

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement CNRS UMR 7356

Corrosion et biocorrosion des aciers au carbone

R. SABOT, Ph. REFAIT, M. JEANNIN, C. REMAZEILLES A. ROMAINE (LaSIE) S. SABLE, I. LANNELUC (LIENSS)





Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

CNRS UMR 7356



4. Conception et durabilité d'éco-matériaux

Erika (12 décembre 1999)



Prestige (17 novembre 2002)



Pont sur le Mississipi à Minneapolis, Minnesota, USA (1er août 2007)





Coût de la corrosion Dans le monde : environ 5 tonnes d'acier par seconde En France : 1 euro par jour et par habitant

Contexte



- ✓ Corrosion : généralités
- ✓ Exemples
 - Corrosion localisée des structures métalliques en milieu marin : corrosion accélérée dans la zone des basses eaux
 - Corrosion des aciers en milieux argileux :

cas particulier du stockage des déchets radioactifs)



Pieu supportant un quai!!!!! (Crédit photo Samuel Pineau)



Corrosion induite par les bactéries BSR (Bactéries Sulfato-Réductrices)

Corrosion : généralités

Norme ISO 8044 : Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.





Corrosion : généralités



Corrosion généralisée



- * Mode de corrosion le plus commun
- * Attaque uniforme sur toute la surface
- * Perte de métal importante mais sans grandes conséquences (économique, sécurité)
- * Pour les aciers au carbone, vitesse moyenne : 0,1 mm/an
- * Intégré dans le dimensionnement des ouvrages

Corrosion maîtrisée



Corrosion généralisée / localisée



Corrosion généralisée / localisée

Corrosion localisée

Galvanique

Piqûre

Crevasse

Sous contrainte

Intergranulaire

Abrasion, frottement, et cavitation

Induite par les bactérie

Corrosion galvanique

- * différence de potentiel
- * Rapport de surface
- * Eau de mer = milieu très conducteur (100 fois plus que l'eau douce)

Corrosion galvanique

Corrosion par piqûre

Amorçage Sur des défauts chimiques ou physiques (inclusions,...)

dissolution $M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$

Propagation (Dans la piqûre)

acidification $M^{n+} + nH_2O \longrightarrow M(OH)_n + nH^+ \longrightarrow Agressivité /$

migration des chlorures (Cl⁻) \longrightarrow Agressivité /

Solution stagnante : $[O_2]$ dans la piqûre formation d'une pile entrel'intérieur et l'extérieur de la piqûre

Corrosion caverneuse

Corrosion caverneuse

Corrosion d'un acier inoxydable par un élastique !!!

Thermodynamique électrochimique

Pas d'information sur la vitesse de corrosion

$$I = I_{corr} \exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_{a}}\right) - I_{corr} \exp\left(-\frac{E - E_{corr}}{\beta_{c}}\right)$$

Si connaissance du courant global (courbe de polarisation)

Si cinétique de transfert de charges > cinétique de transport de matière

Eau de mer : 70% du globe

- Conductivité (100 X conductivité de l'eau douce)
- Action sur les films passifs

| Ion | Teneur (g/ kg) | Ion | Teneur (g/ kg) | Ion | Teneur (g/kg) |
|-------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| Cl | 19,354 | Cu ²⁺ | 0,412 | Sr ²⁺ | 0,008 |
| Na ⁺ | 10.77 | K+ | 0,399 | H ₃ BO ₃ | 0,0257 |
| SO ₄ ²⁻ | 2,712 | HCO ₃ - | 0,140 | F⁻ | 0,0013 |
| Mg ²⁺ | 1,290 | Br⁻ | 0,067 | | |

Stumm W., Morgan J.J., Aquatic chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3nd ed., Wiley-Interscience, 1996.

Corrosion marine des aciers au carbone eau de mer synthétique

Le monde microbien de la mer

Protozoaires

Microalgues

Virus

Moisissures

Bactéries

Size: 8 to 10 micro

Corrosion marine des aciers au carbone eau de mer naturelle

Corrosion marine des aciers au carbone eau de mer naturelle

Différentes durées d'immersion dans différents ports avec différents temps d'immersion

- Analyse des produits de corrosion
- > Analyse de la flore bactérienne cultivable et totale

Corrosion marine des aciers au carbone eau de mer naturelle

| Couches | 1 semaine | 2 semaines | 1 mois | 2 mois |
|---------|--|--|---|--|
| Externe | lépidocrocite | lépidocrocite / magnétite | goethite lépidocrocite | Lépidocrocite / goethite |
| Interne | lépidocrocite / rouille verte/magnétite | lépidocrocite / magnétite / rouille verte / goethite | Rouille verte mackinawite nano- cristalline | Rouille verte traces de goethite / lépidocrocite |

Étape initiale, faible influence des micro-organismes sur les produits de corrosion et les mécanismes de corrosion Dès un mois, apparition de sulfures de fer témoins de la mise en place d'une activité bactérienne (BSR) Influence sur les vitesses de corrosion?

Analyse biologique

✓ Forte diversité des espèces bactériennes selon les stades d'immersion et les conditions de culture.

 ✓ Variation de la proportion d'une même espèce en fonction du temps d'immersion

✓ Détection de BSR à 1 mois d'immersion concordant avec la détection de FeS au même stade d'immersion.

- ces bactéries sont difficiles à cultiver

- il est possible qu'un consortium bactérien, présent dans l'enrichissement, favorise leur croissance.

Autres souches d'intérêt :

• 2 semaines, 1 mois et 2 mois : **BSO** (oxydation des sulfures, sulfites et thiosulfates)

- 1 semaine et 2 mois : BFO (production de Fe^{III})
- 1 mois : BTR
- 2 mois : bactéries sulfurogènes (réduction du soufre en sulfure)
- 2 mois : BFR

Caractérisation des produits de corrosion (échantillon immergé 11 ans)

[1] R. Melchers, T. Wells, Corrosion Science 48 (2006) 1791-1811

Modèle phénoménologique (R.E. Melchers et coll.)

1-2 : vitesse de corrosion contrôlée par la diffusion de O2 (au travers de la couche de produits de corrosion : phase 2)
3-4 : vitesse de corrosion contrôlée par l'activité métabolique des bactéries (BSR, BSO, BPA,..)(par le transport des nutriments : phase 4)

FeS réparti de façon homogène à la surface du métal

Influence uniforme des bactéries

corrosion généralisée

FeS réparti de façon hétérogène

processus spécifiques dus au développement local de consortiums bactériens particuliers
développement local de BSR particulières, les BSR électroactives (capables de prendre les électrons directement au métal)
?

Corrosion localisée

- Création d'un laboratoire souterrain à 500 m de profondeur
- Fort pouvoir confinant de l'argilite
- Réversibilité du stockage durant les 100^{ères} années

Dossier 2005 : ANDRA research on the geological disposal of high-level radioactive waste

Choix des matériaux :

Bonne connaissance de la corrosion des aciers au carbone

- Apport des analogues archéologiques
 - vitesses de corrosion
 - produits de corrosion susceptibles de se former
 - homogénéité de la corrosion

Exemple d'un clou de Glinet (16^{ème} siècle)

- Protection cathodique du colis primaire par l'acier au carbone

Problème : présence de sulfures (bactéries, pyrite) !

Objectif:

Préciser le comportement à long terme (4000 ans) des aciers au carbone dans des sols argileux anoxiques T = 90° C – 30° C

Méthode :

Accélération de la corrosion par polarisation anodique à différentes densités de courant imposées (20 à 500 μ A/cm2) et suivi du potentiel en fonction du temps

solutions de différentes concentrations en NaHCO3 et NaCl (0,1 M NaHCO3+ 0,05 M NaCl et 0,01 M NaHCO3 + 0,01 M NaCl)

Electrode d'acier S235 sous une couche (5 mm ép.) d'argilite du COXbroyée (couche de 5 mm d'épaisseur)

 $T = 80^{\circ}C$, pH = 7 (ajusté en début d'expérience)

Dans certains cas (rapport carbonates/sulfures)

formation d'une couche hétérogène
 corrosion localisée

SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

SVET PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Cartographie par S_{canning}V_{ibrating}E_{lectrode}T_{echnique} de l'électrode à l'abandon en conditions aérées

- Présence de zones majoritairement cathodiques sur les zones recouvertes de chukanovite et de mackinawite
- Présence de zones majoritairement anodiques sur la magnétite

Cartographie par SVET lors de la polarisation de l'électrode à 25 µA/cm² en conditions aérées

- Renforcement des zones anodiques, zones cathodiques toujours présentes
- Protection contre l'oxydation des produits de corrosion dans les zones cathodiques (chukanovite et mackinawite)

Etude du coupage galvanique

- Mesure du courant circulant entre les deux électrodes et du potentiel mixte
- Magnétite attendue sur les surconteneurs
- La magnétite est semi conductrice
- Effet important du rapport des surfaces (R = S_c/S_a)
- Densité de courant présentée par rapport à la surface de l'anode

SVET : Courant de couplage entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier

Couplage entre la magnétite et l'acier sous argilite à 80°C

- Formation d'une couche de magnétite poreuse sur l'acier
- Baisse du couplage galvanique

Image de électrode d'acier à l'issu du couplage (R=0,55)

Homogénéisation entre l'anode /cathode par formation d'une couche de magnétite sur l'acier

Couplage galvanique entre la magnétite et l'acier sous argilite à 80°C : effet d'un ajout de Na₂S

- Augmentation du couplage suite à l'ajout de Na₂S
- Pour des durées plus longues, couplage plus élevé qu' en absence de sulfure
- Formation de sulfures de fer (FeS et Fe₃S₄) et de chukanovite sur l'électrode d'acier

Surface de l'électrode d'acier à l'issu du couplage

Nature différente des deux électrodes permettrait au couplage de se maintenir

Protection contre la corrosion

Action sur le matériau et l'environnement chimique

Protection cathodique contre la corrosion

Protection cathodique

Principales applications de la protection cathodique pour les ouvrages immergés en mer

