

durabilité

durability



BREVET P., OLIVIE F. et RAHARINAIVO A.

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, France

Essais mesurant l'agressivité des matériaux de remblai vis-à-vis des métaux

The development of tests related to corrosivity of embankment soils on metals

The factors effecting metal corrosion in soils are reviewed. The representivity and the reproductibility of tests available to determine the corrosivity factors are described. Systematic tests of embankment soils shows the usefulness of the tests and allowed these tests to be evaluated.

1 - GENERALITES

Les phénomènes de corrosion par les sols des métaux enterrés sont bien connus dans les études d'implantations de canalisations, réservoirs ou pieux pour lesquelles le sol est peu ou pas remanié et conserve ainsi l'essentiel de ses caractéristiques liées à son hétérogénéité (à courte et grande distance) ou à la présence de terre végétale.

La possibilité d'utiliser un remblai d'origine et de nature totalement indépendantes du site d'implantation d'un ouvrage permet d'envisager le choix de ce matériau en fonction de critères chimiques et électrochimiques précis en éliminant au mieux les paramètres aléatoires tels que l'hétérogénéité à grande distance ou la présence de terre végétale. Il convient alors de choisir et d'adapter des essais représentatifs de la corrosivité d'un matériau de remblai qui prennent en compte les différents facteurs susceptibles de déterminer le mode et la cinétique des attaques des métaux mis en contact avec ce sol, nonobstant l'influence du site d'implantation. Les facteurs retenus pour la caractérisation des remblais en fonction des mécanismes reconnus de corrosion des métaux sont :

- la granulométrie
- la nature chimique des granulats
- la teneur en eau, qui est liée à la porosité
- la résistivité (ρ)
- les teneurs en sels solubles
- l'activité en ion hydrogène (pH)
- l'alcalinité totale et l'acidité totale
- l'activité biologique.

A ces facteurs propres au sol il convient d'ajouter un facteur de compatibilité sol-métal que l'on caractérisera par des paramètres électrochimiques tels que : résistance de polarisation, courant de corrosion,....

2 - MISE AU POINT D'ESSAIS SPECIFIQUES

Si l'ensemble des facteurs que nous venons de rappeler correspondent à des grandeurs et des méthodes de mesure normalisées, il a été nécessaire pour certaines d'entre elles d'adopter des conditions de mise en oeuvre propres aux matériaux grenus naturels ou artificiels utilisés généralement au contact des métaux de renforcement des sols. Ces méthodes d'essais ne sont donc pas identiques à celles qui ont été proposées par STEINRATH (1) pour l'étude de la corrosion des conduites souterraines.

2.1 - DETERMINATION DE L'ACTIVITE EN ION HYDROGENE (PH) DE L'ACIDITE TOTALE DES TENEURS EN SELS SOLUBLES

Dans un sols naturel l'eau est l'agent principal des phénomènes de corrosion. La recherche de sa corrosivité conduit à l'utilisation d'une méthode d'extraction des divers ions susceptibles de la caractériser.

Nous avons retenu comme méthode, l'extraction aqueuse effectuée, dans des conditions définies, sur le matériau non broyé mais exempt de ses grains les plus grossiers. Cette extraction s'effectue à température ambiante, à masses égales d'eau distillée et de matériau sec. Après agitation et maintien en contact de plusieurs heures une partie de la phase aqueuse est prélevée et filtrée (ou centrifugée). Les essais s'effectuent sur ce prélèvement en suivant les méthodes normalisées d'analyse des eaux. Les caractéristiques suivantes sont relevées : pH, acidité totale, alcalinité totale, dureté, teneurs en sulfates, chlorures, nitrates, phosphates et sulfures.

L'expérience a montré qu'en prenant un échantillon de sol de plus d'un kilogramme après élimination des

des granulats de taille supérieure à 25 millimètres les valeurs obtenues sur un prélèvement homogénéisé variaient peu d'un échantillon à l'autre.

2.2 - RESISTIVITE

Cette détermination globale est destinée à prendre en compte divers facteurs de la corrosivité ; teneurs en sels, granularité, teneur en eau.. Elle est effectuée sur un échantillon de matériau exempt de ses grains les plus gros, dans une cellule en matériau isolant, de géométrie simple (parallélépipède rectangle). Les dimensions minimales imposées doivent permettre le "compactage" du matériau et la présence d'un nombre suffisant de granulats dans une même section ; c'est pourquoi nous avons retenu en supposant éliminés les granulats de diamètre supérieur à 25 mm, une section carrée de 10 x 10 cm et une longueur de mesure supérieure ou égale à 20 cm. Par ailleurs la teneur en eau est évaluée au niveau de compartiments "eau" séparés du sol par les électrodes (figure 1) (compartiments représentant 10 % du volume total de la cellule).

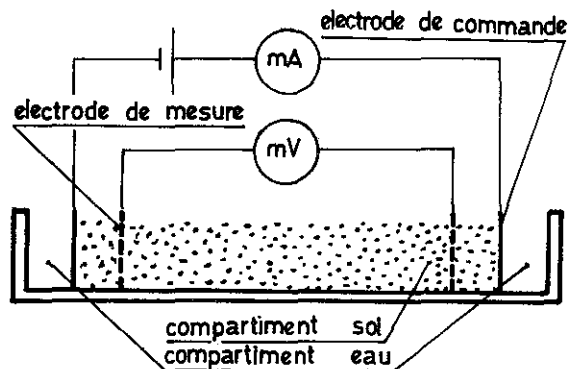


FIGURE N° 1 - SCHEMA DE MESURE DE LA RESISTIVITE

Il est possible dans ce type de cellule de déterminer la teneur en eau de rétention, la teneur en eau à saturation, la résistivité du sol, le pH du sol et le pH de l'eau au contact du sol. Ces trois derniers paramètres sont des fonctions du temps et de la teneur en eau. Les mesures effectuées sont le pH et la résistivité du sol à l'état d'emprunt le pH et la résistivité après addition d'un volume d'eau fixe, le pH et la résistivité du sol après une heure et vingt quatre heures de saturation en eau distillée.

2.3 - ESSAIS ELECTROCHIMIQUES

2.3.1 - DETERMINATION DU COURANT DE CORROSION

Ces essais ne sont pas caractéristiques d'un matériau de remblai mais de l'association d'un métal donné à ce matériau de remblai.

Leur but est d'évaluer la vitesse de corrosion (dissolution généralisée) et d'obtenir : soit un classement des métaux dans un sol défini ; soit un classement des matériaux de remblai pour un métal unique.

Les méthodes de STERN (2) SCHWERDTFEGER (3) ou de DENISON (4) peuvent être appliquées, mais leur utilisation pour la prévision quantitative à long terme doit s'appuyer sur une longue expérience. Les deux premiers essais utilisent la polarisation des métaux. Les conditions d'essais qui ont été retenues doivent diminuer la dispersion des résultats tout en restant significatives des conditions réelles.

C'est pourquoi ces deux essais s'effectuent sur l'eau extraite dans les conditions du paragraphe 2.1 avec saturation en oxygène ou en azote. Le métal d'essai est nettoyé et poli avant chaque essai dont toutes les phases doivent suivre une chronologie établie (durée de préparation, durée d'immersion des électrodes avant essai, vitesse d'essai...).

2.3.2. - CONDITIONS (POTENTIEL) D'EQUILIBRE.

Une autre technique peut être retenue pour l'étude du couple métal-matériau de remblai. Il s'agit du relevé du potentiel d'équilibre du métal au contact du sol saturé. Cette mesure associée aux analyses chimiques (cf 2.1) permet de représenter cet équilibre dans le diagramme tension - pH dit "de Pourbaix" et de connaître ainsi le mode de corrosion actif (nature des produits de corrosion). La figure 2 donne un exemple d'application de ce type de mesure qui s'effectue dans les mêmes conditions que les essais définis en 2.3.1, en présence du sol saturé d'eau. Le pH du sol et le potentiel du métal étudié, en général de l'acier doux, sont relevés au cours du temps (de 0 à 24 heures). Lorsque le pH et le potentiel de métal sont stabilisés, les valeurs correspondantes sont prises comme caractéristiques et portées sur le diagramme tension - pH obtenu en laboratoire.

2.3.3. - POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION

Par abus de langage, on appelle potentiel d'oxydo-réduction le potentiel d'équilibre du platine en contact avec un électrolyte, mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

Cette mesure est utilisée couramment pour l'étude de la corrosivité des sols en place. Les valeurs critiques données par différents auteurs (1) (5) (6) indiquent qu'un sol est très corrosif lorsque le potentiel rédox dépasse 300 mV. La mise en oeuvre en laboratoire nécessite l'élimination des grains de dimension supérieure à cinq millimètres. Le passant à 5 millimètres est alors saturé en eau distillée et l'électrode de platine enfouie vingt quatre heures avant la mesure.

2.4 - POUVOIR FIXATEUR (ADSORPTION)

Certains éléments fins, dont certaines argiles, possèdent un pouvoir de fixation (adsorption) des ions métalliques. Cette propriété entraîne une dissolution rapide (ralentissement de la passivation) de la surface métallique mise en contact avec ces fines.

3 - ETUDE SYSTEMATIQUE

3.1 - GENERALITES

Les laboratoires des Ponts et Chaussées : Laboratoire central, (service Chimie - section Métallurgie) et laboratoires régionaux de Lille et Strasbourg ont effectué avec la collaboration des sociétés "La Terre Armée" et Cégedur Pêchiney, et l'aide du Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (CNRS Vitry) ou de l'INRA pour certains points particuliers, des essais systématiques pour déterminer les éléments définis au précédent chapitre, sur des matériaux de remblai mis en oeuvre dans des ouvrages réels.

Les mesures portent à ce jour sur plus de deux cents sols pour les essais définis aux paragraphes 2.1 et 2.2. Pour le contrôle électrochimique des sols les analyses systématiques ont été entreprises plus tard et ne sont pas encore achevées. Certains des essais n'ont été mis en oeuvre que pour des cas particuliers.

Les buts des analyses étaient d'éliminer les facteurs ayant une influence sur la corrosivité des matériaux de remblai, de garder un nombre minimum de caractères significatifs, de connaître la fiabilité d'essais de laboratoire et leur représentativité des phénomènes réels.

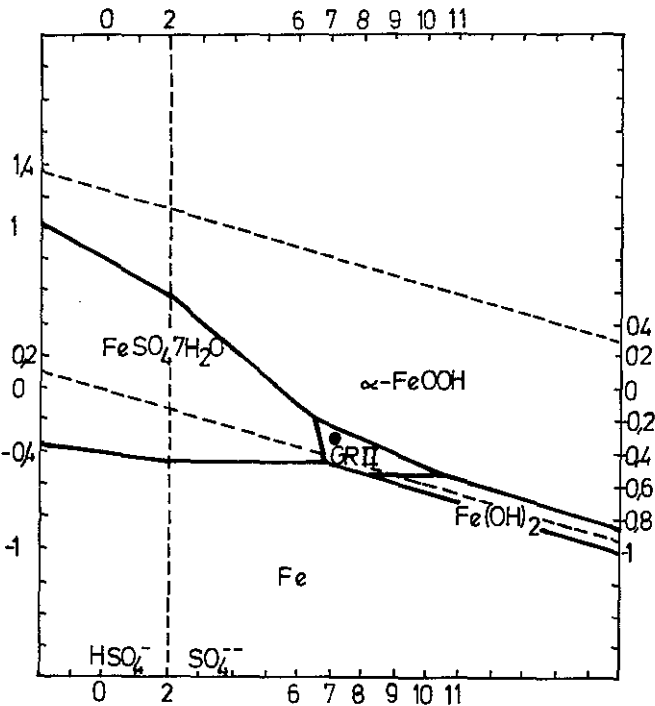


FIGURE N° 2 - DIAGRAMME DE POURBAIX en présence de sulfates. Le point représentant l'équilibre d'un acier doux dans un sol contenant 24 mg/kg de SO_2 et des argiles correspond à la formation de rouille verte de 2ème espèce GR II, y est porté.

Nous l'avons décelée et quantifiée par la procédure suivante :

- mise du sol au contact d'un sel soluble (sulfate de fer ou sulfate de zinc radioactif ou non)
- après 24 à 120 heures, analyse du sol, éventuellement après séparation granulométriques, par voie chimique (dissolution par un acide) ou par un comptage de la radioactivité.

2.5 - DOSAGE DES SULFURES TOTAUX

Les sulfures, composés chimiques peu solubles, peuvent sous certaines conditions (présence d'eau, d'oxygène ...) augmenter fortement l'acidité des sols, donc leur corrosivité. Pour déceler leur présence ou effectuer leur dosage, l'analyse débute par la destabilisation des sulfures par un acide fort (acide nitrique ou acide chlorhydrique) qui libère de l'hydrogène sulfuré, détecté à l'aide d'un réactif coloré (acétate de plomb) ou, que l'on dose après précipitation sous forme de sulfure de cadmium par un titrage iodométrique en retour (7) (8).

3.2 - CARACTERES CHIMIQUES : RESULTATS

3.2.1 - COMPOSITION CHIMIQUE DES SOLS

Les teneurs en CaO , K_2O , Na_2O , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 et FeO des remblais ont été déterminées. La figure 3 montre que les sols étudiés sont bien définis par l'un des groupements ($CaO + MgO + Na_2O + K_2O$) ou ($SiO_2 + FeO + Al_2O_3$).

3.2.2. - TENEURS EN IONS DE L'EAU DE CONTACT

Les ions sulfure, chlorure, sulfate, nitrate, phosphate et ammoniacque ont été dosés. Seules les valeurs obtenues pour les ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} peuvent être exploitées statistiquement. Les phosphates et nitrates ont été décelés dans peu de sols et les sulfures peu solubles ne peuvent être dosés par cette méthode d'extraction.

La figure 4 donne deux histogrammes portant sur 120 sols.

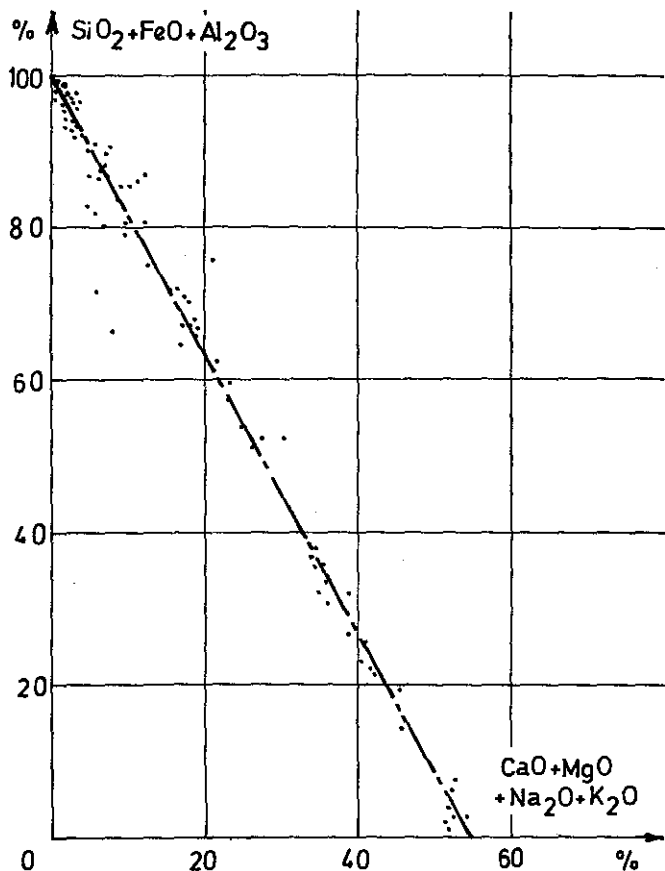


FIGURE N° 3 - ANALYSES CHIMIQUES DES SOLS REPRESENTÉES SELON LES GROUPEMENTS (CaO + MgO + Na₂O + K₂O) et (SiO₂ + FeO + Al₂O₃)

3.2.3. - ACTIVITE EN IONS HYDROGENE

La détermination du pH a été faite dans l'eau de contact avec le sol extraite après 24 heures (pH_e), et dans le sol et l'eau de contact, pour diverses teneurs en eau et durée d'essai, dans la cellule de résistivité. Les histogrammes de la figure 5 montrent une différence importante entre les valeurs obtenues dans le sol saturé et dans l'eau extraite. Les rôles des argiles et des perturbations électriques sans la cellule contenant le sol ne pouvant être dissociés, les mesures dans l'eau extraite qui sont plus reproductibles, ont été considérées comme représentatives.

3.2.4 - RESISTIVITE

Les résistivités de l'eau extraite puis du sol de volume donné en présence d'une quantité d'eau imposée (1 litre) et après 1 heure et 24 heures de saturation en eau ont été relevées.

On constate que l'adjonction d'une proportion fixe d'eau ne permet pas la comparaison réelle entre plu-

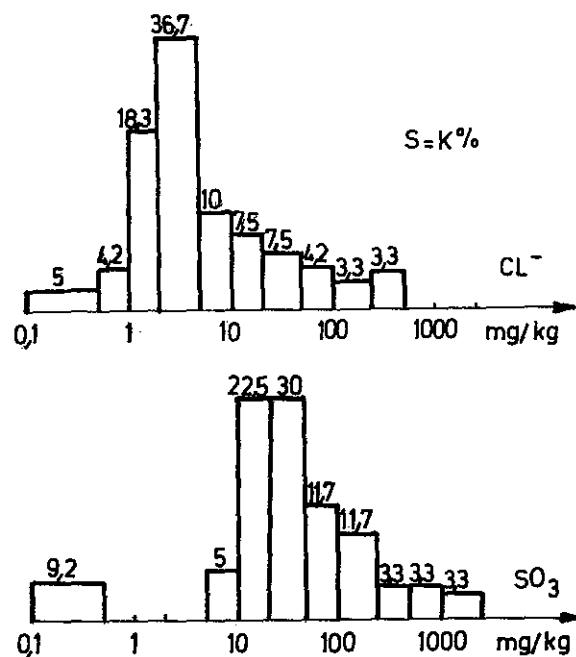


FIGURE N° 4 - Histogrammes pseudologarithmiques des teneurs en chlorures et sulfates tracés d'après les analyses de 120 sols.

sieurs matériaux, que la résistivité obtenue dans ces conditions est peu corrélée à celles obtenues après 1 heure et 24 heures de saturation alors qu'il existe une très bonne corrélation entre ces deux dernières grandeurs (figure n° 6)

On ne retrouve pas de bonne corrélation entre : résistivité de l'eau extraite et résistivité du sol à 24 heures (figure n° 7)

3.2.5. - EXPLOITATION DES RESULTATS

En dehors des caractères énumérés ci-avant un certain nombre d'autres caractères ont été quantifiés. C'est le cas de la teneur en eau, de l'acidité et de l'alcalinité totales. Les corrélations deux à deux des caractères ainsi quantifiés ont été déterminées. Elles sont très faibles en ce qui concerne les couples :

- Résistivité - teneur en eau
- Résistivité - teneur en sels solubles
- Résistivité - titre alcalimétrique
- Résistivité - acidité totale
- Résistivité - composition chimique.

De l'ensemble des éléments recueillis par ces mesures systématiques il est apparu trois classes de caractéristiques :

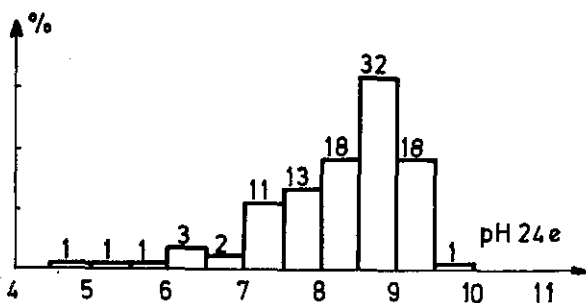
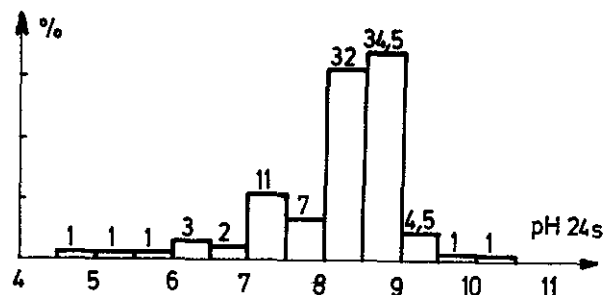
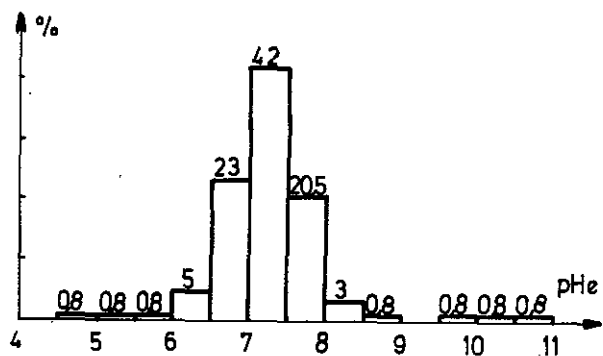


FIGURE N° 5 - Histogrammes des pH obtenus dans l'eau extraite après 24 heures de contact (pH_e) dans le sol (pH_{24s}) après 24 heures de saturation, et dans l'eau de saturation (pH_{24e})

a) les caractéristiques qui servent surtout à identifier les sols mais qui sont mineures pour évaluer leur corrosivité vis à vis des métaux : analyse chimique du sol (sauf sulfures), teneur en eau à saturation.

b) les caractéristiques des sols difficiles à exploiter dans l'état actuel des connaissances sur la corrosion par les sols (acidité totale, alcalinité totale, granulométrie)

c) les caractéristiques utilisables : résistivité, pH, teneurs en sels solubles. Pour les deux premières il apparaît aussi qu'une seule condition de mesure donnant une reproductibilité suffisante par facteur de corrosion est utile. Nous retenons pour notre part le pH de l'eau extraite à 24 heures et la résistivité du sol après une heure de saturation.

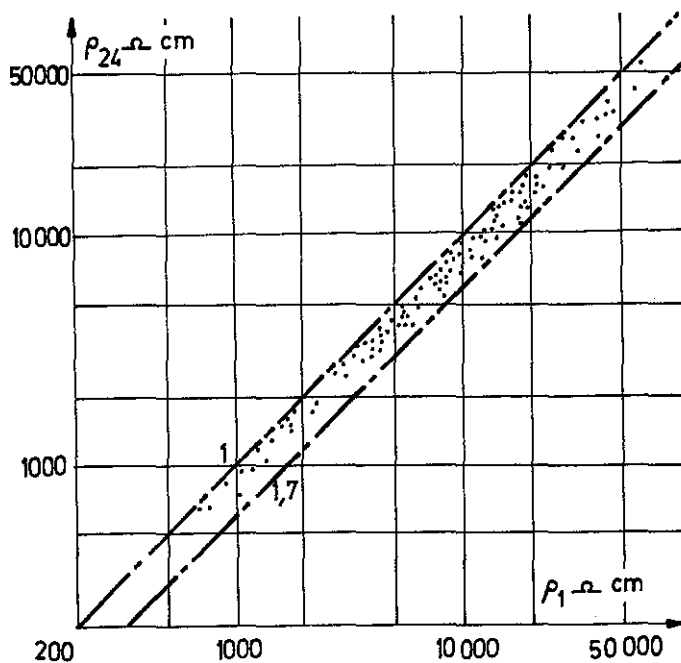


FIGURE N° 6 - Graphique représentant les résistivités à 1 et à 24 heures de saturation de 120 sols.

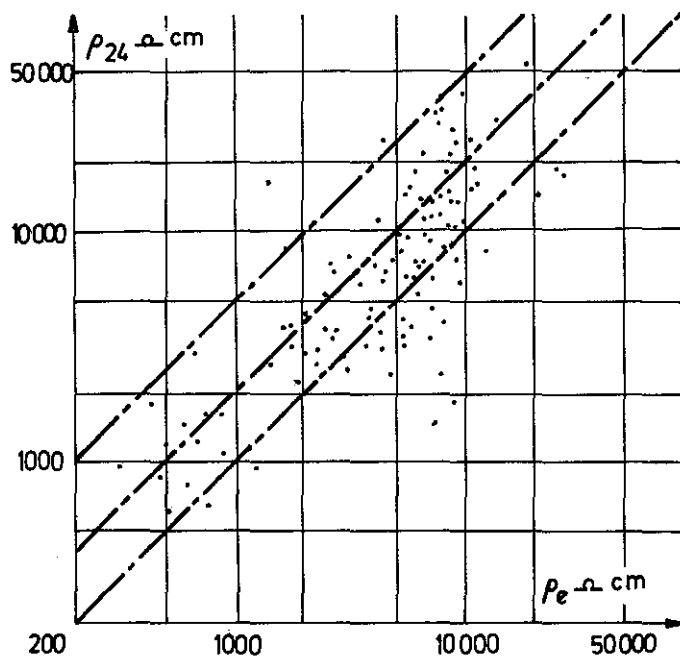


FIGURE N° 7 - Graphique représentant, pour les mêmes sols que ceux de la fig 6, les résistivités après 24 heures du sol saturé d'eau (ρ_{24}) et de l'eau extraite (ρ_e)

3.3 - CARACTERES ELECTROCHIMIQUES

Les essais et mesures électrochimiques effectués systématiquement sur les matériaux de remblai sont destinés à caractériser la corrosivité du remblai en intégrant si possible l'ensemble des facteurs de corrosion propres à ce remblai. Les conditions d'essai décrites au paragraphe 2.3 supposent que l'eau est le facteur principal de la corrosion et que la granulométrie du sol a une importance négligeable. Ces essais ne simulent donc pas les conditions réelles.

3.3.1 - COURANTS DE CORROSION

RAHARINAIVO et PREYNAT (9) ont présenté les applications possibles des méthodes électrochimiques classiques de détermination du courant de corrosion et ont montré que les méthodes de STERN et SCHWERDFEGER étaient applicables, en association, à tous les types de métaux dans différents remblais d'origine naturelle. Ces mesures s'appliquent à une seule forme de corrosion : la dissolution généralisée. Nous avons tracé sur les figures 8 et 9 les résistances de polarisation obtenues en présence d'oxygène après 24 heures d'immersion sur des aciers doux et des aciers galvanisés en fonction de la résistivité de l'électrolyte extrait de vingt sols différents. On ne note pas de corrélation entre ces deux grandeurs.

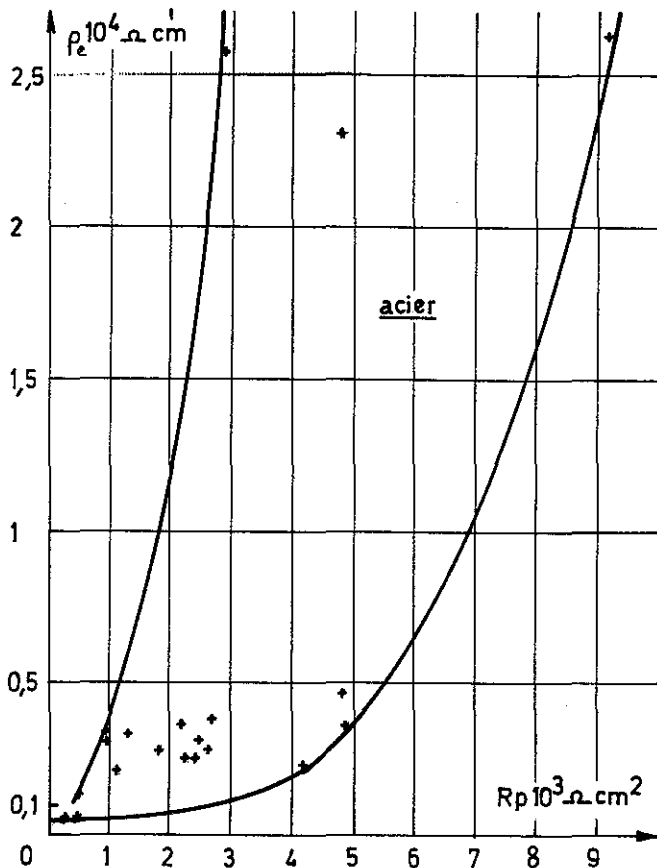


FIGURE N° 8 - Graphique représentant la résistivité de l'eau extraite de 20 sols et la résistance de polarisation en présence d'oxygène d'un acier doux immergé 24 heures dans cette eau.

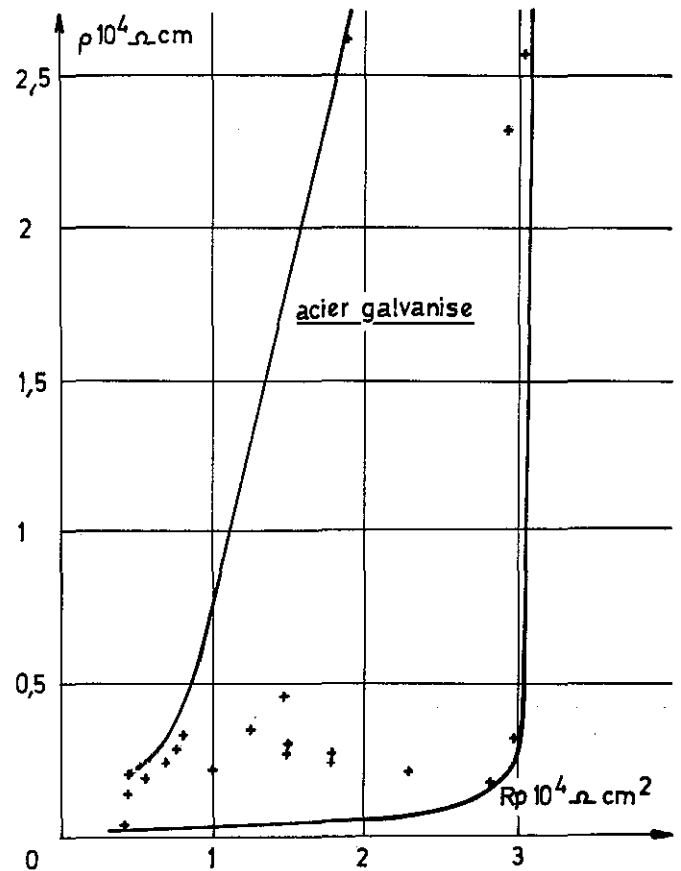


FIGURE N° 9 - Graphique semblable à celui de la figure 8 obtenu pour un acier galvanisé au trempé.

3.3.2 - POTENTIEL D'OXYDO REDUCTION

Les mesures ont porté à ce jour sur une cinquantaine de sols. Dans les conditions actuelles d'essai nous retenons le potentiel "rédox" à 24 heures pour classer les matériaux et leur agressivité.

L'histogramme obtenu (figure 10) montre que la plupart des remblais (éléments fins) sont d'agressivité faible, que l'un des sols est très agressif et que 5 autres sont agressifs selon ce caractère.

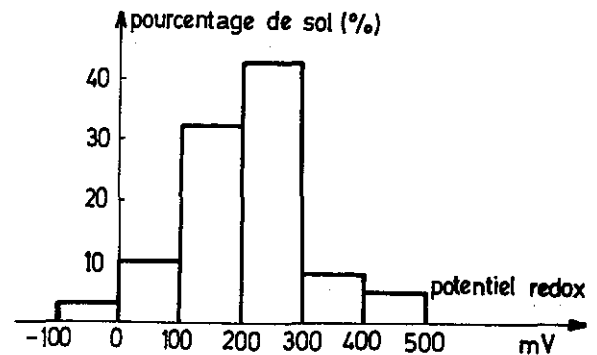


FIGURE N° 10 - Histogramme des potentiels REDOX obtenus en laboratoire sur les éléments fins (< 5 mm) de 50 sols.

4 - CONCLUSIONS

Nous avons retenu pour l'étude de la corrosivité des sols grenus exempts de terre végétale divers essais chimiques physiques ou électrochimiques qui caractérisent le sol seul ou le couple sol métal. Certaines mesures se sont révélées inutiles ou difficilement exploitables, d'autres sont spécifiques des conditions d'emploi ultérieur, mais aucune ne peut caractériser seule la corrosivité d'un sol à l'égard des divers métaux. Les mesures systématiques montrent en effet que divers critères de corrosivité universellement reconnus donnent lorsqu'ils sont utilisés seuls, des informations divergentes sinon contradictoires.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) STEINRATH H. Méthodes d'essai pour l'évaluation de l'agressivité d'un sol
Communication n° 4 de la Commission Internationale Permanente pour l'Etude de la Corrosion et de la Protection des Conduites souterraines (CJC) Association Internationale des Distributions d'eau - 1967
- (2) STERN M. Corrosion 1958 - Vol 14 , n° 9
p 440 t - 444 t.
- (3) SCHWERDTFEGER W.J. Journal of research
National bureau of standards - 1957 vol 58
n° 3 p 145 - 153
- (4) DENISON A. Journal of Research - National bureau of standards 1936 - vol 17 p 363
- (5) BUTLER, VERNON - Journal Inst. Water Engineering 1949
- (6) LECLERC E, GOLDSTEIN H - L'agressivité du sol et les conduites enterrées dans La Corrosion des métaux - Eyrolles Edit 1976
- (7) MUSIKAS - Bulletin de Liaison des Labo Routiers - 1967 n° 27
- (8) CHARLOT G. - Les méthodes de la chimie analytique - Masson Edit. 1961
- (9) RAHARINAIVO A., PREYNAT J.P. - Bulletin de liaison des Laboratoires des P et C 1975 - n° 75 , p 105 - 112.