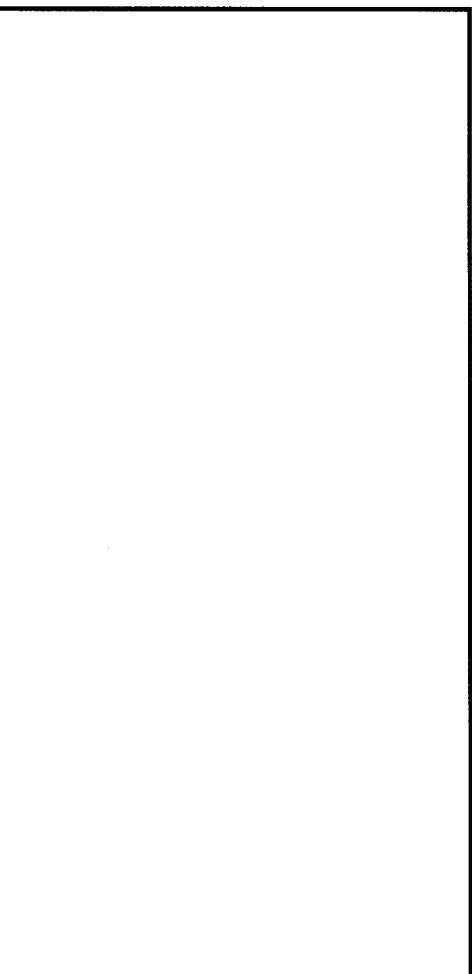


Corrosion d'un alliage d'aluminium dans un remblai contenant des bactéries

Résultats d'essais à vingt ans



RÉSUMÉ

La corrosion bactérienne d'alliages d'aluminium dans un sol saturé d'eau de mer peut conduire à la destruction totale du matériau. Des essais de reproduction du phénomène en laboratoire montrent que le temps d'incubation avant prolifération des bactéries et dissolution du métal peut être de plusieurs années.

L'état d'écrouissage de l'alliage d'aluminium subissant le phénomène est également un facteur important du développement des dégradations : un état durci par laminage excessif conduit à une corrosion feuilletante plus néfaste qu'une perte d'épaisseur locale sur un matériau modérément écroui.

MOTS CLÉS : 34 - *Corrosion - Alliage - Aluminium - Remblai - Bactérie - Essai - Laboratoire - Sol - Mer - Dissolution - Plasticité - Durcissement - Armature - Caractéristiques.*

Pierre BREVET

Docteur-Ingénieur

Ingénieur ECL

Chef de la section Comportement des câbles
et expertises des métaux

Division Métaux, armatures et câbles pour ouvrages d'art
Laboratoire central des Ponts et Chaussées
Centre de Nantes

François OLIVIÉ

Ingénieur du Conservatoire national des arts et métiers

Chargé de recherche CR1

Section Armatures et procédés de précontrainte
Division Métaux, armatures et câbles pour ouvrages d'art

André RAHARINAÏVO

Docteur ès Sciences

Chargé de mission auprès du Directeur technique
chargé du pôle Ouvrages d'art

Laboratoire central des Ponts et Chaussées - Paris

Introduction

En 1974, un massif en terre armée, construit à sec dans un port, s'est effondré après dix-huit mois de mise en eau.

La recherche des causes du désordre a montré que :

- les propriétés mécaniques du remblai et des armatures étaient correctes ;
- la construction de l'ouvrage avait respecté les spécifications de l'époque quant au choix des matériaux et au dimensionnement de ce type de structure en milieu marin ;
- l'association entre des alliages d'aluminium très écrouis et le matériau de remblai d'origine marine était vraisemblablement à l'origine de la rupture du massif provoquée par une corrosion métallique.

Ultérieurement, une étude plus approfondie [1] a déterminé que la cause principale de la ruine du massif était la présence de bactéries dans le remblai.

Ce résultat a été obtenu après une expérimentation dont les grandes lignes sont rappelées ci-après.

Caractérisation des armatures

Les armatures étaient des lanières métalliques d'environ 80 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur. Elles avaient été élaborées en alliage d'aluminium 5086 (AG 4 MC).

Les compositions chimiques déterminées sur des prélèvements sont données dans le tableau I.

TABLEAU I
Composition chimique
de l'alliage d'aluminium 5086
(teneurs en pourcentage pondéral)

| Armature | Élément chimique | | | | | | | |
|----------|------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | Mg | Mn | Cr | Cu | Fe | Zn | Si | Ti |
| Strié | 4 | 0,38 | 0,12 | 0,12 | 0,35 | 0,04 | 0,17 | 0,012 |
| Lisse | 4,2 | 0,35 | 0,08 | 0,04 | 0,32 | 0,02 | 0,17 | 0,012 |

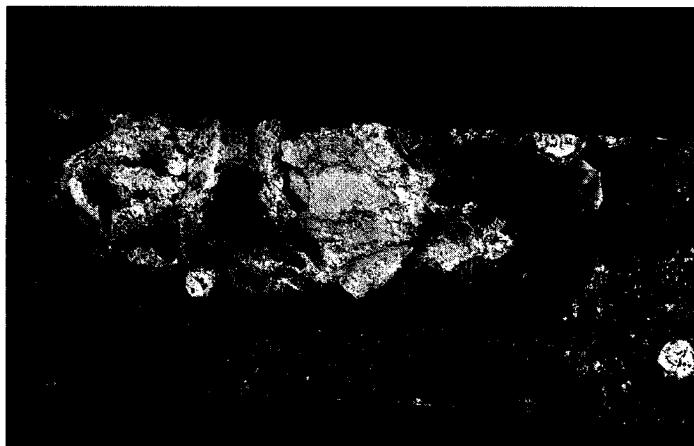


Fig. 1 - Élément d'alliage d'aluminium (5086) strié extrait d'un remblai sableux immergé en eau de mer.

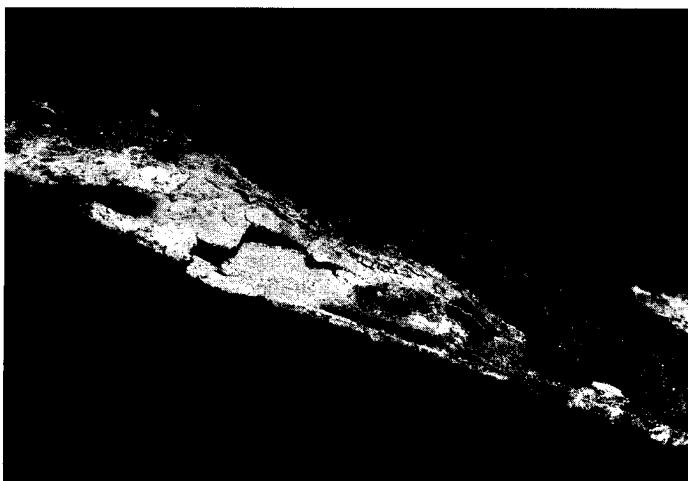


Fig. 2 - Élément identique à celui de la figure 1 présentant un phénomène d'exfoliation.

Le métal de base a été laminé à froid en deux fois :

- une première fois, pour provoquer un « durcissement » permettant d'obtenir des caractéristiques mécaniques élevées ;
- puis, une seconde fois, pour augmenter la rugosité de surface en créant des stries normales à l'axe principal des lanières.

Les armatures (fig. 1 et 2) qui ont été corrodées dans le massif étaient recouvertes d'un produit noir adhérent et/ou d'un produit blanc se présentant sous forme de gelée ou de poudre (après dessiccation). Des analyses chimiques ont montré que le produit noir était un amalgame de sable, d'hydroxyde d'aluminium et de composés du fer (sulfures, etc.) et que le produit blanc était constitué essentiellement d'alumine ou d'hydroxyde d'aluminium.

La corrosion des armatures se présentait sous la forme d'une dissolution localisée avec formation de cratères et d'une dissolution des joints de grains avec formation de « feuillets » ouverts par l'expansion des hydroxydes d'aluminium (fig. 1 et 2).

Caractérisation du remblai

Le remblai utilisé était un sable marin, dragué sur place. Le tableau II rappelle les résultats d'analyse qui montrent qu'il s'agissait d'un sable silico-calcaire.

Ce remblai qui n'avait pas été lavé contenait, après immersion en eau de mer, les teneurs en chlorures et sulfates reportées dans le tableau III.

TABLEAU II
Composition minéralogique du remblai
(teneurs pondérales)

| Constituant | Teneur (%) |
|--------------------------------|-------------|
| Si O ₂ | 61 - 64 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,3 - 1,6 |
| Al ₂ O ₃ | 5,5 - 5,7 |
| Ti O ₂ | 0,20 |
| Mn O | 0,02 - 0,07 |
| Ca O | 13,8 - 14,4 |
| Mg O | 0,8 - 1,1 |
| Na ₂ O | 1,5 - 1,6 |
| K ₂ O | 1,5 - 1,6 |

TABLEAU III
Propriétés physiques et chimiques du remblai

| Propriété | Valeur |
|-------------------------------|-----------|
| Résistivité | 880 Ω cm |
| Chlorure (Cl ⁻) | 443 mg/kg |
| Sulfate (en SO ₄) | 145 mg/kg |

Certaines parties du remblai avaient une couleur claire (gris-jaune) : ce type de sol est repéré S_1 par la suite. D'autres parties du remblai, repérées S_2 , étaient de couleur noire. Ce dernier type de sol était présent, essentiellement, au contact des armatures corrodées.

Les sols S_1 et S_2 se différenciaient par leur teneur en carbone organique et la densité de la population en bactéries sulfato-réductrices (tableau IV). Aucune bactérie oxydant le soufre n'y a été détectée.

TABLEAU IV
Particularités des deux types de sol
(du même remblai)

| Propriété | Sol S_1 | Sol S_2 |
|---|----------------|-------------------|
| Couleur | claire | noire |
| Carbone organique | 0,07 % | 0,30 % |
| « Teneur » en bactéries sulfato-réductrices | 250 cellules/g | 25 000 cellules/g |

Il apparaît donc que le remblai était contaminé par des bactéries sulfato-réductrices. La population en vibrions était notablement supérieure dans le matériau proche des armatures, ce qui signifie que les conditions de leur prolifération y étaient favorables.

Mise en évidence de l'effet des bactéries

Les mécanismes de la corrosion biologique ont été décrits par Gatellier et al. [2], Iverson [3], Hedrick [4], et ont fait l'objet d'une présentation synthétique en 1979 [5]. Les modifications de l'interface métal/électrolyte que crée la présence de colonies de bactéries actives affectent la vitesse de mise en solution du métal mis en contact soit par dépolarisation cathodique ou anodique, soit par acidification du milieu, soit par création de piles d'aération ou concentration différentielle... (cf. annexe).

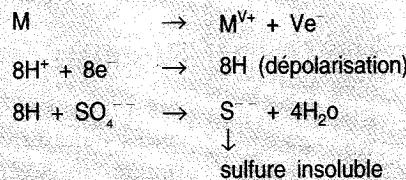
ANNEXE Corrosion bactérienne des métaux

Les mécanismes de corrosion biochimique ont été décrits par plusieurs auteurs, dont Gatellier et al [2] et Iverson [3].

L'action microbienne sur les matériaux métalliques relève de cinq processus combinés ou agissant seul ou encore se succédant chronologiquement :

- ① la corrosion chimique due à un agent corrosif produit du métabolisme des micro-organismes (acides, ammoniac, etc.),
- ② la corrosion électrochimique relative à la formation de piles d'aération différentielle ou de concentration de sels en surface du métal au droit des colonies de vibrions présentes,
- ③ la corrosion électrochimique liée à la dépolarisation cathodique par les micro-organismes,
- ④ la destruction des films protecteurs (naturels ou artificiels) par les micro-organismes,
- ⑤ l'inhibition ou la destruction des inhibiteurs de corrosion.

Les bactéries sulfato-réductrices, telles que le *Desulfovibrio-desulfuricans*, agissent essentiellement par dépolarisation cathodique. Les électrons de la cathode servent de base à la réduction des sulfates en sulfures selon les réactions partielles suivantes :



Le pH favorable au développement des bactéries sulfato-réductrices est compris entre 5,5 et 9,5. Le carbone, l'azote et le phosphore leur sont apportés par des matières organiques en fin de décomposition (cellules végétales ou animales après oxydation partielle).

La réduction des sulfates se fait sous l'action d'une enzyme (déshydrogénase) par l'intermédiaire d'hydrogène formé à la cathode.

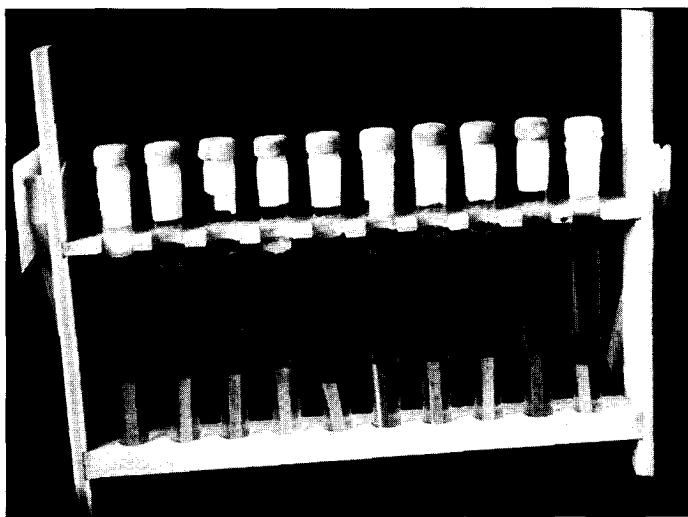


Fig. 3 - Coupons d'alliage d'aluminium immersés dans un milieu ensemencé de bactéries.

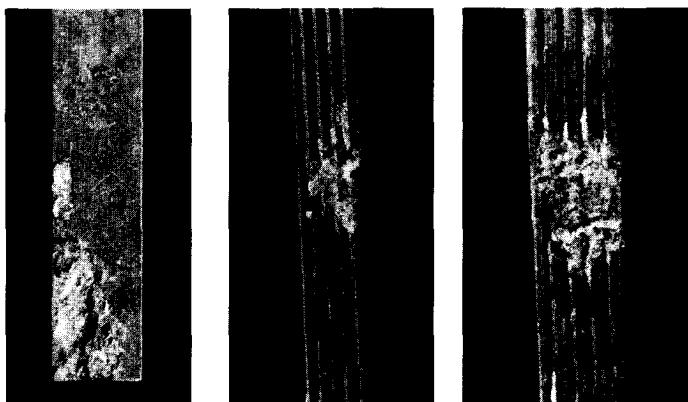


Fig. 4 - Dissolution locale de l'alliage 5086 après vingt mois de mise en présence du milieu nutritif ensemencé de bactéries sulfato-réductrices.

Tous ces processus ne sont activés, naturellement, que lorsque le milieu est favorable au développement des bactéries et si le métal présente une sensibilité accrue par des traitements mécaniques ou thermiques.

La réalité des phénomènes et de leurs conséquences sur les matériaux métalliques utilisés pour la structure étudiée ont été mis en évidence par l'expérience suivante : une éprouvette métallique (40 mm de longueur, 2 mm d'épaisseur, 5 mm de largeur) a été découpée dans une armature extraite du remblai. Elle a été placée dans un tube à essais, préalablement stérilisé, qui contient quelques grammes de sol prélevé dans le même remblai. Pour faire croître le nombre de bactéries dans le sol, un

milieu de culture a aussi été introduit dans le tube (fig. 3). Le tableau V donne la composition du milieu de culture choisi [2], [6]. Ce milieu est favorable au développement des bactéries sulfato-réductrices halophiles. Le tube a ensuite été scellé et conservé à température ambiante.

TABLEAU V
Composition du milieu de culture

| Constituant | Teneur |
|----------------------|---------|
| Chlorure d'ammonium | 1 g/l |
| Sulfate de sodium | 1 g/l |
| Sulfate de magnésium | 2 g/l |
| Phosphate potassique | 0,5 g/l |
| Chlorure de sodium | 35 g/l |
| Lactate de sodium* | 6 ml/l |

* Il s'agit de solution commerciale concentrée

Cette expérience a été réalisée sur neuf éprouvettes métalliques dans neuf tubes à essais ensemencés avec soit le sol S_1 , soit le sol S_2 .

Les premiers examens ont été effectués après vingt mois d'incubation. Les six essais restants ont été interrompus après vingt années.

Résultats à vingt mois

Trois des éprouvettes ont présenté, après vingt mois, des signes de corrosion analogues à ceux qui ont été observés dans le massif (fig. 4).

Ceci a mis en évidence le rôle des bactéries sur la corrosion des armatures [1]. La réduction des sulfates (par les bactéries sulfato-réductrices) s'est traduite par une odeur de H_2S notée lors de l'ouverture des tubes à essais.

Après vingt mois, les autres éprouvettes ne présentaient pas de signes de corrosion. C'est pourquoi elles ont été conservées sur une période plus longue, interrompue après vingt années.

Résultats à vingt ans

Les tubes à essais scellés, contenant les éprouvettes métalliques, le sol et le milieu de culture, étaient stockés dans un local dont la température variait de 18 à 30 °C, suivant les conditions climatiques.

Parmi les six éprouvettes testées, trois étaient au contact du sol S_1 et trois au contact du sol S_2 . Les échantillons métalliques étaient striées, sauf l'un d'entre eux mis au contact du sol S_1 .

L'analyse de l'état final des coupons d'alliage d'aluminium a été effectué visuellement. Dans le milieu liquide, la présence d'aluminium en solution a été analysée. La valeur du pH contrôlée satisfaisait les conditions de prolifération des bactéries et de non-dissolution de l'alliage d'aluminium.

Les résultats obtenus à vingt ans sont les suivants.

Sol S₁

Le sol S₁, qui contenait le moins de bactéries, était au départ de couleur claire. Il est devenu noir.

L'échantillon métallique, qui était lisse (dans le sol S₁), ne présentait pas de signes de corrosion (dépôt, dissolution), mais une analyse chimique du liquide autour de ce métal a montré que l'aluminium a été en partie dissous.

Les deux échantillons métalliques striés (dans le sol S₁) ont été recouverts de produits blancs et noirs, comme l'étaient les armatures corrodées spontanément dans le massif. Ces échantillons ont aussi subi une dissolution intergranulaire se traduisant par une exfoliation (fig. 5).

Sol S₂

Le sol S₂ est resté de couleur noire.

L'un des échantillons métalliques dans le sol S₂ a subi une corrosion tellement forte qu'il s'est morcelé en petits éléments. Ceux-ci n'étaient pas recouverts de produits (fig. 6).

Un autre échantillon, dans le sol S₂, était recouvert de produits blancs et noirs. Il a été dissous sur diverses plages.

Le dernier échantillon, dans le sol S₂, était recouvert de produit noir. Il a été très faiblement dissous.

Commentaires - Conclusion

L'expérimentation effectuée vers 1974 avait déterminé que la corrosion des armatures en alliage d'aluminium était influencée par la présence de bactéries dans le remblai.

Il était alors apparu que, dans certains cas, la corrosion métallique ne s'était pas développée au cours des vingt premiers mois de mise en contact avec un milieu ensemencé de vibrons sulfato-réducteurs.

Les examens faits à vingt ans ont montré que la corrosion bactérienne peut s'amorcer assez tardivement, mais dans un délai inférieur à la durée de vie des ouvrages.

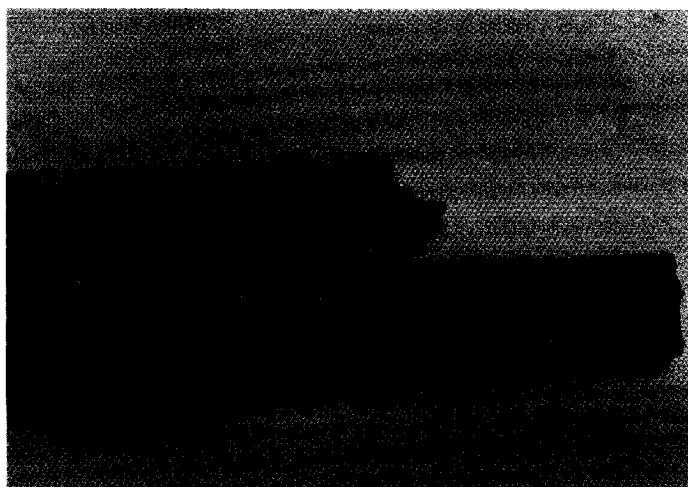


Fig. 5 - Après vingt années : matériau strié fortement dégradé par dissolution et formation de feuillet (sol S₁).

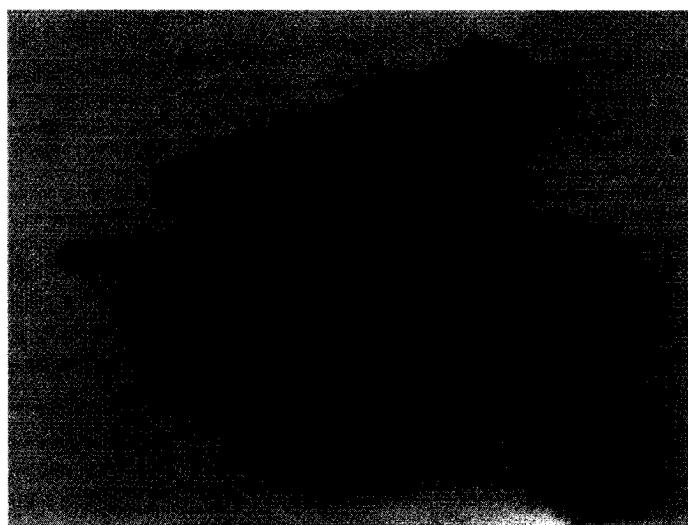


Fig. 6 - Après vingt années : matériau strié, corrodé, scindé en plusieurs éléments (sol S₂).

Ainsi, les conclusions tirées après une expérimentation de durée limitée à vingt mois ont été confirmées. En particulier, la décision d'enlever les matériaux (armatures et remblais) dans tout l'ouvrage, dont une partie s'était effondrée, était parfaitement justifiée, ainsi que le choix de matériaux de remblai ne contenant pas de matière organique et celui de métaux peu écrouis pour l'utilisation en immersion totale.

On voit qu'une durée de simulation de vingt mois n'a pas été suffisante pour mettre en évidence le développement de la corrosion en présence de bactéries dans tous les milieux favorables utilisés, et que la durée d'incubation peut être de plusieurs années pour que les colonies de vibrons se développent.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] RAHARINAIVO A., BREVET P. (1976), *Corrosion marine et salissures*, 4e Congrès international « Corrosion marine et salissures », Juan-les-Pins, pp. 425-429.
- [2] GATELLIER C., COUTRIS R. (1968), *La corrosion des conduites d'eau et de gaz - causes et remèdes*, Eyrolles, Paris, pp. 185-201.
- [3] IVERSON W.P. (1972), Mechanisms of microbial corrosion, Communication 1968, *Adv Corros Sci Technol*, 2, pp. 1-42.
- [4] HEDRICK H.G. (1970), Microbiological Corrosion of Aluminium, *Material protection*, 1, pp. 27-31.
- [5] BREVET P., RAHARINAIVO A. (1979), *Études de la corrosion bactérienne des métaux dans un remblai*, Colloque international sur le renforcement des sols, Ass. Am. École nationale des ponts et chaussées, Communication 485.
- [6] POCHON J., TARDIEUX P. (1962), *Techniques d'analyse en microbiologie du sol*, Éditions de la Tourelle, Saint-Mandé.

ABSTRACT

**Corrosion of an aluminium alloy in an embankment containing bacteria.
Results of twenty year tests**

P.BREVET - F. OLIVIÉ - A. RAHARINAIVO

The bacterial corrosion of aluminium alloys in soil which is saturated with sea water can lead to their complete destruction. Laboratory tests which aim to reproduce this phenomenon indicate that there may be an incubation time of several years before the proliferation of bacteria and the destruction of the material.

Work hardening of the aluminium alloy subjected to this phenomenon is also an important factor in the damage process: hardening caused by excessive rolling leads to exfoliation corrosion which is more harmful than a localized loss of thickness which occurs in a material with a moderate degree of work hardening.