la température, etc...

La notion de cathode ou d'anode n'intervient pas en valeur absolue : elle est purement relative et d'ailleurs spéculative puisqu'une même électrode peut devenir soit anode, soit cathode selon le signe du changement de potentiel qui lui est imposé.

Prenons pour exemple figure 1 le cas du fer.

S'il est enrobé de ciment, en tant que fer à béton, il se passive sous l'effet du ciment et acquiert spontanément une tension d'électrode positive de 0,5 V par rapport au fer nu, peu ou pas rouillé.

Au contraire, si sa surface est métallisée au zinc, il va se comporter comme du zinc et son potentiel sera de 0,5 V négatif.

Dans un environnement donné, l'eau de mer par exemple, le fer nu peu ou pas rouillé devient donc soit anode si on le connecte extérieurement au ferrailage d'un ouvrage en béton, soit cathode si on le connecte à du zinc ou à du fer galvanisé.

Dans le premier cas, le fer nu subit une corrosion.

Dans le second, il reçoit une certaine protection cathodique.

Par définition, l'anode est l'électrode qui est le siège des réactions d'oxydation.

La cathode est celle où se produisent des réactions de réduction.

Ces réactions et par conséquent la naissance même de l'anode ou de la cathode n'existent qu'en présence d'un courant électrique imposé à l'électrode considérée.

La dénomination de "protection cathodique par courant imposé" qui a été adoptée par les praticiens, par opposition avec la "protection cathodique par anodes réactives" n'est qu'une facilité de langage et ne correspond nullement à la réalité.

Une anode ou une cathode ne se conçoivent pas autrement que par courant

imposé.

A tel point qu'on s'explique difficilement la confusion classique qui règne entre les polarités de la pile et du bac d'électrolyse.

Certes, à circuit ouvert, il y a dans la pile un pôle + et un pôle -, alors que dans le bac d'électrolyse il peut n'y avoir que deux électrodes au même potentiel mais ce n'est pas pour autant que ces pôles ou électrodes ont valeur de cathodes ou d'anodes.

En effet, tant qu'elles sont à l'état libre, elles ne sont par définition le siège d'aucun courant électrique et par conséquent d'aucune réaction de réduction ou d'oxydation. C'est uniquement le signe du potentiel imposé, par action réciproque (pile) ou extérieure (bac d'électrolyse), qui décidera de leur condition.

A circuit fermé, dans la pile, l'électrode de signe + deviendra cathode tout simplement parce que sa tension d'électrode sera rendue plus négative par couplage avec l'électrode de signe -.

Dans le bac d'électrolyse, la cathode est également l'électrode rendue plus négative par application de la polarité négative.

Dans les deux cas, c'est donc le fait d'être rendue plus négative qui engendre la cathode et qui déclenche sur elle des réactions de réduction en lui faisant recueillir un certain courant électrique.

Ce processus ne doit jamais être perdu de vue quand on aborde le domaine de la protection cathodique.

1.2 - Interprétation des potentiels de protection cathodique

Les structures métalliques qui nous préoccupent ici, pipelines, plates-formes de forage, appontements, etc... présentent généralement une excellente continuité électrique du fait qu'elles sont en acier et assemblées par soudure.

En l'absence de toute protection cathodique, elles sont donc intrinsèquement équipotentielles mais il faut bien remarquer qu'elles le restent très sensiblement lorsqu'elles sont parcourues par les courants de protection cathodique, car ces courants sont modestes par rapport à la section des éléments métalliques qu'ils parcourent.

Comment donc expliquer que le potentiel de protection cathodique ou même, dans le cas de courants vagabonds par exemple le potentiel naturel, puisse varier de plusieurs volts d'un point à un autre : tout simplement, figure 2, parce que contrairement à celle de la structure, la continuité électrique de l'environnement est loin d'être parfaite.

Le potentiel de l'environnement est flexible, mouvant, comme une carte en relief avec ses montagnes, ses thalwegs et peut-être même des gouffres qui deviendront autant de lacunes pour la protection cathodique.

Sachant qu'une structure est intrinsèquement équipotentielle, on est désarmé devant certains résultats de mesures la faisant apparaître ici à - 1,5 volt par rapport au sol et là à + 1 volt sous l'influence de piles géologiques ou de courants vagabonds : pour la clarté de l'interprétation, il est indispensable de considérer que le potentiel de la structure est fixe en valeur absolue et que c'est celui de l'électrode de référence qui s'adapte au potentiel de l'environnement.

Comme quoi le potentiel de protection cathodique qui par définition est essentiellement relatif est donc lié autant à la structure qu'à son environnement : affaire de détail, tout en détail.

Il se trouve que l'eau de mer est particulièrement conductrice et donc favorable, mais si à ce point de vue les structures sous-marines posent moins de problèmes que les installations terrestres, il n'en faut pas pour autant négliger :

- les changements de salure d'une mer à l'autre,
- les variations journalières et saisonnières de salure dans la zone d'influence des estuaires,
- la présence des fonds marins, dont la roche est toujours beaucoup moins conductrice que l'eau,
- les courants marins qui sont susceptibles d'activer la dépolarisation à certains niveaux et nécessitent donc un surcroît de courant pour la protection cathodique.

2 - PROTECTION CATHODIQUE DE L'ACIER REVÊTU

Nous ne considérerons ici que deux types de revêtements :

- les revêtements diélectriques,
- le béton.

2.1 - Revêtements diélectriques

En matière de protection cathodique, on parle souvent de valeur isolante et on l'exprime en ohms/m^2 .

Le critère est pratique mais ne correspond pas à la réalité : il faut toujours faire la distinction entre la moyenne géométrique à laquelle correspond ce critère, et la surface réelle des défauts dont est affecté le revêtement.

En effet, un film homogène de 350 microns de brai-époxy protège par lui-même le métal sous-jacent et ne laisse passer aucun courant électrique : la protection cathodique ne se dirige que vers les surfaces endommagées et c'est en quelque sorte de l'acier nu qui est réellement protégé.

L'épaisseur beaucoup plus importante soit 1 à 2 mm des boucliers diélectriques appliqués à proximité des anodes n'est qu'une marge de sécurité supplémentaire contre les accrocs.

Le revêtement diélectrique en présence de protection cathodique n'a pour but que d'économiser le courant et d'alléger l'installation de protection cathodique : il permet de modeler à volonté la propagation du courant dans l'environnement et la rend notamment beaucoup plus uniforme grâce à de plus faibles chutes de tension.

2.2 - Revêtement béton

L'acier enrobé d'un bon béton n'a évidemment aucun besoin de protection cathodique.

Tout le problème est de savoir ce qu'est un bon béton et de le réaliser

d'une façon durable.

C'est fort heureusement le cas général du béton armé et du béton précontraint.

Cependant, on peut être amené à appliquer la protection cathodique

- soit pour sauver un ouvrage dont le béton est suspect,
- soit par extension de la protection cathodique appliquée à des éléments métalliques émergeant du béton.

C'est le cas par exemple d'ouvrages sous-marins constitués en partie de béton armé et d'acier non bétonné qu'il n'est pas question de séparer électriquement du ferrailage

Cette application ou extension de la protection cathodique au sein du béton bénéficie de facteurs favorables parmi lesquels l'imperméabilité du béton joue un rôle prépondérant en diaphragmant l'influence de l'environnement.

Le courant de 1 ampère qui protégerait seulement 10 à 20 m² d'acier nu immergé suffit pour 500 m² dans un béton même médiocre et jusqu'à 2000 m² dans un béton très serré.

Il s'entend que la protection cathodique doit régner effectivement à l'interface acier/béton : la fourchette de -0,9 à -1,1 V, réf. Cu/SO₄Cu nous a toujours donné satisfaction.

En raison des transformations électrochimiques qui doivent s'opérer à l'interface, cette prise de potentiel négatif n'est pas immédiate : il lui faut généralement plusieurs semaines, parfois plusieurs mois pour s'établir.

D'où les erreurs considérables qui peuvent résulter d'essais hâtifs.

D'ailleurs, il faut bien remarquer que le potentiel de protection cathodique de l'acier au sein du béton n'est pas forcément uniforme car les agrégats sont relativement beaucoup moins conducteurs que la pâte de ciment et empêchent le courant de protection de se propager uniformément, comme on le voit figure 3.

Dans certaines conditions, un fer à béton peut très bien être en danger de corrosion à tous ses points de contact avec les agrégats, bien que son potentiel de protection cathodique paraisse suffisant en moyenne géométrique.

Ce risque est d'autant plus important que les agrégats sont gros : on ne peut réellement parler de protection cathodique totale qu'en présence d'un béton relativement fin par rapport au diamètre des barres.

Nos observations à ce sujet sur des éléments de béton précontraint laissent penser qu'on peut admettre au maximum un calibre d'agrégats égal au diamètre du fil d'acier : 5 mm pour le fil Ø 5 mm.

Plus de 20 ans d'expérience dans ce domaine permettent d'affirmer que :

a - la protection cathodique colmate le béton au niveau de l'acier et améliore en quelque sorte son imperméabilité,

b - la protection cathodique a un effet durable grâce à la rémanence définitive des transformations électrochimiques qu'elle provoque à l'interface acier/béton,

c - On peut donc envisager de "traiter" le béton pendant un temps limité, par exemple quelques années, puis d'arrêter définitivement la protection cathodique.

Toutefois, il peut être plus prudent de recourir à une protection cathodique intermittente afin de pallier toute perte éventuelle de rémanence. Cette technique a en outre l'avantage de diminuer les risques de fragilisation par l'hydrogène dont

il sera question au paragraphe 4.

On ne saurait parler de protection de l'acier au sein du béton sans évoquer l'intérêt que peut présenter la galvanisation.

Des essais de longue durée effectués à ce sujet montrent que moyennant un traitement chromatant facile à réaliser, la galvanisation ne risque de gêner ni la prise du ciment, ni son adhérence, et que par ailleurs elle contribue considérablement à la sauvegarde de l'acier.

C'est un point important car, en modifiant radicalement le potentiel d'électrode du ferrailage, elle lui permet de s'accorder beaucoup mieux à la protection cathodique de structures extérieures au béton.

D'où de nouvelles perspectives pour la construction des plates-formes et réservoirs sous-marins.

3 - APPLICATIONS PRATIQUES

3.1 - Ecluse Trystram à Dunkerque

Cette écluse, figure 4, a été reconstruite dans les années 1950.

Les bajoyers sont en palplanches métalliques sans revêtement.

Les portes, du type busquées sont revêtues bitume/vinyle.

Pour éviter les pertes de courant à l'extérieur de l'écluse, on l'a fermée du point de vue électrique en revêtant le radier d'une couche épaisse d'asphalte sablé : ainsi, paradoxalement le bouclier diélectrique, figure 5 n'est pas sur les parties protégées.

L'anode a été réalisée avec 200 tonnes d'acier, en un assemblage de tôle de 40 mm d'épaisseur posées sur le radier, dans l'axe longitudinal.

L'étude qui avait été effectuée sur modèle réduit s'est parfaitement vérifiée en pratique et malgré l'effet directif prépondérant de l'anode, ou grâce à cet effet, la protection cathodique est réalisée à un potentiel très uniforme avec un courant global de 300 ampères environ.

Les compartiments marnants des portes sont protégés séparément par anodes en titane platiné.

3.2 - Plate-forme Neptune 1

Une étude sur modèle réduit a montré que grâce au revêtement diélectrique des surfaces normalement mouillées, les anodes peuvent être réparties au-dessus des caissons d'appui, figures 6 et 7.

Elles sont en mercatal 616, et donnent toute satisfaction, figure 8.

3.3 - Réservoirs semi-enterrés

Il s'agit de réservoirs en béton armé doublés intérieurement d'une tôle d'étanchéité.

Les diamètres vont de 30 à 80 mètres et les hauteurs, de 8 à 14 mètres.

Le terrain de remblai latéral est moins conducteur que le sol de fondation et pour obtenir sur l'ensemble d'un réservoir une protection cathodique uniforme,

il est indispensable de faire appel à deux dispositifs anodiques distincts, figure 9 :

- l'un protégeant principalement le fond du réservoir,
- l'autre affecté aux parois latérales.

Le premier a été réalisé selon les cas de deux façons différentes ; avec des puits anodiques verticaux lorsque la conductivité du sol était suffisamment grande ou bien avec une galette anodique placée sous le réservoir lorsque cette conductivité était trop faible.

Dans les deux cas, l'anode auxiliaire affectée à la paroi latérale est annulaire et placée bien entendu à une distance de la paroi et à une hauteur permettant au courant de protection cathodique de se répartir le mieux possible jusqu'au toit du réservoir.

Dans le cas des puits anodiques, les anodes sont en ferro-silicium et enrobées de graphite en poudre.

Dans le cas de la galette anodique, le sol de fondation est recouvert d'un lit de coke compacté, à l'intérieur duquel est noyée une grille conductrice en fers à béton.

Quant à l'anode annulaire, elle est constituée de rails de récupération.

3.4 - Plate-forme de forage 8 piles

D'une façon générale, la protection cathodique des plates-formes de forage et d'exploitation met en jeu des intensités très importantes : de 1500 à 3000 ampères, figure 10.

Bien que les anodes réactives à base d'aluminium soient séduisantes par la simplicité de pose et leur robustesse, on peut leur préférer les anodes en titane platiné qui, alimentées en courant continu par des générateurs automatiques permettent à prix moindre, une protection plus précise et plus soutenue au fil des années, figure 11.

Nous avons mis au point des anodes dont la forme hémicylindrique permet de résoudre en toute simplicité différents problèmes :

- conductibilité électrique suffisante sans doublage cuivre,
- scellement isolant à l'épreuve de la houle,
- dispersion optimale du courant débité.

Bien entendu, des boucliers diélectriques évitent la surprotection des piles et entretoises dans un rayon de 6 mètres environ autour d'une anode de 3 mètres de long débitant jusqu'à 100 ampères.

3.5 - Centrale Nucléaire Phenix

La technique utilisée pour la protection cathodique des caissons étanches de la Centrale Nucléaire Phenix est un cas extrême dans lequel le courant reçu par les parois cathodiques leur vient directement du dispositif anodique sans avoir à se propager dans le sol.

C'est d'ailleurs en raison de la haute résistivité du sol et de son

hétérogénéité que ce système a été adopté.

Le dispositif anodique qui enveloppe complètement chaque caisson est constitué d'un treillis en acier soudé placé dans un lit de sable interposé entre le béton de propreté et la paroi de béton armé renforçant extérieurement le caisson, figures 12, 13 et 14.

Caractéristiques de cette installation :

Aires protégées :

Paroi des caissons	8 000 m ²
Ferrailage du béton	4 000 m ²
soit au total	<u>12 000 m²</u>

Intensité nominale du générateur : 80 A sous 6 V, cette tension étant stabilisée à ± 50 mV.

Poids du treillis anodique : 80 tonnes

Surveillance par électrodes de référence incorporées à la construction.

4 - PROTECTION CATHODIQUE ET HYDROGENE

Dans le domaine des aciers ordinaires dits de construction, le potentiel de protection cathodique n'est limité que par des considérations de rendement : une surprotection de plusieurs volts ne se traduit que par une dépense d'énergie inutile et par un foisonnement, parfois indésirable il est vrai, des dépôts cathodiques.

Le plomb, l'aluminium, que l'on est également amené à doter de la protection cathodique, par exemple s'il s'agit d'enveloppes de câbles électriques ou de télécommunications nécessitant une telle protection, doivent être maniés avec beaucoup plus de précautions : on connaît le phénomène de corrosion du plomb à un potentiel cathodique et bien qu'il n'ait été observé qu'en laboratoire, on peut craindre de le voir se vérifier dans la réalité par un concours de circonstances toujours possible bien qu'exceptionnel.

L'aluminium est plus délicat et sa protection cathodique ne doit se concevoir que dans des limites de potentiel très strictes.

Il en est de même des aciers à haute résistance mécanique et il est évidemment primordial, lorsqu'une telle protection cathodique est envisagée, de s'assurer d'une part que les aciers ne risquent pas d'être fragilisés dans la limite des potentiels choisis, et d'autre part que ces limites ne seront jamais dépassées par un dérèglement de l'installation.

Pour l'acier nu ou protégé par un revêtement diélectrique, un potentiel de 0,9 volt, référence Cu/SO₄Cu, n'offre de toute façon aucun danger.

Dans le béton précontraint, les critères de protection sont différents et nous considérons que le potentiel d'une protection efficace doit être compris entre -0,9 et -1,1 volt, cf. paragraphe 2.2.

Le risque de fragilisation par l'hydrogène est donc déjà moins négligeable et justifie une pratique devenue courante pour la réception du fil d'acier.

Le fil à essayer est enroulé sur un mandrin isolant, à une tension mécanique voisine de celle qu'il supportera en service.

Il est alors immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 18 g/l et

soumis à un potentiel cathodique lui imprimant une densité de courant de 10 A/m^2 .

La résistance de ce fil à la fissuration sous l'effet de l'hydrogène adsorbé est caractérisée par le temps au bout duquel survient la rupture : le minimum acceptable est de deux heures mais certains fils résistent plus de 100 heures, ce qui est une garantie excellente, surtout si les essais de torsions alternées qui sont les plus expressifs parmi les essais mécaniques, sont également concluants.

Il va de soi que l'application d'une protection cathodique intermittente diminue par ailleurs les risques de fragilisation : nous connaissons des ouvrages en béton précontraint qui, à cause de l'extrême agressivité environnante ont dû être dotés de la protection cathodique, les uns préventivement, dès la construction, les autres à titre curatif, après apparition de la corrosion, figures 15 et 16.

Or, ceux d'entre eux qui sont équipés d'une protection cathodique intermittente à cycle automatique se révèlent tout aussi bien protégés que ceux dont la protection cathodique fonctionne en permanence : cela était à prévoir puisque dans les deux cas, le critère de potentiel est toujours respecté, ne serait-ce que par rémanence.

Par contre, l'expérience montre que cette rémanence atteint des durées inattendues : plusieurs mois en terrain humide ou en eau libre.

La diminution du risque de fragilisation qui s'ensuit s'accommode donc d'une économie d'énergie et d'anodes mais cette technique est évidemment réservée jusqu'à nouvel ordre aux installations à courant imposé.

En conclusion, le risque dû à l'hydrogène impose certaines précautions mais ne consomme pas pour autant la protection cathodique des aciers à haute résistance mécanique, notamment dans le béton précontraint.

BIBLIOGRAPHIE DU MEME AUTEUR

- [1] Le rôle du revêtement dans la protection cathodique des ouvrages en acier et en béton armé enterrés ou immergés. 28ème Congrès international de Chimie industrielle, Madrid, 22-31 octobre 1955.
- [2] La relaxation du potentiel : base d'une nouvelle technique de protection cathodique. 32ème Congrès international de Chimie industrielle, Barcelone, 23-30 octobre 1960, et revue Corrosion et Anticorrosion, Vol. 9, n° 3, pp. 80 à 86, Mars 1961.
- [3] A new Technique of Cathodic Protection based on Adjustment of the Quantity of Electricity to the Potential. Ist International Congress On Metallic Corrosion, London, 10-15 avril 1961.
- [4] Mesure in situ de l'agressivité des sols et des eaux par la méthode potentiocinétique. 3ème Congrès de la Fédération européenne de la Corrosion, Bruxelles, 4-7 juin 1963, et revue Corrosion et Anticorrosion, Vol. 12, n° 2, pp. 75 à 84, février-mars 1964.
- [5] La relativité du potentiel dans les procédés spéciaux d'équipement et de surveillance pour la protection cathodique des ouvrages à la mer. Congrès international de la corrosion marine et des salissures, Cannes, Juin 1964.
- [6] Corrosion and Cathodic Protection of Steel in Prestressed Concrete Structures. Western Regional Conference of the National Association of Corrosion Engineers, Phoenix (Arizona), 27-30 octobre 1964; Materials Protection Vol. 4, n° 11, november 1965.
- [7] Corrosion et protection cathodique de l'acier dans les ouvrages en béton précontraint. Revue construction T. XXI, n° 3, mars 1966 et n° 10, octobre 1966.
- [8] Rationalisation de la protection cathodique offshore, 1er Congrès International Le Pétrole et la Mer, Monte-Carlo, mai 1965.
- [9] Fiche signalétique pour protection cathodique marine, 2ème Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures, Athènes, septembre 1968.
- [10] Protection cathodique d'engins flottants et d'ouvrages maritimes. Journées Internationales de Corrosion à l'occasion du cinquantenaire de la Société de Chimie industrielle, Paris, Mai 1968, et revue Construction T. XXIII n° 9, septembre 1968, et T. XXIV n° 10, octobre 1968.

- [11] Why ? When ? How ? Cathodic protection for reinforced or prestressed Concrete. 5 th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo 21-27 may 1972.
- [12] Corrosion des aciers dans le béton armé. Essais réalisés dans l'estuaire de la Rance de 1959 à 1971 par Pierre Duffaut et Louis Duhoux, Ingénieurs E.D.F. Direction de l'Equipement, et Bernard Heuzé.
Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics -
Supplément au n° 305 mai 1973 - Série Béton.

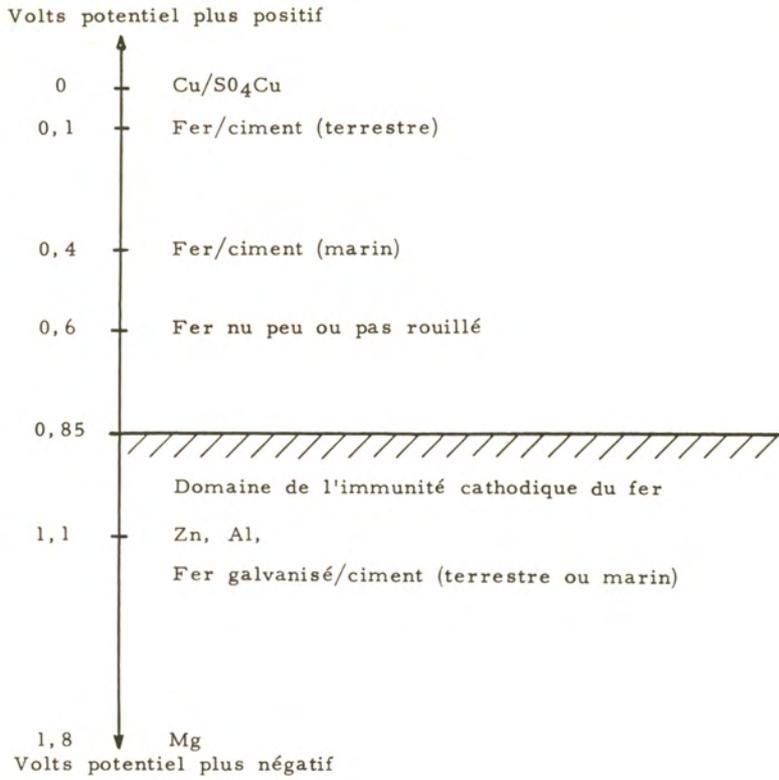


Figure 1 - Fonction cathode

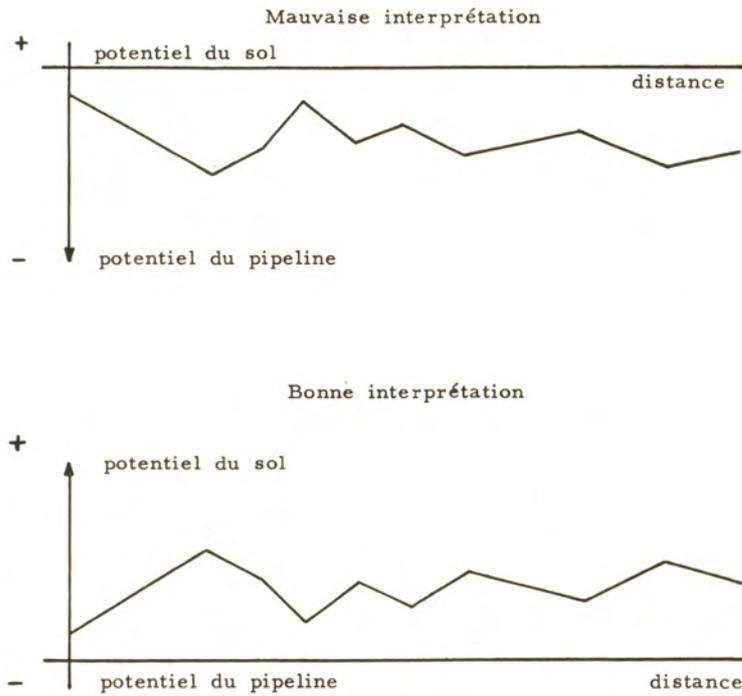


Figure 2 - Interprétation du potentiel de protection cathodique

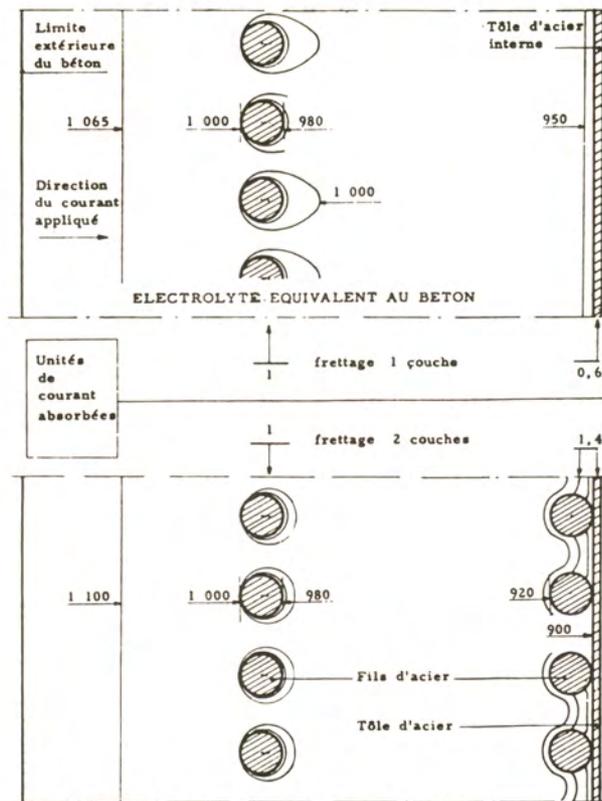


Figure 3 - Effets d'écran observés sur modèle réduit. Les potentiels, en millivolts, sont référés à l'électrode $\text{Cu}/\text{SO}_4\text{Cu}$.



Figure 4 - L'Ecluse Trystram (Dunkerque) en 1955 avant sa mise en eau. Les bajoyers en palplanches métalliques et les portes sont équipés d'une protection cathodique. Les compartiments étanches des portes sont remplis d'eau douce et passivés par un inhibiteur. On remarque l'anode en acier de 200 t posée sur le radier revêtu d'asphalte.

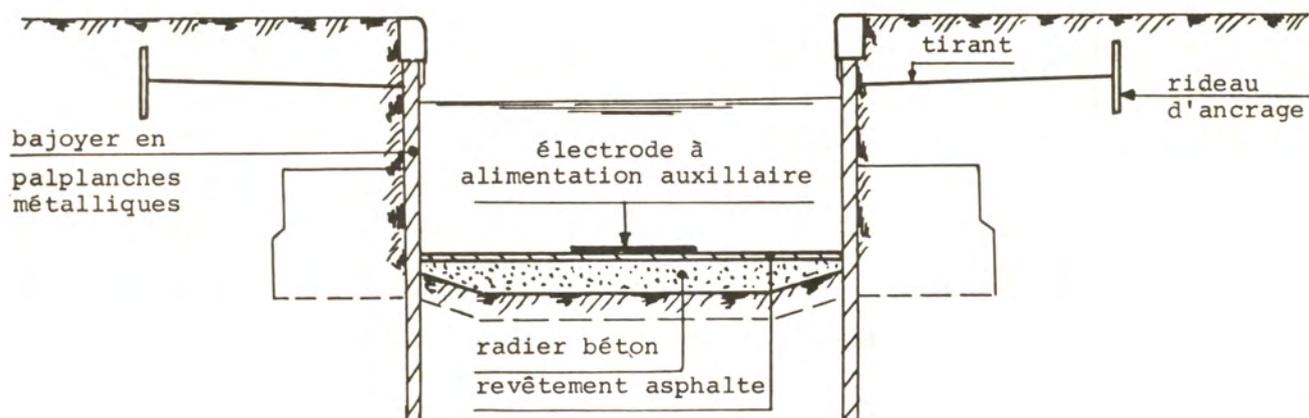


Figure 5 - Coupe schématique de l'Ecluse Trystram. Le revêtement isolant du radier enferme les courants de protection cathodique dans le sas en évitant les pertes sur les parois extérieures qui n'ont pas besoin de protection.

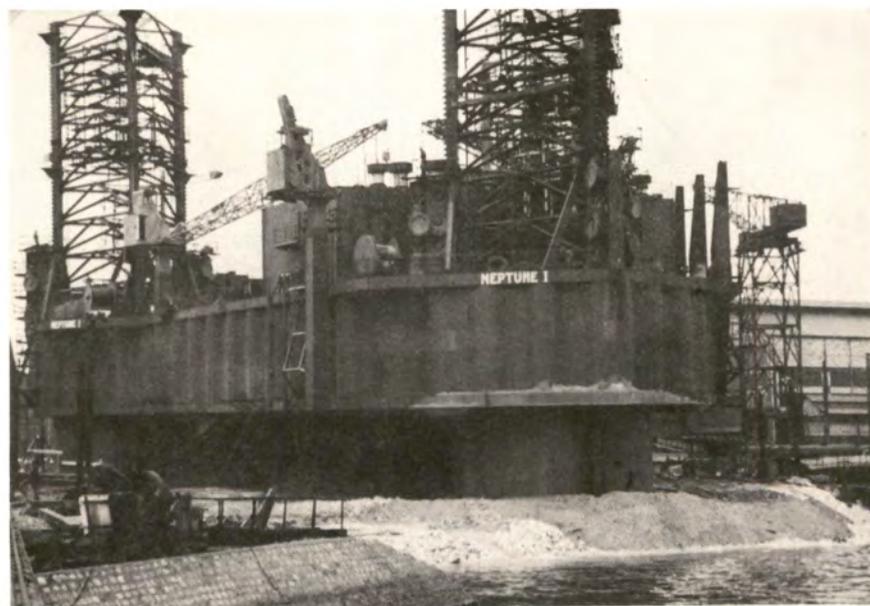


Figure 6 - Plate-forme mobile Neptune 1 au chantier de construction près de Rouen en 1965. La protection cathodique par anodes d'aluminium 2x25 kg type polyanode a été l'une des premières du genre et donne toute satisfaction.

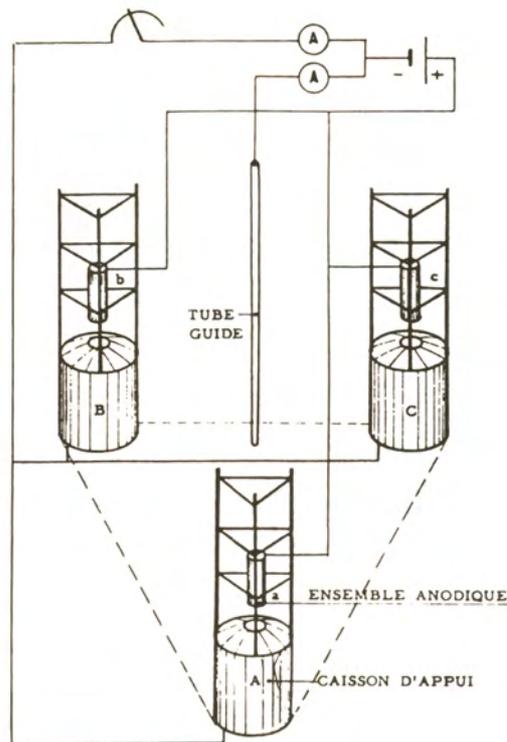


Figure 7 - Schéma du modèle réduit utilisé pour étudier la répartition des anodes sur la plate-forme Neptune 1.

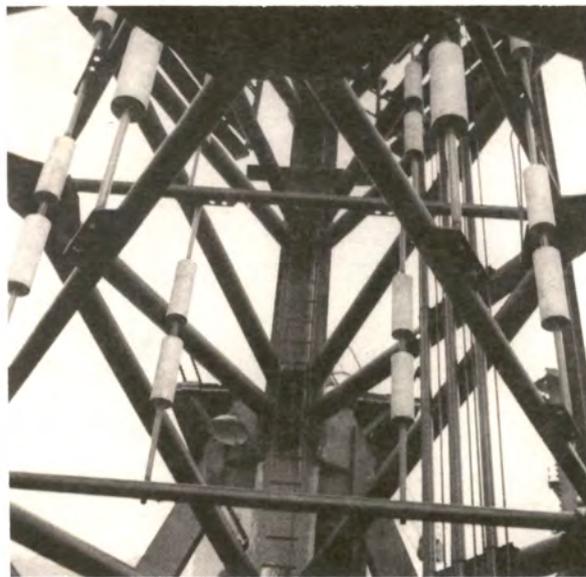


Figure 8 - Polyanodes de 2 x 25 kg en mercatal 616. Le système de fixation permet de poser des anodes neuves avant l'usure complète des anodes existantes.

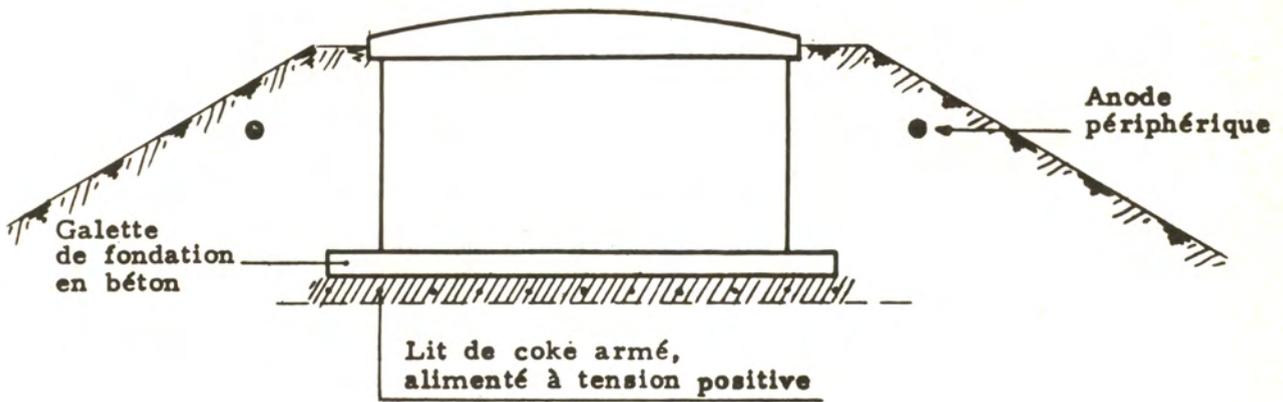


Figure 9 - Protection cathodique d'un réservoir par anode enveloppante

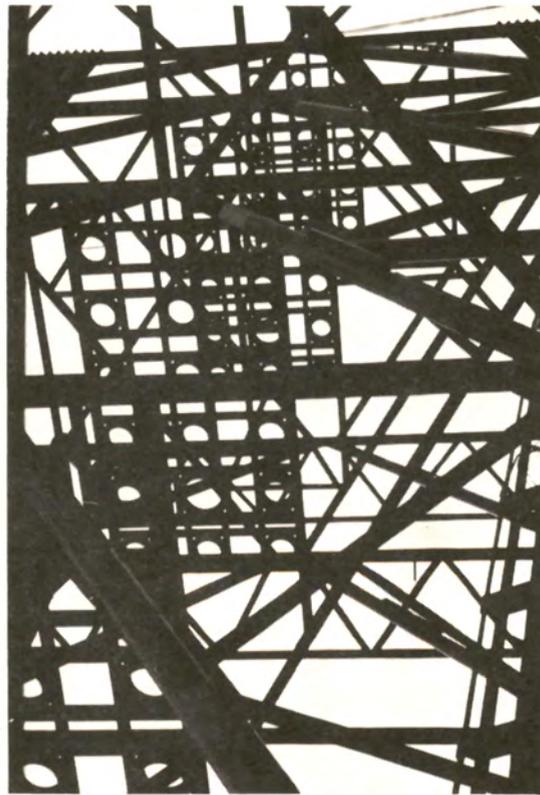


Figure 10 - Plate-forme fixe 8 piles destinée à exécuter 18 forages en mer par 70 m de fond. Protection cathodique totale 1 600 A.

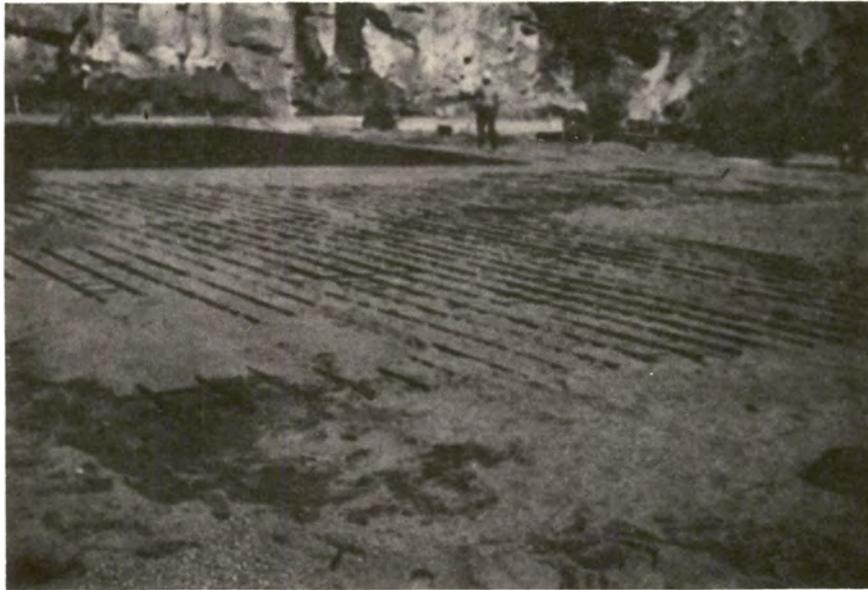


Figure 11 - Carénode en titane platiné. 16 de ces anodes pouvant débiter chacune 100 ampères équipent la plate-forme (figure 10)



Figure 12 - A Marcoule, la centrale nucléaire Phénix est bâtie sur un treillis d'acier soudé interposé dans un lit de sable de 15 cm d'épaisseur entre le béton de propreté et le fond des cuvelages étanches, dont il assure la protection cathodique suivant le principe figure 14.

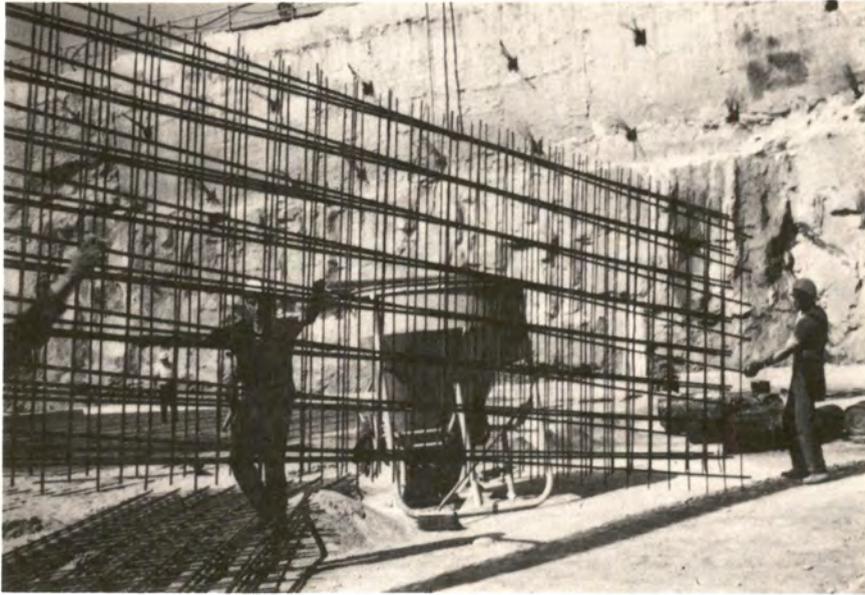
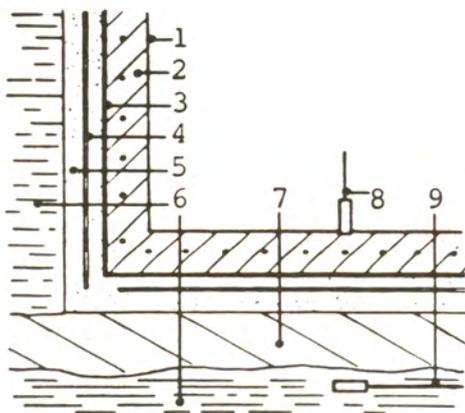


Figure 13 - Treillis d'acier soudé servant d'anode pour la protection cathodique latérale des cuvelages étanches de Phénix.



1. Cuvelage acier
2. Enveloppe béton armé
3. Cloison perméable
4. Treillis anodique acier
5. Lit de sable
6. Sol naturel
7. Béton de fondation
8. Electrode de référence interne
9. Electrode de référence externe

Figure 14 - Structure acier/béton avec réseau anodique incorporé (brevets SECCO)

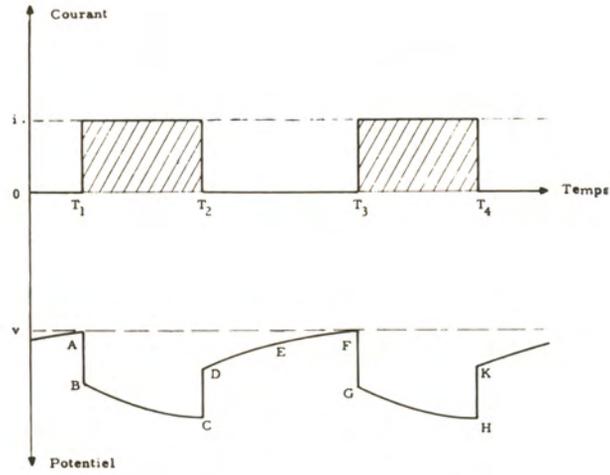


Figure 15 - Cycle d'une protection cathodique asservie au potentiel

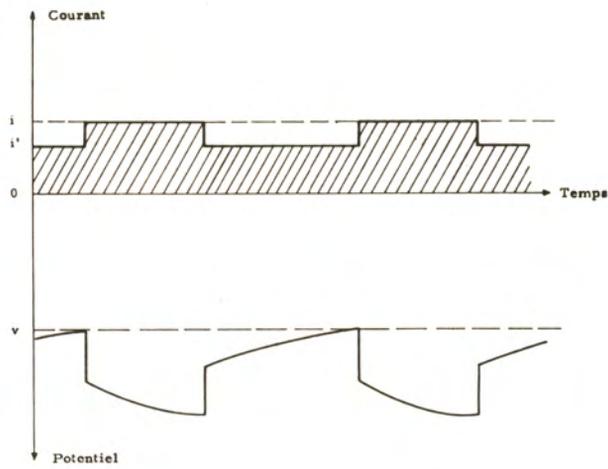


Figure 16 - Cycle mixte partiellement asservi au potentiel.

COMPORTEMENT DES ACIERS INOXYDABLES A L'EAU DE MER

Par

J. HOCHMANN

Ingénieur conseil à la Société Creuzot-Loire

"Communication non publiée"

EMPLOI DE L'ALUMINIUM DANS LES INSTALLATIONS
DE DESSALEMENT PAR DISTILLATION

Par

C. VARGEL

Centre de Recherches de Voreppe - Société de Vente de l'Aluminium Pechiney

RESUME

L'agressivité de l'eau de mer rend obligatoire l'emploi de matériaux résistant bien à la corrosion pour la construction des usines de dessalement. Actuellement, les condenseurs sont en alliages cuivreux. L'emploi des alliages d'aluminium réduirait sensiblement le coût des investissements.

L'aluminium Pechiney a sélectionné des alliages d'aluminium particulièrement résistants pour cette application. Une usine prototype de 1500 m³ par jour est actuellement en cours de réalisation.

Dans la présente communication, nous indiquerons les résultats des essais réalisés par l'Aluminium Pechiney au cours des quatre dernières années sur l'installation construite spécialement pour cette étude.

Nous traiterons successivement.

- L'intérêt économique et technique de l'aluminium, dans les installations de dessalement.
- Conduite des essais.
- Résultats.
- Conclusion.

1 - INTERET ECONOMIQUE ET TECHNIQUE DE L'ALUMINIUM

Les installations de dessalement d'eau de mer par distillation travaillent dans des conditions très sévères de corrosion.

Dans les usines de grande capacité, les chambres d'évaporation peuvent être réalisées économiquement en acier ordinaire peint. La taille de ces appareils est suffisante pour permettre un accès facile et pour pouvoir refaire périodiquement la peinture protectrice.

Certaines parties, par contre, ne sont pas accessibles pour l'entretien.

Ce sont les chambres d'évaporation des unités de faible capacité, inférieures à 1000 m³ par jour environ, et les échangeurs de chaleur (condenseurs et réchauffeurs) des unités de toute capacité. Il est alors nécessaire d'utiliser des matériaux nobles.

Actuellement, on réalise les faisceaux tubulaires en alliages cuivreux, laiton d'aluminium ou cupro-nickel, et les caissons, soit en acier inoxydable, soit en alliage cuivreux. Par exemple, 3600 tonnes d'alliage cuivreux ont été utilisées pour fabriquer les condenseurs de l'usine de dessalement du KOWEIT de 112 500 m³/j.

Cette technologie est très onéreuse. L'utilisation des alliages cuivreux représente :

- Pour les grosses unités (faisceaux tubulaires) 30 % du prix total de l'usine.
- Pour les petites unités (faisceaux et chaudronnerie) plus de 40 % du prix de l'installation.

Ces pourcentages varient avec la taille et le rendement de l'installation.

L'utilisation des alliages d'aluminium entraînerait pour les appareils construits actuellement en alliage cuivreux une économie de 50 % sur le coût de ces appareils. Il en résulterait une économie d'investissement de l'ordre de 10 à 20 % pour les usines de dessalement (20 % pour les petites usines, et plus de 10 % pour les grosses unités).

L'aluminium permettrait donc de réduire les investissements de façon importante et même considérable dans le cas des grosses unités. A ce propos, rappelons que l'usine de QUATAR de 2 x 10 000 m³/jour a nécessité huit millions de francs de tubes d'échangeurs de chaleur.

Il en résulterait une réduction sur le prix de revient de l'eau douce produite d'environ 5 %.

d'autre part, le prix des alliages d'aluminium est stable ; il ne subit pas de fluctuations importantes comme celui des alliages cuivreux.

La densité des alliages d'aluminium est d'environ le tiers de celle des alliages cuivreux. Il en résulte une économie et une plus grande facilité de transport et de manutention.

A côté de ces considérations économiques, les alliages d'aluminium présentent des caractéristiques techniques particulièrement intéressantes pour réaliser des appareils chaudronnés, en particulier des échangeurs de chaleur. Ils ont une bonne conductibilité thermique, légèrement inférieure à celle du cuivre et plus de dix fois supérieure à celle des aciers inoxydables.

Ils sont faciles à mettre en oeuvre. L'aluminium est un métal malléable. On obtient aisément des tubes de faible épaisseur par filage et par roulage-soudage. Ils présentent une bonne aptitude au soudage et aux déformations plastiques. On réalise facilement sur les tubes les opérations utilisées dans la fabrication des échangeurs tubulaires : cintrage, dudgeonnage.

2 - CONDUITE DES ESSAIS

La tenue de l'aluminium et de certains de ses alliages - en particulier ceux de la série 5000 - dans l'eau de mer et en atmosphère marine est excellente.

Il existe de très nombreuses applications de l'aluminium en constructions navales [1].

Bien que ces résultats permettraient de penser que certains alliages d'aluminium conviendraient pour le dessalement, il était indispensable de faire des essais. En effet, les conditions sont très différentes entre une usine de dessalement et l'immersion dans l'eau de mer naturelle. Dans le cas du dessalement par distillation, l'eau de mer est acidifiée à un pH compris entre 6 et 7 - s'il s'agit d'usine fonctionnant au contrôle de pH - cette saumure circule à une vitesse de l'ordre de deux mètres par seconde, et surtout la gamme de températures est très étendue, 20 à 120°C.

Pour réaliser ces essais, nous avons construit en 1968 une installation d'essai à SALIN-DE-GIRAUD au bord de la Méditerranée, pour étudier la tenue de nos alliages. Cette installation, dont nous indiquons plus loin les caractéristiques et le mode de fonctionnement, a été réalisée pour permettre de simuler les conditions d'exploitation des usines de dessalement d'eau de mer par distillation. On a envisagé, comme prévu, deux domaines différents d'application des alliages d'aluminium au dessalement.

- La version homogène dans laquelle les faisceaux tubulaires et les chambres de distillation sont en alliage d'aluminium. Cette version correspondrait aux usines de petite capacité, inférieures à 1000 - 2000 m². Il faut préciser qu'il s'agit plus d'un ordre de grandeur que d'une limite précise.

- La version hétérogène dans laquelle les faisceaux sont en alliage d'aluminium et les chambres en acier peint. Il s'agit du remplacement pur et simple du faisceau en alliage cuivreux par un faisceau en alliage d'aluminium. Cette version est du domaine des usines de grande capacité.

2.1 - Version homogène

Construite en 1968, la boucle (figure 1) était entièrement en alliage d'aluminium (viroles et faisceaux tubulaires). Elle avait en effet pour but d'étudier la tenue et les performances de certains alliages d'aluminium dans la saumure acidifiée entre 20 et 120°C, et c'est pourquoi elle ne produisait pas d'eau distillée. Nous avons toujours estimé que les problèmes de corrosion se posaient plus du côté saumure que du côté eau distillée.

Cette boucle comprend dans le sens eau de mer froide - eau de mer chaude, les appareils suivants (figure 2) :

- . Une pompe P1
- . Un dispositif de chlorage C
- . Un filtre à anneaux de Raschig U6
- . Un système de régulation de pH U7 qui ramène le pH de l'eau de mer entre 6 et 7 par addition d'acide sulfurique. Cet acide a été utilisé pour son bas prix, mais dans une installation en aluminium, tout autre acide pourrait être utilisé du fait des très faibles quantités ajoutées dans l'eau de mer.
- . Un dégazeur atmosphérique U1 qui élimine le CO₂, teneur résiduelle à la sortie du dégazeur 3 ppm de CO₂.
- . Sept échangeurs U4 en alliage d'aluminium, la saumure froide passe par

les enveloppes où elle est progressivement réchauffée de 20 à 50°C.

- . Un dégazeur sous vide U2 pour éliminer l'oxygène (teneur résiduelle 0,1 ppm).

- . Une pompe de reprise P3

- . Onze échangeurs U5 en alliage d'aluminium, la saumure passe par les enveloppes et est portée de 50 à 120°C au dernier échangeur.

- . L'échangeur principal U3 en alliage d'aluminium où la saumure passe par les tubes et reçoit les calories de la chaudière D4.

Au retour la saumure passe par les tubes des échangeurs U5 et U4 (où elle réchauffe la saumure montante) et est rejetée à la mer.

Les échangeurs en alliage d'aluminium étaient constitués de viroles de 250 à 340 mm de diamètre et de 2200 à 3200 mm de long (figures n° 3 et 4). Les faisceaux tubulaires comprenaient 30 tubes de 15 x 18 mm ou de 20 x 25 mm.

Pour un débit de 12 m³ par heure, la vitesse de passage variait selon le diamètre des tubes entre 1,20 et 1,70 m s⁻¹.

La boucle en version homogène nous a permis d'étudier la tenue des alliages d'aluminium dans la saumure traitée au contrôle de pH entre 20 et 120°C, oxygénée et désoxygénée.

2.2 - Version hétérogène

Dans la version hétérogène, le faisceau en alliage d'aluminium se trouve placé dans une chambre en acier peint (figure 5).

Sa tenue dépend non seulement de la résistance à la corrosion de l'alliage, au contact de la saumure mais également :

- de l'isolement des contacts entre l'aluminium et l'acier. Si celui-ci est imparfaitement réalisé, le faisceau se corrodera par couple galvanique entre les deux métaux en présence.

- de la présence éventuelle de rouille. Même si la chambre et les boîtes à eau sont bien peintes au départ, le revêtement peut se dégrader progressivement au contact de la saumure pour le fond des chambres et les boîtes à eau, au contact de l'humidité pour le haut des chambres. Il en résulterait :

- . des retombées de rouille sur le faisceau.

- . Une concentration importante d'oxyde de fer dans la saumure qui passe à l'intérieur des faisceaux tubulaires.

Pour étudier la tenue d'un faisceau en aluminium dans un tel environnement, nous avons ajouté en 1971, à notre boucle d'essai initiale, une chambre en acier A1 (diamètre 600 mm, longueur 3800 mm) avec un faisceau en alliage d'aluminium et deux échangeurs U9 en aval de la chambre A1.

Le faisceau de la chambre était branché sur le circuit principal de la saumure acidifiée, et dégazée, prélevée à 115°C en amont des échangeurs U5 (figure 6).

La saumure circulait au fond de la chambre vers 120°C, était rejetée au travers des échangeurs U9.

Simultanément, nous avons modifié la position des échangeurs U4 de manière à ce que ceux-ci soient parcourus par de l'eau de mer non acidifiée et non dégazée,

ce qui correspond au cas des "étages de rejets" d'une usine de dessalement.

La chambre en acier n'était pas peinte. En pratique, il ne saurait être question de réaliser des chambres en acier non revêtues, ne serait-ce que pour leur assurer une protection contre la corrosion. Nous avons voulu nous placer dans un cas "limite" et donc dans des conditions très sévères pour observer le plus rapidement possible les effets de l'environnement acier sur la tenue des faisceaux en alliage d'aluminium.

- sur lesquels peuvent retomber les écailles de rouille provenant du plafond des chambres.
- à l'intérieur desquels circule une saumure très chargée en oxyde de fer (cas des faisceaux U9).
- Les boîtes à eau étaient :
- à une extrémité, en alliage d'aluminium
- à l'autre extrémité, en acier peint.

Ceci pour comparer la tenue des plaques tubulaires en regard des boîtes à eau en acier ou en alliage d'aluminium.

La goulotte de récupération d'eau distillée était en acier peint.

3 - RESULTATS

3.1 - En version homogène

Nous avons déjà fait part des résultats obtenus après deux ans d'essai ou 10 000 heures de marche en température (2). Depuis, les essais ont été poursuivis et après trois ans (16 000 heures de fonctionnement en température) ils confirment les résultats précédents :

a - Il existe des alliages d'aluminium dont la tenue dans la saumure est excellente (figure 7). On n'observe aucune attaque après 16 000 heures de fonctionnement.

b - Ces mêmes alliages tiennent aussi bien dans la saumure acidifiée et dégazée que dans l'eau de mer non traitée, non dégazée.

c - Il n'y a jamais d'attaque préférentielle sur les cordons de soudure (figure 8).

d - Plus la température est élevée, meilleure est la tenue de ces alliages.

e - La concentration de la saumure est sans influence sur la tenue à la corrosion de ces alliages, dans notre installation la salinité a dépassé 60 000 ppm sans qu'il en résulte une attaque des échangeurs.

f - On n'a jamais observé d'érosion ou cavitation dans les faisceaux tubulaires même à des vitesses de 2 m s^{-1} .

g - Les placages A-Z2 ou A-Z3 n'ont qu'un intérêt limité car leur vitesse de dissolution dans ce milieu est assez grande, au point qu'en quelques mois de fonctionnement, plus de la moitié de la surface du métal sous-jacent est mise à nu (figure 9).

3.2 - En version hétérogène

L'installation a fonctionné pendant un an (3000 heures). L'eau distillée récupérée dans la goulotte avait une salinité de l'ordre de 20 ppm.

Ces essais ont montré que :

a - La tenue du faisceau au contact de la vapeur d'eau distillée ne pose aucun problème particulier.

b - En isolant très soigneusement le faisceau en aluminium de l'acier constituant la chambre, les boîtes à eau et la goulotte, il n'y a pas de problème particulier de corrosion dans un tel environnement. La figure 10 montre l'aspect du faisceau après un an d'essai, la figure 11 montre l'état de la plaque tubulaire placée en face d'une boîte à eau en acier.

c - Les retombées de rouille provenant du plafond n'ont pas provoqué d'attaque du faisceau.

d - Les échangeurs U9 traversés par la saumure chargée d'oxyde de fer provenant de la chambre en acier n'ont pas subi d'attaque particulière ainsi qu'on peut le voir sur la figure 12 représentant les couvercles de ces échangeurs recouverts d'écailles de rouille.

4 - CONCLUSION

Les résultats d'essais sont particulièrement prometteurs, nous sommes d'ailleurs prêts à passer aux réalisations industrielles homogènes et hétérogènes.

Une usine prototype de 1500 m³ par jour en version hétérogène est en cours de réalisation en BELGIQUE. Cette usine aura ses chambres de distillation en acier, ses condensateurs et son réchauffeur en alliage d'aluminium mis au point lors de nos essais par notre groupe.

Ce prototype sera de capacité suffisante pour étudier tous les paramètres de fonctionnement d'une usine de grande taille et puis pour permettre d'extrapoler les résultats à des constructions ultérieures d'installation de grande capacité.

REFERENCES

- [1] GUILHAUDIS, LEGRAND
Les alliages d'aluminium en milieu marin
Navires, Ports et Chantiers, n° 156 - Mai 1963.
- [2] VARGEL C., PELLETIER M.
Les alliages d'aluminium dans les installations de dessalement de l'eau de mer.
Troisième Symposium International de DUBROVNIK - Septembre 1970 -
pages 601-615.

LEGENDE DES FIGURES

- Figure 1 - Vue générale de l'installation de Salin-de-Giraud.
- Figure 2 - Schéma boucle d'essai.
- Figure 3 - Vue des échangeurs secondaires.
- Figure 4 - Faisceaux tubulaires.
- Figure 5 - Schéma de principe d'une chambre d'acier.
- Figure 6 - Fonctionnement boucle aluminium et boucle acier.
- Figure 7 - Aspect micrographique d'un tube de 15 x 18 mm, après 16 400 h dans la saumure à 90°C.
- Figure 8 - Vue rapprochée d'une boîte à eau.
- Figure 9 - Coupe micrographique sur tube plaqué en A-Z2 après 5600 h d'essai. Le tube était plaqué intérieurement et extérieurement.
- Figure 10 - Faisceau tubulaire de la chambre en acier.
- Figure 11 - Aspect de la plaque tubulaire en alliage d'aluminium placé en regard de la boîte à eau en acier.
- Figure 12 - Faisceau tubulaire et boîte à eau U9 recouverts d'oxyde de fer.

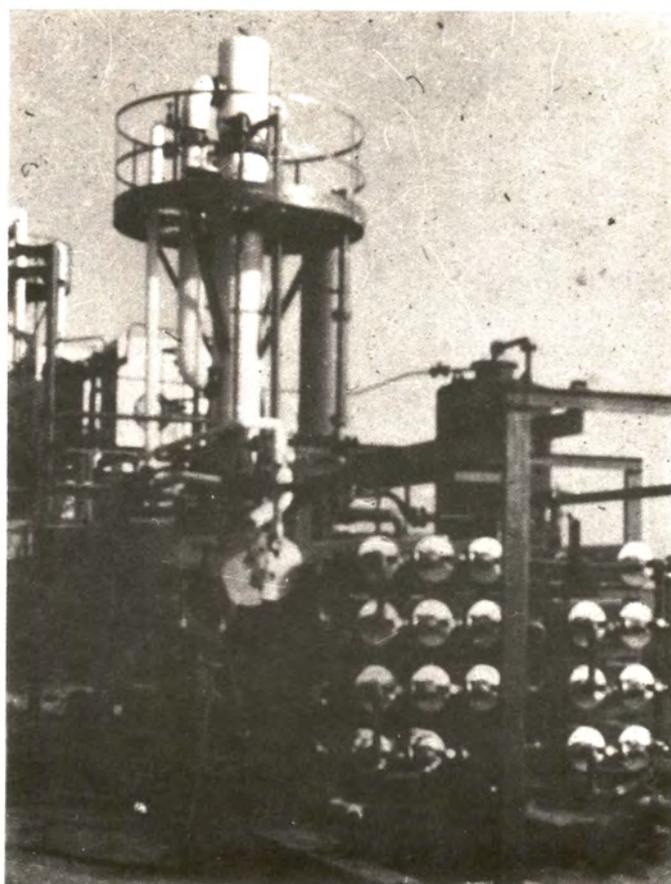


Figure 1

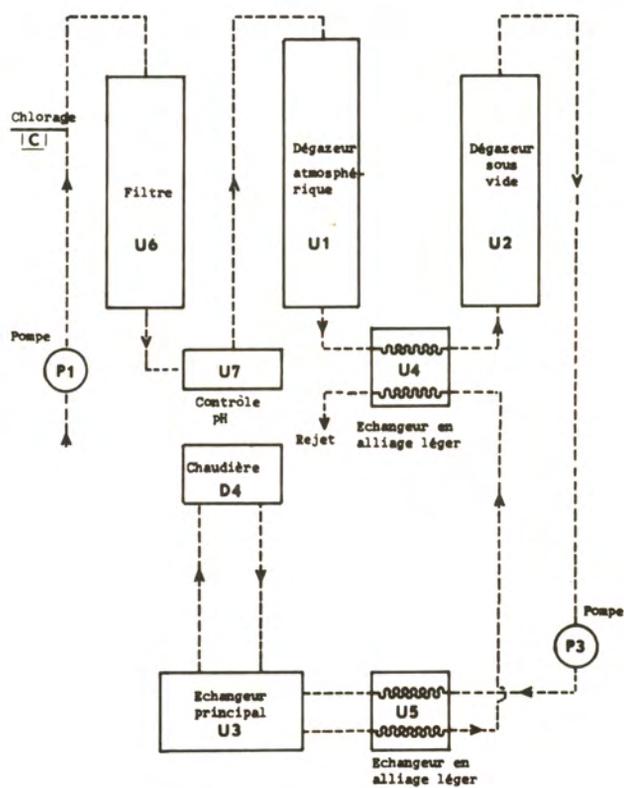


Figure 2 - Schéma boucle d'essai

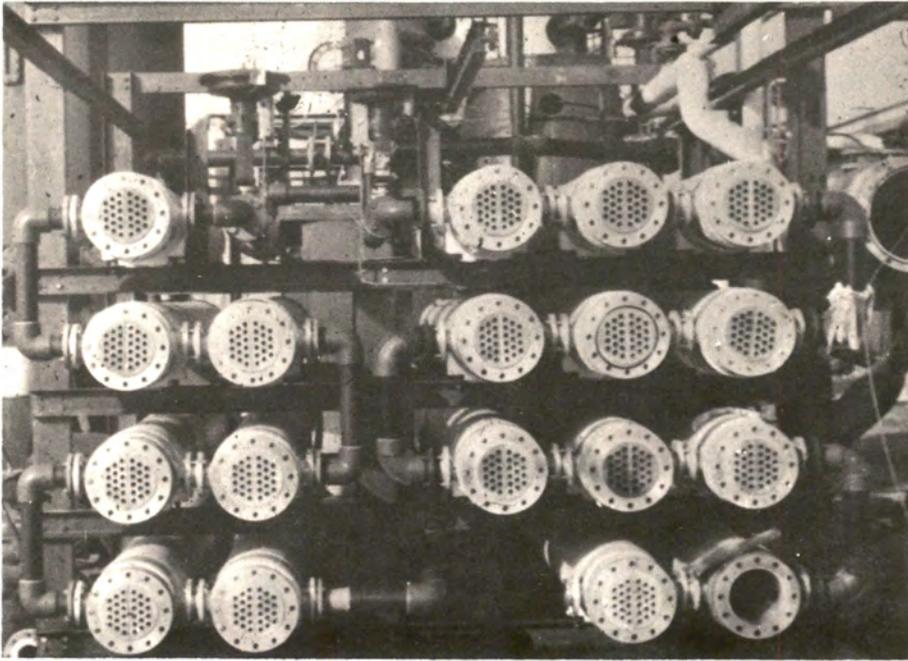


Figure 3

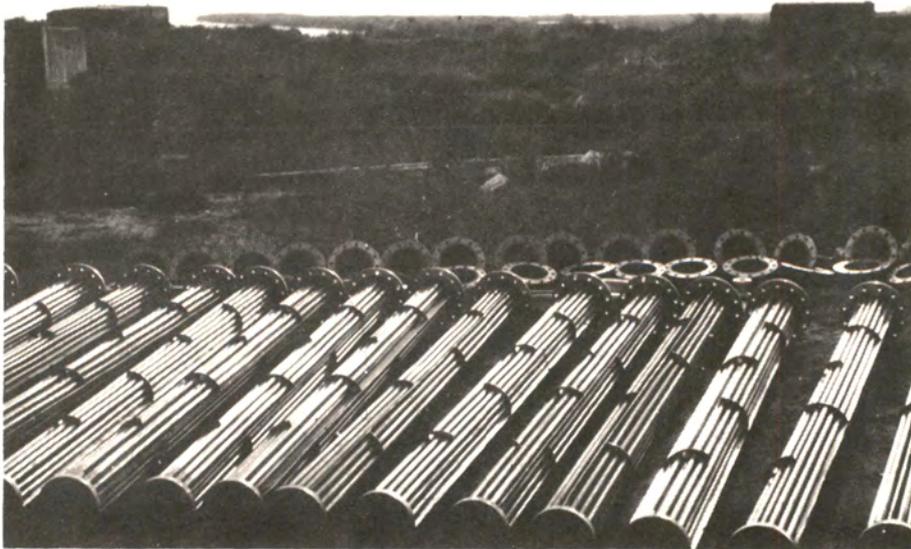


Figure 4

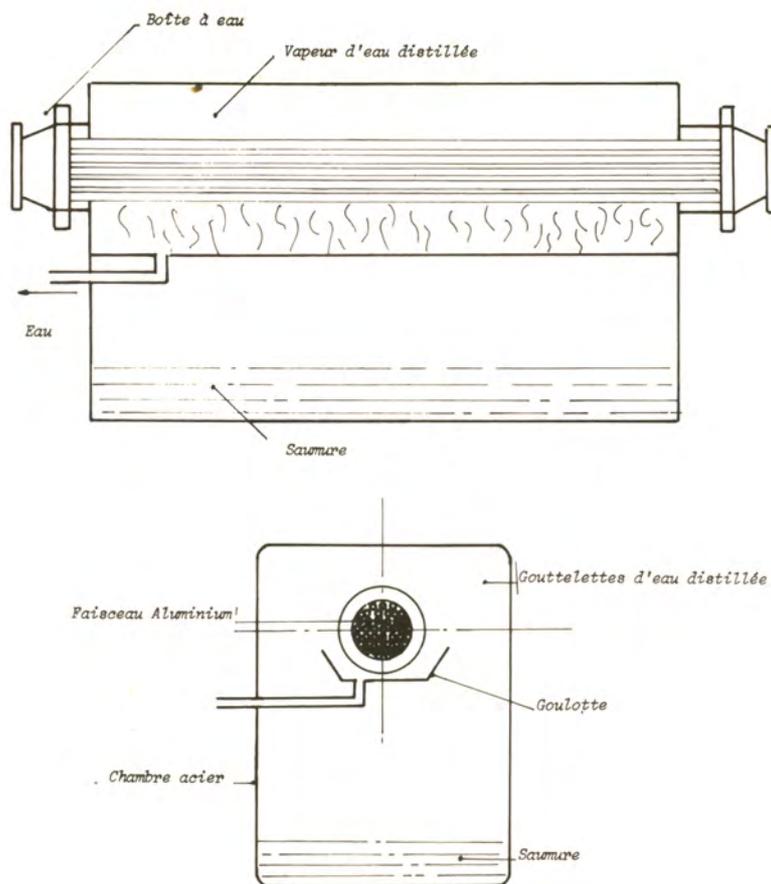


Figure 5 - Schéma de principe d'une chambre acier

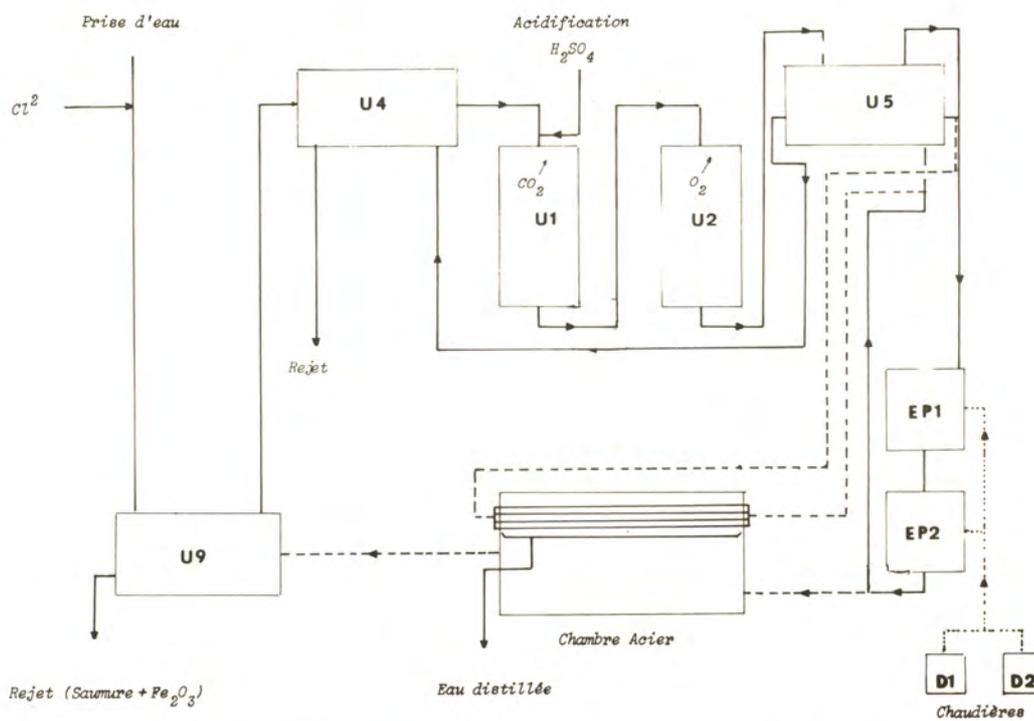


Figure 6 - Fonctionnement boucle aluminium et boucle acier

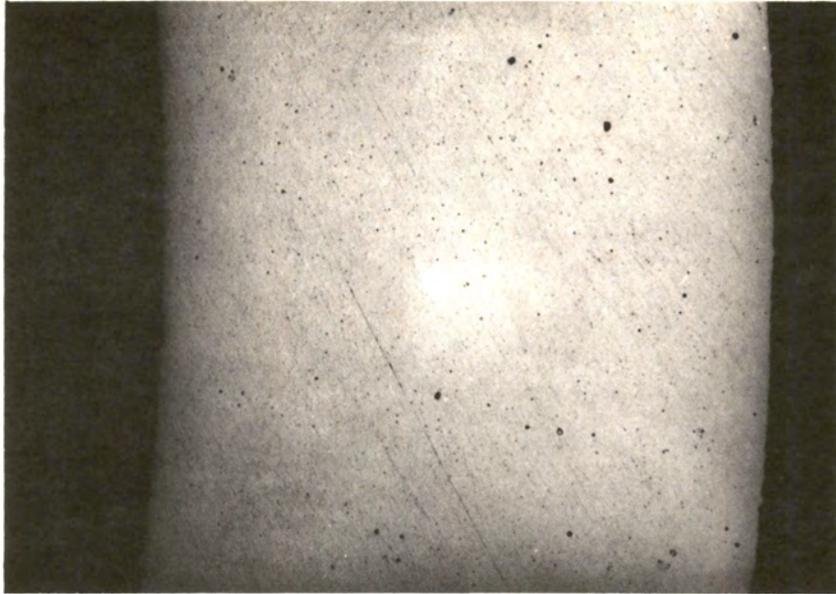


Figure 7

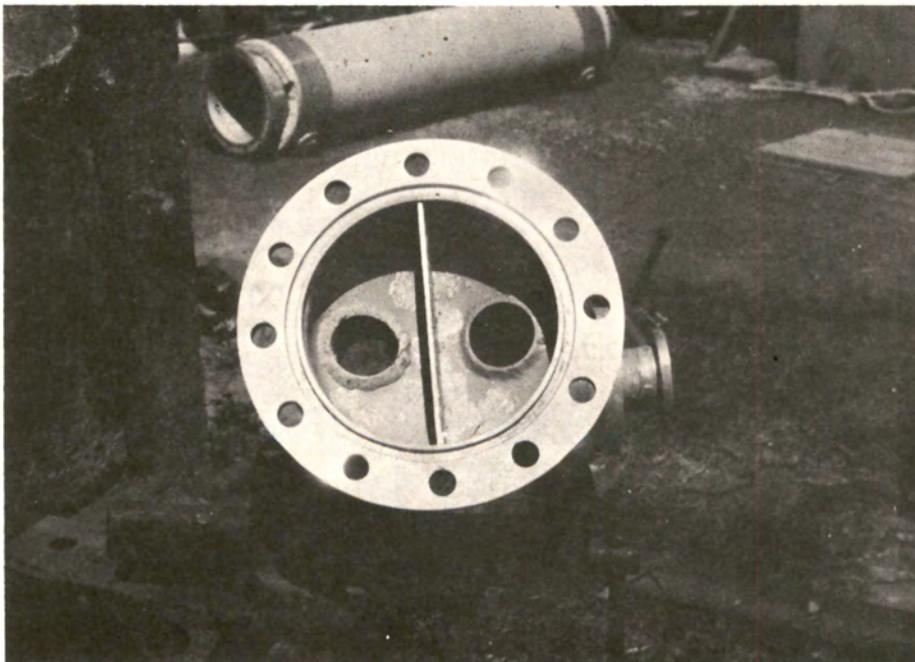


Figure 8

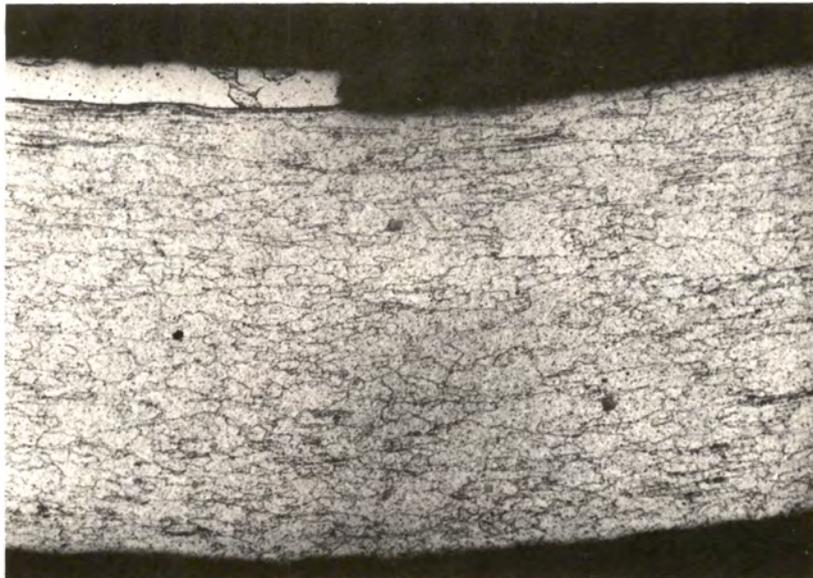


Figure 9

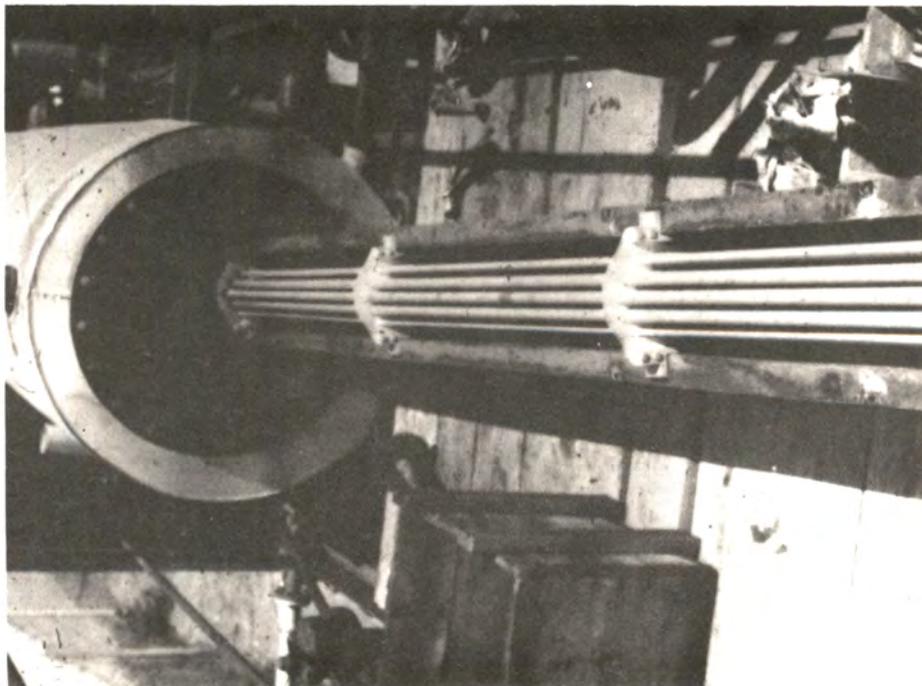


Figure 10

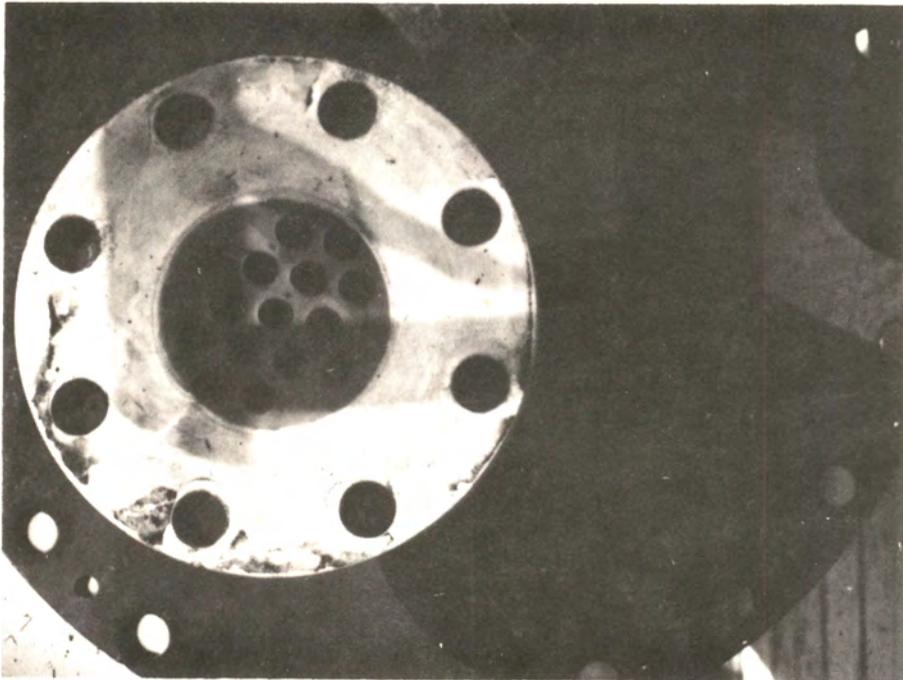


Figure 11

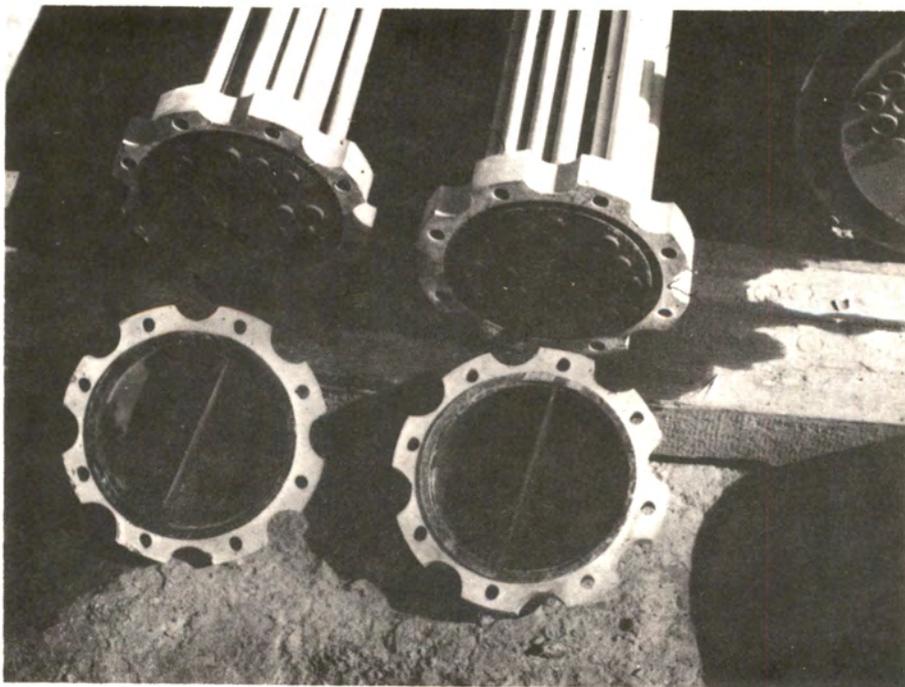


Figure 12

LES ALLIAGES CUPRO-NICKEL

Par

C. PEPIN-DONAT

I - INTRODUCTION

Parmi les alliages cuivreux quatre nuances se partagent actuellement le marché des tubes pour échangeurs thermiques refroidis à l'eau de mer, ce sont : le laiton à l'aluminium, le cupro-nickel à 10 % de nickel et deux cupro-nickels à 30 % de nickel mais à deux niveaux de concentration en fer et en manganèse.

Deux de ces alliages, le laiton à l'aluminium et le cupro-nickel 70/30 ont été mis au point, en ANGLETERRE, à peu près à la même époque entre 1925 et 1930. Ils succédèrent rapidement pour l'équipement des condenseurs de navires au meilleur alliage alors en usage, le laiton à l'étain appelé encore laiton amirauté.

Quant au cupro-nickel 90/10 étudié également en ANGLETERRE, il ne fut développé que plus tard vers 1950 et surtout aux ETATS-UNIS.

2 - ROLE DU FER DANS LES CUPRO-NICKELS

Le premier Cupro-nickel 70/30 était un simple alliage binaire sans addition, le fer et le manganèse étant même considérés à cette époque comme des impuretés indésirables. Pourtant après quelques années de recherches menées, toujours en ANGLETERRE, pour améliorer la tenue à la corrosion de l'alliage 70/30, l'effet bénéfique de ces deux éléments ne fit plus aucun doute. Le manganèse, outre son rôle de désoxydant au cours de la coulée, améliore les caractéristiques mécaniques et élève la température de recristallisation mais son rôle sur le plan de la corrosion, bien que non négligeable, reste minime vis-à-vis de celui du fer. Cet élément en effet, exerce une influence essentielle en renforçant la résistance de la pellicule naturelle protectrice qui se forme au contact de l'eau de mer améliorant par cette propriété la tenue de l'alliage à la corrosion-érosion.

Malgré des résultats très prometteurs enregistrés en service avec des alliages renfermant du fer, il fallut attendre 1939 pour que la Marine Anglaise introduise dans ses normes une concentration minimale en fer. D'ailleurs le rôle du fer dans l'alliage 70/30 ne fut reconnu officiellement par la Marine Nationale Française que plus tard après la seconde guerre mondiale.

Le fer n'est que partiellement soluble dans les Cupro-nickels et au-delà d'une certaine teneur variable avec la concentration en nickel, précipite sous la

forme d'une seconde phase beaucoup plus riche en fer et en nickel que l'alliage lui-même puisque pour l'alliage 90/10 à 1,5 % de fer elle renferme 31 % de nickel et 17 % de fer. Par ailleurs la solubilité augmente fortement avec la température ce qui procure la possibilité d'une mise en solution par trempe. [1 - 2].

Cette seconde phase est difficile à observer par microscopie optique et on doit faire appel pour la détecter à des techniques plus évoluées telle la microscopie électronique. C'est, sans doute, ce qui explique les données souvent divergentes que l'on trouve dans la littérature sur le taux de solubilité du fer dans les cupro-nickels. Il est, par contre, un point sur lequel la plupart des auteurs de déclarent d'accord : l'influence du fer ne peut être bénéfique pour la tenue de l'alliage que si cet élément est à l'état de solution solide. Or, dans ces conditions, on constate que le film protecteur formé au contact de l'eau de mer ne diffère pas d'une façon fondamentale de celui observé sur les cupro-nickels binaires et qu'il reste constitué en majeure partie d'oxyde cuivreux. [3 - 4].

Pour expliquer le mécanisme de l'action du fer plusieurs hypothèses ont été avancées ; l'une d'elles fait mention d'une modification possible des imperfections du réseau de l'oxyde cuivreux qui est un semi-conducteur. Les ions ferriques en se substituant aux ions cuivre dans le réseau d'oxyde cuivreux provoquent une diminution de la conductibilité électronique avec, pour conséquence, une baisse du taux de corrosion. On aurait donc affaire à un véritable dopage par le fer du dépôt d'oxyde cuivreux. [5 - 6].

Si au contraire, le fer à cause d'une concentration trop élevée ou d'un traitement de revenu précipite de sa solution solide la composition de la couche protectrice naturelle se modifie. En effet, l'oxyde cuivreux toujours présent au contact du métal se recouvre alors d'un dépôt très riche en oxyde de fer magnétique peu adhérent. Ce dépôt aurait certaines propriétés protectrices en eau stagnante mais s'éliminant assez facilement serait sans effet dans l'eau de mer en circulation. La valeur optimale de la concentration en fer devrait donc, théoriquement, coïncider avec l'apparition de la seconde phase. [6].

Toutefois il convient encore de tenir compte du fait que l'augmentation de la teneur en fer en solution solide, si elle améliore la tenue à la corrosion-érosion, a pour effet, par contre, de rendre l'alliage plus sensible à d'autres formes de corrosion et, en particulier, à l'attaque sous dépôt en eau stagnante ou à faible vitesse se manifestant souvent par la formation de piqûres. Les teneurs adoptées pour les deux alliages 90/10 et 70/30 résultent donc d'un compromis. Suivant les normes les fourchettes varient de :

1,2 à 2 %	pour le 90/10
2,5 à 1 %	pour le 70/30 à basse teneur en fer
1,5 à 2,2 %	pour le 70/30 à haute teneur en fer.

Ce dernier alliage étant réservé aux cas particulièrement difficiles par exemple pour des eaux à forte teneur en sable en suspension.

En ce qui concerne les alliages industriels, il convient de faire deux observations :

Les tubes sans soudure provenant d'ébauches filées à la presse puis étirés à froid et subissant au cours du cycle de fabrication des recuits intermédiaires et, au stade final, un traitement de recristallisation à grains fins, sont livrés

tels quels. En effet, des essais ont montré que, pour les teneurs adoptées que nous venons d'indiquer, la différence de comportement à la corrosion et en particulier la tenue à la corrosion-érosion diffèrent peu que le tube soit dans son état industriel ou qu'il ait subi un traitement de mise en solution par trempe. On peut donc penser que le processus d'élaboration permet de maintenir une concentration suffisante de fer en solution et que la seconde phase précipitée sous une forme très dispersée n'est pas dangereuse pour la tenue des tubes.[7].

Deuxième observation ;

Le traitement final de recristallisation est effectué en atmosphère légèrement réductrice. En effet, contrairement à ce qu'on observe sur les laitons, le film d'oxydes formés à chaud en atmosphère oxydante n'a pas de propriétés intéressantes. Manquant d'adhérence on peut même le juger dangereux. On préfère donc, dans ces conditions, que la couche protectrice se forme normalement à la mise en eau de l'appareil. Il n'est donc pas inutile d'insister sur l'importance d'une mise en service en eau propre, une eau polluée pouvant conduire au développement d'un film de mauvaise qualité avec, pour conséquence, un taux de corrosion anormal.

3 - TENUE DES CUPRO-NICKELS AUX DIFFERENTES FORMES DE CORROSION

3.1 - Corrosion dans l'eau de mer

3.1.1 - Eau de mer froide aérée

Comme nous l'avons déjà indiqué les cupro-nickels au fer grâce aux propriétés de la couche protectrice se formant au contact de l'eau de mer offrent une bonne résistance à la corrosion-érosion qui affecte, principalement, les extrémités des tubes à l'entrée d'eau. Cette résistance autorise l'emploi de vitesses de circulation assez élevées de l'ordre de 3 m/s pour le 90/10 et 4 m/s pour le 70/30. Toutefois ces valeurs s'entendent pour des conditions normales, eau de mer propre peu chargée en matières en suspension solides, boîtes à eau bien dessinées. Dans le cas d'une eau à forte concentration en sable, l'utilisation du 70%30 à 2 % de fer est recommandée. [8].

En eau de mer propre circulant à une vitesse suffisante pour que soit évitée une corrosion sous dépôt, le taux moyen de corrosion pour les trois cupro-nickels est de l'ordre de quelques dizaines de microns par an.

En cas de pollution de l'eau de mer se traduisant par la formation en faibles concentrations d'hydrogène sulfuré, de cystine ou d'ammoniaque et par une baisse de la teneur en oxygène dissous, tous les alliages cuivreux voient leur taux de corrosion augmenter très sensiblement à cause de la modification de la composition du film protecteur. Pourtant, dans un tel milieu, le comportement des cupro-nickels, surtout celui du 70/30, est jugé généralement meilleur que celui des laitons qui risquent de subir, parfois, une attaque intergranulaire particulièrement dangereuse. (photo 1).

Rappelons enfin qu'en eau stagnante, surtout polluée, la sensibilité au pitting des cupro-nickels est d'autant plus forte que les teneurs en nickel et en fer sont plus élevées. Le cupro-nickel 70/30 à forte teneur en fer est donc le plus

vulnérable.

3.1.2 - Eau de mer chaude désaérée

C'est le milieu rencontré dans la plus grande partie d'une installation de dessalement Multi-Flash. C'est donc un cas important. Dans un tel milieu la concentration en oxygène dissous est un facteur essentiel. Quand elle est très basse, inférieure à 5 parties par milliard, tous les alliages cuivreux, y compris le cuivre, ne subissent qu'une corrosion très faible. Par contre quand la désaération est moins parfaite et que la teneur en oxygène croît jusqu'à 200 parties par milliard, les cupro-nickels ont une meilleure tenue que les autres alliages surtout aux températures de l'ordre de 60-70°C. [9].

En ce qui concerne la vitesse, pour les concentrations en oxygène normalement rencontrées, elle cesserait d'être un facteur critique quand la température augmente. Vers 110-120°C la vitesse pourrait être portée à 5-6 m/s sans risque accru de corrosion-érosion. [10].

3.2 - Corrosion sous tension

Il est bien connu que les cupro-nickels sont beaucoup plus résistants à cette forme de corrosion que les laitons dans des milieux tels que l'ammoniac humide. Le fer exercerait une influence bénéfique à condition, là encore, qu'il soit en solution solide. 0,3 % de fer en solution suffirait pour améliorer la tenue du 90/10 Cu-Ni binaire. Quant au cupro-nickel 90/10 à 1,5 % de fer partiellement en solution et partiellement précipité, son comportement serait intermédiaire de celui de l'alliage binaire et de celui de l'alliage à 0,3 % de fer en solution. [11].

3.3 - Formes de corrosion spéciales aux cupro-nickels

3.3.1 - Corrosion par point chaud [12]

Il s'agit d'une corrosion au développement souvent rapide qui se produit intérieurement au contact de l'eau de mer dans une zone où le flux calorifique est localement très élevé. Cette condition est remplie, par exemple, sur les tubes des rangées supérieures du faisceau de part et d'autre d'une plaque déflectrice placée à l'arrivée du produit à refroidir. (Photo 2).

Tous les alliages n'ont pas la même sensibilité à ce type d'attaque et le cupro-nickel 90/10 et le laiton à l'aluminium sont beaucoup plus résistants que le cupro-nickel 70/30. Sur ce dernier alliage la corrosion localisée s'accompagne fréquemment d'une redéposition de cuivre. (Photo 3).

Ce phénomène a pu être reproduit dans des essais de laboratoire mais les recherches menées sur cette forme de corrosion n'ont, semble-t-il, pas abouti à une conclusion formelle sur son origine. Parmi les hypothèses avancées indiquons la formation d'un couple thermo-galvanique et une attaque par aération différentielle sous des bulles de vapeur dégagées dans la zone surchauffée.

3.3.2 - Exfoliation des cupro-nickels [13]

Cette forme d'attaque a été observée dans des réchauffeurs haute pression

de centrales thermiques quand la surface extérieure des tubes est soumise à l'action d'une vapeur à température et pression élevées dont le dégazage est plus ou moins poussé. Dans certaines zones il arrive qu'une oxydation excessive se produise; des pellicules se détachent et l'oxydation peut se poursuivre. Dans ce cas encore c'est l'alliage 70/30 qui est le plus vulnérable, le 90/10 montrant une bien meilleure résistance. Des essais ont également prouvé que l'augmentation de la teneur en fer du cupro-nickel 70/30 serait bénéfique pour pallier cette oxydation anormalement rapide.

4 - UTILISATION DES CUPRO-NICKELS

Les cupro-nickels 90/10 et 70/30 grâce à leurs propriétés intéressantes et malgré leurs prix plus élevés que celui du laiton à l'aluminium, trouvent des applications sous forme de plaques et de tubes dans un certain nombre de domaines. Nous citerons :

Sur les navires les tuyautages d'eau de mer et les canalisations de commande hydraulique et pneumatique pour lesquels le cupro-nickel 90/10 est souvent utilisé [14].

Les condenseurs de navires et de centrales thermiques et nucléaires, les échangeurs de raffineries où les cupro-nickels 90/10 et 70/30 peuvent être employés sous forme de plaques et de tubes.

Enfin les installations de dessalement Multi-Flash où les cupro-nickels 90/10 et 70/30 ont trouvé au cours de ces dernières années un débouché intéressant.

Pour les matériaux des tuyautages d'eau de mer un certain nombre de caractéristiques sont exigées :

- une bonne tenue à la corrosion-érosion qui, en autorisant une vitesse de circulation assez élevée, permet de réduire les dimensions des conduites ;
- une bonne résistance à la corrosion en eau stagnante, la circulation pouvant être interrompue pendant des périodes plus ou moins longues ;
- enfin, pour que le montage des canalisations puisse être effectué aisément, un formage et un soudage sans difficulté majeure.

Il s'avère que le cupro-nickel 90/10 répond assez bien à ces conditions. Il est utilisé maintenant de préférence au cuivre et au cupro-nickel 95/5 qui autorisent l'usage de vitesses de circulation trop faibles limitées respectivement à 1 m. et 1,5 m/s ; de plus un bilan économique indique qu'il peut rivaliser avec l'acier galvanisé et le laiton à l'aluminium sur lesquels il présente par ailleurs l'avantage d'une vitesse maximale admissible supérieure et une meilleure tenue dans les eaux polluées de certains ports. [15].

Les canalisations pour commandes hydrauliques et pneumatiques doivent résister à des pressions élevées ; elles passent en outre dans différentes parties du navire et, en particulier, sur les pétroliers peuvent traverser des cuves remplies alternativement de pétrole brut et d'eau de mer. L'alliage retenu, indépendamment de bonnes caractéristiques mécaniques doit donc posséder une bonne résistance à la corrosion dans différents milieux. Le cupro-nickel 90/10 et le laiton à l'aluminium remplissent ces conditions, la corrosion possible dans la phase vapeur du pétrole

brut pouvant être palliée par un gainage plastique. Le cupro-nickel 90/10 est souvent préféré car il peut être livré sous la forme de couronnes de grandes longueurs ce qui limite le nombre des soudures. En outre le déroulement de ces couronnes peut s'effectuer sans qu'il soit nécessaire de prévoir un traitement de détente en raison de la bonne résistance de l'alliage à la corrosion sous tension.

Dans les Centrales construites en bord de mer des tonnages importants d'alliages cuivreux sont employés pour les faisceaux des condenseurs. En EUROPE, c'est l'alliage le moins cher, le laiton à l'aluminium qui reste en faveur, malgré des conditions souvent difficiles, mais grâce surtout au traitement au sulfate ferreux, de plus en plus appliqué, qui améliore les qualités du film protecteur. Toutefois les cupro-nickels 90/10 et 70/30 sont parfois utilisés à cause du risque de corrosion sous tension dans la zone d'extraction d'air du condenseur où peuvent être présentes des traces d'ammoniac.

Aux ETATS-UNIS, toujours dans les Centrales, les cupro-nickels, surtout le 90/10, sont beaucoup plus employés qu'en EUROPE et équipent à côté du laiton à l'aluminium de nombreuses unités spécialement, semble-t-il, dans les Centrales nucléaires afin de garantir une meilleure fiabilité. [16].

Sur les navires, alors que les cupro-nickels restent en faveur dans les marines de guerre, beaucoup de condenseurs de navires marchands, paquebots et pétroliers en particulier, sont équipés de laiton à l'aluminium toujours protégé contre les risques de la corrosion-érosion par un traitement régulier au sulfate ferreux. Toutefois avec les conditions parfois sévères des condenseurs à sillage, on note une certaine tendance à l'emploi d'un alliage plus résistant, le cupro-nickel à 2 % de fer étant alors adopté.

Enfin pour le dessalement de l'eau de mer par distillation, les cupro-nickels peuvent être utilisés dans toutes les zones d'une installation du type Multi-Flash. Dans la partie comportant le plus fort pourcentage de tubes, environ 70 %, la zone de récupération de chaleur où la saumure bien désaérée a une température variant entre 40 et 90°C, le cupro-nickel 90/10 est en concurrence avec le laiton à l'aluminium. Par contre, dans la zone de rejet de chaleur parcourue par de l'eau de mer brute et où l'on se trouve pratiquement dans les conditions d'un condenseur de Centrale et dans la zone de chauffage de la saumure, la plus chaude de l'installation, ce sont les cupro-nickels 90/10 et 70/30 qui sont généralement adoptés. [17-18].

Il convient de signaler que la tenue du laiton à l'aluminium dans la zone de récupération de chaleur dépendrait du traitement de l'eau de mer destiné à éviter l'entartrage. Le nombre d'incidents se produisant avec cet alliage serait plus élevé dans les installations à traitement acide que dans celles utilisant le polyphosphate. Une telle différence de comportement n'aurait pas été signalée avec l'emploi du cupro-nickel 90/10, ce qui pourrait être un avantage pour cet alliage.

Indiquons que l'installation de dessalement du KOWEIT produisant 110 000 m³/j, 3 300 T de tubes ont été utilisées, 2 200 T de tubes laiton à l'aluminium pour la zone de récupération de chaleur et 1 100 T de cupro-nickel 70/30 à 2 % de fer pour les zones de rejet de chaleur et de chauffage de la saumure.

CONCLUSIONS

Pour résumer, on peut dire que les cupro-nickels, grâce à leurs caractéristiques mécaniques satisfaisantes et surtout, leur bonne tenue à la corrosion en eau de mer que prouve une expérience industrielle de quelques trente années dans différents domaines, offrent à l'utilisateur la garantie d'une bonne tenue en service.

Outre les formes spécifiques de corrosion du 70/30 désormais bien étudiées et qu'il est facile d'éviter, la forme la plus dangereuse que l'on puisse rencontrer est sans doute l'attaque par piqûres se développant sous dépôt quand la vitesse de circulation est insuffisante.

A cet égard, l'adoption d'un système de nettoyage en continu, type système Tapprode peut s'avérer efficace.

Comme alliages concurrents des cupro-nickels, on trouve naturellement le laiton à l'aluminium encore largement en faveur en Europe grâce à son prix plus bas mais dont l'utilisation risque de diminuer à cause de sa tenue plus précaire dans les eaux polluées.

Il faut citer également :

Les cupro-étains dont la résistance à la corrosion en eau de mer est bien connue et qui sont produits depuis quelques années sous la forme de tubes étirés : ils sont maintenant employés à côté du cupro-nickel 90/10 pour la réalisation de conduites d'eau de mer, spécialement par la Marine Nationale Française.

Enfin le titane fait actuellement l'objet de nombreuses études et essais en laboratoire mais les expériences industrielles sont encore rares.

La tenue à l'eau de mer de ce métal est considérée généralement comme excellente et légèrement supérieure à celle des cupro-nickels.

L'écart de prix avec les cuivreux est encore important ; il pourrait être compensé, au moins partiellement par l'emploi de tube titane de faible épaisseur 0,5 mm réalisés à partir de bandes soudées.

Quoi qu'il en soit de ces menaces, on peut penser que les Cu-Ni continueront pendant de nombreuses années à occuper la place importante qu'ils ont acquise dans le marché des matériaux pour échangeurs thermiques fonctionnant en eau de mer.

REFERENCES

- [1] BERG P.J., KIEVITS F.J., De LANGE R.G.
Fundamental and technical studies on the corrosion behavior of Cunifer
10 Alloys in sea water.
Proc. 2 nd Inter Congress on marine corrosion and fouling ATHENS GREECE
Sept. 1968, p. 95
- [2] KIEVITS F.J., LJSSELING F.P.
Research into the corrosion behavior of Cu Ni Fe alloys in sea water
Werkstoffe und Korrosion 23.12.1972
- [3] SWARZENDRUBER L.J., BENNETT L.H.
The effect of Fe on the corrosion rate of copper rich Cu Ni Alloys
Scripta Metallurgica Vol. 2, pp. 93-98, 1968
- [4] PEARSON C.
Role of iron in the inhibition of corrosion of marine Heat Exchangers -
A review
BR. Corros. J. 1972, Vol. 7, March
- [5] NORTH R.F., PRIOR
The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of
Cu Ni Alloys
Corrosion Science, Vol. 10, N° 5, p. 297
- [6] POPPLEWELL J.M., HART P.J., FORD J.A.
The effect of iron on the corrosion characteristics of 90/10 cupro-nickel
in quiescent 3 - 4 % NA Cl solution Corrosion Science, Vol. 13, N° 4
April 1973
- [7] STEWART W.C., LAQUE E.L.
Corrosion resisting characteristics of iron modified 90/10 cupro-nickel
Alloy
Corrosion, Vol. 8, N° 8, 259-277 (1972) Aug.
- [8] GRILLAT J.
Les cupro-nickels et la corrosion
Corrosion - traitement - protection - finition
Vol. 16, N° 4 - Juin-Juillet 1968
- [9] SCHRIEBER C.F., OSBORN O., RISE L., COLEY F.H.
Behavior of metals in desalination environments material protection 7
20 - 25 (1968) - Octobre

- [10] ANDERSON B.D.
In desalination service copper alloys provide optimum corrosion resistance
at temperatures above 200°C.
Material Protection and performance
Volume 10 - N° 11 - Novembre 1971
- [11] POPPLEWELL J.M.
Corrosion science, Vol. 13, N° 8 - Août 1973
- [12] BRECKON C., GILBERT P.T.
Corrosion of condenser tubes under conditions of local high temperature
First international congress on metallic corrosion - LONDON 1961
- [13] EVANS G.J., MASTERSON H.G.
The corrosion of cupro-nickel feed water heater tubes in C.E.G.B. stations ;
First international congress on metallic corrosion - LONDON 1961
- [14] RUEL S., TOSKER G.
Comportement et choix des alliages cuivreux pour circuits d'eau de mer.
Communication à la session 1973 de l'association technique Maritime et
Aéronautique.
- [15] DOCUMENT INCO MAI 1972
- [16] COIT R.L.
Tendances de la conception et de la fabrication des condenseurs et réchauf-
feurs aux USA
Power conférence LAUSANNE 1972
- [17] BOM P.R.
Selection of alloys for multi-stage flash distillation Plant.
Br Corrosion J. 1970, Vol. 5 - NOVEMBER
- [18] Copper Nickel and other alloys for desalination plant
Document INCO 1973.

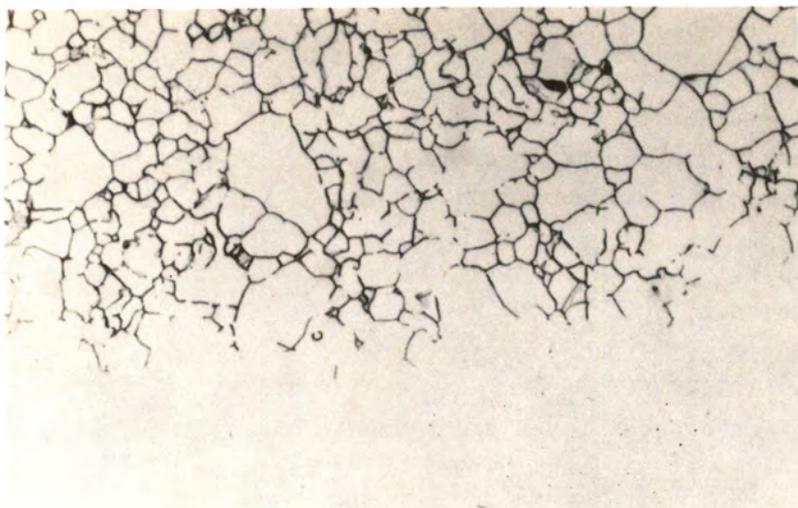


Photo 1 - Attaque intergranulaire

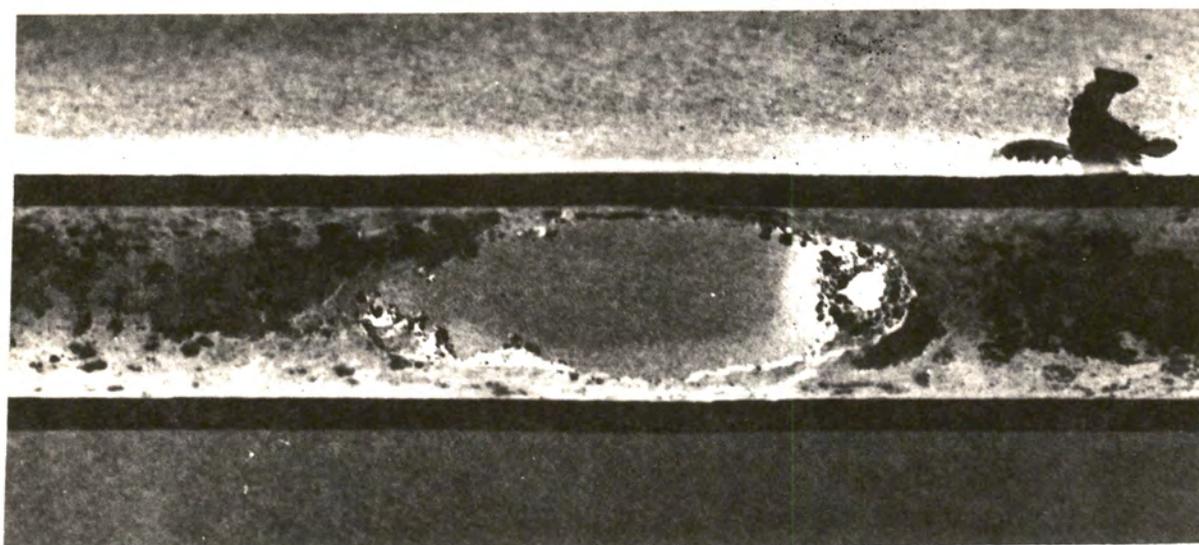


Photo 2 - Corrosion par point chaud



Photo 3 - Redéposition de cuivre.

MM. CORIOU, MAHIEU et GRALL

Communication non publiée

LA CORROSION DES METAUX A L'USINE DE LA RANCE

Par

J. LEFRANÇOIS

(Groupe Mixte Exploitation "Bretagne"/EDF)

La présence d'eau de mer et d'atmosphère saline est un des facteurs caractéristiques de l'Usine de la RANCE, et dès le début des études il est apparu qu'il faudrait défendre soigneusement les structures métalliques de l'ouvrage contre la corrosion électrochimique.

Les ingénieurs responsables du projet ont eu pleinement conscience de ce problème et ils n'ont pas hésité à créer dès 1955 un groupe d'étude qui disposant d'un centre expérimental placé à Saint-Malo dans des conditions identiques aux conditions ultérieures d'exploitation, a eu pour tâche de rechercher les méthodes de protection les plus efficaces.

Ces essais qui se sont poursuivis sans interruption jusqu'en 1966 ont permis de mettre en évidence un ensemble de moyens à utiliser pour se protéger de la corrosion, soit sous forme de précautions à prendre pour la réalisation des pièces, soit par l'emploi de matériaux ou de techniques complémentaires.

On peut citer notamment :

. Un ensemble de règles à observer dans le tracé, l'usinage et le montage des pièces.

. Le choix de la matière de base pour les pièces en immersion.

. L'utilisation des revêtements ou de traitement de surface.

. L'emploi d'une protection cathodique.

Nous nous proposons dans cet exposé de reprendre chacun de ces moyens, de rechercher où et comment il a été employé, et à la lumière des nombreux résultats d'exploitation dont nous disposons après 8 ans d'exploitation, d'essayer de savoir s'il se montre efficace et répond à ce que l'on en attendait.

1 - REGLES A OBSERVER DANS LE TRACE, L'USINAGE ET LE MONTAGE DES PIECES

1.1 - Il est bien connu qu'en présence d'un électrolyte il faut éviter de mettre en contact deux métaux différents sous peine de former un couple activant la corrosion. L'observation de cette règle a posé des problèmes souvent difficiles dans

des structures mixtes composées d'aciers au carbone, d'aciers inoxydables et de métaux et alliages non ferreux.

On s'est astreint à réaliser un isolement électrique entre pièces toutes les fois que le couple électrolytique dépassait 50 mV. Pour ne donner qu'un exemple, mentionnons les galets des vannes réalisés en acier inoxydable austénitique qui avaient été isolés électriquement du tablier en acier non allié, la différence de potentiel atteignant dans ce cas 240 mV.

L'observation de cette règle a demandé également des précautions particulières pour les pièces coulées dont la structure devait être aussi homogène que possible, toute hétérogénéité créant un couple local.

D'autres dangers étaient moins bien connus, par exemple celui présenté par les recouvrements entre pièces, les assemblages par rivets, les formes complexes et toutes les dispositions créant des surfaces métalliques baignées par une eau stagnante donc moins oxygénée que l'eau de mer en mouvement. Il risquait de résulter de cette différence d'oxygénation une corrosion particulièrement agressive pour les aciers inoxydables, la corrosion par aération différentielle.

Il fallait également penser à assurer un bon accrochage des revêtements protecteurs et éviter les angles vifs, meuler soigneusement les soudures.

Enfin l'attention a été attirée sur l'influence de l'état de surface et les inconvénients résultant de la pollution des surfaces non peintes par des particules métalliques étrangères (éléments d'oxyde, débris d'outils ayant servi à l'usinage).

1.2 - L'expérience après seulement quelques mois d'exploitation de cette usine nous a montré l'importance de ces règles. Nous avons pu observer en effet que toutes les fois qu'elles avaient été oubliées ou impossibles à appliquer il en était résulté rapidement une attaque du métal d'autant plus importante qu'elle était plus localisée.

C'était notamment le cas pour la corrosion que l'on avait observée très tôt sur les brides de raccordement des appareils qui contrôlent le débit d'arrosage en eau de mer des joints d'étanchéité. Cette attaque était un exemple de corrosion de pièces en acier inoxydable par le phénomène d'aération différentielle, de l'eau non oxygénée ayant pu se glisser entre les deux brides.

2 - CHOIX DE LA MATIERE DE BASE

2.1 - Il aurait été évidemment commode de pouvoir disposer d'un matériau résistant parfaitement à la corrosion en eau de mer et offrant d'excellentes caractéristiques mécaniques. Disons tout de suite que ce matériau n'était pas connu et que même en faisant abstraction des considérations de prix il eut été impossible de le trouver puisque les aciers inoxydables riches en chrome qui s'en rapprochaient le plus sont néanmoins sensibles à certains types de corrosion et que les matériaux de synthèse excellents au point de vue inertie chimique ne présentent pas des caractéristiques mécaniques élevées.

Il a donc été nécessaire de rechercher en fonction de chaque utilisation le matériau qui convenait le mieux. En dépit de leur coût relativement élevé les aciers inoxydables et les bronzes ont été largement utilisés puisque dans un

groupe de l'Usine de la RANCE sur un poids total de 550 tonnes, ils entrent pour environ 230 tonnes. On les trouve particulièrement :

. A l'intérieur du conduit hydraulique dans des zones où la tenue du revêtement est aléatoire.

. Pour certaines pièces mécaniques qui par leur fonction, pièces d'usure ou de glissement ne pouvaient pas être protégées.

. Pour des tuyauteries devant véhiculer de l'eau de mer.

Parmi les matériaux utilisés citons :

2.1.1 - Les aciers austénitiques à 18 % de chrome et une teneur élevée en nickel 11 à 12 %. De faibles caractéristiques mécaniques mais présentant un allongement important nécessaire à la soudure, ces aciers ont été utilisés dans la qualité VIRGO 14 SS de S.F.A.C. pour la quasi totalité des pièces laminées.

Des aciers austénitiques à 18 % de chrome mais moins riches en nickel, 8 % ont été également utilisés pour le fourreau et les pièces support du joint d'étanchéité au carbone et le labyrinthe mobile. Les tuyauteries d'eau de mer situées à l'intérieur du groupe, ont été réalisées en acier de cette nuance.

2.1.2 - Les aciers martensitiques du type Z05 CND 17 % de chrome et 4 % de nickel qui dans les qualités VIRGO 39 de S.F.A.C. et NSPM 2 d'UGINE ont été très largement utilisés pour les pièces modulées de grandes dimensions et les pièces soumises à des contraintes élevées dans l'eau de mer. Une partie de l'ensemble des pales, les directrices, les cylindres des servomoteurs des pales, les cônes de turbine sont en acier de cette qualité.

Pour ces aciers de même que pour les aciers austénitiques du paragraphe précédent, une faible teneur en molybdène 1 à 2,5 % améliore la tenue à la corrosion en milieu salin.

2.1.3 - Les bronzes d'aluminium. Les cupro-aluminiums de composition 9 à 10 % d'aluminium, 0,5 à 2 % de manganèse, 4 à 6 % de fer, 4 à 6 % de nickel, de la qualité INOXYDA 53 H des Forges et Fonderies d'Alliage de Haute Résistance à Petit Quevilly, de bonnes qualités mécaniques et réputées insensibles à la corrosion par aération différentielle ont été utilisés pour assurer la fourniture de la moitié de l'ensemble des pales et pour différentes vannes et pièces diverses de fonderie équipant les circuits d'eau de mer.

Ceux de la qualité INOXYDA 90 des mêmes fonderies ont servi à fabriquer les roues, les corps, et les arbres des pompes d'exhaure.

Des tôles en INOXYDA 3 P ont été utilisées pour réaliser par chaudronnage différentes tuyauteries d'eau de mer. Des pièces de scellement et de la boulonnerie réalisées dans cette qualité servent à la fixation des chemins de roulement des vannes. (Voir photo 4).

2.1.4 - Les produits synthétiques divers. Dans le domaine des tuyauteries toutes les fois que compte tenu de leur qualité mécanique plus faible cela paraissait possible, on a recherché l'emploi des produits synthétiques. D'une façon générale il a été fait appel au cupro-aluminium lorsque la quantité d'eau risquant de

s'écouler en cas de rupture était illimitée et au polychlorure de vinyle dans le cas contraire.

- Des tuyauteries en polychlorure de vinyle "AFCODUR F" ont été notamment utilisées pour le refoulement des pompes d'exhaure, le refoulement des pompes de remplissage des réservoirs d'eau de mer, les circuits d'alimentation en eau de mer des joints d'étanchéité de même que pour les collecteurs d'eau douce assurant la sécurité incendie.

- Des vannes et des tuyauteries en polypropylène équipent les extrémités des 48 prises de pression.

- Des éléments de tuyauterie en rilsan ont été montés sur les circuits de graissage des vannes.

- La boulonnerie nylon a été utilisée lorsque les efforts mécaniques le permettaient, en particulier sur les vannes.

2.2 - Remarques concernant la tenue de quelques uns de ces matériaux

2.2.1 - Pales de turbines en acier martensitique 17/4 (Voir photos n° 5 à 10)

Des visites précoces, après environ 3 000 heures de fonctionnement avaient montré un bon comportement de ces pales tant au point de vue corrosion qu'au point de vue cavitation.

A signaler cependant au titre de la corrosion un incident, conséquence d'une phase anormale d'exploitation, mais instructif quant à la mauvaise tenue de ces aciers à la corrosion par aération différentielle. Par suite de décalages inévitables entre les différentes phases de mise en service de l'Usine, les groupes B 5 et B 6 ont été mis en eau plusieurs mois avant leur premier fonctionnement en turbine.

Pendant ces périodes d'immersion sans rotation, il s'est développé sur les surfaces non protégées par la peinture antifouling et notamment sur les pales un très important dépôt d'algues et de coquillages. Ensuite sous le véritable matelas anti-oxygène constitué par ce dépôt s'est développée une corrosion par aération différentielle présentant de très nombreux points d'attaque sous forme de piqûres qui ont nécessité une réparation ultérieure par rechargement.

2.2.2 - Pales de turbine en bronze d'aluminium

La bonne tenue de ces pales en cupro-aluminium est parfaitement confirmée aujourd'hui, surtout sur le plan "corrosion", après 60 000 h d'immersion.

2.2.3 - Tuyauteries en acier austénitique à l'intérieur des groupes

Une attaque du métal allant jusqu'au perçage des tuyauteries a été observée d'une manière localisée mais systématique sur plusieurs groupes. Les zones attaquées sont situées au voisinage des soudures et de part et d'autre de ces dernières. Il semble qu'il faille en attribuer la cause à une corrosion intergranulaire provenant d'une précipitation de carbure de chrome, lors de l'élévation de température du métal au moment du soudage.

Dès que la température dépasse 400° le carbone et le chrome initialement dissous dans l'austénite tendent à se combiner pour donner un carbure de chrome. Le chrome est prélevé au voisinage de la limite des grains ; le métal est dans cette zone particulièrement appauvri en chrome et sa résistance à la corrosion s'abaisse.

Ce phénomène est maintenant bien connu des spécialistes en corrosion et l'on aurait sans doute pu l'éviter en utilisant des aciers à bas carbone (pourcentage de carbone inférieur à 0,03 %), des aciers stabilisés au titane, (le titane est plus avide de carbone que le chrome et empêche la formation de carbure de chrome) ou des aciers austéno ferritiques.

En fait dans le cas de l'usine de LA RANCE, dans un premier temps on s'est borné à protéger l'intérieur de ces tuyauteries par une peinture à l'araldite mise en place dans des conditions difficiles ; ensuite il est devenu possible d'en supprimer une grande partie, les tuyauteries restantes de sections plus faibles étant remplacées par des éléments en matière synthétique.

D'autres défauts d'origine différente ont été décelés sur les tuyauteries d'amenée de l'eau d'arrosage des joints d'étanchéité au voisinage immédiat du raccordement à la boîte à eau et sur le raccord fileté servant à la fixation de ces tuyauteries sur le boîtier. Observé pour la première fois sur le groupe 6 en Janvier 1968, ce défaut causé très vraisemblablement par une corrosion par aération différentielle de la partie inférieure de la tuyauterie recouverte de vase était en train de se généraliser sur l'ensemble des groupes.

Afin d'éviter un démontage très important, la réparation a été effectuée en chemisant l'extrémité de la tuyauterie défectueuse par une douille de près de 1 m de longueur en nylon.

2.2.4 - Tuyauteries en cupro-aluminium

Des défauts allant également jusqu'au perçage ont été observés sur les tuyauteries Ø 150 d'aspiration des pompes distribuant l'eau de mer pour l'arrosage des joints et sur les tuyauteries de même section assurant la vidange des conduits hydrauliques des groupes.

Il s'agit dans les deux cas de tuyauteries réalisées en cupro-aluminium nuancé 3 P des Forges et Fonderies d'Alliage du Petit Quevilly de 3 mm d'épaisseur, roulées et soudées.

Les examens ont montré qu'il s'agit cette fois d'une corrosion intergranulaire généralisée et le résultat des analyses effectuées par le laboratoire E.D.F. de la Production Thermique bien que controversés par les spécialistes du Petit Quevilly expliquent cette attaque par un phénomène de désaluminisation de l'alliage.

Il semble également qu'un phénomène secondaire vraisemblablement l'érosion causée par la vitesse de l'eau dans ces tuyauteries ait accéléré la processus en enlevant au fur et à mesure les produits de la corrosion. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi, maintenant, alors que ces tuyauteries ne sont plus utilisées que de temps en temps l'apparition des défauts est beaucoup moins fréquente que pendant la période du montage des groupes où elles étaient parcourues en permanence par les fuites des batardeaux provisoires.

Précisons que les défauts survenant sur ces tuyauteries ont été réparés par soudure à l'exception des tuyauteries d'aspiration des pompes d'eau de mer où il a été fait l'essai d'éléments en "Fibercast". Ces tuyauteries de fabrication allemande sont réalisées par centrifugation de résine époxy sur une trame en fibre de verre. La nature particulière de leur armature leur confère des propriétés mécaniques remarquables et leur composition leur donne une inertie chimique exceptionnelle, leur prix est malheureusement très élevé.

2.2.5 - Produits plastiques et matières synthétiques diverses

Bien qu'il ne s'agisse pas d'une corrosion mais de l'inaptitude de ces produits à supporter des contraintes mécaniques élevées, mentionnons les incidents survenus sur les tuyauteries de refoulement des pompes d'épuisement où ces éléments de grand diamètre \varnothing 250 se sont révélés incapables de supporter les surpressions dues à l'arrêt des pompes $3,5 \text{ kg/cm}^2$ et où il a été nécessaire de supprimer artificiellement ces surpressions.

Signalons également les difficultés rencontrées par la visserie nylon utilisée sur les vannes notamment pour la fixation du couvercle de l'accumulateur de graissage. Cette visserie nous semble à la limite de ses possibilités mécaniques et nous avons noté de nombreux arrachements de filets.

3 - UTILISATION DE REVETEMENTS OU DE PROTECTIONS DE SURFACE

3.1 - Peinture

3.1.1 - C'est le type de protection le plus connu et il a été largement utilisé à l'usine de LA RANCE. Les essais effectués à SAINT MALO avaient montré la mauvaise tenue à l'eau de mer des peintures classiques et l'intérêt d'utiliser des revêtements plus complexes qui indépendamment d'une résistance bien meilleure offraient les avantages :

- de bien résister aux sollicitations électriques et aux fortes concentrations en produits alcalins résultant de l'utilisation d'une protection cathodique,
- de constituer un revêtement de faible épaisseur ce qui avait un intérêt pour les parois du bulbe servant d'échangeur de chaleur.

Il est possible de classer les peintures utilisées en trois grandes catégories :

- Les revêtements mis en place sur les structures soumises à l'immersion (conduits hydrauliques des groupes, vannes, portes d'écluse). Dans les conduits hydrauliques des groupes il avait été admis en principe que les pièces en acier non allié seraient seules protégées par une peinture. Pour raduire l'importance des surfaces cathodiques et la consommation de courant de la protection cathodique il a été nécessaire d'appliquer des peintures sur l'ensemble des structures à l'exception des pales. Pour une épaisseur totale de 165 microns le revêtement comporte :
 - . Une couche d'impression phosphatante (Wash Primer) dont le rôle est de passiver le métal et de permettre l'adhérence du revêtement proprement dit.
 - . Trois couches inhibitrices composées d'un liant vinylique avec incorporation de pigments inhibiteurs (chromate de zinc).

- . Deux couches de finition qui ont une double fonction, protéger les couches sous-jacentes afin de leur permettre d'exercer leur action inhibitrice et empêcher par leur pouvoir antisalissure la fixation sur le revêtement d'algues et de larves d'animaux marins.
- Les revêtements mis en place sur les structures non soumises à l'immersion, mais en contact avec l'atmosphère saline. Présentant une épaisseur totale de 145 microns ces revêtements sont identiques aux précédents à l'exception des deux couches de finition qui n'ayant plus à remplir le rôle d'antisalissure se présentent en couches moins épaisses de finition inerte.
- Les revêtements mis en place sur les structures en acier non allié en contact avec le béton : une couche de primaire et une couche de mastic époxy donnent au total une épaisseur de revêtement de 130 microns.

Parmi les exceptions à ce classement, on peut citer :

- . Une peinture époxy sur la surface intérieure de la carcasse de l'alternateur. Cette peinture particulière était nécessaire pour résister à la température élevée obtenue lors de la polymérisation des résines de collage du circuit magnétique.
- . La peinture PLASTIGEM utilisée en deux couches au total 90 microns sur les surfaces en contact avec de l'huile chaude.
- . L'utilisation sur les portiques de manoeuvre des batardeaux polybloc et pour ces mêmes batardeaux d'une peinture aux pigments de zinc en solution sous 3 couches représentant un revêtement de 100 microns.

Dès le début des essais l'attention avait été attirée sur l'importance des précautions à prendre pour la mise en œuvre des peintures vinyliques et notamment de la préparation de surface obtenue par sablage au corindon pour les aciers non alliés et par décapage chimique pour les aciers inoxydables.

3.1.2 - Les structures métalliques de l'écluse ont été mises en eau en Novembre 1962, celles des vannes en Mars 1963, enfin les premiers groupes en Mars 1966. Nous nous proposons d'étudier successivement le comportement des peintures de chacun de ces trois ensembles.

3.1.2.1 - L'écluse

=====

Dès 1967, au moment d'entreprendre des travaux de réfection, la situation était la suivante :

- Sur la partie haute des portes la propriété antifouling des dernières couches avait disparu et on commençait à noter la mise en place de salissures mais sans percement des couches protectrices. Par contre en bas les deux derniers mètres présentaient des attaques localisées mais profondes. La boulonnerie de fixation des étanchéités avait particulièrement souffert.

Les travaux se sont effectués sans batardage, à la marée et pour les parties basses en profitant d'une baisse importante du bassin. Sur la plus grande partie la réfection des peintures a pu être réalisée après nettoyage par reconstitution de la couche antifouling, dans le bas il a été nécessaire d'opérer après sablage une réfection complète de l'ensemble des couches.

- Les vannes d'aqueduc étaient très attaquées en particulier celle située côté mer où la charpente a été trouvée percée. Des plaques de tôle furent soudées pour renforcer la charpente et la peinture refaite entièrement.

En conclusion de ces travaux il est apparu qu'une corrosion localisée mais profonde avait pu s'établir sur les structures de l'écluse, et on peut donc raisonnablement penser que le bon entretien de ces installations demande des interventions plus fréquentes. Compte tenu :

- De la difficulté rencontrée pour effectuer ces opérations à la marée dans une écluse que l'on ne peut que difficilement batarder à cause de l'indisponibilité qui en résulterait.

- De leur coût élevé. La campagne 1967 qui s'est étendue de Mars à Novembre a entraîné une dépense de près de 10 millions d'anciens francs.

- De l'incertitude existante sur la bonne tenue dans le temps de certaines de ces réparations effectuées dans des conditions très différentes des conditions initiales (temps de travail et de séchage limité, travail en atmosphère humide, difficulté pour la préparation des surfaces). Il est à craindre également que le film vinylique tienne mal sur les irrégularités des tôles corrodées.

- De bons résultats obtenus sur les groupes et les vannes avec la protection cathodique. Il a été décidé de demander au service spécialisé de Gaz de France d'étudier la réalisation d'une protection cathodique pour l'écluse.

3.1.2.2 - Les vannes (voir Photo n° 11)

=====

La peinture initiale des vannes qui aux termes du marché était à la charge du constructeur, avait été sous-traitée par ce dernier à un applicateur local. Sa tenue dans le temps a été défectueuse au point que de Février 1964 à Juillet 1965 la R.E.M. a dû en faire effectuer la réfection complète.

Au cours des expertises, la responsabilité de l'applicateur ayant été nettement mise en cause, il est difficile de tirer de cette première expérience une conclusion quant à la tenue ultérieure de ces peintures.

Toutefois en Août 1966, on pouvait commencer à observer sur les vannes 4, 5 et 6 sur lesquelles les travaux de réfection avaient été exécutés en 1964, quelques incrustations de coquillages et des traces localisées de rouille.

En Août 1967 l'état de la vanne 6 se détachait nettement, le tablier présentait de nombreuses incrustations de coquillages, balanes, serpules et d'importantes traces de rouille.

Par suite de la mise en service sur les vannes en 1968 d'un dispositif de protection cathodique les travaux envisagés alors ont été limités à des retouches localisées sur la vanne 5 et à la réfection complète du revêtement de la vanne 6.

3.1.2.3 - Les groupes

=====

On ne peut juger de la tenue de la peinture des groupes sans parler de l'action de la protection cathodique puisque pour la plupart d'entre eux la mise en service de cette dernière a suivi de très près la mise en eau du conduit hydraulique.

Nous anticiperons donc sur le chapitre suivant en mentionnant l'influence

bénéfique de la protection cathodique sur la tenue des peintures. Les visites ont montré comme il fallait s'y attendre de nombreuses déchirures du film protecteur dont l'origine provient du passage de corps étrangers mais aussi d'éraflures exécutées inévitablement au cours des travaux.

Au droit des déchirures les plus importantes, le métal apparaît brillant et sans aucune trace de rouille, le reste du revêtement est recouvert plus ou moins d'un dépôt calco-magnésien sur l'intérêt duquel nous reviendrons.

3.2 - Revêtements métalliques

3.2.1 - Dépôts de zinc

Les essais avaient montré que les dépôts de zinc se comportaient bien avec l'eau de mer et avaient l'avantage de remédier d'eux-mêmes par électrolyse du zinc aux détériorations éventuelles du revêtement. Cette propriété même a interdit leur utilisation sur des ensembles comme les groupes de l'usine de LA RANCE qui comportent des quantités importantes de métaux nobles et où la consommation du zinc serait beaucoup trop importante.

Il n'en était plus de même pour les surfaces non immergées pour la protection desquelles il a été fait largement appel au zinc :

- soit sous forme de revêtement épais, environ 100 microns, déposé par galvanisation à chaud sur les charpentes et ossatures métalliques notamment les ferrures des cellules 3 kV,
- soit sous forme de revêtement beaucoup plus mince 2,5 microns, déposé par électrolyse sur les tôles utilisées pour les tableaux, les armoires et panneaux d'appareillage.

3.2.2 - Dépôt de cadmium

Disons seulement qu'il a été imposé pour toutes les fournitures l'utilisation exclusive de boulonnerie cadmiée bichromatée.

3.2.3 - Chromage

Un revêtement de chrome dont l'épaisseur est supérieure à 3/100 mm est considéré comme suffisamment étanche pour protéger de la corrosion la structure sous-jacente. Indépendamment des qualités de frottement et de dureté bien connues du chrome, cette propriété permet dans certains cas de faire l'économie d'une matière de base chère pour l'ensemble d'une pièce.

A l'usine de LA RANCE, cette disposition a été utilisée pour les tiges des vérins de commande des portes d'écluse, des vannes d'aqueduc et des ponts levants où une couche de chrome protège la tige en acier non allié.

Au cours de visites en 1968, on a observé sur plusieurs de ces tiges des défauts localisés consistant en une rupture de la pellicule de chrome et une attaque généralement profonde de la tige sans qu'il soit possible de déterminer entre ces deux phénomènes la cause et la conséquence.

La réparation a nécessité le remplacement de la tige que l'on a protégée par un nickelage suivi d'un chromage à la cote d'une épaisseur de 5/100. Cette disposition qui affaiblit les caractéristiques mécaniques de l'ensemble mais amé-

liore considérablement sa tenue à la corrosion a été possible dans ce cas où les contraintes mécaniques étaient relativement faibles.

3.2.4 - Tôles d'aluminium anodisées (voir Photo n° 12)

Signalons une utilisation importante au point de vue architectural tant à l'intérieur de la centrale que du bâtiment administratif de tôles d'aluminium anodisées. La couche anodique qui en présence d'atmosphère marine doit dépasser 15 microns, mais peut atteindre 25 microns, est obtenue par traitement électrolytique dans une solution d'acide sulfurique. La couche d'alumine obtenue est poreuse et peut facilement absorber des colorants ce qui est intéressant au point de vue décoratif.

4 - PROTECTION CATHODIQUE

4.1 - Protection cathodique par courant imposé

4.1.1 - Groupes (voir Photos n° 13 et 14)

4.1.1.1 - Nous avons vu qu'à l'exception des pales un revêtement de peinture particulièrement soigné protège l'ensemble des parties métalliques en contact avec l'eau de mer.

Il était néanmoins évident que ce revêtement situé à l'intérieur du conduit hydraulique serait blessé ou dégradé localement. Le couple créé par l'association d'acier inoxydable et d'acier non allié entraînerait alors une accélération notable de la corrosion qui se manifesterait au droit de chacune de ces blessures.

Il est donc apparu très vite la nécessité de placer artificiellement l'ensemble de la structure métallique dans une zone de potentiel où la réaction entre le métal et l'électrolyte est rendue impossible. C'est le rôle demandé à la protection cathodique.

4.1.1.2 - L'appareillage comporte essentiellement 36 anodes par groupe réparties entre :

- Une couronne de 12 anodes sur le manteau de roue côté mer.
- Une couronne de 12 anodes sur le distributeur.
- Un ensemble de 12 anodes comprenant une couronne de 8 anodes sur l'anneau à tirants et quatre anodes réparties sur le bras d'accès.

Ces anodes sont reliées à la polarité positive d'une alimentation en courant continu centralisée pour un ensemble de 4 groupes mais permettant un réglage séparé de l'intensité du courant distribué à chacun des trois ensembles énumérés plus haut.

Trois prises de potentiel réparties sur chaque groupe permettent de contrôler la valeur du potentiel de la paroi métallique en ces points par rapport à l'eau de mer.

Le dispositif d'alimentation est prévu pour assurer sous une tension continue de 20 volts un débit maximum de 100 A à répartir entre 48 anodes, chaque anode pouvant elle-même accepter un débit de 4 A pour une surface anodique de 125 cm³.

Le choix des anodes était très important car il pouvait résulter de la détérioration de certaines d'entre elles une inondation de l'intérieur du bulbe ou une entrée d'eau dans l'usine. Ces anodes ont été choisies du type non destructible et réalisées en tantale recouvert d'un dépôt de 50 microns de platine.

Une couche de platine de quelques microns aurait en principe suffi pour permettre le bon fonctionnement de ces anodes et l'épaisseur de 50 microns représente en fait une sécurité très abondante. Un jeu d'anodes identique mais recouvert d'un dépôt de platine de 5 microns a été mis en place à titre d'essai sur un groupe.

Il convient également de noter que le platine se corrodant avec un débit de courant alternatif, il est important pour la bonne tenue des anodes de s'assurer périodiquement du bon fonctionnement des redresseurs.

4.1.1.3 - Le choix de la valeur de la densité de courant qui conditionne le potentiel de métal par rapport à l'électrolyte est important. Il a été observé que si un abaissement trop faible du potentiel du métal $E_m > - 800$ mv n'entraînait pas une protection efficace du métal, un abaissement trop important $E_m < - 1\ 200$ mv soumettait le film de peinture à des efforts électriques importants et risquait d'entraîner sa destruction par saponification du liant. Le réglage doit s'effectuer entre ces deux valeurs.

Il faut noter également que la répartition du potentiel n'est pas instantanée, le phénomène de polarisation s'effectuant lentement ; chaque modification des valeurs de réglage doit s'accompagner d'une période de stabilisation de l'ordre de la semaine.

Le fonctionnement de la protection cathodique en eau de mer entraîne la formation sur la surface métallique d'un dépôt résultant des ions positifs de l'électrolyte magnésium, calcium et sodium qui précipitent sous la forme de carbonate et de sulfate.

Ce dépôt dit "calco magnésien" dont l'aspect extérieur, la densité et l'adhérence sont fonction de la densité du courant (le dépôt est dur, insoluble et adhère bien au métal pour les faibles densités de courant utilisées dans le cas de l'usine de LA RANCE) est également isolant.

Sur les surfaces peintes, il colmate dans une certaine mesure les défauts du revêtement et entraîne une diminution du courant de la protection. Il peut subsister plusieurs semaines après l'interruption de ce courant et contribue alors pendant une panne ou un dérèglement de la protection, à protéger le métal.

4.1.1.4 - En 1966, les premières mesures de potentiel ont été commencées sur les groupes de l'ensemble A et en Avril 1966 la protection cathodique était mise en service sur cet ensemble avec par groupe un courant légèrement inférieur à 3 A pour 12 anodes.

Une première difficulté est apparue immédiatement par suite des chutes de tension dans les conducteurs de longueurs inégales. Il était impossible d'obtenir l'égalité des courants débités par les anodes des différents groupes d'un ensemble et il a été nécessaire de mettre en place au niveau de chaque groupe des résistances réglables pour permettre d'ajuster les chutes de tension.

Cette difficulté surmontée, nous avons pu observer que pour un groupe donné la densité de courant des anodes est perturbée de manière sensible par différents facteurs :

- . La mise en place des batardeaux de coupure ce qui s'explique par l'importance de leur masse métallique qui modifie de façon notable la répartition des potentiels.
- . La température de l'eau - Les spécialistes de la protection des carènes de bateaux admettent que la densité de courant augmente de 100 % quand la température de l'eau s'élève de 20°.

L'arrêt ou le fonctionnement du groupe et même le type de fonctionnement notamment le sens de l'écoulement de l'eau. Cette cause de perturbation que l'on retrouve également pour la protection des bateaux où la densité de courant varie du simple au double selon que le bateau est à l'arrêt ou en marche peut s'expliquer de la façon suivante : pour un électrolyte de faible résistivité comme l'eau de mer, la densité du courant nécessaire à la protection cathodique dépend presque entièrement de la polarisation de la surface du métal au droit des défauts du revêtement. L'oxygène présent dans l'eau assure une dépolarisation qui demande pour être surmontée un écoulement permanent de courant dont l'importance est fonction de la possibilité de diffusion de l'oxygène auprès du métal, possibilité évidemment très influencée par la vitesse de l'écoulement de l'eau.

4.1.2 - Vannes

4.1.2.1 - Les remarques concernant la médiocre tenue dans le temps de la peinture protégeant les vannes et les difficultés éprouvées pour la réparation de ces peintures ont amené en 1966 nos ingénieurs à décider de protéger les structures métalliques des vannes par une protection cathodique à courant imposé.

Comme pour les groupes, l'étude, en a été effectuée par le service spécialisé de Gaz de France et réalisée au cours de l'année 1967, cette protection a été mise en service en Février - Mars 1968.

Elle se compose essentiellement pour chaque vanne de 4 anodes (2 côté mer et 2 côté bassin) alimentées par deux blocs transformateur-redresseur pouvant débiter 40 A. Un bloc alimente les anodes côté mer, l'autre les anodes côté bassin. Deux prises de potentiel, une de chaque côté de la vanne permettent de suivre le réglage de la protection.

Les anodes composées de cylindre en titane tenues par des supports d'anode en cuproaluminium sont scellées dans les piles de part et d'autre de chaque pertuis à la cote - 2,50.

Le radier des vannes étant à la cote - 4, et la hauteur des tabliers de 10 mètres, une partie variable de leur surface est dénoyée chaque jour par le jeu des marées, il pouvait résulter de cette modification permanente de la surface cathodique une variation de la densité de courant qui risque de dépasser lors des basses eaux le seuil critique d'attaque des peintures. Afin d'éviter ce danger, deux capsules manométriques asservissent le fonctionnement de la protection au niveau de l'eau sur chaque face du tablier.

4.1.2.2 - Ainsi qu'il a été dit plus haut, la protection de ces vannes est assurée sous des intensités qui, fonction de l'état du revêtement de peinture, s'étagent entre 4 et 61 A.

Ces vannes, comme nous l'avons dit en énumérant les précautions à prendre dans la réalisation des assemblages, avaient été isolées électriquement du béton armé et des rails de roulement et galets en acier inoxydable. Les fusées, portant ces galets, étant l'objet d'une corrosion intense, nous avons pensé que la bonne qualité du béton armé, gage d'une faible densité de courant sur les armatures, nous permettrait d'espérer, dans ce domaine, un appel supplémentaire de courant assez faible, si l'on supprimait l'isolement entre le tablier des vannes et les rails de guidage, et ferait disparaître l'attaque des fusées.

L'expérience a confirmé notre propos et l'ensemble des rails et galets a été protégé en augmentant le débit des redresseurs des vannes, sans installations supplémentaires.

Depuis la mise en service de la protection cathodique sur ces vannes, c'est-à-dire depuis 1968, les travaux de révision mécanique, accompagnés, bien sûr, de la réfection des peintures, sont échelonnés sur 4 ans, sans qu'à aucun moment, les dégâts de corrosion ne nous aient imposé une accélération du rythme de ces révisions.

Je terminerai sur ce sujet des vannes en disant que l'on peut observer, sur des parties apparemment dégradées, que le dépôt calco magnésien apporté par la protection cathodique, a pris la place de la peinture et recouvre un métal absolument sain. Avantage secondaire de ce dépôt basique, il supprime l'oxydation dans les filets des vis maintenant les pièces d'étanchéités, après plusieurs années d'immersion marine, ne présentent aucune difficulté de démontage.

4.1.3 - Ecluse

La qualité remarquable des résultats obtenus par la protection cathodique sur l'ensemble des groupes bulbes et sur les vannes, nous a conduit à installer en Mars 1970 cette protection sur les deux portes de l'écluse.

En effet, sans protection cathodique, de très nombreuses corrosions étaient observées :

- Corrosion intense des membrures et montants tubulaires, en acier ordinaire, des petites vannes des aqueducs, allant jusqu'au percement.
- Corrosion des grilles d'aqueducs en acier ordinaire peint avec de la peinture vinylique.
- Les portes d'écluse sont verticales et le joint d'étanchéité des pivots était constitué d'un anneau de mercure dans lequel trempait une paroi cylindrique en acier ordinaire ; cette tôle a littéralement fondu par effet d'électrolyse. On a supprimé le mercure et mis un compound très épais, ce qui a réglé ce problème.

Pendant la deuxième période, la protection cathodique, à anodes consommables, a réduit la corrosion des vannes d'aqueduc, sauf au-dessous des membrures où les coquillages continuent à s'accumuler ; on va mettre une anode à la partie inférieure pour protéger cette zone.

Les grilles d'aqueduc, n'étant pas intéressées par la protection cathodique ont continué à se corroder malgré la peinture. On va les relier à la masse des portes pour les protéger.

La corrosion des portes, elle, a été stoppée dans les endroits où la peinture était partie.

4.2 - Protection cathodique par anode soluble

Elle n'est utilisée que sur une seule catégorie d'organe, les vannes d'aqueduc de l'écluse, comme nous venons de l'indiquer.

Trop abritées pour être dans le champ créé par les anodes protégeant les portes, une protection, très locale, est donc assurée par des anodes en zinc dont une observation régulière permet de suivre les pertes de masse et dont le remplacement régulier à une cadence que nous ignorons encore pourra être assuré sans difficulté.

CONCLUSION

Nous venons de voir que les risques résultant de la corrosion des métaux en eau de mer n'ont pas échappé aux réalisateurs de l'Usine de LA RANCE. Par des études importantes, l'utilisation de méthodes nouvelles et de matériaux sélectionnés, ils ont fait tout leur possible pour résoudre le problème au mieux compte tenu des connaissances actuelles.

Nous nous en voudrions de nous décerner un brevet d'autosatisfaction, les bons résultats obtenus étant dus, en majeure partie, à la préparation soignée et aux nombreux essais consacrés au projet de LA RANCE, et aux excellentes relations de travail qui se sont développées entre tous les intéressés, tant au stade des études qu'à celui de la réalisation ou de l'exploitation.

Aussi, nous nous permettons de reprendre la conclusion d'une note interne rédigée par Monsieur MAROLLEAU, Ancien Chef de l'Usine de LA RANCE.

"Après huit années d'exploitation, on peut dire que la protection cathodique joue un rôle essentiel dans la bonne marche de l'Usine Marémotrice, protégeant efficacement l'acier au carbone et supprimant les phénomènes d'attaques par piqûres, constatées sur certains aciers inoxydables d'un ensemble de quelques 12 000 T immergées dans l'eau de mer.

Cette protection permet d'espacer sensiblement les reprises des revêtements de peinture, ce qui contribue à la réduction des indisponibilités des machines et se traduit par un gain d'énergie produite par l'Usine Marémotrice de LA RANCE".



Photo N° 1 : Le Barrage de LA RANCE : vue générale

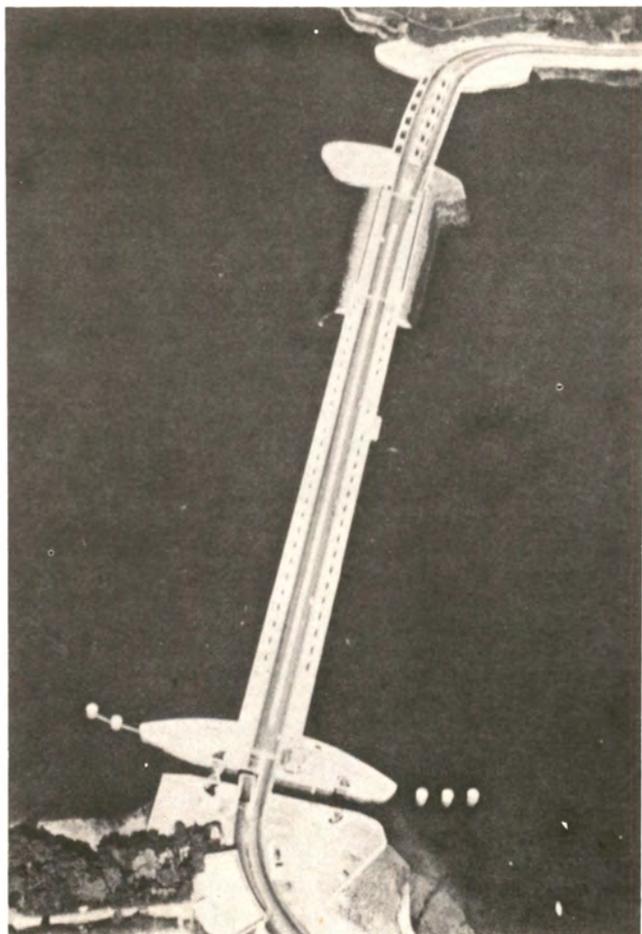


Photo N° 2 : Le Barrage de LA RANCE :
du haut vers le bas on distingue : l'ensemble des six vannes, la digue morte,
le "barrage usine", enfin l'écluse.



Photo N° 3 : Le flot s'écoulant par les six vannes du barrage
(fin de vidange du bassin)



Photo N° 4 : l'intérieur de l'Usine ; au premier plan deux pales
de turbine, une en cupro aluminium, l'autre en acier
inoxydable ; deux rechanges qui ne seront pas utilisés
avant longtemps.



Photo N° 5

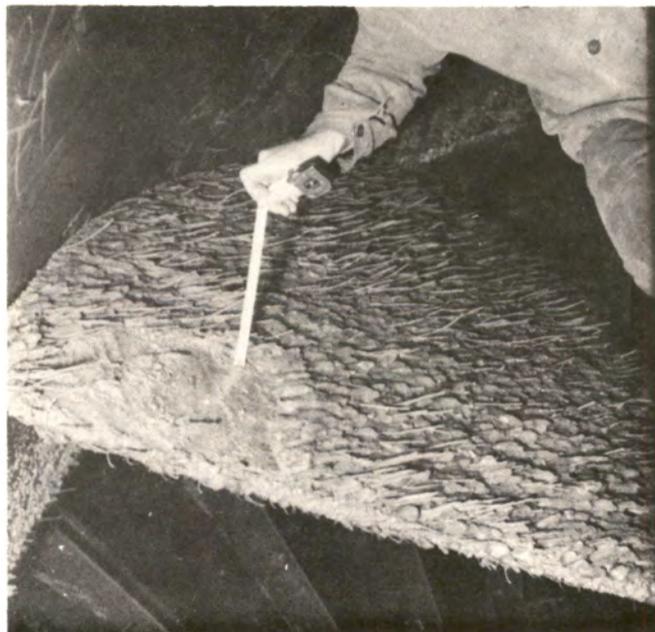


Photo N° 6

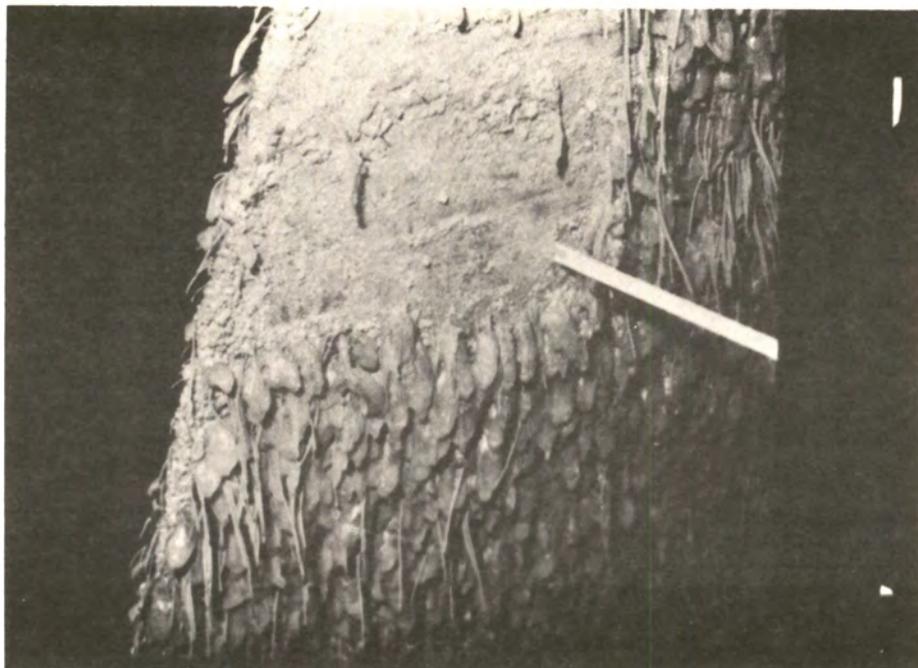


Photo N° 7



Photo N° 8

Photos N° 5 à 8 : Etat des pales du groupe 6, en acier inoxydable, après immersion sans rotation.



Photo N° 9 : la même pale après nettoyage et fraisage des trous provoqués par la corrosion.



Photo N° 10 : intrados de la pale après mise en place d'une allumette dans chaque trou provoqué par la corrosion.



Photo N° 11 : les pertuis des vannes

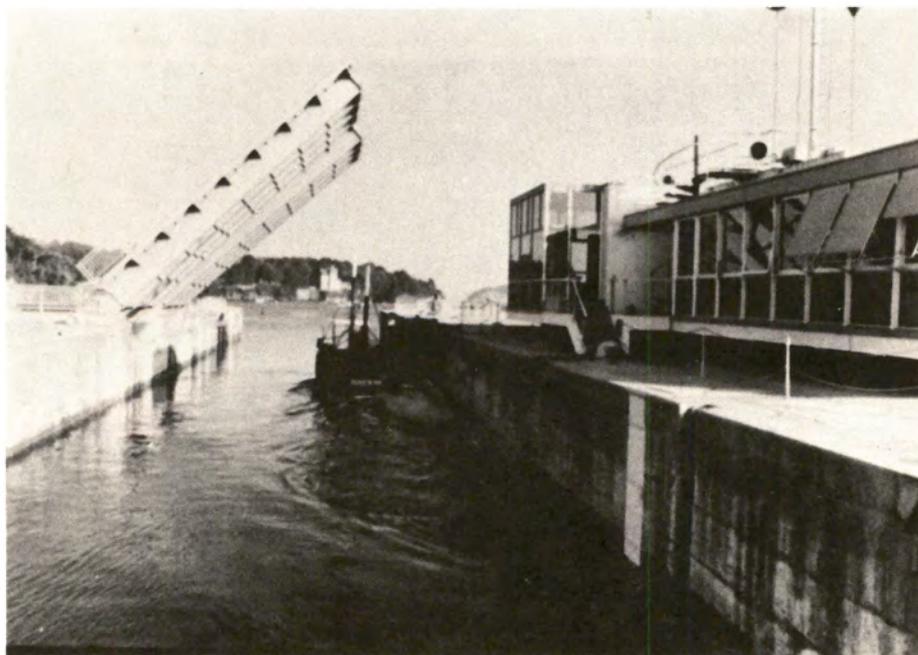


Photo N° 12 : le bâtiment administratif, comme l'intérieur de l'usine, est revêtu de tôles d'aluminium anodisées.



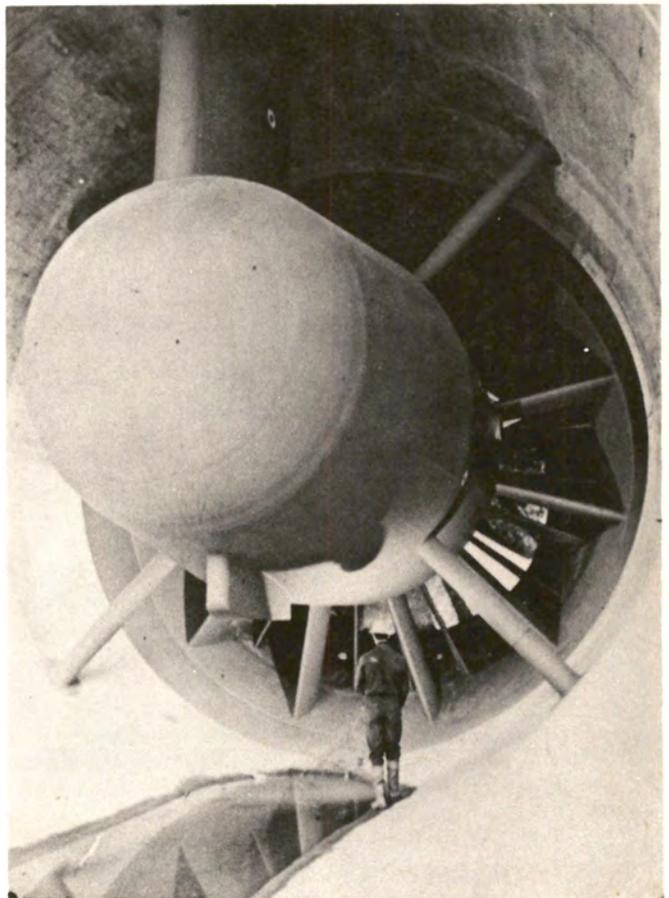
Photo N° 13

Une turbine à l'intérieur de son conduit hydraulique :

7 des 12 anodes du manteau de roue sont bien visibles.

Photo N° 14

deux anodes sont visibles sur les bras d'accès (en haut du cliché).



ETUDE DE TUBES EN TITANE POUR CONDENSEURS
DE CENTRALES ELECTRIQUES EN BORD DE MER

E . D . F .

Ph. BERGE, J.R. DONATI, J. GRATTIER, J. LEGRAND, D. VILLARD (DER)

M. FOUCAULT (SEPTEN).

1 - INTRODUCTION

Le programme actuel d'Electricité de France en matière de construction de centrales électriques présente trois aspects nouveaux :

- Tout d'abord, ces centrales sont pour la plupart des centrales nucléaires dites à eau ordinaire.
- Ensuite, leurs dimensions sont de plus en plus importantes, chaque tranche pouvant avoir une puissance unitaire de 1 000 à 1 300 MWe.
- Enfin, pour un grand nombre d'entre elles, la réfrigération sera effectuée par circulation d'eau de mer.

Ces trois aspects ont des répercussions sur la construction et l'exploitation des condenseurs de vapeur. En effet, l'eau d'alimentation des circuits "eau-vapeur" des centrales nucléaires doit avoir une pureté plus grande. Une étanchéité accrue des condenseurs empêchant des entrées d'eau brute de refroidissement dans ces circuits est donc nécessaire pour une bonne exploitation. Les grandes dimensions de ces condenseurs (1 400 km de tubes en laiton à l'aluminium pour une centrale à eau pressurisée de 1 300 MWe en projet) augmentent le risque de défaut et rendent plus difficiles les contrôles. De plus, l'indisponibilité d'une unité d'une telle puissance, qui peut être due à une fuite trop importante au condenseur, ne serait pas sans avoir de graves conséquences sur l'alimentation des réseaux de distribution. Enfin, l'utilisation de l'eau de mer accroît encore le risque de contamination de l'eau du circuit "eau-vapeur" en raison de son caractère particulièrement agressif vis-à-vis des matériaux couramment utilisés. Ces matériaux sont le plus souvent des alliages cuivreux (laiton 70-30 ou laiton amirauté en eau douce, laiton à l'aluminium et cupro-nickels en eau de mer) et sont sujets à des phénomènes de corrosion spécifique (corrosion sous dépôt, corrosion érosion, abrasion, impact etc, sans oublier les risques de corrosion sous tension ou de dissolution locale des laitons en contact avec un milieu secondaire enrichi en ammoniac).

Ces considérations ont amené EDF à étudier la possibilité d'emploi, pour ses futures centrales en bord de mer, de tubes en titane dit "commerciallement pur" concurremment aux tubes en alliages cuivreux. En effet, les études du comportement du titane dans l'eau de mer, entreprises dès 1950 aux Etats Unis, avaient montré sa parfaite résistance aux diverses formes de corrosion susceptibles d'être rencontrées dans les condenseurs.

Sans doute, le coût du métal a-t-il contrarié son développement et continue-t-il à être un obstacle à son utilisation pour des réalisations plus nombreuses et variées. Mais l'emploi de plus en plus fréquent du titane dans le domaine de l'aéronautique a contribué à abaisser son prix.

Pour ces raisons économiques, comme pour la nécessité de conserver ou d'améliorer la capacité d'échanges thermiques, l'utilisation des tubes en titane ne peut être envisagée qu'en faible épaisseur (0,5 mm environ). De tels tubes peuvent être obtenus à partir de feuillards soudés, ce qui représente la solution la plus avantageuse. L'étude entreprise par EdF a donc porté principalement sur des tubes roulés et soudés, recuits et non recuits. Des tubes laminés sans soudure ont également été essayés à titre de comparaison.

Le but de cette étude était de vérifier si de tels tubes minces en titane pouvaient entrer dans la constitution d'un faisceau tubulaire de condenseur, si ce dernier ne posait pas de difficultés particulières de construction et si son comportement en service était satisfaisant.

Le programme a porté sur :

- 1 - La détermination des caractéristiques des tubes.
- 2 - Des essais de dudgeonnage sur plaque en cupro-aluminium et l'appréciation de l'étanchéité des assemblages réalisés.
- 3 - La détermination des caractéristiques de fatigue des tubes en flexion rotative à l'air, avec ou sans superposition d'un milieu corrosif (eau de mer synthétique ASTM ou solutions ammoniacales).
- 4 - Des essais de corrosion par circulation d'eau de mer, de longue durée, conduits en Mer du Nord et en Méditerranée, qui ont permis de comparer le comportement du titane à celui de différents alliages de cuivre communément utilisés.

D'autres essais spécifiques (abrasion par l'eau de mer chargée en sable et essais de corrosion par impact) ont été également réalisés.

Les tubes sur lesquels ont porté ces essais étaient en titane "commerciallement pur" ayant pour la plupart 19 mm de diamètre ($\pm 0,10$ d'après la spécification ASTM B 338) et 0,5 mm d'épaisseur ($\pm 0,05$). Un certain nombre de tubes de 20 mm de diamètre ont été prélevés dans la fourniture destinée au retubage d'un condenseur de centrale.

2 - CARACTERISTIQUES DES TUBES ETUDIES

Pour les tubes roulés et soudés, le produit de départ était un feuillard d'épaisseur 0,5 mm dont le niveau des caractéristiques mécaniques ($R \geq 35$ hbar) était voisin de celui désiré pour les tubes finis. Après découpage du feuillard en bandes longitudinales, celles-ci ont été roulées et soudées par procédé TIG en continu sans métal d'apport (à noter que d'autres procédés sont également applicables).

Certains de ces tubes ont été soumis après soudage à un traitement thermique de recuit. Préalablement à ce recuit, ils ont subi un dégraissage à la lessive de soude, puis un décapage fluonitrique suivi d'un rinçage et d'un décapage mécanique interne de type "aquablast".

Le traitement thermique consiste en un maintien à 675°C sous vide pendant 1 h 30 ; la montée en température et le refroidissement ont été lents, la durée totale du traitement étant d'environ 12 heures.

Après traitement thermique, les tubes ont subi un dressage, d'abord à la presse, puis dans une machine à rouleaux croisés.

D'autres tubes, enfin, ont été obtenus par laminage à froid à partir d'ébauches filées à chaud. Le métal disponible pour leur réalisation présentait une résistance supérieure à celle du métal utilisé pour les tubes roulés et soudés ($R \geq 40$ hbar).

Après laminage, ces tubes ont suivi un décapage à la soude puis un traitement thermique de recuit à l'air à 675°C. L'oxyde formé a été éliminé par polissage de la surface externe au papier et décapage mécanique par projection d'abrasifs à sec de la surface interne.

En fin de fabrication, les différentes séries de tubes ont subi les contrôles non destructifs usuels de réception (courants de Foucault, ultra-sons, épreuves hydrauliques sous air et sous hélium). Des examens radiographiques supplémentaires des tubes soudés n'ont pas révélé de défaut sur les tubes réputés bons aux contrôles précédents.

- Par examen visuel, on a constaté que l'intérieur des tubes avait une coloration grise et un aspect fibreux du au laminage dans la mesure où aucun traitement de grenailage à sec n'avait suivi la transformation et le traitement thermique éventuel. Dans le cas des tubes roulés et soudés, la zone soudée paraît jaunâtre, homogène, sans proéminence extérieure mais à très léger renflement intérieur.

- Un contrôle dimensionnel a mis en évidence une dispersion des résultats de mesure de diamètre de la même importance que celle admise dans la norme ASTM B 338, la valeur moyenne étant toutefois légèrement décalée vers les valeurs supérieures. Les épaisseurs sont par contre très régulières et conformes à la spécification. Une légère ovalisation a, de plus, été observée.

- L'analyse chimique des éléments (tableau I), a permis de vérifier que les divers lots de tubes de titane expérimentés avaient des compositions conformes aux prescriptions de la norme ASTM B 338 grade II.

- De même, les caractéristiques mécaniques de traction à la température ambiante (tableau II) des tubes de titane roulés soudés et non recuits vérifient en tous points les prescriptions imposées pour le grade II de cette norme*. Par contre, la limite d'élasticité des tubes roulés, soudés et recuits ne répond qu'au grade I, mais l'utilisation de feuillard à 40 hbar de résistance devrait permettre de s'affranchir de cet inconvénient.

* En toute rigueur, la norme ASTM B 338 concerne explicitement des tubes recuits. Elle a toutefois servi de référence dans les autres cas en l'absence de norme correspondante pour les tubes non recuits.

Par ailleurs, on constate que le taux d'allongement des tubes laminés sans soudure, dans certains cas, est proche du minimum imposé pour le grade II.

L'examen micrographique des structures (figure 1) a permis de mettre en évidence une différence sensible entre le métal de base et la zone affectée thermiquement dans le cas des tubes soudés (grossissement progressif du grain). Dans la zone fondue, les grains sont encore plus grossiers, plus maclés et plus dentelés et aciculaires. On note de plus un accroissement de la dureté de cette zone (HV = 15 - 20 Vickers sous 100 gf). Un recuit de l'ordre de 1 heure à 675°C permet d'atténuer cette différence de structure sans que cela soit sensible sur la différence de dureté. Il apporte néanmoins un adoucissement de l'ensemble. L'indice de grosseur des grains est de 6 à 8 selon la norme AFNOR AO4 102 pour les différents types de tubes.

Par ailleurs, ces différents types de tubes ont eu un comportement satisfaisant au cours des essais classiques d'évasement (cône d'angle au sommet 60° et accroissement de diamètre de 20 %), d'aplatissement (entre deux plateaux distants de 7 fois l'épaisseur) et d'écrasement. On note en particulier que le joint soudé n'a introduit aucune anomalie dans ces essais.

3 - ASSEMBLAGE TUBE-PLAQUE

La principale incertitude sur la mise en œuvre des tubes roulés et soudés notamment concernait la possibilité d'obtenir des jonctions dudgeonnées étanches malgré la faible épaisseur.

On a réalisé des assemblages de tubes dans des plaques en cupro-aluminium de type Inoxyda 3P d'épaisseur 32mm (matériau couramment utilisé pour les plaques à tubes de condenseurs). La répartition des tubes dans un assemblage est de type hexagonal (entre-axes : 26,5mm). Le nombre de tubes (19) par assemblage a été choisi suffisamment grand pour obtenir des conditions représentatives d'un faisceau tubulaire plus important.

Le dudgeonnage a été réalisé sur une machine électrique à réglage automatique de l'intensité. Le dudgeon sertisseur était à 3 galets, et la longueur de dudgeonnage de 28 mm.

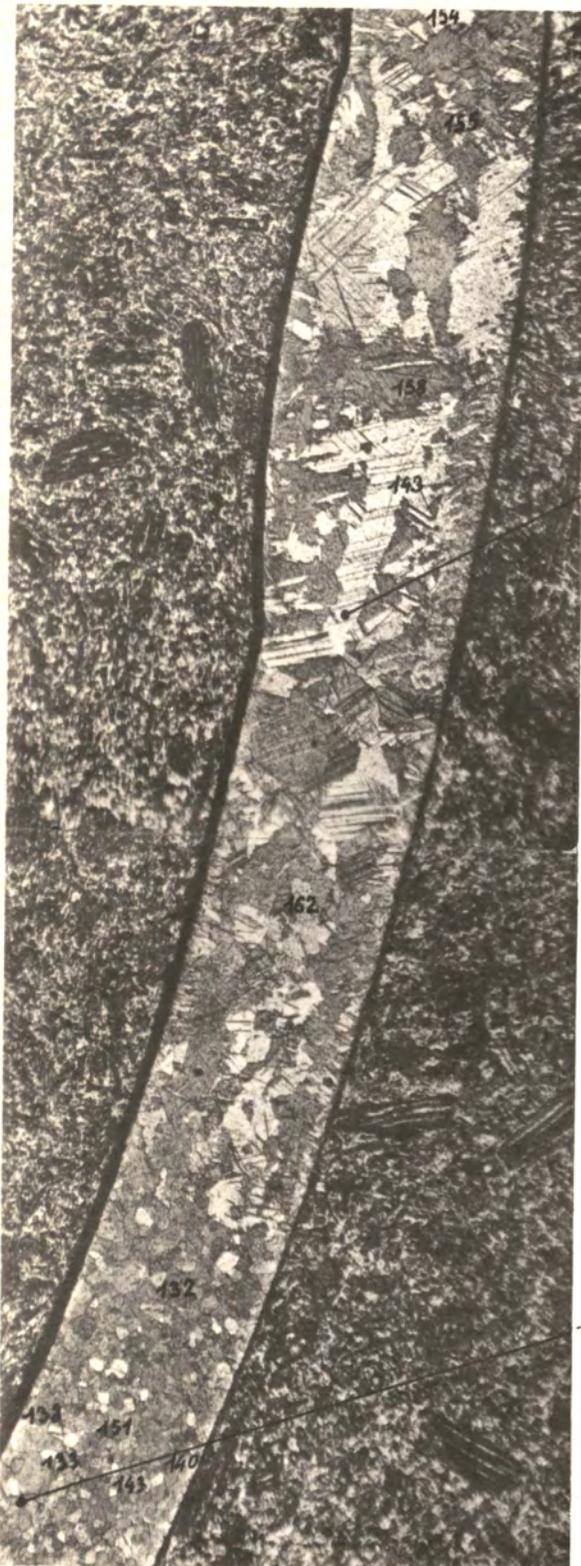
Une première série d'essais a consisté à déterminer l'intensité de dudgeonnage permettant d'atteindre l'effort d'arrachement le plus élevé sur les tubes.

Plusieurs maquettes ont été réalisées pour chaque type de tubes en utilisant pour chacune d'elles des valeurs croissantes de l'intensité de dudgeonnage (de 0,35 à 2,3 A pour l'appareil utilisé). On constate que, sur chaque maquette, les valeurs des efforts d'arrachement sur les différents tubes sont assez dispersées (figure 2).

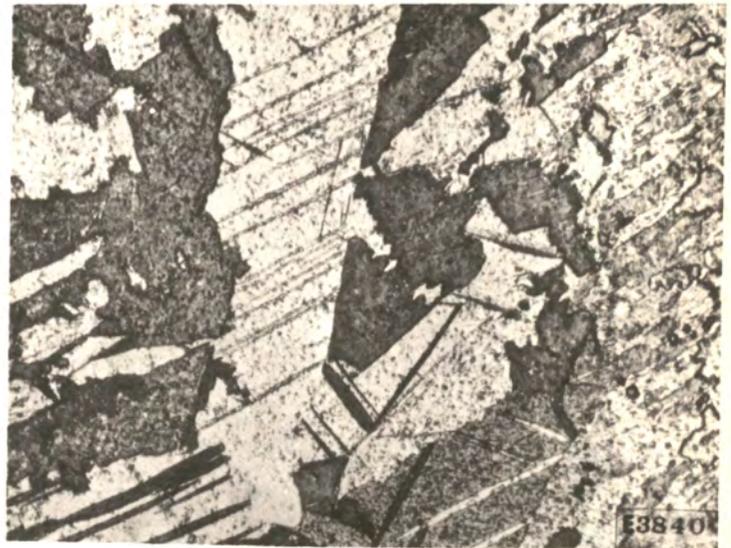
Les valeurs moyennes varient peu dans la gamme d'intensité explorée dès qu'on dépasse 0,8 A. Il semble cependant qu'elles passent par un maximum pour 1,8 A (590 daN pour les tubes roulés-soudés et recuits, 680 daN pour les non recuits et 730 daN pour les tubes sans soudure : valeurs qui semblent essentiellement fonction de la résistance du métal de départ).

L'augmentation de la dureté des tubes dans cette zone est de l'ordre de 45 - 50 points Vickers pour les deux séries de tubes soudés, et de 10 - 15 pour les tubes sans soudure.

Un essai d'étanchéité des dudgeonnages, effectué dans les mêmes conditions



200 μ



Zone soudée

50 μ



Métal de base

50 μ

Figure 1 - Tube en titane roulé soudé non recuit : Examen micrographique du métal de base et de la soudure après attaque lacto-fluorhydrique. Dureté Vickers sous 100 gf.

TABLEAU I - COMPOSITION CHIMIQUE DES TUBES EN TITANE (en pour cent)

Eléments		C	Fe	O	N	Si	H
Types de tubes							
Spécification ASTM B 388 Grade II		≥ 0,100	≥ 0,300	≥ 0,250	≥ 0,030	-	≥ 0,015
Roulé soudé non recuit	Lot A Ø 19 x 0,5mm	0,020	0,040	0,09	0,003	0,055	0,006
	Lot B Ø 20 x 0,5mm	0,016	0,026	0,08	0,013	-	0,004
Roulé soudé recuit Ø 19 x 0,5mm		0,015	0,040	0,09	0,004	0,020	0,004
Laminé sans soudure Ø 19 x 0,5mm		0,013	0,021	0,15	0,003	0,004	0,008

TABLEAU II - CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES TUBES EN TITANE

Caractéristiques		Rm	E _{0,2}	A	Dureté
Types de tubes		hbar	hbar	%	HV 0,1
Spécification ASTM B 338 Grade II		≥ 34,3	27,4 - 41,2	≥ 20 ≥ 30*	-
Roulé soudé non recuit	Lot A Ø 19 x 0,5mm	40 - 42	31,9 - 35,2	36 - 46	Métal de base 140 Soudure 160
	Lot B Ø 20 x 0,5mm	40,2-45,5	34,1 - 36,3	37 - 49*	Métal de base 150 Soudure 165
Roulé soudé recuit Ø 19 x 0,5 mm		35 - 35,9	22,5 - 24,2	42 - 53	Métal de base 130 Soudure 150
Laminé sans soudure Ø 19 x 0,5mm		45,2-47,7	28,6 - 30,2	19 - 25	170 - 200

* Sur la base $l_0 = 5,65 \sqrt{S_0}$. Les autres valeurs de la colonne correspondent à $l_0 = 50\text{mm}$.

que sur les condenseurs de centrales, soit en appliquant une pression d'eau de 2 bars à l'intérieur des tubes, n'a donné lieu à aucune fuite.

Un essai plus sévère, avec de l'hélium côté extérieur des tubes sous une différence de pression de 1 bar, réalisé sur une maquette à tubes non recuits dont les extrémités étaient obstruées par des pastilles de titane soudées, s'est également montré satisfaisant.

4 - RESISTANCE A LA FATIGUE ET A LA FATIGUE CORROSION

La réalisation des essais de fatigue et de fatigue corrosion en flexion rotative sur tronçons de tubes a nécessité la mise au point d'une installation spécialement adaptée à ce type d'éprouvettes. Ces essais consistent à charger entre deux appuis simples intermédiaires des éprouvettes tubulaires entraînées par leurs extrémités dans une rotation autour de leur axe. L'application de la charge en deux points permet d'obtenir une zone à moment de flexion maximum et constant. Les fibres externes des éprouvettes sont les plus sollicitées et soumises à un effort alterné de traction-compression de fréquence égale à celle de la rotation. La longueur des éprouvettes est de 330 mm et celle de la zone à moment constant de 100 mm. Les essais ont été menés à la température ambiante avec une fréquence de 3 000 cycles par minute. La charge a été appliquée pendant 2.10^7 cycles et les niveaux de contrainte explorés ont été de 11,8 à 15,7 hbar.

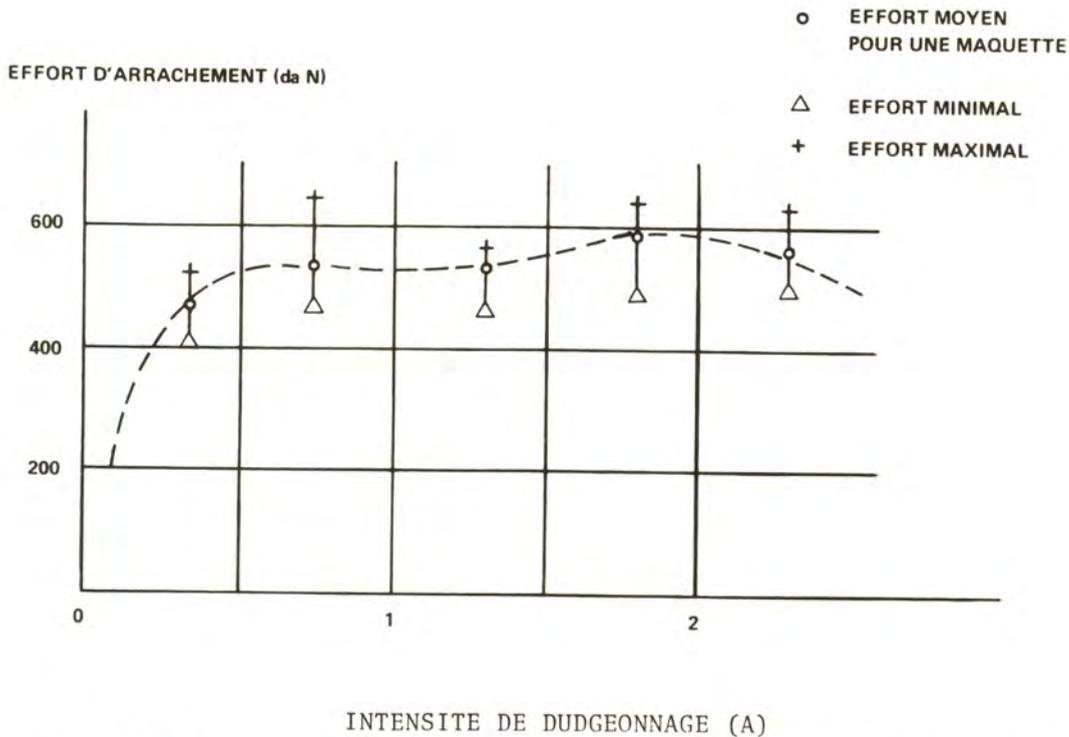


Figure 2 - Effort d'arrachement en fonction de l'intensité de dudgeonnage (tube roulé, soudé, recuit).

La limite d'endurance conventionnelle en fatigue à l'air a été déterminée par la méthode de l'escalier sur plusieurs éprouvettes dont les niveaux de contrainte différaient de 0,98 hbar.

De plus, des éprouvettes ont été soumises à un goutte à goutte de solution corrosive (eau de mer ASTM, solutions ammoniacales aérées) lors des essais de fatigue corrosion. Le pH de l'eau de mer synthétique a été, d'une part de 8,2, valeur représentative de celle de l'eau de mer naturelle et, d'autre part, acidifié jusqu'à une valeur de 3, choisie arbitrairement, pour représenter le milieu rencontré en fond de fissures ou de piqûres. Le pH des solutions ammoniacales retenues a été de 9,6 et de 10,6, valeurs possibles du pH des condensats du milieu secondaire. Ces essais ont porté sur 3 éprouvettes, au minimum, soumises, dans les ambiances définies ci-dessus, au niveau de contrainte le plus élevé n'ayant pas entraîné de rupture en fatigue à l'air après 2.10^7 cycles.

Les résultats des essais de fatigue à l'air apparaissent dans le tableau III. On remarquera que les éprouvettes du lot B semblent présenter des caractéristiques de fatigue sensiblement plus faibles que celles du lot A et que celles des autres types de tubes. Cependant, la limite d'endurance σ_D , calculée à partir de 22 éprouvettes du lot B contre 8 à 12 pour les autres lots, et l'écart-type S plus petit, permettent de penser que les résultats obtenus dans ce cas sont plus précis. Par ailleurs, on a constaté que 40 % des ruptures obtenues sur les tubes roulés et soudés se sont initiées dans la zone soudée, mais sans pour autant être accompagnées d'une diminution des caractéristiques.

TABLEAU III - CARACTERISTIQUES DE FATIGUE A L'AIR

Types		Traction*		Flexion rotative		
		Rm hbar	$E_{0,2}$ hbar	σ_D hbar	S hbar	σ_D/Rm
Roulé soudé	Lot A \varnothing 19 x 0,5mm	41,3	32,5	15,8	1,1	0,39
Non recuit	Lot B \varnothing 20 x 0,5mm	42,6	35,0	12,7	0,5	0,30
Roulé soudé recuit \varnothing 19 x 0,5mm		35,4	23,3	14,0	0,7	0,40
Laminé sans soudure \varnothing 19 x 0,5mm		46,6	30,1	17,0	1,0	0,36

σ_D : Limite d'endurance

S : Ecart-type

* Valeurs moyennes sur 4 essais

La comparaison des caractéristiques de fatigue avec les caractéristiques moyennes de traction à la température ambiante met en évidence que le rapport de la limite d'endurance à la résistance à la traction $\frac{\sigma_D}{R_m}$ est de 0,3 à 0,4, valeurs inférieures à celles trouvées par ailleurs*.

Les essais de fatigue sous corrosion ont été réalisés sur quelques éprouvettes de tubes du lot B, pour apprécier l'influence du milieu corrosif sur la fatigue. La méthode d'essai a, au préalable, été testée sur des éprouvettes de cuivre dont la limite d'endurance à l'air a été considérablement affectée par la présence d'eau de mer artificielle ou de solutions ammoniacales, comme le montre la figure 3 (disparition du palier de la courbe d'endurance). Par contre, aucune des éprouvettes de titane du lot B soumises à un niveau de contrainte de 11,8 hbar n'a été rompue dans ces conditions.

5 - RESISTANCE A LA CORROSION

Les essais de corrosion ont été pour la plupart menés parallèlement dans deux stations en bord de mer, l'une en Méditerranée à LAVERA, l'autre en Mer du Nord à DUNKERQUE. Quelques essais particuliers ont été entrepris au laboratoire dans de l'eau de mer synthétique.

En bord de mer, l'eau naturelle est aspirée par une pompe de 300 m³/h puis subit en chemin une filtration par dispositif de type Beaudrey. Elle alimente ensuite un collecteur d'entrée qui la distribue dans quatre circuits en parallèle. Dans chacun de ces circuits est inséré un faisceau de 12 tubes de 1 mètre de long. Le réglage des vitesses est assuré par des gyromètres et des vannes situées en aval. L'eau, ensuite récupérée dans un collecteur de sortie, est rejetée à la mer. De plus, et à LAVERA seulement, un circuit auxiliaire permet de réaliser une suspension de sable fin dans l'eau de mer et de l'injecter dans le circuit principal en amont des faisceaux d'essais. Les tubes-épreuves, pour ces essais de résistance à la corrosion par circulation ou de résistance à l'abrasion sont montés dans des plaques à tubes en matériaux isolants assemblés sur des cônes en même matière. L'étanchéité est assurée par des joints isolants.

Quelques piquages supplémentaires permettent de réaliser des essais particuliers visant à l'étude de la résistance à l'impact, à l'immersion-émersion alternées et à l'étude des couples galvaniques dans des assemblages plaques-tubes hétérogènes.

Il était intéressant d'apprécier le comportement des tubes en titane comparativement à celui d'alliages cuivreux plus traditionnels : laitons spéciaux ou cupro-nickels. Par ailleurs, pour permettre un étalonnage des dégradations, des tubes en cuivre ont également été étudiés. Les vitesses de circulation retenues ont été de 2 à 3 m/s pour les tubes en titane et 2 m/s pour les tubes en alliages cuivreux.

L'eau de mer utilisée n'a, à aucun moment, été l'objet d'un traitement (chloration par exemple). Les caractéristiques des eaux des stations de LAVERA et de DUNKERQUE apparaissent dans le tableau IV. L'eau du port de DUNKERQUE est moins

* B. de GELAS, L. SERAPHIN, R. TRICOT, R. CASTRO : Propriétés mécaniques, résistance à la corrosion et emplois du titane dans l'industrie chimique, Revue de Métallurgie, Janvier 1974, p. 78.

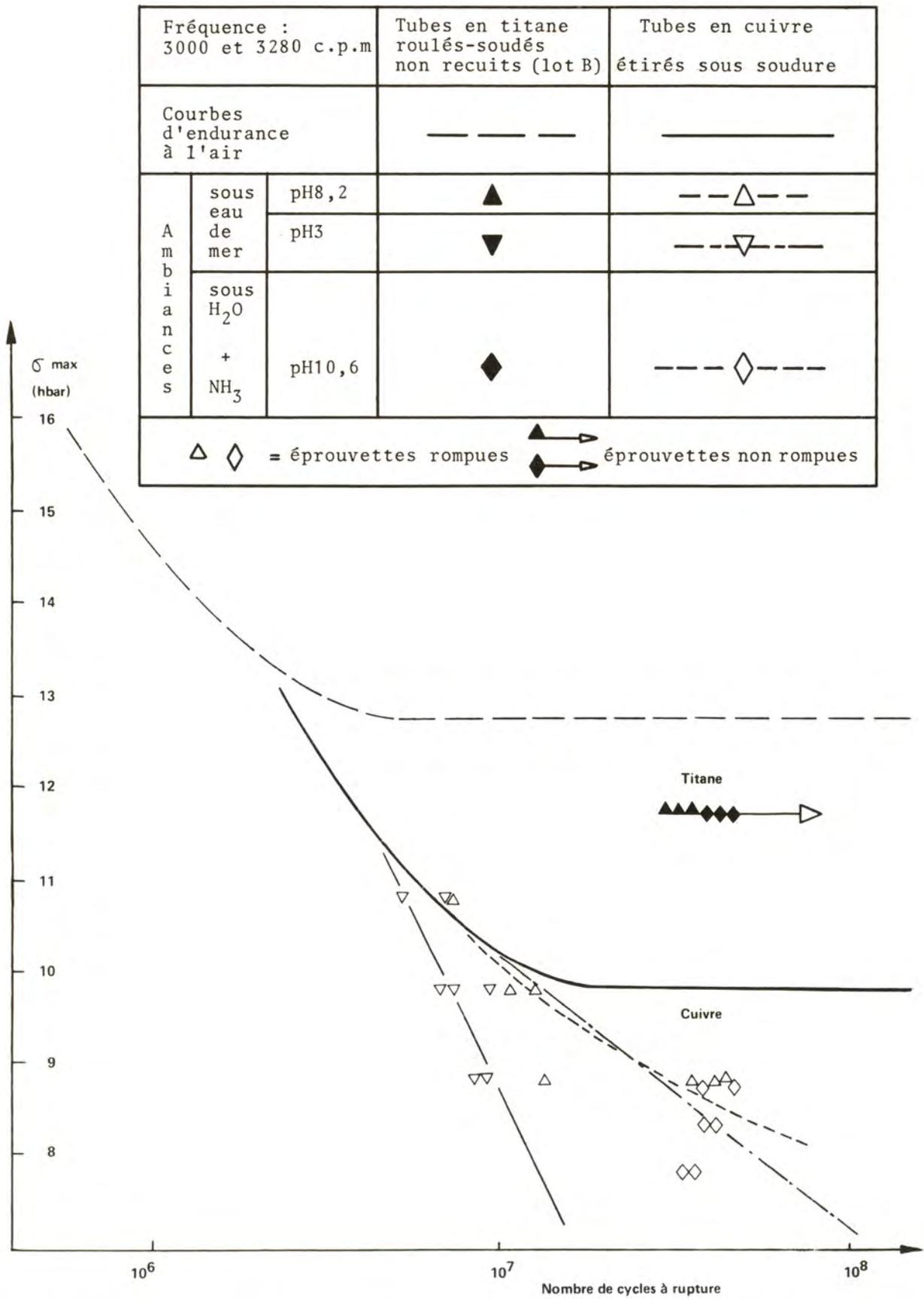


Figure 3 : Endurances comparées des tubes en titane et en cuivre en fatigue à l'air et sous corrosion

oxygénée et à un pH sensiblement plus faible que celle de LAVERA. Par ailleurs, elle contient des teneurs respectives en sulfures et en sable de 0,1 et 5 mg/l ; celle de LAVERA peut contenir de 5 à 80 mg/l de sable selon que la mer est calme ou grosse. Dans le cas des essais d'abrasion, cette charge en sable a été volontairement portée à 630 - 730 mg/l.

Les contrôles effectués en cours et en fin d'essais ont été limités à un examen visuel des états de surface et à la détermination des pertes en masse des éprouvettes.

Les éprouvettes en titane des diverses nuances, quelle que soit la vitesse ou la charge en sable, ont toutes présenté sur leur surface interne une couche d'épaisseur variable d'une matière de consistance grasse. La majeure partie de cette couche a pu être éliminée par brossage après trempage dans l'eau douce. Néanmoins, il reste une pellicule superficielle de coloration jaunâtre, plus ou moins claire selon l'épaisseur résiduelle. Cette pellicule, particulièrement adhérente et généralisée, peut être éliminée, en partie seulement, après un brossage énergique. Aucun phénomène particulier ni aux entrées, ni le long des tubes, ni dans les zones des soudures n'a été décelé par examen endoscopique ou au cours d'un examen à la loupe des surfaces internes après sciage des tubes selon un plan longitudinal.

Par contre, des phénomènes de corrosion érosion se sont développés dans la plupart des tubes en alliages cuivreux et les pertes de masse qui s'ensuivent sont loin d'être négligeables (tableau V). L'érosion est généralisée avec le cuivre ou le laiton amirauté, localisée aux entrées avec le laiton 70/30 et les cupro-nickels 70-30 et 90-10, localisée le long des tubes en laiton à l'aluminium et de ceux en cupro)nickels 70-30. Des perforations ont été notées sur les tubes en cuivre, en laiton type 70-30 et en laiton amirauté.

La présence de sable en grande quantité au cours des essais d'abrasion a fait que la couche de salissures et de produits de corrosion a été moins épaisse.

L'examen du tableau V de résultats montre que :

- Après 10 000 heures d'essais de corrosion par circulation d'eau de mer ou 800 heures d'abrasion à LAVERA, ou 4 238 heures à DUNKERQUE, les tubes en titane ont présenté une perte de masse nulle quelle que soit leur origine.
- Dans le même temps, le cupro-nickel 90-10 et le laiton à l'aluminium ont eu des pertes de masse les plus faibles, respectivement 0,9 et 1,7 g/dm².
- Après 800 heures d'essais d'abrasion, les comportements des divers alliages sont nivelés. Pour une teneur en sable correspondant approximativement à 8 fois celle de la grosse mer, l'abrasion résultante entraîne des pertes de masse voisines pour ces divers alliages cuivreux et équivalentes à celle du laiton à l'aluminium mesurée lors des essais de circulation de 10 000 heures.

Par ailleurs, des essais complémentaires de résistance à l'impact ont été entrepris (Impingement jet test). Les résultats montrent la bonne résistance du titane à l'impact par rapport aux autres alliages étudiés (figure 4).

TABLEAU IV - CARACTERISTIQUES DE L'EAU DE MER UTILISEE (MOYENNES MENSUELLES)

Caractéristiques Stations	pH	Résistivité Ωcm	Teneur en oxygène mg/l	Température °C	Teneur en sable mg/l
LAVERA	7,8 - 8,1	25 - 28	7,7 - 9	12 - 21,5	Mer calme : 5 grosse: 80
DUNKERQUE	7,6 - 8,1	-	6 - 7	12	PAD* : 5

*PAD : Port Autonome de DUNKERQUE

TABLEAU V - PERTES DE MASSE DES TUBES AU COURS D'ESSAIS DE CIRCULATION D'EAU DE MER (en g/dm^2)

Matériaux	Vitesse de circulation m/s	L A V E R A		DUNKERQUE	
		10 000 heures	800 heures eau chargée en sable ³	4238 heures	
Cu - b	2	44,5	-	6,47	
Cu - Zn30	2	4,3	-	6,22	
Cu - Zn29 - Sn1	2	8,0	-	4,85	
Cu - Zn22 - Al2	2	1,70	2,04	0,41	
Cu - Ni10 - Fe1 - Mn	2	0,90	1,84	1,56	
Cu - Ni30 - Mn1 - Fe	2	3	2,25	3,27	
Cu - Ni30 - Fe2 - Mn2	2	4,0	1,55	2,10	
Titane roulé soudé non recuit	Lot A	2	0	-	0
	Lot A	3	0	-	0
	Lot B	2	-	0	-
	Lot B	2,5	-	0	-
	Lot B	3	-	0	-
Titane roulé soudé recuit 2 et 3		0	-	0	
Titane laminé sans soudure		2 et 3	0	-	0

* Charge en sable 0,63 à 0,73 g/l.

5 - CONCLUSIONS

Les différents essais entrepris dans le but de vérifier si des tubes de titane de 0,5 mm d'épaisseur roulés et soudés, pouvaient entrer dans la constitution d'un faisceau tubulaire de condenseur ont permis de montrer :

- que l'étanchéité des assemblages plaque-tube était très bonne, pour des conditions de dudgeonnage convenables que nous avons déterminées.
Les dudgeonnages des tubes roulés et soudés, malgré la présence d'un léger bourrelet à la soudure, ont été également étanches, même à l'essai à l'hélium sous une différence de pression de 1 bar ;
- que la limite d'endurance en fatigue à l'air était pour les différents tubes comprise entre 12,8 hbar (un lot de tubes roulés) soudés non recuits) et 17 hbar (tubes laminés). Lors de la superposition d'ambiances corrosives (eau de mer synthétique ou solutions ammoniacales) la limite d'endurance mesurée n'a pas été inférieure à celle obtenue dans l'air, contrairement à ce qui s'est produit dans le cas du cuivre ;
- que des essais de corrosion de 5 000 et 10 000 heures par circulation d'eau de mer non traitée, en Mer du Nord et en Méditerranée, n'engendraient pas de phénomènes de corrosion dans les tubes en titane, pour des vitesses de circulation de 2 et 3 m/s, alors que les tubes en alliages cuivreux essayés dans les mêmes conditions à 2 m/s, à titre de comparaison, présentaient de nombreuses figures de corrosion-érosion, d'où des pertes de masse non négligeables et quelques perforations.

Les essais d'abrasion-corrosion avec une eau chargée en sable (0,63 à 0,73 g/l) n'ont donné aucune perte de masse des tubes en titane alors que les différents alliages cuivreux présentaient des pertes de masse de l'ordre de 2 g/dm^2 en 800 h.

La facilité de mise en œuvre et l'excellente résistance aux diverses formes de corrosion permettent donc de considérer que le titane constitue une solution très sûre pour les faisceaux de tubes de condenseurs en bord de mer.

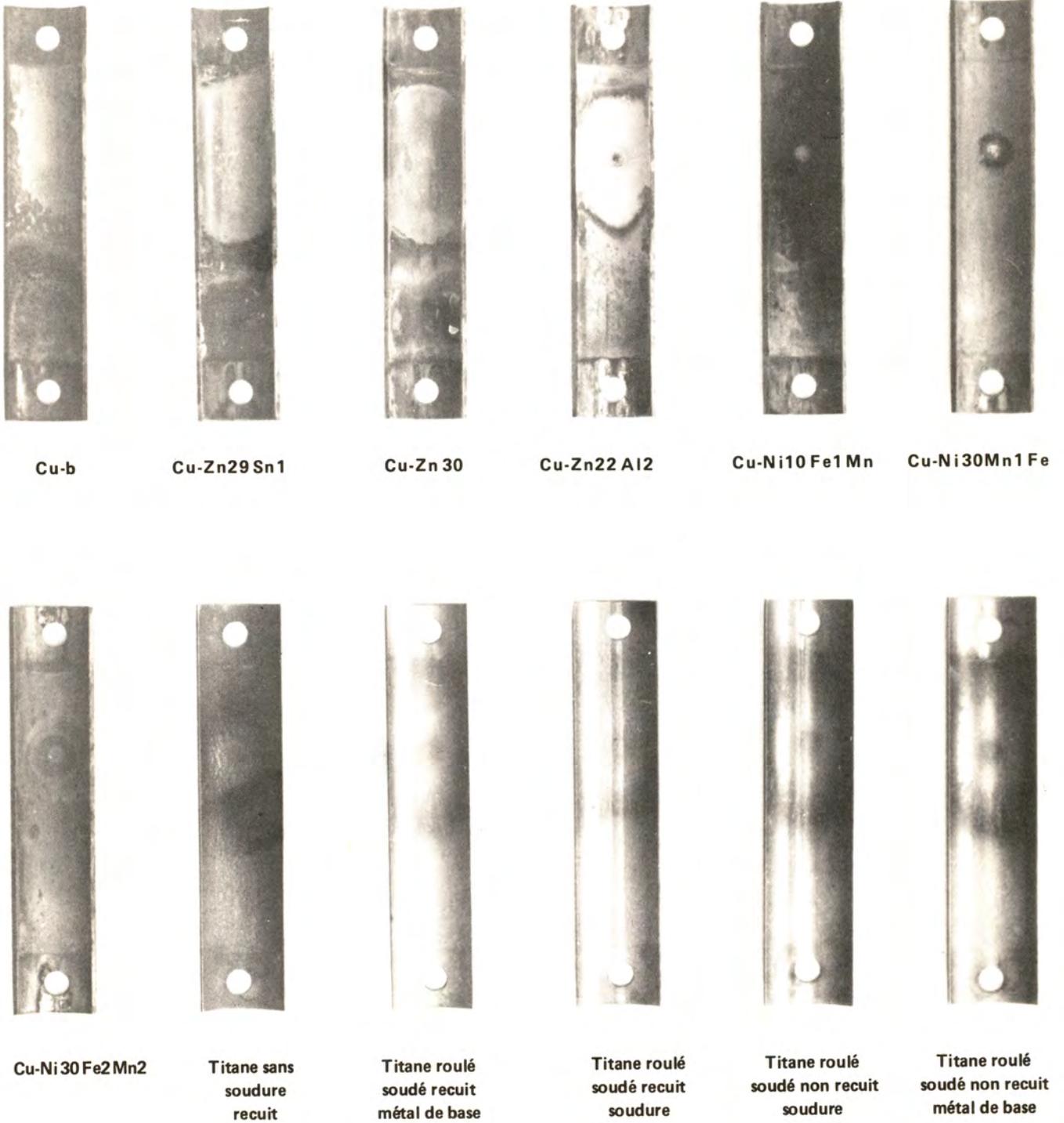


Figure 4 - Etude de la résistance à l'impact.
Appareil Impingement Jet Test.
Vitesse de l'eau de mer aérée au niveau de la buse 2,2 m/s.

CORROSION DES TUBES DE CONDENSEURS EN ALLIAGES CUIVREUX
DANS LES CENTRALES D'ELECTRICITE DE FRANCE
A REFROIDISSEMENT PAR L'EAU DE MER

M. ALFANDARY (Laboratoire de Physique, Chimie et Métallurgie d'E.D.F.)

1 - PREAMBULE

Le refroidissement des Centrales Thermiques (classiques ou nucléaires) de production d'électricité exigeant de plus en plus d'eau, Electricité de France a été amené à construire certaines centrales dans des sites où l'on peut utiliser l'eau de mer comme fluide de refroidissement.

Actuellement, c'est le cas des centrales de DUNKERQUE, du HAVRE, de BREST et de MARTIGUES.

L'expérience de BREST et de centrales portuaires d'Afrique situées dans d'anciens territoires français avait montré que l'on pouvait avoir des problèmes de corrosion assez graves sur les tubes de condenseurs.

Plusieurs paramètres intervenant dans ces cas de corrosion, il s'est avéré que l'on ne pouvait avoir une solution "standard" pour tous condenseurs utilisant l'eau de mer ; aussi a-t-on installé avant la construction d'une centrale en bord de mer un condenseur expérimental sur le site utilisant l'eau dans les mêmes conditions que celles de la future centrale.

2 - CONDENSEURS EXPERIMENTAUX

Il s'agit de condenseurs, modèle réduit, comprenant plusieurs faisceaux de tubes de qualités différentes qui sont parcourus par l'eau de mer du site à des vitesses identiques à celles que l'on trouvera dans les condenseurs réels.

La seule similitude qui ne soit pas réalisée est le transfert thermique.

Ils peuvent servir aussi à l'expérimentation de différents types de protections.

Le contrôle de l'évolution des différents tubes se fait au moyen des courants de Foucault : méthode de contrôle non destructive utilisée pour tous les condenseurs.

L'appareillage utilisé par Electricité de France comporte essentiellement un ensemble électronique auquel est raccordée une sonde au moyen d'un câble.

L'ensemble électronique comporte un pont d'impédances dans lequel les branches inductives sont constituées par les bobines de la sonde ; ce pont est alimenté par une tension alternative dont la fréquence peut être choisie entre 0,5 et 20 kHz. La tension de déséquilibre du pont est comparée à une tension de même fréquence que celle d'alimentation de celui-ci, mais déphasée d'un angle réglable entre 0 et 360°. L'écart de phase entre ces deux tensions fournit un signal qui

est enregistré.

La sonde est constituée de deux bobinages montés sur un même noyau magnétique et placés à l'intérieur d'une enveloppe cylindrique en acier austénitique. La sortie du câble de raccordement se trouve dans le prolongement de l'enveloppe.

La sonde est tout d'abord lancée dans le tube à contrôler au moyen d'un jet d'air comprimé puis ramenée à vitesse constante à l'aide d'un tire-sonde. Pendant ce dernier déplacement, elle recueille au passage des informations sur l'homogénéité du tube ; celles-ci sont transmises, par l'intermédiaire du câble, à l'ensemble électronique. A la sortie de ce dernier, on obtient un diagramme dont l'abscisse est proportionnelle au chemin parcouru par la sonde dans le tube, et l'ordonnée fonction de l'importance de l'hétérogénéité rencontrée.

Le tire-sonde comporte un moteur électrique muni d'un réducteur à plusieurs vitesses, entraînant une poulie sur laquelle le câble de la sonde est maintenu fortement appuyé au moyen d'un dispositif à levier. La rotation de cette roue assure la traction du câble et par conséquent le déplacement de la sonde dans le tube à contrôler. La vitesse de ce déplacement est de l'ordre de 14,5 mètres par minute.

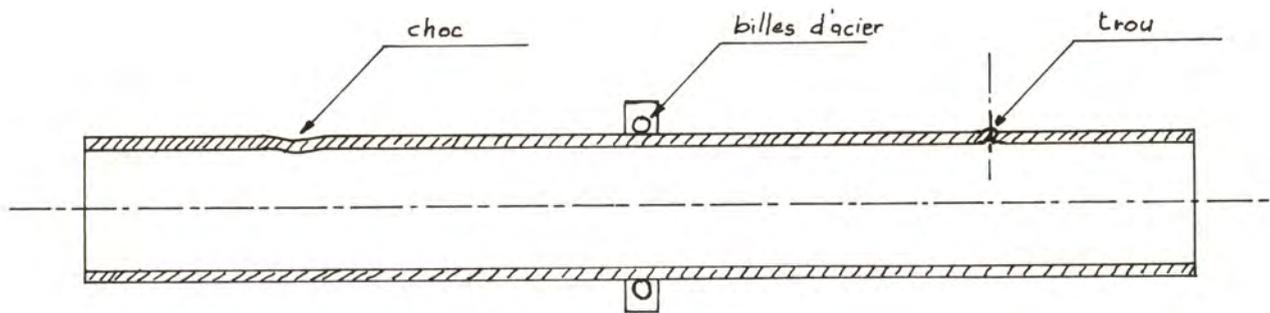


Figure 1

Suivant le type de défaut ou d'anomalie que l'on recherche, il convient de déterminer expérimentalement les réglages qui devront permettre d'effectuer une détection sélective de ceux-la. Cette étude expérimentale porte principalement sur l'influence de certains paramètres de réglage de l'appareillage utilisé tels que la fréquence de travail, la sélection de phase, la sensibilité, sur la réponse à un certain nombre de défauts types que comporte un tronçon de tube de mêmes diamètres et nuance que ceux à contrôler.

La figure 1 donne un exemple de tube utilisé pour ces essais, il comporte :

- un manque de métal, c'est-à-dire un trou radial au tube,
- un choc provoqué par un léger coup de marteau,
- une surépaisseur magnétique constituée par des billes d'acier appliquées sur le tube.

Dans le cas le plus fréquent qui est la recherche des corrosions, il est apparu que pour pouvoir juger de l'importance de celles-ci, il était commode de comparer, pour chaque tube contrôlé, l'amplitude maximale H_m obtenue sur l'enregistrement à celles données dans les mêmes conditions de réglages de l'appareil de contrôle par une série de défauts types d'importance croissante : c'est pourquoi

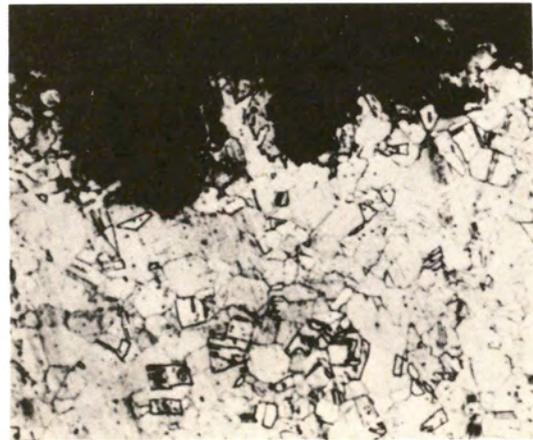
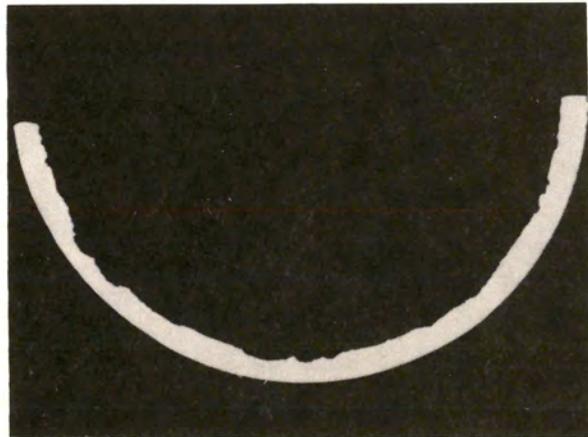
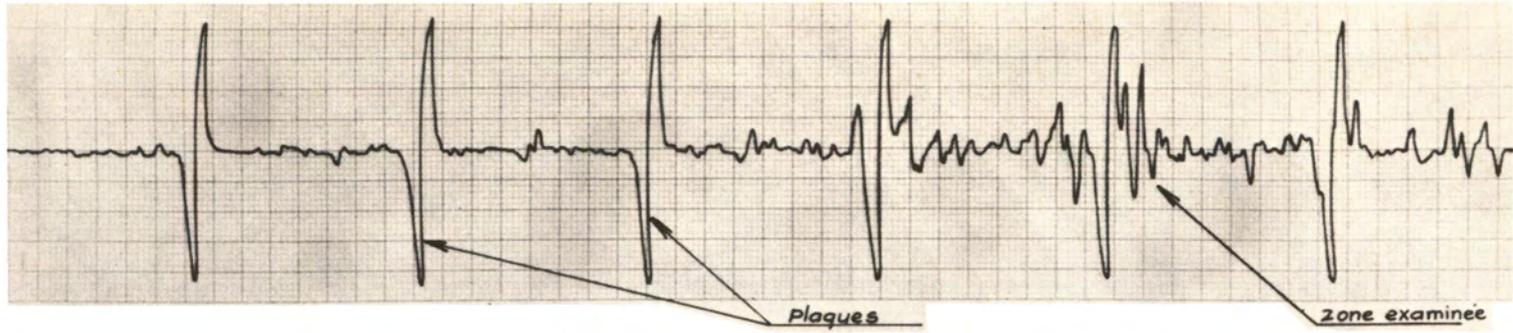


Figure 2

le tube utilisé par le Laboratoire de la Production Thermique EDF comporte les défauts artificiels suivants répartis sur quatre sections droites :

- A : un trou de 1 mm de diamètre traversant une paroi du tube,
- B : deux trous de 1 mm de diamètre à 180° l'un de l'autre,
- C : trois trous de 1 mm de diamètre à 120° l'un de l'autre,
- D : quatre trous de 1 mm de diamètre à 90° l'un de l'autre.

Les amplitudes des enregistrements données par chacun de ces défauts étant respectivement H_a , H_b , H_c , H_d , on peut classer les tubes contrôlés en fonction de H_m défini plus haut de la manière suivante :

catégorie 1	$H_m \leq H_a$
catégorie 2	$H_a < H_m \leq H_b$
catégorie 3	$H_b < H_m \leq H_c$
catégorie 4	$H_c < H_m \leq H_d$
catégorie 5	$H_d < H_m$

On peut avoir une idée de l'état d'un faisceau tubulaire en présentant les résultats du contrôle sous forme de graphique sur lequel en abscisses se trouvent des cases correspondant à chacune des 5 catégories et en ordonnées, le pourcentage de tubes classés dans ces catégories. Chaque histogramme ainsi tracé pourra représenter l'état d'un condenseur à un instant donné.

La comparaison de tels graphiques obtenus après des durées de fonctionnement variables d'un même condenseur, permet de porter un jugement sur l'évolution des corrosions dans celui-ci au cours du temps.

Toutefois, si les indications données par l'appareillage de contrôle permettent de classer les tubes selon l'importance relative des défauts, elles ne sauraient donner de renseignement sur le type de corrosion auquel on a affaire ; il est donc nécessaire, en complément du contrôle non destructif par courants de Foucault, de prélever lors de chaque sondage, un tube choisi parmi les plus atteints (catégorie 5) et de lui faire subir des examens destructifs (coupe longitudinale et transversale, examen macro et micrographique).

La figure 2 montre l'enregistrement et les résultats de l'examen destructif effectué après 34 745 heures de service sur un tube en laiton à l'aluminium, de 1mm d'épaisseur, alimenté en eau de mer. Les coupes ont permis de mesurer la profondeur maximale de la corrosion, ici 0,45 mm. L'examen micrographique a révélé une dézincification du laiton.

Le tableau donne la composition des principaux alliages essayés.

Nous ne rentrerons pas dans le détail des résultats obtenus car ceux-ci ont été pondérés par des questions économiques et de maintenance du matériel : en effet, aucun alliage actuel ne permet une durée de vie de 30 ans sans incidents, aussi y-a-t-il un choix à faire entre les solutions possibles suivant le prix du matériau et du nombre de retubage qu'il y aurait lieu d'envisager durant la vie de la centrale.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX ALLIAGES ESSAYES

TYPE	Cu	Zn	Ni	Al	Fe	Mn	Sn	Divers
Laiton amirauté	70	29					1	0,04 As
Laiton 70/30	70	30						0,04 As
Laiton aluminium	76	22		2				
Cupro-nickel 10	88		10		1	1		
20	78		20		1	1		
30 type 1	70		30					
30 type 2	68		30		1	1		
30 type 3	68		28		2	2		
Cupro-aluminium	91		0,5	8	0,5	0,3		

3 - MOYENS DE PROTECTION

Devant la complexité des phénomènes qui interviennent dans la tenue des condenseurs, on a cherché à utiliser toutes sortes de moyens de protection : mécaniques, chimiques et électro-chimiques.

3.1 - Mécaniques

Les prises d'eau de mer sont munies généralement de grilles rotatives nettoya- bles en marche qui évitent les dépôts et l'accès d'organismes vivants, présents dans l'eau de mer à l'intérieur des tubes.

On a aussi dans certains cas des "filtres à moules" placés soit à l'entrée soit dans la boîte à eau du condenseur.

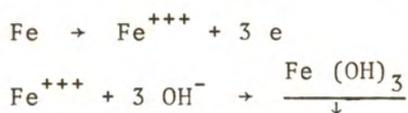
Les tubes eux-mêmes sont nettoyables en marche grâce à des boules en caout- chouc mousse (certaines sont imprégnées de corindon).

3.2 - Chimiques

La chloration, par injection de chlore ou d'hypochlorite ou encore par électrolyse de l'eau de mer, est utilisée pour éviter la prolifération de la faune ou de la flore marine.

La passivation par formation d'un film protecteur sur la surface des tubes est très utilisée à E.D.F.

A l'origine, on procédait, avant mise en service d'un condenseur, à un nettoyage chimique des surfaces (dégraissage alcalin et décapage acide) suivi d'une phase de passivation : traitement au permanganate qui déposait une couche d'oxyde (MnO₂) protectrice. Cette couche s'éliminant progressivement par érosion, on maintenait la couche passive au moyen d'oxydes de fer qui étaient formés par électrolyse avec anode soluble de fer suivant les réactions :



Ces traitements ont été utilisés à BREST, à DUNKERQUE, et au HAVRE.

Par la suite le fabricant de tubes a fourni des tubes de même composition chimique mais traités thermiquement afin d'obtenir un film d'oxyde continu passivant ce qui a fait supprimer le traitement précédent tout en conservant la passivation aux oxydes de fer.

Des essais effectués à DUNKERQUE avec une cellule d'électrolyse et avec injection de sels de fer ont montré que la cellule ne pouvait produire suffisamment de fer pour donner une couche protectrice continue et d'une certaine épaisseur alors que les injections de sulfate de fer donnent des résultats meilleurs. C'est cette dernière solution qui a été retenue pour les nouvelles tranches (MARTIGUES).

3.3 - Electro-chimiques

La passivation au moyen de cellule d'électrolyse a été traitée ci-dessus et la protection cathodique qui peut être utilisée pour la protection des boîtes à eau des condenseurs ne fera pas l'objet de cet exposé.

Remarque : Lorsqu'une fuite est décelée en marche (augmentation de la conductivité de l'eau condensée), on peut la colmater, si elle n'est pas trop importante, par injection de "sciure de bois". Si elle est trop importante, on peut encore réduire la charge de la tranche et isoler un demi-condenseur pour boucher le ou les tubes accidentés.

4 - RESULTATS D'EXPLOITATION

Nous insisterons particulièrement sur ceux de la centrale de DUNKERQUE pour laquelle nous avons le plus de résultats.

Tranche 1

Sur ce condenseur qui est en cupronickel 68-28-2-2, les premiers percements eurent lieu après 21 000 h de service, à 42 000 h, il y en avait 28. Actuellement, après 84 000 h, nous en sommes à 48 tubes dont seulement 4 en 1973 qui ont pu être colmatés à la "sciure" (voir courbe).

Les contrôles annuels par courant de Foucault montrent que l'état du condenseur tend à se stabiliser ; en 1973, 13,2 % des tubes sont passés dans une catégorie supérieure contre 30,5 % en 1972. Actuellement, on peut dire que ce faisceau a une tenue satisfaisante après 84 000 heures de service.

Tranche 2

Les tubes de ce condenseur sont en laiton à l'aluminium (qui avait donné de bons résultats sur le condenseur expérimental).

Les premiers percements eurent lieu après 3 500 h de service. Après 42 000 h on atteignait 73. A 60 000 h, après avoir percé 255 tubes, on a procédé au retubage. Sur les 14 340 tubes, on a utilisé 2 535 tubes en cupronickel 68-28-2-2 et 44 tubes en titane, le reste étant du laiton aluminium. On a installé une injection de SO_4Fe , le comportement est très satisfaisant : après 8 000 h, on avait 8 tubes de percés et à 20 000 h, nous n'avons eu aucun autre percement.

Les contrôles par courant de Foucault montrent que les tubes en titane ont une excellente tenue.

La tenue des tubes en cupronickel est satisfaisante bien qu'on enregistre une légère évolution.

L'évolution des tubes en laiton s'est très fortement ralentie (3,5 % de passage dans la catégorie supérieure en 1973 pour 31 % en 1972). Ceci semble en liaison avec l'injection de sulfate ferreux.

Tranche 3

On retrouve pour cette tranche en laiton aluminium une courbe de percement semblable à celle de la tranche 2 (82 tubes percés en 36 000 h de service). Il semble que nous atteignons une période de stabilisation due à l'injection de sulfate ferreux.

Ce que confirme le contrôle par courant de Foucault.

Tranche 4

Cette tranche en laiton aluminium possède 30 tubes expérimentaux en cupronickel.

Le comportement de ce condenseur est assez satisfaisant (24 tubes percés après 32 000 h de marche).

Lors du dernier contrôle par courants de Foucault, on constate une légère diminution de la vitesse d'évolution des tubes normaux, évolution qui, globalement, n'est pas alarmante.

Les mesures effectuées sur les tubes expérimentaux montrent une meilleure tenue des tubes en cupronickel 90-10, alors que ceux en 68-28-2-2 ont subi une dégradation sensible.

APPLICATION D'ENSEMBLE

Le condenseur de la tranche 1 a toujours un comportement satisfaisant, ceux des tranches 2, 3 et 4 semblent plus sensibles à des phénomènes d'érosion-corrosion, phénomènes atténués, semble-t-il, par l'injection de sulfate ferreux.

D'ailleurs, seuls les tubes en laiton des parties inférieures des demi-condenseurs nord sont sensibles à ce phénomène, les tubes en cupronickel l'étant beaucoup moins et ceux en titane pas du tout.

Actuellement, ces fuites ne perturbent pratiquement pas l'exploitation : leur débit est limité et elles peuvent en général être colmatées par injection de sciure de bois en attendant un arrêt pour réparation définitive.

Centrale du HAVRE

Tranche 1

Les tubes du condenseur sont en laiton aluminium qui ont été traités au permanganate avant mise en service et il a été équipé d'une cellule électrolytique génératrice de fer.

Un contrôle sur tube après 15 500 h de service a montré une couche de fer de l'ordre de 15 μ mais devant les résultats obtenus ailleurs par injection de sulfate ferreux, on a supprimé la cellule qui a été remplacée par un dispositif d'injection de sulfate ferreux. Après 5 ans (38 000 h de marche), on a enregistré 20 percements de tubes.

Tranche 2

Alors que la tranche 1 (250 MW) n'a qu'un condenseur, cette tranche (600 MW)

en possède 2.

Après 32 840 h de marche (4 ans de service), le 1er condenseur a eu 17 tubes percés et le 2ème : 35 tubes.

Le contrôle par courant de Foucault indique une dégradation continue du faisceau des tubes surtout pour le condenseur n° 2. L'injection de sulfate ferreux n'a été mise que depuis octobre 1973.

Certaines fuites étaient consécutives à un bouchage partiel de tube par des moules ou des pierres.

Centrale de BREST

Ces condenseurs équipant des groupes de 50 MW ne sont pas tout à fait comparables aux condenseurs des tranches modernes, cependant, ils ont apporté des renseignements intéressants.

Tranche 1

Elle était équipée de tubes en cupronickel 70-30, le 1er percement a eu lieu après 4 250 h de service et d'autres se sont succédés régulièrement pour atteindre 120 sur 3 860 tubes après 18 800 h. On a procédé alors au retubage avec un cupronickel 68-30-1-1, le faisceau a été traité au permanganate et une cellule électrolytique a été installée.

Un contrôle aux courants de Foucault après 17 700 h de marche a montré la bonne tenue du faisceau.

Tranche 2

Semblable à la tranche 1, l'évolution a été plus rapide : 1er percement au bout de 1 900 h de service et 119 percements après seulement 9 150 h. Le retubage s'est effectué avec huit qualités de tubes différentes comprenant des cupronickels et des laitons. Ces derniers percèrent rapidement (au bout de 200 heures) et furent remplacés par des cupronickels.

Après 26 700 h de service, 19 percements de tubes eurent lieu : 18 pour les cupronickels, type 68-28-2-2 et 1 pour le type 68-30-1-1.

Les statistiques semblent consacrer la supériorité du 68-30-1-1, mais celle-ci est peut-être moins certaine que la comparaison de ces chiffres ne le montre car les contrôles effectués à l'aide des courants de Foucault ont fait apparaître des défauts importants sur certains tubes de cette qualité.

Centrale de MARTIGUES

Les condenseurs en laiton aluminium n'ont pratiquement pas posé de problème côté eau de mer. Les corrosions constatées étaient dues à l'attaque par l'ammoniac côté vapeur. On a remplacé 1 000 tubes du condenseur de la tranche 1 par de nouveaux tubes en cupronickel 68-28-2-2.

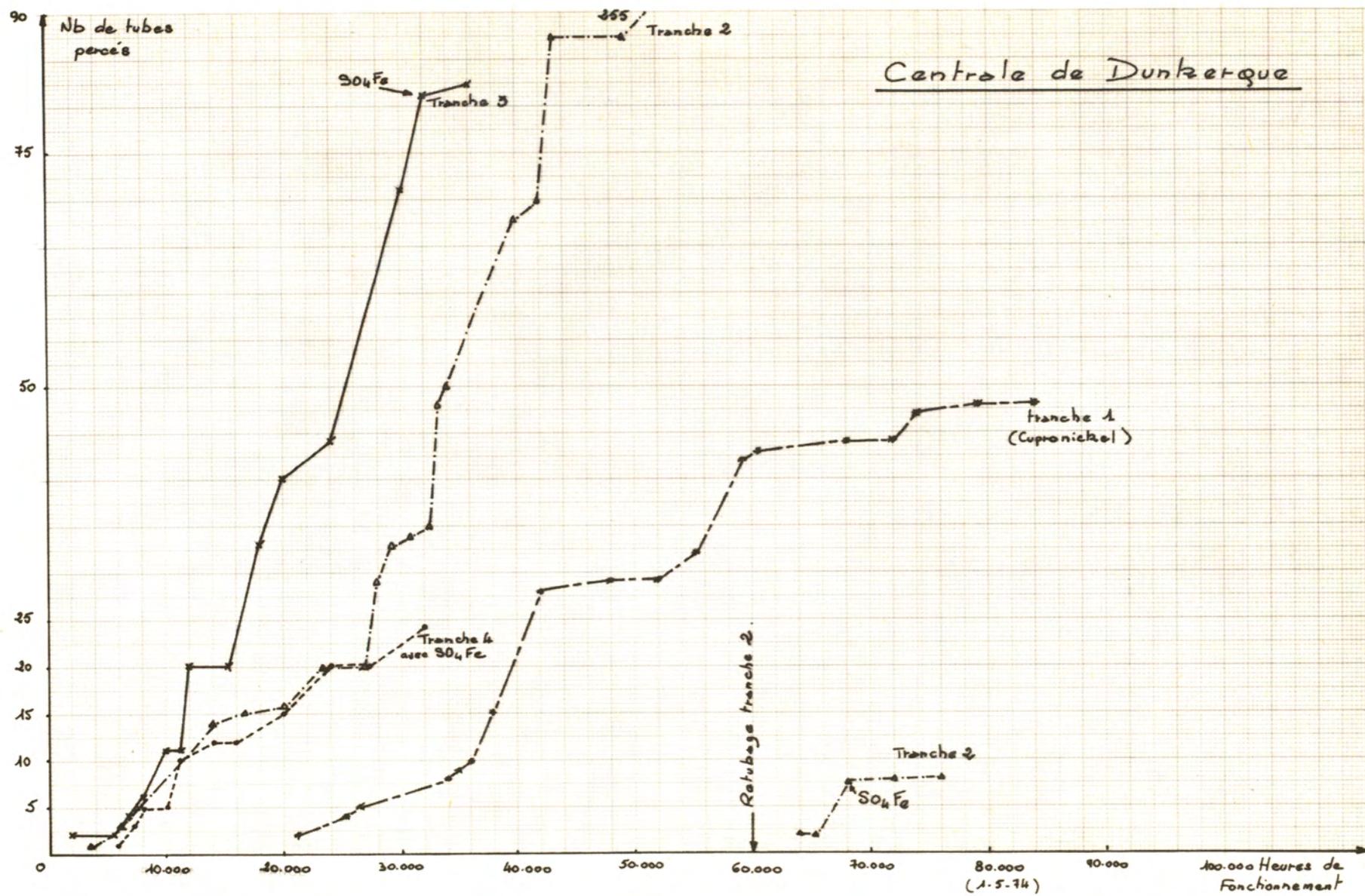
Lors de la révision des 2 tranches, un contrôle par courants de Foucault n'a décelé aucune anomalie sur ces tubes. On a constaté un encrassement des tubes dû au dépôt d'hydroxydes de fer ; après brossage, on a constaté qu'il était possible de procéder au nettoyage des tubes par chloration en continu (3 à 4 ppm de chlore), (la conception de ces condenseurs ne permettant pas l'utilisation du nettoyage mécanique en marche, au moyen de boules plastiques).

CONCLUSIONS

Les percements de tubes observés sont dus principalement à des phénomènes d'érosion-corrosion. Parmi les alliages cuivreux retenus, les cupronickels ont en général une meilleure tenue à l'érosion que le laiton aluminium ; mais, ce dernier, lorsqu'il est protégé par une injection de sulfate ferreux a un comportement satisfaisant qui permet une bonne exploitation des centrales thermiques refroidies par l'eau de mer.

Ce sont surtout des questions économiques qui ont fait préférer cette dernière solution.

Nous terminerons en ajoutant, qu'il semble que pour l'avenir l'utilisation de tubes en titane peut apporter une solution encore plus fiable.



SUR LES MODES DE RESISTANCE
DES ACIERS INOXYDABLES ET DU TITANE
A LA CORROSION PAR L'EAU DE MER

J.M. DEFRANOUX, J.L. CROLET, B. DE GELAS ET L. SERAPHIN
Centre de Recherches Métallurgiques d'Ugine, Sté Ugine Aciers
(Groupe Pêchiney Ugine Kuhlmann)

INTRODUCTION

Les propriétés générales des aciers inoxydables, ainsi que du titane et de ses alliages, rendent ces matériaux très attrayants pour les utilisations marines : ils présentent en effet d'excellentes propriétés mécaniques, une résistance élevée à l'érosion et à la cavitation, une large indifférence aux pollutions, etc. D'un autre côté, les procédés de conformation et de mise en œuvre de ces matériaux sont aujourd'hui très bien maîtrisés.

Le développement actuel des actions industrielles en milieu marin et leur amplification prévisible dans les années et décades à venir incitent à des recherches poussées, en vue de connaître de la façon la plus complète le comportement des divers matériaux à la corrosion par l'eau de mer. Ceci permettra de préciser au mieux les conditions de leur emploi satisfaisant. Il en est ainsi notamment pour les aciers inoxydables, ainsi que pour le titane et ses alliages.

On rappellera tout d'abord brièvement les propriétés de l'eau de mer qui influent sur la résistance à la corrosion des matériaux faisant l'objet de la présente étude.

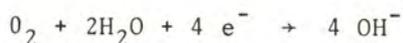
L'EAU DE MER EN TANT QUE MILIEU CORROSIF

I - Au point de vue de la corrosion des alliages étudiés, l'eau de mer est essentiellement une solution chlorurée, contenant environ 19 g.l^{-1} d'ion Cl^- (ce qui correspond à environ 30 g.l^{-1} de NaCl). En un point donné, la salinité peut varier cycliquement dans le temps, mais ces variations n'ont pas grande importance pour le comportement à la corrosion des alliages étudiés.

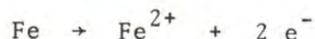
Par contre, certaines mers (Baltique, Caspienne, etc) peuvent avoir une tenue en Cl^- de l'ordre de 5 g.l^{-1} , la corrosivité de leurs eaux est alors notablement réduite.

II - L'eau de mer a un pH de l'ordre de 8 ; c'est un milieu relativement tamponné par l'équilibre des carbonates (1) (2) ; mais les pollutions, surtout dans les ports, ou même le métabolisme animal, peuvent abaisser localement le pH, par formation de H_2S ou de CO_2 . Les aciers inoxydables et le titane sont très peu sensibles à ce phénomène.

III - L'eau de mer naturelle contient de l'oxygène dissous (environ $5 \text{ à } 10 \text{ mg.l}^{-1}$) dont la réduction cathodique suivant l'équation :



est, dans ce cas, pratiquement la seule réaction capable de consommer les électrons engendrés par les réactions anodiques de dissolution telles que :



et de permettre par conséquent à la corrosion de se développer. En particulier une désaération poussée de l'eau de mer peut supprimer toute corrosion des aciers inoxydables (voir plus loin).

IV - Une certaine action des bactéries sur la corrosion des aciers ordinaires a été mise en évidence. A notre connaissance, aucune action de ce genre n'a été nettement établie pour les aciers inoxydables et le titane.

V - Certains organismes marins fixés sur le métal (salissures ou "fouling") peuvent provoquer une corrosion dite cavernueuse (voir plus loin). Il en est ainsi surtout des balanes à base calcaire non poreuse.

VI - Variation des propriétés corrosives de l'eau de mer avec la profondeur. Les mesures faites aux grandes profondeurs sont encore assez rares. Elles ont permis toutefois de mettre en évidence plusieurs points dont les plus importants sont les suivants :

a) La variation avec la profondeur des propriétés de l'eau de mer diffère assez notablement suivant les conditions locales ; par exemple, elle n'est pas la même au large de la Floride qu'au large de la Californie.

b) Contrairement à l'opinion autrefois répandue, la teneur en oxygène ne s'abaisse pas à des valeurs très faibles à quelques dizaines de mètres de la surface. D'après les mesures faites au large de la Californie [3] il y a un minimum de 4 mg.l^{-1} vers 800 m de profondeur, mais la teneur en oxygène croît ensuite à nouveau avec la profondeur.

c) Les couches profondes des mers, en dessous de 1 000 à 1 500 m, sont à la température de 4°C environ. Cet abaissement de température améliore notablement le comportement des aciers inoxydables, ainsi qu'il ressort des essais de REINHART [3]. Il y a toutefois des exceptions marquantes : le fond de la Mer Rouge ou du Golfe Persique comporte des "poches" où la température atteint et dépasse 60°C .

LES ACIERS INOXYDABLES

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables repose en général et dans l'eau de mer en particulier, sur le phénomène de passivité. L'alliage est alors recouvert d'une couche extrêmement mince (quelques couches atomiques), comportant des ions contenant de l'oxygène, liés au substrat métallique et qui saturent les possibilités réactives de la surface métallique, la protégeant donc de la corrosion. Une description plus détaillée de cette couche, d'ailleurs encore mal connue, sortirait très largement du cadre de cet exposé.

Le fait essentiel à retenir est que dans l'eau de mer, les aciers inoxydables ne subissent pas de corrosion généralisée. Ils peuvent par contre être sujets à des ruptures locales de la passivité, correspondant aux phénomènes qui vont maintenant être présentés.

LA CORROSION PAR PIQURES

Dans les solutions chlorurées (eau de mer en particulier), on peut voir se développer des corrosions, dont l'amorçage semble ponctuel et qui, en première analyse, n'apparaissent pas comme liées à des accidents ou hétérogénéités évidentes de la surface. Ces corrosions sont appelées spécifiquement "piqûres".

Les circonstances d'apparition des piquûres ont pu être précisées par les méthodes électrochimiques modernes, développées dans les traités récents de corrosion [4] [5] [6], et souvent reprises de façon plus schématique, par exemple dans la référence [7].

Il résulte de ces travaux que les piquûres apparaissent au-dessus d'un potentiel métal-solution critique désigné sous le nom de "potentiel de piquûre", qui peut être déterminé par les méthodes électrochimiques.

Dans l'eau de mer, le potentiel de piquûre s'abaisse avec la température ; il dépend également dans une large mesure du type de l'acier inoxydable : un acier inoxydable donné aura d'autant moins de chances de se piquer que son potentiel de piquûre sera plus élevé.

La comparaison des potentiels de piquûre et des potentiels métal-solution mesurés dans l'eau de mer naturelle montre que la résistance à la corrosion par piquûres n'y est obtenue que pour les aciers du type 17-12 à 2-3 % Mo et également pour l'acier à durcissement structural à 15 % Cr - 4 % Ni - 1,5 % Mo - 3,5 % Cu [8].

Ce fait a été confirmé par des essais de très longue durée en eau de mer filtrée [9], ainsi que par bon nombre de résultats pratiques.

D'autre part, un acier superinoxydable à 18 % Cr, 16 % Ni, 6 % Mo et 3 % Cu présente une résistance particulièrement élevée à la corrosion par piquûres dans l'eau de mer [10].

On notera que la désaération de l'eau de mer minimise le danger de piquûres, car elle abaisse le potentiel métal-solution par rapport au potentiel de piquûre. Cette désaération ne conduit d'ailleurs nullement à une destruction du film de passivité des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux neutres [11]. Ceci est sans nul doute dû au fait que le film de passivité ne se constitue pas à partir de l'oxygène atmosphérique dissous, mais bien à partir des ions OH^- de l'eau, comme des travaux récents ont pu le montrer.

LA CORROSION CAVERNEUSE

I - Mécanisme du phénomène - Le pH de dépassivation

La corrosion dite "caverneuse", dans les interstices, doit être soigneusement distinguée de la corrosion par piquûres, avec laquelle on a trop souvent tendance à la confondre.

A la différence de la corrosion par piquûres, la corrosion caverneuse concerne des plages bien déterminées de la surface métallique ; elle se développe dans les endroits resserrés où les échanges rapides par convection entre les solutions à l'intérieur et à l'extérieur sont rendus impossibles (ou très difficiles par la géométrie locale) :

- dans les "fentes" étroites (joints) ;
- sous les dépôts de matière solide (tartre, etc) ;
- sous certains coquillages (balanes à base calcaire non poreuse) ;
- etc.

On explique souvent la corrosion cavernueuse par les phénomènes d'aération différentielle, étudiés notamment par U.R. EVANS. L'acier se dépassiverait dans la caverne parce que l'oxygène dissous ne pourrait s'y renouveler. Cette théorie est sans nul doute valable pour d'autres matériaux mais elle apparaît aujourd'hui comme très insuffisante pour les aciers inoxydables, qui, comme on vient de le voir, ne peuvent se dépassiver par manque d'oxygène en milieu neutre.

Les travaux d'ULANOVSKI [12] ont montré par contre que le facteur principal pilotant la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables est l'acidification progressive du milieu contenu à l'intérieur de la caverne.

Cette acidification correspond à l'hydrolyse des produits de corrosion "piégés" dans la caverne et s'y concentrant donc progressivement. Elle peut aller jusqu'à des pH nettement inférieurs à 2 [13].

A un moment donné, l'acidité dans la caverne deviendra telle que le métal s'y dépassivera et s'y corrodera rapidement : c'est la phase destructrice de la corrosion cavernueuse, qui survient donc après un certain temps d'incubation correspondant à la lente montée de l'acidité dans la caverne, sans corrosion fonctionnelle appréciable.

Ce mécanisme n'implique par forcément que la couche de passivité soit percée par des piqûres : on a observé, quoique rarement, des corrosions cavernueuses en l'absence complète de chlorures, excluant toute possibilité de piqûres [14].

On est donc conduit à admettre que les produits de corrosion dont l'hydrolyse fournira l'acidité nécessaire au développement de la corrosion cavernueuse résultent, au moins dans la majorité des cas, de la seule corrosion infime à travers la couche de passivité. Un calcul simple montre que ceci est parfaitement possible, du fait de la géométrie des cavernes rencontrées dans la pratique.

Ces cavernes ont en effet un rapport de la surface métallique au volume de solution particulièrement élevé, du fait même de leur étroitesse ("jeu"), qui ne dépasse pas en général quelques centièmes de millimètres.

Au prix de quelques hypothèses simplificatrices, J.L. CROLET [15] a pu établir la formule donnant le temps nécessaire t (exprimé en jours) pour arriver à un pH donné, en fonction du jeu ("l'épaisseur e en mm") de la caverne et de la densité i du courant anodique de corrosion à travers la couche de passivité (en $\mu\text{A. cm}^{-2}$)

$$t = 400. \frac{e}{i} \left| 10^{-\text{pH}} + 10^{(5,3 - 3 \text{ pH})} \right| \quad (1)$$

Pour $e = 0,05$ mm et $i = 1.10^{-7}$ A.cm⁻² la courbe représentative de cette équation est donnée à la figure 1. Le temps d'incubation est le temps nécessaire pour que le pH dans la caverne atteigne le pH de dépassivation du métal [15].

Par ailleurs, l'expérience montre que la phase destructrice de la corrosion cavernueuse, qui débute au moment où l'acier se dépassive, présente un caractère rapide et incontrôlable. On peut donc dire qu'en principe, un acier inoxydable n'est utilisable que pendant la période d'incubation, si les conditions d'utilisation doivent conduire à la corrosion cavernueuse.

Or des trois paramètres de l'équation (1), e ne dépend que de la caverne et i ne varie que très peu avec la nuance d'acier inoxydable. Le pH de dépassivation est donc le seul paramètre qui dépende vraiment de la nuance d'acier inoxydable. Pour les bas pH, cette influence est même très forte (figure 1), puisqu'une simple

baisse du pH de 0,1 unité se traduit, au moins en première approximation, par un doublement du temps d'incubation. Plus le pH de dépassivation sera bas, plus longue sera la période d'incubation, c'est-à-dire la période d'utilisation sans corrosion de l'acier.

Ces considérations montrent que le pH de dépassivation est véritablement le paramètre de qualité permettant de classer les aciers inoxydables en fonction de leur résistance intrinsèque à la corrosion caverneuse.

Remarque : Si l'on compare corrosion caverneuse et corrosion par piqûres, on remarquera que, dans les deux cas, les paramètres de qualité retenus, pH de dépassivation ou potentiel de piqûre, se rapportent à une limite signifiant que l'acier inoxydable doit être utilisé dans des conditions où le film de passivité reste intact. Cette règle correspond d'ailleurs au bon usage général des aciers inoxydables.

La mesure d'une vitesse de corrosion quelconque est alors sans intérêt : si le film de passivité reste intact, la vitesse de corrosion restera automatiquement très suffisamment faible pour toutes les exigences industrielles.

II - Mesure du pH de dépassivation

a) Méthode par dépassivation spontanée

Cette méthode avait déjà été utilisée par l'un de nous [11] : on simule directement la fin du processus d'incubation en observant la dépassivation spontanée d'une surface d'acier inoxydable dans des solutions de chlorures de divers pH. Cette dépassivation est commodément repérée, en théorie au moins, par une chute du potentiel métal-solution.

Le pH de dépassivation est alors arbitrairement pris comme égal au pH au dessus duquel l'éprouvette ne se dépasse plus pendant une durée conventionnelle d'essai, par exemple 2 heures. On conçoit qu'on obtient ainsi une valeur également conventionnelle du pH de dépassivation, pouvant être notamment inférieure à la valeur réelle, qui ne pourrait être obtenue que pour une durée d'essai théoriquement infinie.

La méthode précédente a bien permis d'établir un premier classement qualitatif pour des types d'acier inoxydables à temps d'incubation relativement court (Z8C17, Z8D17.01, Z2CN18.10, etc). Par contre, pour des qualités d'acier plus chargées, des incertitudes sur le moment précis de la dépassivation sont apparues [16]. Il a donc été nécessaire de rechercher une autre méthode de détermination du pH de dépassivation.

b) Méthode par disparition du pic anodique

Cette méthode a été décrite en détail dans une autre publication [16] et elle ne sera qu'esquissée dans le présent exposé.

Elle consiste à tracer des courbes de polarisation dans un milieu chloruré donné, à différentes valeurs de pH, dans le sens des potentiels croissants. Pour les faibles pH, la courbe a l'allure générale des courbes de polarisation en milieu acide : elle présente un pic anodique correspondant à la dissolution du métal à l'état actif ; lorsque le pH augmente, la hauteur du pic anodique diminue, puis ce pic disparaît pour un pH donné.

Le pH de dépassivation correspond à ce pH, en dessus duquel le plus bas potentiel de corrosion possible du métal se situe déjà dans le domaine passif et au dessous duquel il y aura corrosion à l'état actif.

La figure 2 représente une famille de courbes de polarisation déterminées sur une tôle Z8C17 (AISI 430) dans le chlorure de sodium NaCl 2M à 23°C, désaéré, pour des pH s'étageant de 2,6 à 3,0. 2,9 représente le pH de dépassivation, le pic anodique y disparaissant.

La figure 3 résume les pH de dépassivation obtenus sur les types courants d'acier inoxydable. On constitue ainsi une échelle de classement de ces types. Les nouvelles nuances pourront être situées par rapport à cette échelle.

On constate sur cette figure que les types Z8C17 (430) et Z8CD17.01 (434), Z6CN18.09 (304) et Z2CN18.10 (304L), Z2CN17.12 (316L) et Z8CNDT18.1 (316 Ti), et enfin Z2CNDU17.16 (NSCD) ont des pH de dépassivation régulièrement espacés et séparés par un intervalle de pH de 0,4 environ.

Selon la loi théorique [1], reliant le pH de dépassivation au temps d'incubation de la corrosion cavernueuse, une différence de 0,4 sur le pH de dépassivation correspond à un facteur 16 sur le temps d'incubation. Or une progression géométrique de raison 16, comme par exemple 15 heures-10 jours-6 mois, correspond tout à fait aux ordres de grandeur relatifs que l'on observe pour les aciers des types à 17 Cr, 18-10 et 17-12 à 2-3 % Mo.

Ainsi, non seulement le classement par le pH de dépassivation permet de retrouver la position relative des différents types d'aciers inoxydables, mais encore les écarts mesurés peuvent être considérés comme représentatifs des différences de tenue en service, en ce qui concerne la corrosion cavernueuse. Il s'agit là d'un avantage certain pour ce type de classement.

Remarque : Entre différentes tôles d'une même nuance, le pH de dépassivation ne varie en général que très peu. Les types Z6CN18.09 et Z2CN18.10 font cependant exception à cette règle (figure 3). Ces dispersions sont très vraisemblablement à rapprocher des variations du courant critique de passivation qui ont été observées dans H₂SO₄ 1N sur ces nuances [17].

INFLUENCE DE LA DESAERATION

Comme pour les piqûres, la désaération de l'eau de mer minimise et peut même annuler complètement la corrosion cavernueuse.

On sait en effet qu'à l'intérieur d'une caverne, l'oxygène dissous s'épuise très rapidement [18]. La réaction de dissolution anodique qui doit se dérouler à l'intérieur de la caverne tout au long de la période d'incubation (comme on l'a vu plus haut), ne pourra alors fonctionner que par couplage électrochimique avec la réduction cathodique de l'oxygène sur la surface extérieure à la caverne. En l'absence de cet oxygène, le mécanisme qui conduit à la corrosion cavernueuse ne pourra donc se développer, i (équation (1)) tendant vers zéro.

UTILISATION DES ACIERS INOXYDABLES DANS L'EAU DE MER

Des considérations précédentes, on peut tirer des conclusions pratiques sur l'utilisation des aciers inoxydables dans l'eau de mer. Dans ces conclusions, on distinguera nettement entre corrosion par piqûres et corrosion cavernueuse.

a) Dans l'eau de mer naturelle, on obtiendra la résistance à la corrosion par piqûres en utilisant des nuances du type 17-12 Mo (ou supérieures). Les nuances sans molybdène risquent fort de ne pas résister à la corrosion par piqûres.

b) Les aciers ne pourront être utilisés que pour des immersions de durée inférieure au temps d'incubation de la corrosion cavernueuse.

Malgré le calcul présenté plus haut pour une caverne type, ce temps d'incubation ne peut être actuellement estimé que par l'expérience pratique, dans des circonstances données.

C'est ainsi que certains facteurs peuvent augmenter considérablement les temps d'incubation :

- agitation et brassage de l'eau de mer (turbines marémotrices, pompes, etc);
- désaération (usines de dessalement) ;
- etc.

Dans le cas des immersions et émergences alternées, il suffit que l'intervalle entre deux émergences soit inférieur au temps d'incubation, car, à chaque immersion, le processus d'incubation doit repartir à zéro (ballast des "tankers chimiques").

On notera enfin que le contact de l'acier inoxydable avec des métaux moins nobles, tels que l'acier ordinaire, permet d'éliminer la corrosion cavernueuse, par un effet de protection cathodique [19] [20]. C'est le cas par exemple de pièces ou d'appareils en acier inoxydable fixés sur des structures en acier ordinaire.

c) Certains procédés ont été développés qui permettent souvent d'éviter la formation de cavernes. C'est ainsi que l'eau des échangeurs peut être traitée : désaération, chloration pour éviter les organismes marins, etc. La fixation des organismes marins et la formation de dépôts solides peut être également évitée par des procédés de nettoyage quasi-continus, maintenant assez répandus.

d) En conséquence de ce qui précède, le choix précis de la nuance et la vérification de sa bonne adaptation aux conditions d'emploi revêtent une grande importance. La négligence de cette règle conduit souvent à des déboires : on passe alors à côté d'une solution économique, de mise en œuvre facile et de hautes performances : dans les échangeurs par exemple, la vitesse de circulation de l'eau de mer peut être beaucoup plus élevée dans les tubes en acier inoxydable.

LE TITANE ET SES ALLIAGES

Une fois de plus, le titane et ses alliages s'affirment comme le complément naturel des aciers inoxydables.

On peut dire simplement que la résistance à l'eau de mer est inconditionnelle jusqu'à 100 à 120°C ; ce n'est qu'au dessus de ce domaine que l'on peut rencontrer de la corrosion cavernueuse (surtout quand le métal est en contact avec du téflon), puis des piqûres.

On peut d'ailleurs élever, si nécessaire, cette température critique par une addition de 0,2 % Pd ou bien, découverte plus récente, par une addition de 2 % Ni environ.

CORROSION FISSURANTE SOUS CONTRAINTE

En vue de la réalisation de structures en alliages de titane très sollicitées (véhicule de plongée, etc) on a étudié en laboratoire le comportement sous charge

d'éprouvettes préalablement entaillées et préfiessurées par fatigue [21]. On a déterminé le facteur d'intensité de contrainte critique K_{ISCC} en présence d'eau de mer. Le rapport de ce facteur au facteur d'intensité de contrainte critique en présence d'air K_{IC} permet de repérer la sensibilité à la corrosion sous contrainte en eau de mer. Des calculs théoriques permettent d'en déduire la profondeur de fissure critique en fonction de la limite élastique et du K_{ISCC} trouvé, puis les possibilités d'utilisation "fail-saf" des divers alliages, du fait du danger de corrosion sous contrainte.

A notre connaissance toutefois, aucun phénomène de corrosion sous contrainte n'a été observé en pratique jusqu'à présent sur le titane et ses alliages exposés à l'eau de mer.

CONCLUSIONS

Le tableau est infiniment plus simple pour le titane et ses alliages que pour les aciers inoxydables : le titane et ses alliages ne comportent pas de corrosion cavernueuse sauf aux températures élevées et, d'une façon générale, leur couche de passivité est beaucoup plus résistante aux ruptures locales.

Bien que le titane et ses alliages soient d'introduction relativement très récente, et que des études approfondies doivent être encore développées pour la pleine compréhension des mécanismes, le titane et ses alliages ont été déjà utilisés avec plein succès pour de multiples applications dans le domaine marin.

On utilise le titane et ses alliages, non seulement pour leur exceptionnelle résistance à la corrosion marine, mais aussi pour leurs excellentes propriétés mécaniques, alliées à une faible masse volumique, de l'ordre de 4,5.

Parmi les applications les plus marquantes, on notera les sphères de flottabilité de l'engin d'exploration sous-marine Alvin, les pièces structurales du "D S R V", engin de sauvetage aux grandes profondeurs, des pièces de gouvernail, de mâture et gréement, échangeurs, etc.

Enfin, une usine de dessalement d'eau de mer (Ile de la Vierge) a été entièrement conçue et réalisée en titane : 150 km de tubes de titane ont été notamment utilisés. Une inspection effectuée après plus de quatre ans de service n'a révélé absolument aucune trace de corrosion.

CONCLUSIONS GENERALES

Les aciers inoxydables fournissent une solution relativement peu onéreuse et autorisant des performances élevées, à de nombreux problèmes de corrosion dans le milieu marin. On prohibera formellement les nuances dites resulfurées (notamment en boulonnerie) et on utilisera au minimum des aciers 17-12 au molybdène.

Il conviendra de plus de s'assurer que les conditions d'emploi ne conduiront pas à la corrosion cavernueuse, en s'inspirant des indications données dans cet article.

Le titane et ses alliages constituent la solution de sécurité, dans un plus vaste domaine d'utilisations.

REFERENCES

- [1] J. LYMAN
Thèse, Univ. of California (1956)
- [2] J.M. DEFRANOUX
Corrosion Traits Prot. Fin. 18 (1970) 359
- [3] F.M. REINHART
Rapport TR-R504, U.S. NCEL (1966) (AD644 473)
- [4] J. KAESCHE
Die Korrosion der Metalle
Springer, Berlin (1966)
- [5] M.G. FONTANA et N.D. GREENE
Corrosion Engineering
Mc Graw-Hill, New York (1967)
- [6] H.H. UHLIG
Corrosion and Corrosion Control
John Wiley and Sons, New-York, 2ème édition (1971)
- [7] J.M. DEFRANOUX
Mécanique Electricité 52 (1969), n° 11, 33
- [8] J.M. DEFRANOUX
Congr. Corros. Marine Salissures, Cannes (juin 1964) 57
- [9] J.M. DEFRANOUX et A. HACHE
Essais à publier dans Mét. Corros. Ind.
- [10] J.M. DEFRANOUX
Corros. Sci. 8 (1968) 245
- [11] J.M. DEFRANOUX et R. TRICOT
Mém. Sci. Rev. Métall. 69 (1972) 317
- [12] Yu. M. KOROVIN et I.B. ULANOVSKII
Zashch. Metall. 6 (1970) 9
- [13] H.H. UHLIG
Trans. AIME 140 (1940) 411
- [14] G. BOMBARA, D. SINIGAGLIA et G. TACCANI
Electroch. Metallorum 3 (1968) 81
- [15] J.L. CROLET et J.M. DEFRANOUX
Corros. Sci. 13 (1973) 575

- [16] J.L. CROLET et J.M. DEFRANOUX
Corros. Sci. (sous presse)
- [17] B.E. WILDE et N.D. GREENE
Corrosion 25 (1969) 300
- [18] H.H. UHLIG
Mater. Prot. Perfo. 12 (1973), n° 2, part 1, 42
- [19] T.J. LENNOX, R.E. GROOVER et M.H. PETERSON
Mater. Prot. 8 (1969), n° 5, 41
- [20] D.C. VREELAND et G.T. BEDFORD
Mater. Prot. Perfo. 9 (1970), n° 8, 31
- [21] B.F. BROWN
Mater. Res. Stand. 6 (1966) 129
J. Inst. Metals, Metall. Review 129 (1968) 171

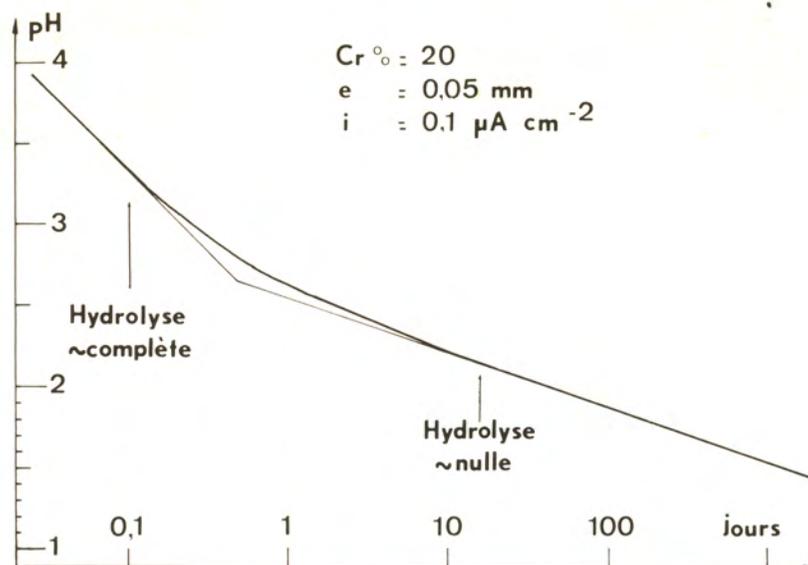


Figure 1 - Cinétique d'évolution du pH dans une cavité de largeur $e = 0,05$ mm. Acier inoxydable à Cr = 20 %. Densité de courant de corrosion à l'état passif $i = 1.10^{-7}$ A.cm⁻²

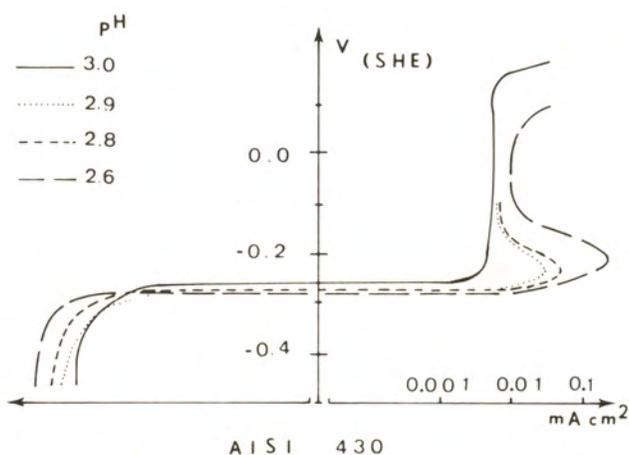


Figure 2 - Influence du pH sur les courbes de polarisation déterminées dans une solution NaCl 2 M pour une tôle AISI 430.

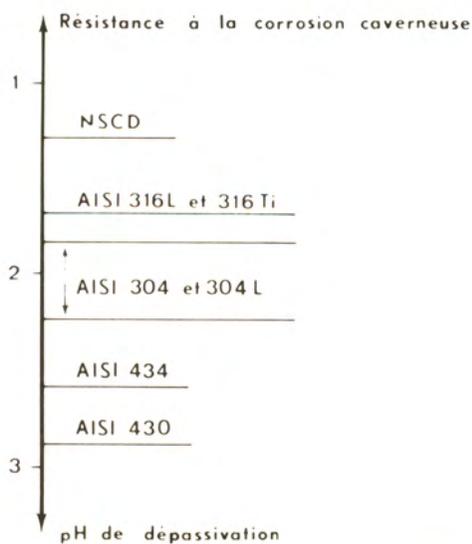


Figure 3 - Echelle de résistance à la corrosion caverneuse pour les principaux types usuels d'acier inoxydable.

TOSKER ET AUBURCIES

Ingénieurs E.C.A.N., Indret

"QUELQUES PROBLEMES DE CORROSION DANS LES CIRCUITS D'EAU DE MER"

Texte non publié

CONCLUSIONS DU COLLOQUE CEFRACOR 74

par

J. MONTUELLE, Conseiller scientifique du CEFRACOR

Je crois que le colloque qui se termine ce soir est l'un des plus réussis parmi ceux que le CEFRACOR a régulièrement organisé depuis quelques années. Le choix du thème et du lieu, ainsi que la qualité des conférenciers sont les facteurs essentiels de cette réussite.

Sans doute, le problème de la corrosion par l'eau de mer et par l'atmosphère marine n'apparaît pas comme une question définitivement réglée par nos débats. En tout cas, ce colloque a eu le grand mérite de faire pratiquement le tour de tous les matériaux possibles et de toutes les techniques envisageables. A cet égard, je voudrais dire que la communication de Monsieur LEFRANCOIS, sur les systèmes d'anticorrosion utilisés à l'usine marémotrice de l'Electricité de France, m'est apparue comme la meilleure illustration que l'on puisse souhaiter. Cette réalisation, qui date maintenant de 14 ans, est une synthèse de tous les sujets abordés au cours de notre colloque, sauf peut-être en ce qui concerne le titane et l'emploi des inhibiteurs.

Au point de vue des matériaux nouveaux, le titane apparaît en effet comme extrêmement prometteur. Au point de vue des techniques, l'inhibition apparaît comme un mode de protection difficile à mettre en oeuvre et qui nécessite encore des études. Il faut remercier notre ami, Monsieur le Professeur TRABANELLI, d'avoir accepté de faire le point sur cette question.

Avant de vous quitter et de vous donner rendez-vous pour l'année prochaine, je voudrais encore exprimer toutes nos amicales félicitations aux deux nouveaux titulaires de la Grande Médaille du CEFRACOR : Monsieur le Professeur TRABANELLI, de l'Université de Ferrare et Monsieur LE BOUCHER, maître de recherches à l'Institut Français du pétrole et Président de l'A.I.A.C. (Association des Ingénieurs en Anti-Corrosion).

Edité par
le Service de Documentation
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Août 1975

*Toute demande de cette publication devra être adressée
au Service de l'Information du CNEXO
Boîte Postale 107
75783 PARIS-CEDEX 16*