ETUDE DE LA CORROSION MARINE POUR LA PROTECTION DES OUVRAGES DE L'USINE MARÉMOTRICE DE LA RANCE

Revêtements et métaux nobles

MARINE CORROSION STUDY FOR THE PROTECTION OF THE RANCE TIDAL POWER STRUCTURES

Lining and non-corrosive metals

PAR S. LICHERON ET J. SANHÈS,

INGÉNIEURS A L'ÉLECTRICITÉ DE FRANCE

Les études de corrosion marine entreprises par l'Electricité de France concernant la protection des ouvrages de l'usine marémotrice de la Rance ont fait l'objet d'une présentation en novembre 1961 au Comité Technique de la Société Hydrotechnique de France, puis de publications (Mémoires et Travaux de la S.H.F., supplément au n° 1/1962).

L'exposé qui va suivre a pour objet de préciser et de développer certaines études et remarques qui n'avaient pu l'être alors, en raison du volume et du nombre des questions évoquées. On examinera donc successivement :

- l'importance de l'épaisseur des films de peinture;
- le pouvoir anti-salissure des zincs;
- la corrosion d'un arbre de groupe d'essais.

The marine corrosion studies undertaken by Electricité de France in connection with the protection of the Rance tidal power station structures were the subject of a paper to the Technical Committee of the Société Hydrotechnique de France in November 1961 and were later published in the Mémoires et Travaux de la S.H.F., supplement to N° 1/1962.

The object of the following account is to clarify and develop certain studies and remarks which had to be passed over at the time owing to the number and length of the questions which ensued. The following points will be examined:

- 1) The importance of the paint film thickness;
- 2) The anti-fouling properties of zinc;
- 3) Corrosion of a test unit shaft.

L'IMPORTANCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM

L'épaisseur d'un revêtement organique est un facteur influant sur son efficacité et sur sa durabilité. Elle assure la bonne couverture des irrégularités provoquées par la rugosité de la surface à protéger et contribue à *retarder* la pénétration des ions agressifs jusqu'à l'interface métal/peinture.

Notre objet a été de tenter de déterminer quelle était l'importance de cette influence dans le cas de systèmes vinyliques chargés de protection en immersion en eau de mer.

Rappelons brièvement que les systèmes vinyliques sont composés en général :

- d'une couche d'impression (Wash Primer) dont le rôle est de passiver le métal et de

permettre l'adhérence du revêtement proprement dit;

- de couches primaires inhibitrices;
- de couches de finition dont la fonction sera de protéger la couche primaire contre l'ambiance de ses sollicitations particulières (dépôts de salissures, par exemple).

Les essais, effectués avec divers systèmes vinyliques pré-sélectionnés pour leur comportement, sont conduits sur des éprouvettes ayant subi la même préparation de surface consistant en un sablage à blanc au corindon, en évitant de pousser le sablage jusqu'à la formation de pointes. L'état final obtenu correspondant à l'étalon n° 18 fin du Rugotest n° 3 établi par le Labora-

Wash Primer = $10\ \mu$ — Primer = $40\ \mu$

Wash Primer = $10\ \mu$ — Primer = $70\ \mu$

Wash Primer = $10\ \mu$ — Primer = $100\ \mu$

Wash Primer = $10\ \mu$ -- Primer = $130\ \mu$

FIG. 1

FIG. 2

Influence de l'épaisseur sur l'efficacité de la protection.

toire Central de l'Armement, ce qui donne une rugosité moyenne de 25μ et une hauteur de rugosité maximale d'environ 60μ .

L'application du Wash Primer du système est faite pour toutes les éprouvettes sous une épaisseur de 10μ . Les primaires sont appliqués ensuite en nombre variable de couches donnant des épaisseurs allant de 40 à 130μ . Une couche de finition d'épaisseur uniforme de 30μ est appliquée sur certaines séries d'éprouvettes, les autres n'en comportant pas.

Pour concrétiser la relation existant entre l'efficacité d'un revêtement protecteur et son épaisseur (fig. 1) nous avons donné une note sur 20, inversement proportionnelle à la surface attaquée. Ces cotations, effectuées périodiquement, sont relatives au centre de l'éprouvette, c'est-à-dire en faisant abstraction d'un périmètre de deux centimètres de largeur considéré comme bords qui sont cotés séparément.

Les graphiques 2, 3 et 4 présentent les résultats

FIG. 3

Influence de l'effet de bord sur la valeur de la protection.

tats ainsi obtenus relatifs à deux systèmes vinyliques, leur examen conduit aux remarques suivantes :

- les qualités intrinsèques des produits ont une influence primordiale sur la valeur de la protection;
- les systèmes ne commencent à avoir une valeur protectrice valable (compte tenu de leur qualité propre) que lorsque les couches primaires atteignent une épaisseur de 70μ ;
- à échéance d'une immersion de trente mois, l'augmentation de l'épaisseur des couches primaires de 70 à 130μ améliore l'efficacité, en moyenne 12% pour les surfaces dénommées centre et dans un rapport de 1 à 2 pour les zones périphériques soumises aux effets de bords. Ce gain montre l'intérêt que peut apporter l'application d'une étroite bande supplémentaire le long des zones soumises à cette action des bords ou similaires (soudures, boulons, trous, rivets, angles). Toutefois,

FIG. 4

Influence de l'épaisseur sur la durabilité de la protection.

l'influence de cet effet de bords est telle qu'il doit être combattu dès son origine par meulage et arrondi des angles vifs;

- la durabilité de la protection est fonction croissante de l'épaisseur dans certaines limites de coexistence des propriétés mécaniques physiques et physico-chimiques du film.

En conclusion, pour avoir une efficacité voisine de son optimum, il semble qu'un film vinylique chargé de protection en immersion en eau de mer et appliqué sur une surface sablée de rugosité moyenne de 25μ et de hauteur maximale de rugosité de 60μ doit comporter :

- un Wash Primer dont l'épaisseur est de l'ordre de 10μ ;
- des couches primaires dont l'épaisseur totale soit comprise entre 110 et 130μ ;
- des couches de finition complétant l'épaisseur totale du système à environ 180 à 200μ .

LE POUVOIR ANTI-SALISSURE DES ZINCS

Nous ferons un large appel aux essais de M. Romanovsky sur ce sujet, essais qu'il a menés dans notre station immersion et dont les principaux résultats ont été publiés dans *Corrosion et Anticorrosion* de juillet 1962.

L'eau de la Rance est un milieu très habité, et de nombreux organismes vivants se fixent d'une manière permanente sur les ensembles immergés. On y trouve des algues, des hydraises, des bryozoaires, des serpules, des balanes, des ascidies et des tubes de vers (fig. 5).

Des éprouvettes en zinc, après quatre années d'immersion, ne présentaient que des petites algues et des hydraises, ces salissures ayant fait leur première apparition après seize mois, se sont développées avec une lenteur extrême (fig. 6).

Sur des éprouvettes d'acier protégées par métallisation ou galvanisation au zinc, l'efficacité contre les dépôts de salissures s'effondre à l'apparition de piqûres de rouille.

Sur les peintures au zinc, les salissures se déposent dès la première saison.

Des éprouvettes d'acier, protégées par métallisation au zinc, exposées à l'immersion-émersion, sont particulièrement favorables au dépôt d'algues vertes.

En conclusion, on constate que le zinc a des propriétés antisalissures certaines et que ses revêtements par métallisation ou galvanisation les conservent dans les limites de leur excellent pouvoir anticorrosif.

FIG. 5

Eprouvette témoin
en ardoise,
après deux années
d'immersion.

FIG. 6

Eprouvette
en zinc 99,99 %,
après quatre années
d'immersion.

LA CORROSION D'UN ARBRE DE GROUPE D'ESSAIS

En 1956, deux groupes turbine-pompe modèles réduits, étaient mis en service sur les lieux mêmes de la future usine marémotrice de la Rance. Ils étaient destinés à permettre l'expérimentation des métaux nobles envisagés pour les roues et ceinture des groupes industriels.

L'examen des corrosions constatées sur les arbres de ces groupes nous amènera à en exposer les causes probables et à souligner notamment les précautions à prendre dans l'utilisation des aciers inoxydables.

Les groupes (fig. 7), comprennent essentiellement :

- un bulbe en acier ordinaire peint;
- un arbre en acier martensitique 13 % de chrome;
- un moyeu de roue en 18/8/Mo;
- une roue pouvant être équipée de pales en cupro-aluminium ou en acier inoxydable de nuance comprise entre 17 et 20 % de chrome;

L'arbre repose sur trois supports :

- deux paliers en polyester garnis de graphite;
- une butée roulement baignant dans l'huile.

L'exploitation d'une première période de 10 000 h conduit aux observations suivantes :

- sur toute la surface des arbres en contact avec l'eau de mer apparaissent des attaques sous forme de piqûres constituées d'un microtrou communiquant avec une caverne intérieure. Sur ces piqûres, dont le nombre est élevé, la rouille foisonne et diffuse (fig. 8);
- les portées sous les paliers immergés présentent une corrosion par cratères (certains atteignant 6 mm de profondeur), le début de ces attaques s'étant manifesté après 2 000 h.

Une deuxième période de 9 000 heures a suivi celle-ci, après chemisage des portées en acier inoxydable 18/8; toutes choses restant égales par ailleurs :

- la surface hors des portées a vu une évolution lente des attaques existantes;
- les portées sous les paliers immergés ont vu apparaître les premières attaques après 7 000 h. Leur intensité sur cet acier 18/8 est très fortement diminuée. Après 9 000 h, sur quatre portées examinées : deux comportent quelques micro-attaques, une est intacte, une seule présente un cratère important, (fig. 9). (Notons l'emplacement de ces attaques qui se situe au centre de la portée.)

Quelles sont les causes probables des corrosions observées?

Il s'agit, en fait, de la combinaison d'un certain nombre de réactions qui entrent en jeu simultanément.

L'origine des piqûres est due tout d'abord à l'agressivité spécifique du milieu pour l'alliage. Nous savons en effet qu'en immersion en eau de mer les aciers à 13 % de chrome se piquent très rapidement.

De plus, dans cet ensemble complexe, à cette agressivité spécifique vient se superposer une action due aux couples galvaniques et si l'arbre se trouve légèrement anode vis-à-vis de la roue et de ses paliers, cet ensemble est globalement cathode vis-à-vis de l'acier.

Précisons que les métaux employés (hormis l'acier) ont des noblesses voisines et qu'ils sont stables en association, la densité maximale du couple arbre/palier-roue ne dépassant pas $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur l'arbre.

FIG. 7
Constitution
d'un groupe
d'essai.

Sous les paliers, il semblerait qu'un phénomène d'aération intervienne et devienne prépondérant par rapport au type de corrosion signalé sur l'ensemble des surfaces.

En effet, nous avons noté les principales attaques au centre de la portée, c'est-à-dire là où l'oxygène a le plus de difficulté à parvenir.

De plus, du fait de la rotation et de la vitesse d'écoulement, la roue se trouve être dans un milieu très aéré, et un couple d'aération différentielle s'établira entre la roue et les portées, celles-ci étant les anodes.

Comme l'ont montré ces remarques, un cer-

tain nombre de conditions doivent être respectées dans l'utilisation des aciers inoxydables; elles sont généralement connues et très souvent oubliées, nous les rappellerons donc :

- choix de la nuance optimale, compte tenu du milieu agressif;
- maintien d'une certaine vitesse de circulation de l'eau;
- éviter les zones de stagnation des liquides;
- utilisation dans des conditions telles que les organismes ou les particules solides ne puissent y adhérer.

FIG. 8

Arbre en acier martensitique 13 % de chrome, après 10 000 h de service sur un groupe d'essai.

FIG. 9

Portée d'arbre en acier inoxydable 18/8, après 8 100 h de service sur un groupe d'essai.

DISCUSSION

Président : M. BERGERON

M. le Président remercie M. LICHERON et ouvre la discussion.

M. LICHERON, sur une demande de M. GENTILHOMME relative au groupe d'essai, confirme que l'arbre a 65 mm de diamètre et précise que la vitesse de rotation du groupe est de 1 500 tr/mn.

M. GENTILHOMME en déduit que, la turbine d'essai étant à l'échelle 1/18^e(1), la turbine mère doit tourner normalement à 94 tr/mn et, à l'emballlement, à 380 tr/mn, ce qui donne, avec un arbre de 930 mm de diamètre, des vitesses linéaires respectives de 4,60 m/s et 18 m/s. Ces précisions sont importantes, car elles vont mettre en jeu le phénomène de dépolarisation. En effet :

1° dans une liqueur stagnante, la dépolarisation étant extrêmement faible, le métal en contact avec le carbone se corrode très peu;

2° d'après Portevin, on sait que des teneurs relativement réduites de corps étrangers dans l'électrolyte peuvent modifier d'une façon importante la vitesse de corrosion.

M. GENTILHOMME donne ensuite quelques renseignements sur des documents traitant de la corrosion.

L'Institut de Recherches de la Construction Navale, (opuscule de 20 pages sur la corrosion des arbres porte-hélice) précise que le phénomène de destruction par piqûres est essentiellement un effet électrochimique. Ce qui réduit à néant la cause de corrosion par aération différentielle, invoquée en mars 1962 et, concernant la corrosion de l'arbre aux portées sur paliers graphités de la turbine d'essai.

M. DAUBOIS, dans la *Revue du Nickel* de mai 1938, a publié des travaux pratiques sur la « corrosion des aciers inoxydables, dans de l'eau salée, en présence de charbon de cornue avec dépolarisant ».

Ces travaux se rapportent à des essais sur 12 échantillons d'acier 18/8 et M. DAUBOIS stipule : « Les aciers inoxydables ne s'attaquent que par points en donnant de petites cavités globulaires. »

Ces essais pratiques, illustrés de photos, sont lumineux et très instructifs.

Un article extrait de *Steel pipes for underground mains* indique que, par rapport à l'hydrogène, le potentiel du carbone est + 0,90 V et les auteurs prescrivent que, pour éviter le « couple électrique » qui corrode, il faut, à moins de précautions spéciales, éviter de juxtaposer le carbone à d'autres métaux.

Dans un remarquable mémoire sur la corrosion des métaux liés à du graphite, publié en juillet 1958, le Dr Ross admet des potentiels de + 0,450 V par rapport au calomel dans de l'eau salée. Il a fait des essais avec de l'acier doux, du plomb, du nickel, du cuivre, de l'acier inoxydable et du titane.

MM. PARIZOT et DAHAN de la Société « Le Carbone-Lorraine », dans un mémoire intitulé « Potentiel du carbone par rapport à un électrolyte » paru dans la revue *Chimie et Industrie*, trouvent + 0,480 V par rapport à l'électrode au calomel.

Dans le mémoire « Le couple galvanique aluminium-graphite dans la corrosion des alliages légers » qu'on peut se procurer à « L'Aluminium Français », le Docteur Anna PRATI, de Milan, indique que Marianini a déterminé la valeur du potentiel du carbone dans l'eau de mer.

Les Russes Titov et Semkova ont étudié la corrosion du plomb en contact avec du graphite dans une solution à 35 % d'acide chlorhydrique à 25 °C. Ils ont trouvé une différence de potentiel de 1,054 V sous 0,68 mA, et

ils concluent que la protection du graphite par le plomb dans les réacteurs est mauvaise.

La revue américaine *Powers* de mars 1956, indique dans son article « Mechanical Seal » (Garnitures mécaniques) que, dans l'eau de mer, en présence de carbone-graphite, il y aura — avec la plupart des métaux — le phénomène d'électrolyse. C'est la loi de Faraday, de dissolution du métal, qui s'applique quand le groupe tourne.

Cette documentation montre le sérieux du problème du joint graphite dans un électrolyte.

M. GENTILHOMME pose ensuite à M. LICHERON la question suivante :

Il a fallu 5 mn pour enlever et remplacer la douille (de l'arbre) en acier inoxydable rongée par l'électrolyse dans la petite turbine d'essai; combien faudrait-il de temps pour cette même opération — qui vraisemblablement n'a pas été prévue — dans la turbine mère?

M. LICHERON indique que les groupes industriels ne sont pas de même conception que ces groupes d'essais en ce qui concerne le joint d'étanchéité.

M. GENTILHOMME remarque que les arbres de ces groupes ont des portées-joints en carbone.

M. LICHERON précise que la pièce d'usure des groupes (pièce en contact avec le graphite) industriels est en acier inoxydable à 20 % de chrome; que l'eau d'arrosage du joint est filtrée et qu'elle circule à une certaine vitesse, ce qui présente trois conditions d'amélioration. D'ailleurs, un groupe prototype, installé à Saint-Malo depuis trois ans ne présente à ce jour aucune des corrosions constatées sur les groupes d'essais, confirmant ainsi que les phénomènes observés ne provenaient pas essentiellement de la présence du graphite.

M. GENTILHOMME est d'accord sur ce que le groupe prototype est immergé depuis trois ans, mais une immersion avec immobilité quasi totale est sans aucun intérêt eu égard au phénomène de polarisation; ce qui seul doit compter, ce sont les heures effectives de fonctionnement.

M. LICHERON confirme les différences de potentiels à circuit ouvert données précédemment entre le graphite et les différents métaux, mais rappelle que la pente des courbes de polarisation et leur forme sont les facteurs déterminants du couple entre deux métaux. Or, justement, dans les travaux du Dr Ross, on constate que le couple existant entre le graphite et l'acier inoxydable ne dépasse pas $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce que nous avons également trouvé.

M. P. BARRILLON dit que l'Institut de Recherches de la Construction Navale avait eu des questions à formuler au sujet des premiers rapports de MM. LICHERON et SANHÈS et de MM. LEGRAND et LAMBERT (2), et remercie les auteurs d'avoir bien voulu répondre à ces questions et la S.H.F. d'avoir consacré une partie d'une de ses séances à leur examen.

M. P. BARRILLON ajoute que les rugosités ont été mesurées par MM. LICHERON et SANHÈS à l'aide du Rugolast et qu'une notice du constructeur donne pour l'éta- lon n° 18 une rugosité de 12,5. N'est-ce pas plutôt le n° 19?

M. LICHERON confirme qu'il s'agit bien du n° 18, mais que deux indices sont définis pour représenter un état de surface :

1° l'indice R_a : écart moyen arithmétique du profil par rapport à la ligne moyenne qui, pour le n° 18, est égal à $12,5 \mu$;

(1) *Mémoires et Travaux de la S.H.F.* Supplément au volume I-1962 « La Rance », page 58.

(2) Voir *Mémoires et Travaux de la S.H.F.*, supplément au volume I-1962, La Rance.

2° l'indice R_p : profondeur d'aplanissement, qui correspond à la distance moyenne arithmétique pour la longueur de base entre l'enveloppe et le profil réel. Ce facteur R_p égal à 25μ pour le n° 18 est celui donné précédemment.

M. P. BARRILLON présente trois autres remarques :

1° Au sujet de l'efficacité du revêtement, la Confédération des fabricants de peintures et de vernis a édité récemment des échelles européennes de corrosion; à l'avenir, il serait intéressant de se rallier à ces échelles qui ont été établies à l'aide de documents photographiques fournis en 1961 par le Comité de Corrosion de l'Académie Royale Suédoise des Sciences Techniques;

2° Dans un mémoire, M. Romanovsky écrivait que les zincs impurs avaient un pouvoir antifouling plus grand que les zincs purs. Ceci peut sans doute s'expliquer par le fait que dans un zinc impur il y a auto-consommation entre les impuretés du métal et le métal lui-même (3).

Par contre, pour une plaque de zinc isolée, l'entrée en solution du zinc sera plus forte sur le métal le moins pur qui sera donc protégé de façon plus efficace contre les salissures (4).

3° D'autre part, il semble résulter du schéma de montage que l'arbre est isolé du corps du groupe du fait de l'absence de contacts directs métal sur métal. Cet arbre peut avoir été soumis à des corrosions galvaniques, en particulier lorsque la roue était équipée de pales en cupro-aluminium. Le même cas s'est posé sur des navires où il s'est produit des corrosions dues à des couples galvaniques entre l'arbre et l'hélice en bronze ou laiton. Une des méthodes qu'on emploie pour remédier à cet inconvénient consiste à mettre l'arbre à la masse de façon à reporter le courant sur l'ensemble du navire et à diminuer l'intensité du courant sur l'arbre.

M. LICHERON répond aux points soulevés par M. P. BARRILLON :

1° La Confédération des Fabricants de Peintures et Vernis a édité des échelles d'enrouillement et si ce critère n'a pas été retenu pour les essais présentés ici, c'est que nous avons voulu prendre en considération les différents défauts des films de peinture, tels que cloquage, craquelure, crocodilage, décollement... qui apparaissent avant ou avec la rouille; nous permettant ainsi une sélectivité plus rapide, plus fine.

La destruction des films vinyliques immergés ne présente d'ailleurs pas les mêmes figures que les peintures à l'huile figurant sur les échelles nommées.

2° M. Romanovsky écrivait que des éprouvettes en zinc à 99,99 % présentaient moins de salissures que les zincs à 98,50 %, tandis que l'inverse était constaté sur des

éprouvettes galvanisées. Toutefois, les éprouvettes galvanisées au zinc pur présentant des piqûres de rouille, je pense que l'apparition des salissures était liée à ce phénomène.

De ce fait on peut conclure avec M. Romanovsky que le pouvoir antifouling de revêtement au zinc est lié au pouvoir anticorrosif. Quant au moins bon comportement des galvanisations à 99,99 % de zinc, il doit être attribué, je pense, à une moins bonne réussite de la galvanisation de celle-ci par rapport au dépôt à 98,5 % de zinc.

3° Dans tous les cas, l'arbre d'une turbine hydraulique est mise à la masse de part et d'autre de l'alternateur. Dans le cas présenté, l'arbre est en acier inoxydable et les couples avec les alliages même cuivreux sont très faibles et sont à considérer comme des couples très stables.

M. CANEVELIS demande dans quelle mesure on peut ne pas tenir compte du phénomène de fatigue sous corrosion, d'après les expériences faites sur des éprouvettes stables et sur un arbre de machine tournante.

M. LICHERON répond que la pièce d'usure n'est qu'une pièce d'usure non soumise à des efforts mécaniques. Toutefois, aux portées vient s'ajouter l'effet des frottements et usure qui ont tendance à détruire le film protecteur de l'acier inoxydable.

M. CANEVELIS remarque que le phénomène de fatigue sous corrosion résulte en effet de l'existence de contraintes mécaniques ainsi que de la présence d'un milieu corrosif, dont l'action simultanée augmente l'intensité de corrosion. Aussi, une augmentation de la vitesse de rotation d'un arbre dans l'eau de mer fera croître la valeur :

- des facteurs mécaniques, d'une part :
 - valeur absolue des contraintes,
 - fréquence d'application des efforts qui influe sur la limite de fatigue;
- des facteurs de corrosion, d'autre part :
 - température de frottement de l'arbre,
 - présence de vapeur d'eau par cavitation localisée sur des rugosités.

L'augmentation de ces différents paramètres s'est révélée être une cause importante d'abaissement de résistance à la corrosion des parties tournantes de machine.

M. LICHERON est bien d'accord sur le fait que les vitesses de circulation du liquide changent les courbes de polarisation. C'est le sujet que vont traiter MM. LEGRAND et LAMBERT.

M. le Président félicite, au nom de tous, M. LICHERON pour son rapport particulièrement intéressant apportant des conclusions précises et des recettes pratiques très précieuses aux réalisateurs.

Il remarque qu'il a fallu des travaux de l'importance de ceux de la Rance pour que puissent être poursuivis systématiquement de telles recherches, alors que les multiples cas de stations de pompage en eau de mer réalisés depuis le début du siècle n'avaient permis que des progrès relativement limités basés sur des résultats expérimentaux.

Il remercie également les personnes ayant pris part à la discussion, mettant ainsi en évidence l'intérêt du sujet.

(3) Dans la Marine, on exige, pour les zincs de protection cathodique, une très grande pureté : 99,996 %, la teneur en fer étant limitée à 0,0014 %, car, en présence de fer ou de cuivre, il se forme rapidement sur le zinc des zones cathodiques qui infléchissent le flux d'électrons, cas défavorable pour la protection cathodique. (Note donnée par M. P. BARRILLON après la séance.)

(4) Il faudrait demander à M. ROMANOVSKY et à M. SOUSKÉ, leur avis sur ce point.

(Note donnée par M. P. BARRILLON après la séance.)