



Propriétés de l'interface d'infrastructures métalliques portuaires : facteurs d'impact corrosion/anticorrosion

Hervé ANTONY¹, Émilie MALARD¹, Éliane SUTTER², T. T. Mai TRAN²,
Bernard TRIBOLLET², Marc JEANNIN³, Philippe REFAIT³, René SABOT³

1. Corrodys, 145 chemin de la Crespinière, BP 48, 50130 Cherbourg-Octeville, France.
hantony@corrodys.com
2. Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UPR 15, 4 place Jussieu,
75005 Paris, France.
3. Laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement (LaSIE), FRE 3474
CNRS - Université de La Rochelle, Bât. Marie Curie, Av. Michel Crépeau,
17042 La Rochelle cedex 01, France.

Résumé :

L'exposition d'aciers à des conditions maritimes portuaires (immersion, marnage, éclaboussures...) conduit rapidement à la formation d'un dépôt sur la surface métallique. Ce dépôt est constitué d'un mélange de produits de corrosion de l'acier et de composés minéraux et organiques. La présence de ces dépôts peut se révéler protectrice ou néfaste vis-à-vis des phénomènes de corrosion selon leurs caractéristiques (nature, répartition, conductivité, ...).

Cette étude vise à améliorer les connaissances des propriétés d'interfaces acier/environnement des infrastructures métalliques portuaires afin d'optimiser la mise en place et le dimensionnement d'un système de protection cathodique. Ces travaux sont basés sur l'analyse des caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des dépôts formés sur des coupons d'acier au carbone exposés 6 à 7 ans en zone des basses eaux en conditions naturelles portuaires au sein des Grands Ports Maritimes de Nantes-Saint-Nazaire et du Havre. Ces coupons ont été placés dans différentes conditions d'essais : sous protection cathodique permanente ou différée, à l'abandon ou sous rupture de protection.

Les résultats de ce travail de recherche ont permis de mettre en évidence, quel que soit le site pilote (estuarien ou strictement maritime), la formation de produits de corrosion selon le mécanisme généralement attendu sur des coupons d'acier à l'abandon. La protection cathodique permet une diminution significative de la cinétique de corrosion. Elle ne modifie pas fondamentalement la nature des produits de corrosion mais favorise la formation d'un dépôt plus protecteur que celui obtenu à l'abandon.

Mots clés :

Corrosion marine – Protection cathodique – Electrochimie – Raman – DRX

1. Introduction

Les infrastructures métalliques d'ouvrages portuaires, principalement des rideaux de palplanches et des pieux de soutènement, sont constituées d'acier au carbone. Dans la zone des basses eaux (partie supérieure de la zone d'immersion, découverte uniquement aux forts coefficients de marée), ces infrastructures sont parfois affectées par un phénomène de corrosion accélérée localisée dont les mécanismes ne sont pas entièrement maîtrisés. Afin de lutter contre ce type de corrosion, la méthode la plus utilisée en milieu portuaire est la protection cathodique par anode galvanique. Le principe de cette technique est d'abaisser le potentiel du métal et d'en réduire ainsi la vitesse de corrosion dans un milieu électrolytique en établissant un couplage galvanique entre l'ouvrage métallique à protéger et des anodes constituées d'un matériau métallique moins noble que celui de l'ouvrage.

Dans le cadre du programme de recherche CEMAR-PC (Corrosion Electrochimique MARitime - Protection Cathodique), en collaboration avec des Grands Ports Maritimes (GPM) français, des professionnels du domaine maritime et des ouvrages métalliques, ainsi que des laboratoires de recherche, cette étude vise à améliorer les connaissances des propriétés d'interfaces acier/environnement des infrastructures métalliques portuaires afin d'optimiser la mise en place et le dimensionnement d'un système de protection cathodique.

Ce travail de recherche est basé sur l'analyse des caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des dépôts formés sur des coupons d'acier exposés plusieurs années, dans différentes conditions de protection en zone des basses eaux, sur des sites portuaires.

2. Matériel et méthodes

2.1 Site d'exposition

Cette étude a été conduite simultanément sur deux sites portuaires des Grands Ports Maritimes de Nantes-Saint-Nazaire (GPMNSN) et du Havre (GPMH). Les deux sites sont exposés aux effets naturels des marées mais diffèrent par les caractéristiques du milieu électrolytique : l'un est strictement maritime (GPMH), l'autre estuarien (GPMNSN).

2.2 Description des portiques

Les portiques d'expérimentation sont installés sur un rideau de palplanches pour le GPMH et entre deux pieux pour le GPMNSN (figure 1). Le portique est isolé de l'ouvrage portuaire et supporte des coupons métalliques de dimensions utiles 50 mm × 50 mm × 4 mm (acier au carbone type E24 – grenailé). Chaque portique est constitué de 18 modules regroupant chacun 10 coupons métalliques identiques (figure 2). La platine centrale des portiques supporte plusieurs anodes de zinc utilisées comme

électrodes de mesure du potentiel des coupons d'acier ou comme anodes galvaniques pour le système de protection cathodique.



Figure 1. Illustration des portiques d'expérimentation des sites pilotes du GPMNSN (à gauche) et du GPMH (à droite).

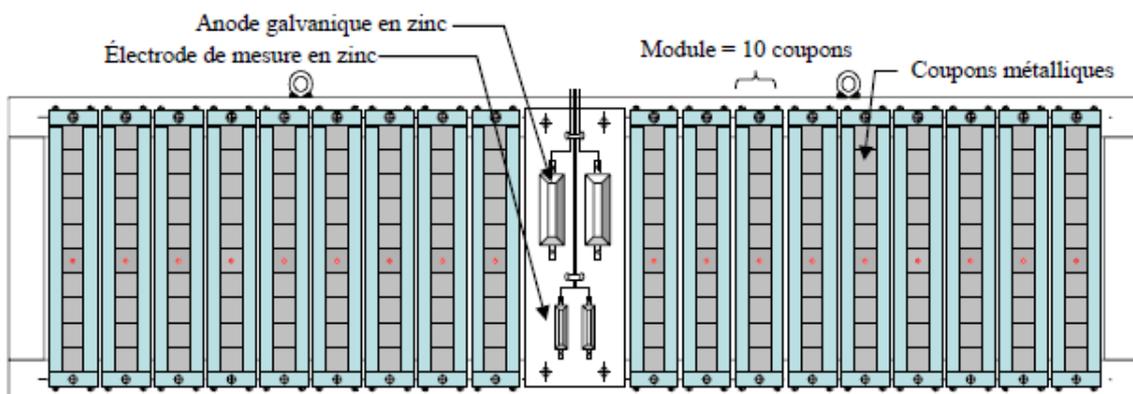


Figure 2. Représentation schématique simplifiée d'un portique

2.3 Conditions d'exposition

Différentes conditions de protection cathodique par anode galvanique (PC) ou d'absence de protection sont simulées selon les principes suivants :

- Non protégés (NP) : les coupons sont laissés au potentiel libre de corrosion pendant toute la durée des essais,
- PC permanente (PCP) : les coupons sont laissés sous PC pendant toute la durée des essais,
- PC différée (PCD) : les coupons sont laissés au potentiel libre de corrosion pendant environ 6 ans puis la PC est appliquée de 6 à 12 mois,
- Rupture momentanée (RPC) et définitive de la PC (PCA) : la PC est maintenue pendant environ 6 ans puis arrêtée définitivement ou rétablie après environ 6 mois.

Un suivi trimestriel du potentiel des modules a été réalisé pendant les 4 premières années d'exposition puis des enregistrements en continu de certains modules ont été

Thème 4 – Ouvrages portuaires et offshore

réalisés à partir de fin 2008, notamment pour permettre de vérifier les modifications des conditions de protection des coupons métalliques.

Exposés depuis novembre 2004, les modules ont été retirés entre février 2010 et mars 2011 selon les conditions de l'étude. Les conditions de prélèvement, de transport et de préservation des échantillons ont été optimisées pour garantir la fiabilité des analyses.

2.4 Méthodes d'analyses

2.4.1 Estimation des vitesses de corrosion

Les vitesses de corrosion moyennes sont estimées à partir de mesures d'épaisseurs résiduelles réalisées après élimination des produits formés, à l'aide d'un palmer (25 points de mesure répartis selon un quadrillage tous les 10 mm sur quatre coupons par condition, soit 100 mesures pour une moyenne).

2.4.2 Caractérisation physico-chimique des dépôts formés

Les dépôts formés à la surface des coupons d'acier ont été caractérisés par microspectrométrie Raman et par diffraction des rayons X (DRX). La première technique permet une analyse locale des dépôts directement sur l'épaisseur du dépôt formé sur les coupons et permet ainsi de déterminer la nature des différentes strates présentes. La seconde technique complémentaire de la précédente, est quant à elle une analyse globale réalisée sur le dépôt séparé du coupon.

Seule la couche interne du dépôt (proche du métal) a pu être analysée en spectrométrie Raman en raison de la présence de forte quantité de produits organiques.

Afin de permettre la détection des composés sensibles à l'action oxydante de l'oxygène de l'atmosphère, les coupons ont été préalablement stockés à -20°C.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide du logiciel LabSpec sur un spectromètre Raman Jobin Yvon haute résolution couplé à un microscope confocal (Olympus BX 41, objectif $\times 50$) et utilisant un capteur CCD refroidi par effet Peltier. L'excitation est fournie par un laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm). La zone d'analyse est d'environ 3×3 μm . Les spectres sont enregistrés à température ambiante et à l'abri de la lumière avec deux scans d'environ 180 secondes. La puissance du laser est réglée entre 1,94 et 0,07 mW pour éviter un échauffement trop important du solide.

Pour l'analyse par diffraction des rayons X, un diffractomètre Bruker-AXS D8 Advance a été utilisé avec une radiation Cu $K\alpha$ ($\lambda=0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano θ - 2θ .

2.4.3 Caractérisation électrochimique des dépôts formés

Les techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de cette étude sont classées en deux catégories : mesures globales (spectroscopie d'impédance électrochimique et

mesure de courant au potentiel de protection cathodique) et mesures locales (courant local).

Les méthodes électrochimiques globales permettent d'obtenir les informations suivantes : pouvoir protecteur, degré de recouvrement et proportion de composés ferriques de la couche de produits formés.

La mesure d'une différence de potentiel entre deux microélectrodes au voisinage de la surface permet, par application de la loi d'Ohm, de déduire un courant local. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur l'hétérogénéité (géométrie, activité chimique) à la surface du coupon.

Ces mesures sont réalisées dans l'électrolyte NaCl 0,5 M à température ambiante.

3. Résultats

3.1 Vitesses de corrosion

Les vitesses de corrosion déduites des mesures d'épaisseur résiduelle mettent en évidence les points principaux suivants :

- Les cinétiques de corrosion des coupons NP sont comparables aux cinétiques généralement admises pour un acier immergé dans l'eau de mer ($0,05 < v_{\text{corr}} < 0,10 \text{ mm an}^{-1}$),
- Les cinétiques de corrosion des coupons sous PCP sont en accord avec les données généralement admises ($v_{\text{corr}} < 0,01 \text{ mm an}^{-1}$). Ces valeurs témoignent du ralentissement effectif de la cinétique de corrosion sous PC et indiquent que cette dernière n'est pas nulle.
- Les cinétiques de corrosion des coupons PCA ou RPC sont similaires aux cinétiques des coupons sous protection permanente,
- Les cinétiques de corrosion des coupons PCD d'abord non protégés puis sous PC 6 mois ou 1 an sont comparables aux cinétiques estimées pour les coupons non protégés.

3.2 Caractérisation physico-chimique des dépôts formés

Les coupons non protégés en zones des basses eaux ont subi une corrosion selon le mécanisme généralement attendu (PINEAU *et al.*, 2008) dont les composés détectés et la stratification observée sont donnés sur la figure 3.

Les coupons placés sous protection cathodique permanente en zone des basses eaux pendant 6 ans se caractérisent par la présence d'une faible quantité de produits de corrosion témoignant du ralentissement effectif des cinétiques de corrosion. Les produits de corrosion issus de la dissolution résiduelle sous protection sont les mêmes composés que les coupons non protégés, à savoir majoritairement rouille verte et sulfure de fer. Sous protection cathodique la rouille verte se trouve majoritairement sous sa forme carbonatée.

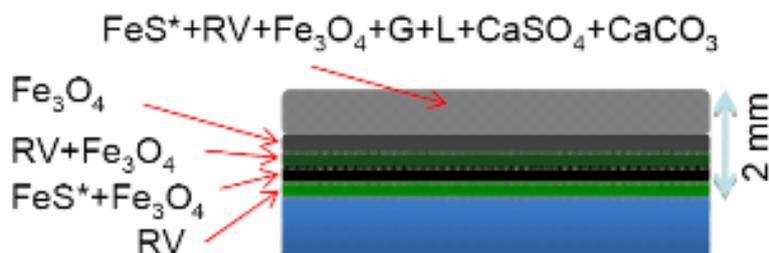


Figure 3. Représentation schématique de la stratification de la couche formée en zone des basses eaux après 6 ans d'immersion (FeS^* : mackinawite nanocristalline, RV : rouille verte, G : goethite, L : lépidocrocite, Fe_3O_4 : magnétite).

L'arrêt de la protection en zone des basses eaux conduit à une augmentation de la cinétique de corrosion qui semble dépendre de la couche préalablement formée sous protection, et notamment du dépôt calcomagnésien.

L'application d'une protection différée à des coupons non protégés pendant 4 à 5 ans provoque la transformation de la rouille verte sulfatée en rouille verte carbonatée résultant probablement des modifications induites par le système de protection à l'interface métal/milieu (alcalinisation de l'interface favorisant la précipitation des carbonates).

La présence systématique de sulfure de fer résulte vraisemblablement d'une activité bactérienne de type bactéries sulfurogènes. La protection cathodique ne semble pas inhiber le développement bactérien mais ce résultat devra être conforté ou non par des analyses microbiologiques.

Le tableau 1 regroupe les composés identifiés par spectrométrie Raman et par diffraction des rayons X sur la couche interne du dépôt formé à la surface des coupons d'acier en zone des basses eaux, sur les sites des GPM du Havre et de Nantes-Saint-Nazaire.

3.3 Caractérisation électrochimique des dépôts formés

Les mesures électrochimiques ont montré des comportements similaires des coupons d'acier : la corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dissous, la réaction de réduction se produit dans les pores de longueur semi infinie de la couche de produits de corrosion conducteurs (FeS , Fe_3O_4) présente à la surface de l'acier.

Les couches formées à l'abandon renferment davantage de composés ferriques que celles obtenues sous protection cathodique.

La couche de dépôt de corrosion joue un rôle protecteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier sous-jacent. Le pouvoir protecteur est essentiellement déterminé par la couche interne.

La mise sous protection cathodique favorise la formation de dépôt dont le pouvoir protecteur est plus important que celui formé sur les coupons à l'abandon.

Le pouvoir protecteur de la couche formée ne semble pas être affecté par les modifications de protection dans les durées de l'étude (<12 mois sur 7 ans d'exposition).

Les mesures du courant local à la surface des coupons mettent en évidence d'une part, une hétérogénéité de la distribution de courant local à proximité de la surface sous protection cathodique (figure 4) et d'autre part, une corrélation entre la distribution du courant local et le recouvrement de la surface par le dépôt de corrosion de l'acier.

Tableau 1. Tableau récapitulatif des composés détectés par spectrométrie Raman et DRX au niveau de la couche interne présente à la surface des coupons d'acier exposées dans la zones des basses eaux sur les GPMH et GPMNSN.

Réf. Composé		GPMH					GPMNSN				
Désignation	Formule chimique	NP	PCP	PCD	RPC	PCA	NP	PCP	PCD	RPC	PCA
Rouille verte sulfatée	$Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}SO_4 \cdot 8H_2O$	X				X	X				X
Rouille verte carbonatée	$Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 2H_2O$		X	X	X			X	X	X	
Pyroaurite	$Mg^{II}_6Fe^{III}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$		X					X			
Mackinawite	FeS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Mackinawite nanocristalline	FeS _n	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Magnétite	Fe ₃ O ₄	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Lépidocrocite	γ-FeOOH	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Goethite	α-FeOOH	X			X	X	X			X	X
Chukanovite	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃				X	X				X	X
Dépôt calcomagnésien:											
- Brucite	Mg(OH) ₂										
- Calcite magnésienne	Ca _{1-x} Mg _x CO ₃	X			X		X			X	
- Carbonate de calcium	CaCO ₃	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
- Sulfate de calcium	CaSO ₄	X			X	X	X			X	X

NP: Coupons non protégés, PCP: Coupons sous PC permanente, PCD: Coupons dont la PC est différée, RPC: Coupons dont la PC est momentanément interrompue, PCA: Coupons dont la PC est arrêtée

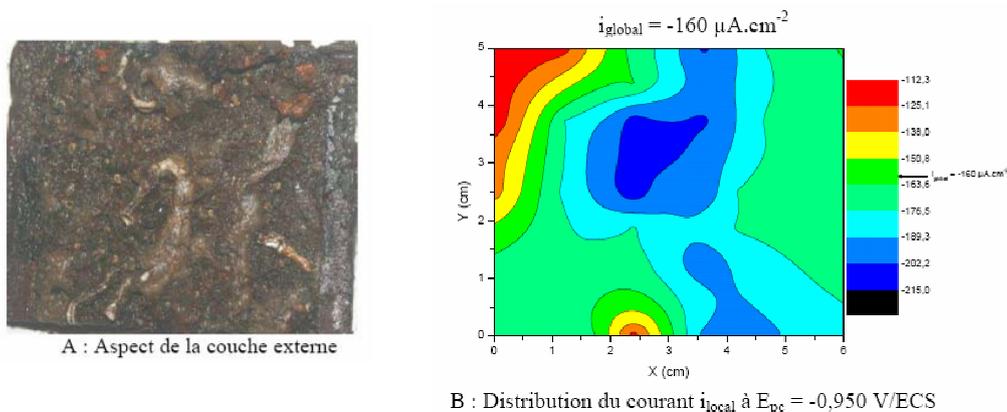


Figure 4. Distribution du courant local d'un coupon sous PC dont la protection a été interrompue momentanément pendant 6 mois (les courants les plus négatifs apparaissent en bleu et les courants les moins négatifs apparaissent en rouge).

4. Conclusions

Ce travail de recherche basé sur la caractérisation physico-chimique et électrochimique des dépôts formés à la surface de coupons d'acier dans des différentes conditions de protection en site portuaire a permis de mettre en évidence les principaux points suivants :

- La protection cathodique ne modifie pas fondamentalement les processus de corrosion de ceux observés à l'abandon (nature des produits de corrosion et stratification) en zone des basses eaux. La protection cathodique ne supprime pas la corrosion mais en réduit significativement la cinétique.
- La détection systématique de composé FeS témoigne très certainement d'une activité bactérienne associée aux bactéries sulfurogènes quel que soit le mode de protection. Ces bactéries sont couramment incriminées dans les processus de corrosion accélérée en zone de basses eaux. La protection cathodique ne semble donc pas inhiber le développement bactérien.
- La protection cathodique favorise la formation d'une couche de produits plus protectrice que celle obtenue à l'abandon.

Cette étude s'inscrit dans un programme de recherche pour lequel une synthèse générale est en cours de rédaction par les partenaires. Dans ce cadre, un guide de bonnes pratiques sera édité sous l'égide du CETMEF. L'objectif de ce guide est de mettre à disposition des gestionnaires des ouvrages en site maritime ou fluvial, un manuel pratique de conseils pour la mise en œuvre d'une protection contre la corrosion adaptée à la structure à protéger et au milieu d'exposition

Remerciements :

Nous tenons à remercier les Grands Ports Maritimes du Havre, de Nantes-Saint-Nazaire, de Marseille et de Dunkerque, le CETMEF, BAC Corrosion Control et ArcelorMittal pour leurs participations.

5. Référence bibliographique

PINEAU S., SABOT R., QUILLET L., JEANNIN M., CAPLAT C., DUPONT-MORRAL I., REFAIT P. (2008). *Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase*. Corrosion Science, Vol. 50, pp 1099-1111.