

DEFENCE LIBRARY SERVICE



10374433

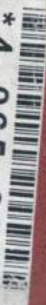
CONGRÈS
INTERNATIONAL
DE LA
CORROSION MARINE
ET DES
SALISSURES

1964

CONGRÈS
INTERNATIONAL
DE LA
CORROSION
MARINE
ET DES
SALISSURES
1964

VM
951
015

4-065-200



DSTO RESEARCH
LIBRARY MELBOURNE

Site: DSTO 11

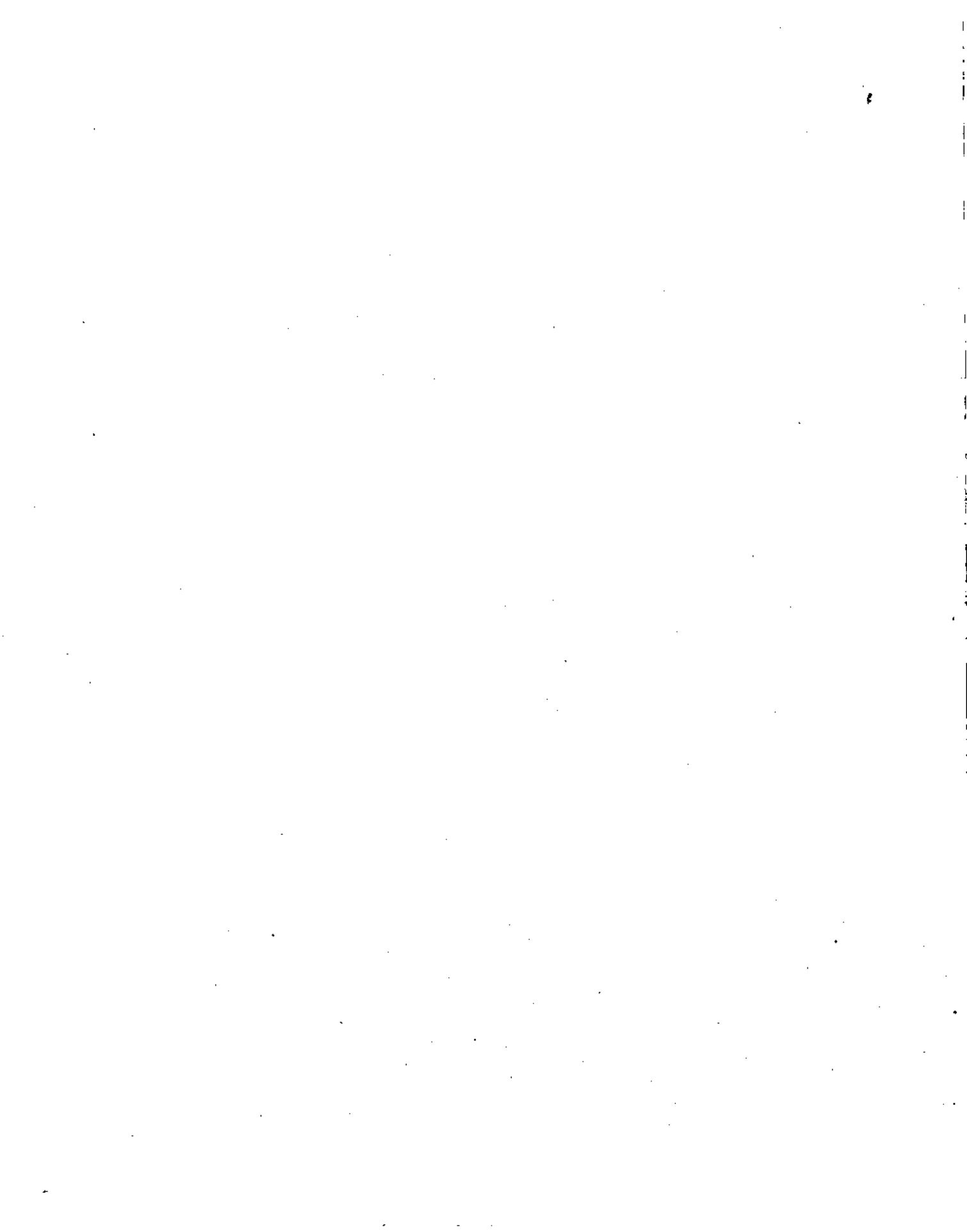
Order No: 505739

Call No:

DEFENCE LIBRARY SERVICE



10374433



CONGRÈS INTERNATIONAL
DE LA CORROSION MARINE
ET DES SALISSURES

Éditions du Centre de Recherches et d'Études Océanographiques
1, Quai Branly - Paris-7^e

Tous droits de traduction et de reproduction réservés pour tous pays.

✓
CONGRÈS INTERNATIONAL
DE LA
CORROSION MARINE
ET DES
SALISSURES



NO LONGER THE PROPERTY OF THE
UNIVERSITY OF DELAWARE LIBRARY

8-12 Juin 1964
Cannes (FRANCE)

VM
951
.C65

2/1/7

CONGRÈS INTERNATIONAL DE LA CORROSION MARINE ET DES SALISSURES

COMITÉ D'HONNEUR

Monsieur PALEWSKI

PRÉSIDENT

Ministre d'Etat chargé de la Recherche Scientifique et Technique.

Monsieur MORIN

Secrétaire Général de la Marine Marchande.

Monsieur JACQUINOT

Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique.

Monsieur VIAUT

Directeur de la Météorologie Nationale.

Monsieur CORNUT-GENTILLE

Maire de la Ville de Cannes.

Monsieur KING

Directeur des Affaires Scientifiques de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (O.C.D.E.).

Monsieur SCHWOB

Ingénieur Général au Ministère de l'Industrie.

Monsieur ELLEFSEN

Secrétaire Général (Bureau de Paris) de la Fédération Européenne de la Corrosion.

Monsieur FISCHER

Secrétaire (Bureau de Francfort) de la Fédération Européenne de la Corrosion.

Monsieur STREATFIELD

*Secrétaire (Bureau de Londres) de la Fédération Européenne de la Corrosion,
représenté par :*

Monsieur J.-B. COTTON

COMITÉ EXÉCUTIF

Monsieur ROMANOVSKY,

PRÉSIDENT

Directeur du Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques.

Monsieur BOUSQUET,

Directeur du Service Technique de la Société de Chimie Industrielle.

Monsieur CALLAME,

Directeur de la Station Océanographique de La Rochelle.

Monsieur DECHAUX,

Ingénieur en Chef du Génie Maritime (C.R.), Président de l'A.I.A.C.

Monsieur ORLOWSKI,

Administrateur, Délégué Général du Centre Français de la Corrosion.

Monsieur PETROCOKINO,

Vice-Président de l'Association des Ingénieurs en Anticorrosion (A.I.A.C.).

COMITÉ SCIENTIFIQUE

Professeur G. CHAUDRON,

PRÉSIDENT

Membre de l'Institut.

Docteur V. ROMANOVSKY,

SECÉTAIRE

Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques.

Professeur H. J. ENGELL,

Max Plank Institut Dusseldorf (Allemagne).

Ingénieur FONTEYN,

Directeur Technique, Usine Levis (Belgique).

Ingénieur H. ARUP,

Laboratoriet for Metallaere, Copenhague (Danemark).

Senor Jose Maria SISTIAGA Y AGUIRRE,

Centro Nacional de Investigaciones Metallurgicas (Espagne).

Docteur F. HAZELWOOD,

Ship Bureau, Department of Commerce (Etats-Unis).

Docteur Th. P. MAY,

International Nickel Company (Etats-Unis).

Docteur Dixy RAY,

Department of Zoology, University of Washington Seattle Washington (Etats Unis).

Docteur J. BRISOU,

Ecole de Médecine de Poitiers (France).

Ingénieur FAMY,

Etat-Major de la Marine (France).

Professeur M. FONTAINE,

Membre de l'Institut (France).

Ingénieur A. HACHE,
Institut de Recherches de la Sidérurgie (France).

Professeur P. LACOMBE,
Centre de recherches Métallurgiques (France).

Professeur Th. SKULIKIDIS,
Université Technique Nationale d'Athènes (Grèce).

Professeur E. MOR,
Centro di Studio delle Corrosioni Marine dei Metalli (Italie).

Docteur H. W. TALEN,
Verf Institut T.N.O., Delft (Pays-Bas).

Monsieur le Directeur de :
Instituto Nacional de Investigacao Industrial (Portugal).

Docteur L. KENWORTHY,
Admiralty Materials Laboratory (G.B., Royaume-Uni).

Professeur NYHOLM,
Goteborgs Universitet (Suède).

COMITÉ D'ORGANISATION

Monsieur ROMANOVSKY,
PRÉSIDENT
Directeur du Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques.

Aluminium Français
Centre Français de la Corrosion
Compagnie Générale Transatlantique
Fédération Nationale des Fabricants de Peinture
Institut de Recherches de la Construction Navale
Institut de Recherches de la Sidérurgie
Organisation de Coopération et de Développement Economiques
Section « Méditerranée » de la Société de Chimie Industrielle
Société de Chimie Industrielle
Société des Forges et Ateliers du Creusot
Société Maritime des Pétroles B.P.
Société Maritime Shell
Société Nationale de Construction Aéronautique SUD AVIATION
Société Zinc et Alliages
Syndicat National du Revêtement et Traitement des Métaux

RAPPORTEUR GENERAL

Monsieur Georges DECHAUX.
Ingénieur en Chef du Génie Maritime (C.R.) Président de l'A.I.A.C.



SÉANCE INAUGURALE

8 Juin 1964



(Photo Traverso - Cannes).

Le Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures est ouvert par M. ROMANOVSKY qui demande à M. le Professeur CHAUDRON d'assurer la Présidence de cette séance inaugurale.

M. le Professeur Chaudron passe la parole à M. ROMANOVSKY.

M. ROMANOVSKY. — Monsieur le Président, Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs. Je serais très bref. Je voudrais simplement vous expliquer en quelques mots les raisons qui nous ont incités à organiser ce Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures. Cette raison est très simple : Dans tous les Congrès existants, la part réservée à la mer et à tous les matériaux ainsi qu'aux produits de revêtements qui sont plongés dans l'eau de mer est relativement faible car dans un Congrès qui se rapporte à l'ensemble de la Corrosion les aspects marins sont des aspects secondaires. C'est pour cette raison que nous avons voulu

faire quelque chose qui puisse être consacré uniquement à des questions marines et à des problèmes d'océanographie appliquée. Ce Congrès constitue ainsi un premier essai. Je ne sais si cette tentative sera concluante, si les résultats seront ce que l'on espère et c'est à vous Mesdames et Messieurs de juger si nous avons réussi dans cette tâche et si nous avons rempli notre mandat. Monsieur le Président c'est tout ce que j'avais à dire. Je voulais simplement donner les raisons pour lesquelles nous avons pensé à réunir tous ceux qui s'intéressent aux détériorations et à la préservation en milieu marin.

ALLOCUTION DE MONSIEUR LE PROFESSEUR CHAUDRON AU CONGRÈS DE CANNES, JUIN 1964

Le cadre magnifique dans lequel se situe ce Congrès International de la Corrosion Marine nous rappelle une autre réunion, qui avait été organisée à Monaco en 1937 par l'Académie méditerranéenne. Certains se souviennent bien de la belle communication présentée à cette occasion par le Dr Hudson, le spécialiste des études de corrosion en milieu naturel.

Le thème des études portait sur la corrosion des métaux dans l'eau de mer. Ce Congrès apportait des résultats extrêmement profitables, non seulement au point de vue de la science de la corrosion, qui était encore à ses débuts, mais également des applications remarquables qui furent présentées. Il eut d'ailleurs une suite presque immédiate, puisque en 1938 un congrès international (le premier de la corrosion métallique) à Paris, qui était présidé par le Professeur PORTEVIN, reprit une partie des sujets traités au colloque de Monaco. Dans les comptes rendus de ce congrès de Paris on relève les noms de spécialistes bien connus MM. Ballay, Batta, Bengough, Herzog, Hoar, Homès, Hudson, La Que, Lobry de Bruyn, Pomey, Portevin, Rey, Scarpa, Todt, Wagner dont certains sont parmi nous aujourd'hui.

Le programme des communications au cours de ces journées à Cannes est certes beaucoup plus général que celui

de 1937. La biologie, les sciences naturelles, apportent leur concours à l'étude des phénomènes de corrosion ; sans nul doute, ce colloque de 1964 pourra être considéré comme la suite logique de la réunion de Monaco en 1937.

Les recherches sur la corrosion marine ont joué en France un rôle très important. C'est en 1924 qu'elles ont débuté, grâce aux initiatives des Services techniques de l'Aéronautique qui avaient dès cette époque donné le programme initial. Il s'agissait de trouver le processus de l'attaque de l'aluminium et des métaux légers par l'eau de mer, et de mettre au point des procédés de protection soit par des revêtements protecteurs nouveaux, soit par la découverte de nouveaux alliages résistants à l'eau de mer, en particulier pour éviter la corrosion des coques d'hydravions. En une dizaine d'années, non seulement les problèmes scientifiques furent résolus d'une manière complète, mais de nouveaux alliages ont été trouvés.

En 1924, on ne voyait dans l'eau de mer qu'une solution de chlorure de sodium à 3 %. On avait eu l'idée d'étudier la corrosion par une telle solution saline, mais on se souciait fort peu du rôle des additions qui pouvaient modifier les propriétés de la solution de chlorure de sodium.

On imagina quelques années plus tard l'eau de mer syn-



(Photo Traverso - Cannes).

thétique. Ce mauvais sujet de recherches provoqua souvent des discussions orageuses, et il ne fit guère avancer les problèmes. Certes, l'attaque par l'eau de mer est due principalement à un phénomène électrochimique dans une solution saline. Mais dans l'eau de mer, il existe de nombreux composés qui ont une action importante. On a ignoré longtemps la présence du magnésium et du calcium, le rôle de l'oxygène (on avait même remplacé dans la fameuse eau de mer synthétique l'oxygène dissous par de l'eau oxygénée). De plus, l'eau de mer renferme des phosphates, des bicarbonates, des cultures microbiennes, etc. L'évolution des composés organiques a fait dire avec justesse : « l'eau de mer est vivante », et on doit tenir compte de ce fait capital dans l'étude de la corrosion marine.

Dans la corrosion marine du fer et de l'aluminium, il existe un phénomène électrochimique bien classique, mais d'une très grande importance : c'est la dépolarisation des piles locales par l'oxygène. L'attaque du métal due aux piles locales est réglée par le débit électrique de ces éléments, et celui-ci dépend essentiellement de la combustion de l'hydrogène sur les cathodes. Il en résulte que l'attaque par une solution saline est très active lorsque celle-ci est aérée, et elle cesse d'être active dès qu'il a été possible d'éliminer l'oxygène. Dans le cas de l'eau de mer, les phénomènes électrochimiques sont sensiblement les mêmes : l'oxygène est le grand accélérateur de l'attaque, mais fort heureusement il existe dans l'eau de mer des modérateurs de celle-ci. C'est bien, je crois, au congrès de Monaco que l'on a parlé pour la première fois de ces modérateurs de l'attaque par l'eau de mer, que l'on appelle maintenant des inhibiteurs de corrosion. Dans l'eau de mer il y a, comme nous venons de le dire, des sels de magnésium et de calcium, ou plus exactement des ions magnésium et des ions calcium qui se déchargent sur les cathodes. Il en résulte un dépôt de magnésie et de chaux qui gêne notablement la dépolarisation cathodique.

Un autre phénomène limite également la corrosion : sur les surfaces métalliques où se forment les piles locales, il existe des différences sensibles de pH (concentration en ions hydrogène) ; sur les surfaces cathodiques, la solution d'attaque est basique, alors qu'elle est acide sur les parties anodiques. Il est facile de comprendre que des corps tampons qui gênent l'établissement de ces différences de pH vont diminuer considérablement la corrosion. Or les bicarbonates, les

phosphates, les sels organiques qui existent dans l'eau de mer donnent lieu à des effets tampons.

Tous ces modérateurs de l'attaque électrochimique rendent un service pratique inestimable. Si nous pouvons protéger le fer dans l'eau de mer d'une manière efficace au moyen de peintures, c'est non seulement parce que celles-ci constituent des couches protectrices, mais également parce que l'eau de mer est moins corrosive qu'une solution saline pure.

De même, on peut employer des alliages légers aluminium-magnésium remarquables pour la construction des superstructures des bateaux modernes, non seulement parce que ces alliages se protègent facilement, mais également par suite de la présence, dans l'eau de mer, de ces inhibiteurs naturels.

L'eau de mer est donc un milieu complexe, comme on l'avait montré lors du premier congrès de 1937. Chimistes, métallographes, physiciens, biologistes doivent donc travailler en commun pour mieux connaître le milieu marin aux divers points de vue de chaque science particulière. On devra envisager des actions concertées (suivant l'expression à la mode) entre les spécialistes des différents domaines de la science pure et appliquée, et les conséquences de ces travaux sur l'eau de mer seront nombreuses, comme cela a été déjà mis en évidence au cours de la première période de recherche que je situe entre 1924 et 1940, et qui a été particulièrement fructueuse. Ce fut en effet l'époque de la découverte des alliages aluminium-magnésium, de la protection de l'aluminium par oxydation anodique, des premières études sur l'emploi des aciers inoxydables dans l'eau de mer.

Dans l'époque actuelle l'emploi des métaux dans l'eau de mer et en atmosphère marine se généralisera de plus en plus : emploi des métaux légers dans la construction des navires, emploi des métaux ferreux pour l'extraction des hydrocarbures dans les forages sous-marins, pour les canalisations sous-marines de transport de fluides, pour la captation de l'énergie des marées, pour la construction des bâtiments en front de mer ou même à une certaine distance du littoral.

Toutes ces applications pratiques ne pourront être réalisées sans une connaissance approfondie du sujet qui nous intéresse spécialement au cours de ces journées. Il ne faudrait donc pas négliger dans nos programmes de recherches la science fondamentale, dans l'espoir très vain de réalisations plus rapides dans le domaine des applications.

BIBLIOGRAPHIE

- Sur la corrosion des métaux dans l'eau de mer. Colloque Académie méditerranéenne, Monaco 1937.
- Journées de la lutte contre la corrosion, Paris, novembre, 1938. Ed. Chimie et Industrie, 1939.
- Essais de corrosion naturelle de longue durée sur divers aciers de construction dans l'air atmosphérique et dans différentes eaux de mer et de rivière. Revue de Métallurgie, 43, 1 (1946)
- Journées des états de surface, Paris, octobre 1945. Ed. Commission technique des états et propriétés de surface de métaux.

ALLOCUTIONS

Dr A. KING. — Directeur des Affaires Scientifiques à l'O.C.D.E.

Mr. Chairman, Ladies and Gentlemen. It is with very great pleasure that I bring you the greetings of the Organisation for Economic Cooperation and Development. We have a very special feeling for the subject of your Conference and it is with much pleasure that I wish it every possible success. This seems to us to be a very important congress mainly perhaps because several different disciplines are inherent in the special nature of the work you are discussing, and for its interest with regard to both fundamental and applied science.

You may wonder why an Organisation devoted essentially to economic cooperation should be concerned with problems such as those of marine corrosion. The fact that such an Organisation is involved is, I think, an indication of the times we are living in and the reasons for it are of two sorts:

Firstly, science and scientific research have an enormous economic importance which is increasingly recognised by all our government; and the subject of the fouling of ships and the deterioration of structures in marine conditions, in general, is an example of a topic which, to the outside world, may not have the drama and glamour of some of the scientific subjects which catch popular attention, but which is nevertheless, from an economic point of view, extremely important indeed.

The second reason why governments and economic organisations are particularly concerned with science is that science itself and research particularly, cost a great deal of money and are therefore a very important investment factor in the total budgets of the countries. Now, with regard to our subject of today — fouling and marine corrosion — we, in O.E.C.D., have a long connection and one which is not only of deep interest in the topic but has certain sentimental attachment because, from our point of view, it is one of the pilot subjects to which we have given attention in the hope of creating a new approach to cooperative research of promoting cooperation between scientists of different countries in practical programming rather than mere reading of papers which is the object of most scientific conferences. About nine years ago, the European countries of my Organisation, or rather its predecessor the O.E.E.C., which was entirely European (O.E.C.D. is a body with the Western European countries, Northern American countries and Japan), together came to the conclusion that in the long term, perhaps 10, 15 years, hence scientific research and its development in cooperation would become very important indeed for their future well-being. A start was made by way of experiment to see whether research could in fact be undertaken in common between countries. One of the very early subjects which was chosen was indeed the fouling of ships. It was not an accident entirely, the suggestion was first proposed by the T.N.O. Organisation through the Netherlands Delegation, who felt that the subject was particularly appropriate for

international cooperation. This is true for many reasons: first of all, the environment of the sea is as international as anything could possibly be, in spite of political attempts to extend territorial limits; secondly, the subject although economically very important and one which attracted a certain interest in several countries, was too weakly supported in practically all of them for a really comprehensive attack on the subject to be made. It was for these reasons, therefore, that a small group of experts came together and began to programme in common experiments initially only on the biological side of this important subject, later on also on the corrosion side. One of the first results was a wide cooperation in testing: some 20 stations were made available to all the organisations which were cooperating, thus extending and speeding up the testing enormously and increasing the rate at which knowledge was accumulated. Gradually, through ecological and other biological studies and later in corrosion work, programmes of more fundamental, and I think, important character were introduced.

Behind this Conference then, there is about nine years of work by individuals in different countries who became accustomed to working very closely together in a practical and coordinated way, yet without any bureaucratic rigidity with complete freedom to develop their researches in the way which seemed to respond best to the accumulating of scientific evidence. The Conference, which is opening today, is therefore very precious to us as a stepping stone in this scientific development. I think that it is one of the first cases where a general and important international conference for the exchange of experience through the reading of papers has taken place against a background of closely programmed but flexible cooperation between the cooperating laboratories. When we first heard that Mr. ROMANOVSKY was organising this conference, the O.E.C.D. was therefore very positive in support and we are delighted to be associated from the point of view of patronage. I will not describe the work which has taken place during these years in any detail at all; I think that will happen later on in the congress when it will be reported by Dr. TALEN, chairman of the O.E.C.D. Group. In the meantime, may I merely say again that we welcome this conference and we hope that it will give a fresh impetus both to the intrinsic scientific interest of the research and also to the concept of cooperation which has very great and, I think, very practical importance for the future.

Thank you, Mr. Chairman.

M. DARDELL. — Monsieur le Président, Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs. Les engagements nombreux de M. MARÉCHAL Délégué Général à la Recherche Scientifique et Technique me valent le grand honneur d'assister aujourd'hui à l'ouverture du Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures. Permettez-moi tout d'abord d'être auprès de vous l'interprète des vœux très sincères que le Délégué Général à la R.S.T. forme pour le succès

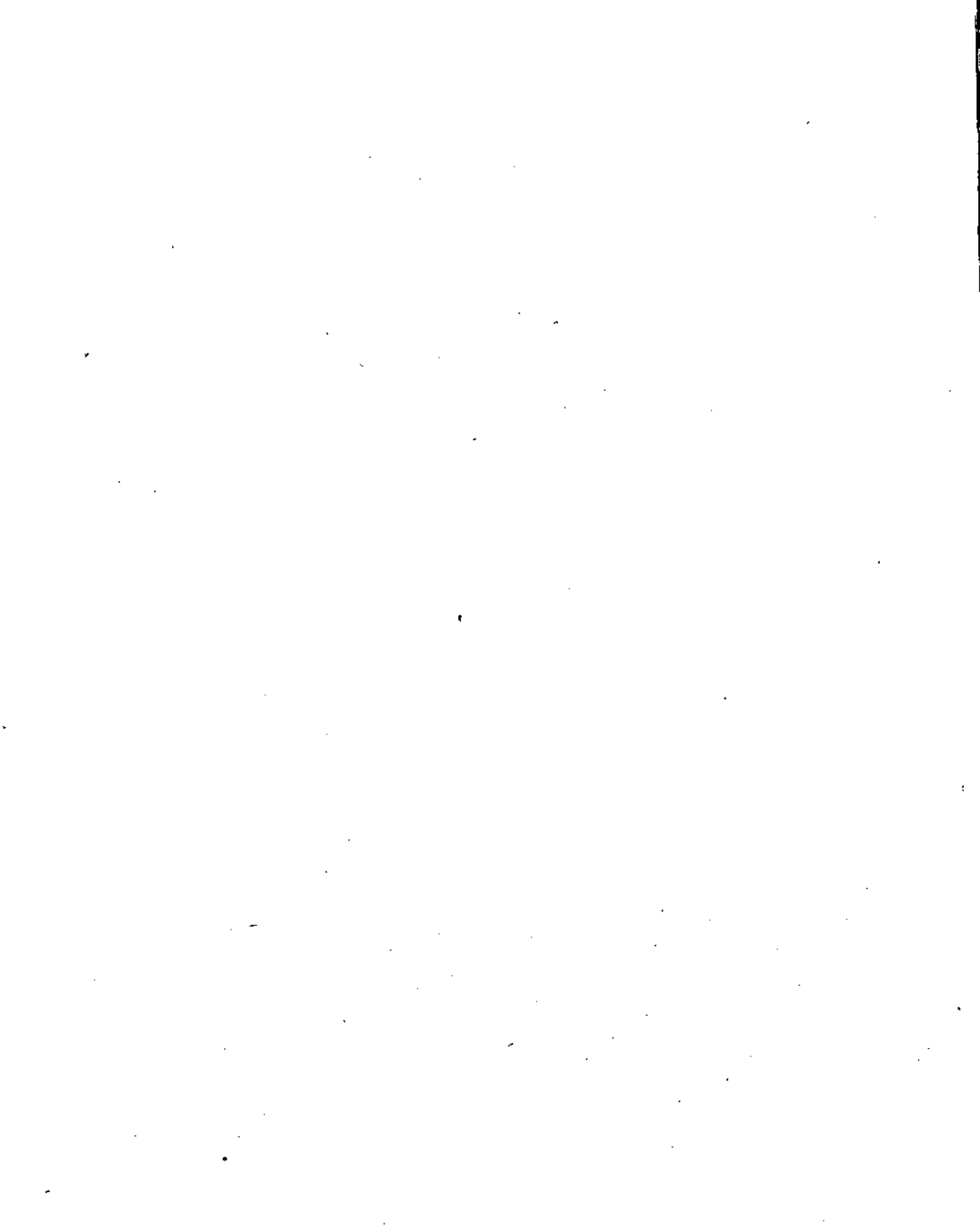
de cette manifestation. A plus d'un titre votre Congrès mérite attention et encouragement. Tout d'abord c'est un grand honneur pour notre pays de la voir se tenir en France. Bien qu'il soit toujours préférable de travailler dans un cadre agréable, même pour une matière aussi sérieuse que la recherche, l'attrait de la Côte d'Azur, l'hospitalité bien connue de la Ville de Cannes, n'auraient pas été suffisant pour valoir à la France le privilège d'organiser chez elle ce Congrès si en outre nos chercheurs et nos ingénieurs n'occupaient pas une place importante dans le domaine de la corrosion, je voudrais donc en premier lieu et au nom du Délégué Général remercier les personnalités étrangères nombreuses qui ont bien voulu encourager cette manifestation et y participer. Je remercierai également M. le Dr KING Directeur des affaires scientifiques à l'O.C.D.E. pour l'intérêt soutenu qu'il porte à ces problèmes de recherche et pour la part qu'il a bien voulu prendre à l'organisation de ces journées.

La Délégation Générale à la R.S.T. a un double motif de s'intéresser à vos travaux : en premier lieu la place qu'elle occupe auprès du gouvernement sous la haute autorité d'un ministre d'Etat chargé de la Recherche Scientifique et des questions Atomiques et spatiales : M. Gaston PALEWSKI, lui fait un devoir de connaître tous les aspects de la recherche, que cette recherche soit fondamentale ou appliquée, en deuxième lieu l'océanographie est l'une des actions prioritaires des recherches que la Délégation Générale a reçu pour mission de développer. A ce titre a été lancé il y a quatre ans une action concertée dite exploitation des océans contrôlée par un groupe de personnalités scientifiques réunies en Comité scientifique. L'Océanographie est une vaste entreprise, les études menées jusqu'à ces dernières années l'ont été trop souvent d'une manière assez dispersée du moins en France. Tout s'est effacé comme s'il suffisait que les océanographes se consacrent chacun de son côté sur un rivage pour étudier une question limitée chacun sur son problème. Les plus audacieux armaient un navire et s'en allaient porter au large un champ d'activité qui malgré tout restait encore restreint et pourtant n'existe-t-il pas de matière qui mérite plus qu'en océanographie d'être traitée comme une entreprise. Les espaces marins sont si vastes, si difficiles à pénétrer, si changeants au cours des temps, qu'un effort coordonné s'impose de plus en plus à l'échelle nationale, à l'échelle internationale. La France commence à comprendre et elle suit en cela l'exemple de nations assez riches ou assez clairvoyantes pour s'être lancée dans cette aventure il y a plusieurs décennies. Elle a compris que s'il était bon de faciliter la rencontre de spécialistes, afin de leur permettre de confronter leurs expériences et d'améliorer leurs travaux, il fallait en outre donner des moyens supplémentaires aux chercheurs. L'action concentrée, exploitation des Océans a été un premier pas dans ce sens, une première expérience de politique nationale, financée sur un plan national, en s'appuyant sur les plus dynamiques des organismes de recherches existants et sur des initiatives tant publiques que privées. C'est dans cette voie qu'il semble à la France qu'elle doit persévérer en tenant compte des leçons du passé, en respectant le particularisme et les besoins propres de chaque secteur océanographique, dont celui de la corrosion mais aussi en renforçant les liaisons entre les hommes de France et de l'Etranger dont les activités sont interdépendantes mais s'allient à la connaissance du même milieu : les eaux de la mer.

En bref ceci revient à dire que les études des recherches sur la corrosion sont dans notre esprit étroitement liées à l'effort océanographique, également que nous sommes particulièrement heureux qu'une rencontre de spécialistes et sans

doute de non spécialistes venant des principaux pays du monde rapproche les uns et les autres et fasse progresser nos connaissances. Je vous ai dit il y a quelques instants, que la délégation générale à la R.S.T., se préoccupait du développement harmonieux, c'est-à-dire équilibré de la recherche scientifique de base et de la recherche appliquée. En effet, notre époque s'écarte de plus en plus de la vieille querelle qui opposait à la recherche pure et désintéressée, la recherche liée aux applications et en quelque sorte par cette liaison. L'intelligence n'a plus de mérite et n'acquiert pas plus de gloire en repoussant les limites de la connaissance générale, qu'en s'appliquant aux problèmes de la vie courante, aux difficultés rencontrées par l'homme chaque fois qu'il intervient et que la nature réagit et tente de prendre sa revanche. La recherche doit de plus en plus s'intégrer dans la vie des nations. Mais je ne voudrais pas m'étendre sur le problème de la corrosion ce n'est pas mon rôle, des spécialistes sont là pour en parler entre eux et pour nous en parler. J'aimerais encore simplement vous faire part de l'impression ressentie par un non spécialiste, lorsque fut évoqué assez récemment l'intérêt économique de l'océanographie. Il fallait des arguments pour justifier l'intérêt de la recherche appliquée. Deux exemples historiques furent cités. Pendant la guerre russo-japonaise une escadre de l'Amiral Rojestwinsky après avoir effectué le tour du monde presque sans carénage, avait perdu une grande partie de sa mobilité. Elle fut anéantie par les Japonais. Plus près de nous pendant la dernière guerre mondiale, la flotte américaine du Pacifique parvint grâce à un nouveau revêtement anti-salissures à prolonger la propriété des coques. Les Japonais avaient escompté une diminution de vitesse du fait des salissures, ils furent surpris par la mobilité restée pratiquement intacte de la flotte américaine et furent défaits. Il n'y a pas que les batailles militaires, il y a aussi les compétitions d'économie et celles-ci, chaque nation doit se préparer à les affronter dans un siècle où toute activité est impitoyablement dominée par la rentabilité des investissements, autant que par le renouvellement des techniques. Dans cet effort, bien sûr, les pouvoirs publics doivent prendre leur part, ils le font de manière de plus en plus évidente, dans la plupart des pays mais, dans un domaine aussi lié à l'activité économique, il est non moins nécessaire que les entreprises industrielles ne se limitent pas aux opérations de tests et de contrôle. Elles doivent également contribuer au développement de la recherche proprement dite et on pourrait presque dire que la vitalité d'un secteur industriel, peut se mesurer à notre époque à la fraction du chiffre d'affaire consacré aux recherches de base et au développement.

En terminant je voudrais remercier la municipalité de Cannes et également M. LEROUX, directeur de l'office du tourisme pour toutes les facilités données à cette manifestation. Je voudrais également féliciter au nom de M. MARÉCHAL les personnalités qui ont apporté autant de soin et de dévouement à la préparation de cette manifestation et plus spécialement M. le Professeur ROMANOVSKY à qui incombe la lourde charge de l'organisation générale du Congrès, en tant que président du comité exécutif. Je voudrais encore féliciter M. DECHAUX président de l'Association des Ingénieurs en anticorrosion, M. ORLOWSKI administrateur du centre français de la corrosion et naturellement M. le Professeur CHAUDRON qui assure la présidence de cette séance, qui assure également la présidence du comité scientifique avec un soin, qui, ainsi que vous avez pu le remarquer dans l'exposé qu'il vous a fait, il y a quelques instants, fait bien augurer du succès de ces prochaines journées de travail, de contact et de réflexion.



SECTION I

Corrosion et protection des ouvrages métalliques immergés.

Protection cathodique.

Electrochimie de l'eau de mer.

Président : Professeur I. MAYNE (Royaume-Uni).

Rapporteurs : Ingénieur PETROCOKINO (France).

Ingénieur RACLOT (France).



PROBLEMS OF SHIP'S PROPELLER PROTECTION

BY ANDRZEJ DOMANSKI AND JERZY BIRN

RESEARCH CENTRE OF SHIPBUILDING
INDUSTRY CORROSION DEPARTMENT
GDYNIA POLAND

INTRODUCTION

The phenomena of electro-chemical corrosion and intensive cavitation processes cause serious damages to ship's propeller blades. They weaken not only the structural material, but also reduce the efficiency and necessitate a premature renewal of same. For the manufacture of ship's propellers various kinds of stainless steel and alloys of greater or smaller durability are used, the most known being manganese brass and aluminium bronze. There is lastly observed an increased

interest in using carbon cast steel or cast iron for the manufacture of propellers intended for certain types of ships. It is known that these metals are not enough resistant to cavitation erosion and require therefore special protective methods. Observations made since several years on ships equipped with cast steel propellers proved that their service life had averaged 25 months (for operating particulars see table 1).

WASTING MECHANISM OF SHIP'S PROPELLERS

The appearance of cavitation on the surfaces of the ship's propellers is one of the causes of wasting of ship's propellers. The phenomenon of cavitation consists in the formation of vapour bubbles in low pressure areas. The forces appearing in the vapour bubble implosion process cause pressures reaching 200,000 psi. Damage to structural material will occur within a very short time if the implosion of bubbles repeat and concentrate upon the same spot. Such a phenomenon also appears on the surface of the propeller blades.

Apart from the phenomena of typically mechanical nature also electro-chemical phenomena are affecting the wasting process (electro-chemical corrosion). Depending on the circumstances of the exposition either mechanical phenomena or the electro-chemical ones may prevail there. Decisive factor causing that one phenomenon prevails over the other is, among others, the relative motion of the liquid in respect of the rotating propeller blade.

This correlation is interestingly shown by J. F. LICHTMAN (14). On diagram 2 the degree of damage is shown on the axis "y", the speed of flow of the liquid (during the cavitation) on the axis "x". It results from the diagram that the corrosion process plays a predominant role in wasting the material at speed ranging from 12 to 13.5 m per sec. The cavitation erosion appears here as the secondary factor. The protection of the material against wasting within this range of speeds may be carried out by electro-chemical methods i.e. by cathodic protection having a relatively pretty small current density.

The next range of speeds embodies values reaching up to 27 m per sec. This range constitutes a transient zone where the action of corrosion and cavitation erosion is more or less of equal rank. The use of electro-chemical methods in this range of speed may bring good effects provided great current densities are used.

At last, the third zone embodies the range of speed of flow of the liquid above 27 m per sec. where the cavitation erosion plays a predominant role. The process of electro-chemical corrosion is here of slight moment and consequently the methods of protecting the metals



FIG. 1. — Cast steel propeller after 18 months service. Trawler 450 TDW

electro-chemically are not able to fully protect the metal against wasting.

In a like manner, but with introducing new notions and a new terminology this problem is treated of by PREISER and TYTELL (2). They present the wasting mechanism of ship's propellers by dividing the wasting action of the corrosion centre into three groups:

- Cavitation deformation or fracture;
- Cavitation fatigue;
- Cavitation corrosion.

Cavitation deformations and fractures can be stated usually in accelerated testings by ultrasonic or magnetostriction apparatuses. The time needed for obtaining cavitation deformations is so short that all other phenomena like: fatigue and corrosion cannot coact in an essential manner in the total wasting process. The only manner to protect against a cavitation deformation is using a cushion protecting the metal against cavitation bubbles. Such a cushion may be hydrogen bubbles emanating on the metal during the cathodic protection process. Very great current densities are, however, to be used there.

The cavitation fatigue appears on the metals if the implosion acts with a lesser force not exceeding the yield strength of the given material. The damages due to the cavitation occur here in a much longer period so that the corrosion process may already considerably affect the wasting mechanism of the metal. The cavitation fatigue is a typical phenomenon appearing above all on the propeller blades and hydraulic mechanisms. A protection from cavitation fatigue is possible only by the cathodic protection as well as by the emanation of hydrogen bubbles. Also in this case it is necessary to use a relatively great current density reaching the value of 1 A per sq.foot.

The cavitation corrosion occurs if because of a weak cavitation action the damages are caused mainly by

damaging the protective layer on the metal and by removing the corrosion products. This type is similar to impingement attacks as well as to the corrosion due to sea water flow. The cavitation corrosion can be eliminated totally by using the cathodic protection being the method preventing from electro-chemical corrosion. Sufficient current density are here the values of 10 to 100 mA per sq.foot.

Inquiries about the mechanism of action of the cathodic protection were made already earlier by PLESSFT (6).

He stated on a magnetostriction apparatus that the action of the cathodic protection of the specimens subjected to cavitation consists in a cushion formed by the emanating hydrogen, the protective action being directly proportioned to the quantity of the emanating hydrogen — what is in rotation dependent on the current density and the protective current potential.

INQUIRIES ABOUT THE PROTECTION OF PROPELLERS

PREISER and TYTELL (2) had made inquiries about the effectiveness of the action of the cathodic protection on steel or brass rods as well as on blades rotating in a special cavitation plant. This plant was mounted on a barge and allowed for testing directly at sea or in the harbour channel. The appearance of the cavitation on rods or blades was tested in the cavitation tunnel of the David Taylor Model Basin. On the ground of the results obtained it was stated that steel rods are wholly protected at a current density of 500 mA per sq.foot. A similar protection was also attained with specimens made from manganese brass.

LICHTMAN and others (4) made inquiries about the resistance of protective coatings and structural material to the action of the cavitation erosion. Inquiries

TABLE 1.
FREQUENCY OF RENEWAL
OF CAST STEEL PROPELLERS

| NAME OF SHIP | SERVICE LIFE OF A PROPELLER IN MONTHS | |
|----------------|------------------------------------------|-------------|
| | 1ST RENEWAL | 2ND RENEWAL |
| Rudawa | 23 | — |
| Bzura | 14 | — |
| Biala | 14 | 24 |
| Barycz | 36 | 12 |
| Przemsza | 39 | — |
| Plona | 39 | — |
| Wkra | 18 | 23 |
| Wislok | 18 | — |
| Pradnik | 42 | — |

The average operating period of a cast steel propeller amounts to 25 months.

Maximum : 42 months.

Minimum : 14 months.

The data contained in this table concern fishing vessels with a deadweight of about 500 tons and propellers with diameters of up to 4 m. Typical example of damages caused by erosion and corrosion is the propeller shown on figure 1. The propeller was photographed after 18 months of operation. The short service life of cast steel propellers as well as the abrupt reduction of their efficiency have induced us to start works in order to improve the present state.

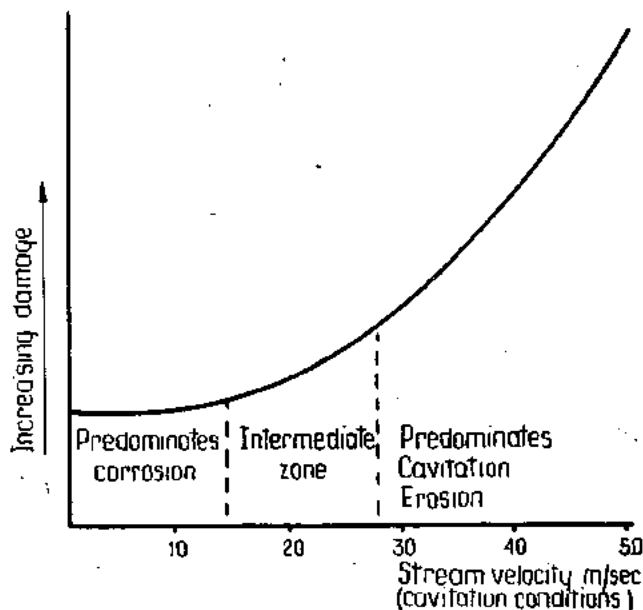


FIG. 2. — Relationship between fluid velocity and corrosion and cavitation damage, according to J.-F. Lichtman.

thereabout were made on rotating disks in a special chamber. The disks having a diameter of 12 inches and a thickness of 1/8 inch rotated around their axis with a controlled speed under the defined pressure conditions of the liquid. The disks were equipped with holes intended to make a cavitation on their surface. For testing purposes use was made of structural metals, alloys, plastics and protective coatings whereof the ceramic, metallic silicate, borosilicate, elastomeric and plastic coatings had been put to test. Good resistance to erosion was proved by borosilicate and metallic coatings made of the fused alloy NiCr. Elastomeric coatings having a high tensile strength and elongation also show a good resistance to erosion. To these belong: neopren and polyurethane coatings. Low resistance is proved by not fused ceramic and metallic coatings as well as plastic coatings with a low tensile strength (below 5,000 psi) and elongation (below 300 per cent), e.g. epoxy coatings. Silicate coatings with zinc also show a low resistance to erosion.

HIGGINS and COLLINS (5) made laboratorial inquiries about, and operating tests for, the cathodic protection of cast iron propellers. The location of the anodes was executed in two ways. The first way was by fitting the magnesium anode to the propeller locking nut or to the butt end of the tailshaft. The second way consisted in fitting great magnesium blocks to the ship's hull. The magnesium was isolated from the shell plating. The current flew through a cable connecting the magnesium anode to copper — and graphite brushes slipping on the shaft. The use of the magnesium anode directly on the screw shaft or nut was proved effective on ten of 15 units put to test. The magnesium block fitted on the hull did not cause a reduction in the wasting process of the propeller in an evident manner. The lack of a propeller protection in both cases is due to the fact that there exists a good electric contact between the shaft and propeller on the one hand and the hull on the other hand. This depends on the kind of the inboard gland on the shaft. HIGGINS and COLLINS also tested the organic coatings. They used neoprene coatings called "Peratol" as well as a zinc dust — based paint. The neoprene coatings accomplished their tasks only on slow-speed propellers the blades of which were coated up to 2/3 in length. Also in this case damages occurred to the blade edges after 12 months of operation.

GLIKMAN and ZOBACZOW (7) tested the effectiveness of action of the cathodic protection on steel specimens put to exposition in the magnetostriction apparatus. The polarization was made by means of an external source of current at a current density of 0.6 to 4.2 A/dcm². As anode was also used the magnesium alloy. The tests proved that with great current densities of 4.2 A/dcm² the cavitation damages could have been reduced by about 50 per cent. This fact is interpreted by the authors as emanation of the gaseous hydrogen on the cathode, which weakens the mechanical action of the cavitation bubbles. Apart from this, the cathodic protection totally liquidates the corrosion process occurring previously on the specimen. The mechanism of action causing cavitation damages is explained by the authors by the fact that a plastic deformation involving an electro-chemical heterogeneity of the material appears on the specimen.

The tests proved that the cathodic protection with magnesium anodes is insignificant. The authors interpret this fact by a too small density of the protective current amounting hardly to 0.6 A/dcm².

GLIKMAN, ZOBACZOW and others (8) also made tests with the application of stainless steel as protection of cast steel propellers (carbon cast steel). This method consisted in lining the propeller blades with stainless steel sheet of the type 1 × 18H9T and thickness of 1.5 mm. Fixing of the sheet to the blades was made by spot

welding and circumferential welding. Due to the technological difficulties in spot welding the lining with stainless steel was not carried out to the satisfaction and correcting was necessary. There is lack of data in respect of the operating results obtained from that propeller.

HASBACH (8) carried out tests for the cathodic protection of brass made propellers with zinc anodes. The tests were carried out on propeller models in the laboratorial cavitation plant. After a three-months exposition the not protected propellers showed erosion pitting while the protected ones remained unchanged. The author recommends the application of the cathodic protection to the brass — made propellers in the form of electric short-circuiting of the shaft with the hull where zinc anodes are fitted.

Tests for the protection of cast steel propellers were also carried out in Norway (11). For the protection the cathodic protection by means of an external source of current was applied to these propellers. This method was applied to 4 ships and despite the great current densities no satisfactory results were obtained. The main causes of failures are referred to the fact that current leaks to the shell plating protection as well as that current is insufficiently supplied to the shaft by the brushes.

The second method, of interest to us, is the application of the protective layer made of stainless steel 18/8. This steel is put on by surfacing and then ground at the suction side of the propeller blades. The remaining surface of the blades and boss will be coated with epoxy resin-based paints.

The described tests gave us valuable material in respect of the problem, we are interested in, of protecting cast steel propellers against wasting. It should be added here that only some methods of the propeller maintenance were crowned with a success during the testing. Some of them require to be tested additionally from an other viewpoint.

- So far as the cathodic protection is concerned, this has been proved, in principle, usable for the protection of propellers subjected to the action of cavitation processes having pretty small intensions. Some discrepancies could have been, however, ascertained here in some essential particulars of the protection like a current density, technique of measurements of the potential. It is required that the assumptions for the cathodic protection must be determined before the elaboration of the final design.

So far as the organic coatings are concerned, the resistance of some material to the action of cavitation erosion in the laboratorial plant has been fixed. Poor results were, however, ascertained during the operating tests. The test results in respect of organic coatings fully withstanding difficult conditions of protecting the cast steel propellers are up to-date not yet known. The tests should be directed towards applying the newest materials.

So far as the metallic coatings are concerned, a good resistance of some metallized layers (being previously made tight) to the cavitation erosion in the laboratorial plant has been fixed too. It should be mentioned here that a number of operating tests was started, their results being however not yet known. In our opinion, these tests should be directed towards finding out a method how to make the metallized layer tight.

WORK CARRIED OUT BY THE CORROSION DEPARTMENT

The work carried out by the Corrosion Department aimed at elaborating methods of protection of cast steel propellers. In respect of protecting brass-made propellers work was carried out on the application of

the cathodic protection and on the elimination of the possibilities for the corrosion of the expensive adjustable-pitch propellers.

Grounded on what was said about the results mentioned in the previous chapter concerning the tests, it was decided to carry out tests with several methods simultaneously. Following methods were tested:

- a) Cathodic protection — elaboration of assumptions for the final design;
- b) Organic coatings — original tests for new coatings. For a comparison there were used those materials which had not withstood the previously described operating tests;
- c) Metallic and metallic-organic coatings — selection of a metallic coating and method of making it tight;
- d) Rubber coating — original work on application of ebonite-rubber coatings.

a) *Cathodic protection.*

Inquiries made about the cathodic protection aimed at confirming the effectiveness of this method within the sea water speed corresponding to pretty small intensions of the cavitation processes as well as at elaborating the assumptions for designing a magnesium anode. Above all, following parameters being indispensable for the elaboration of these assumptions were to have been determined:

- 1° Current density needed for the polarization of the propeller as well as its dependency in relation to the magnitude of the protective potential;
- 2° Ratio of the active anode surface to the propeller surface;
- 3° Quantity of anodic material needed for the propeller protection for a period of one year.

The determination of the assumptions for the cathodic protection was executed in the laboratorial cavitation plant according to E. HASBACH (9). In this plant propeller models mounted on shafts and rotating with a speed of 1,400 r.p.m. are tested. The laboratorial cavitation plant (fig. 3) consists of a container (1) having 170 L capacity, motor (36) and 4 shafts on which the propellers are mounted. So the possibility is offered to test in parallel on four propellers. The propellers move in special nozzles (4) which ensure for the correct circulation of the sea water. The propeller models are manufactured to the scale 1:25 in regard to the propeller

of the fishing vessel, 500 tons d.w. The diameter of the propeller model amounts to 130 mm, the peripheral speed of the blade tip amounts to 9.5 m per sec. The motor used is of a power of 3.5 KW. In order to be able to perform electro-chemical tests two shafts were totally insulated from the container body. Insulations made of epoxy resin, vinyl polychloride, textolith were performed everywhere where the electric contact of the shaft with the body was possible (on figure these insulations are not visible). At the same time with the use of a copper-graphite brush slipping on the shaft it was possible to connect the protective current to the propeller, take measurement of its potential and intensity of the current being supplied to the shaft. It was also possible to locate a magnesium anode model on the shaft next to the propeller and to determine its properties and the effectiveness of action. The magnesium or graphite anodes could have been also located on nozzles. With such a location of the magnesium anode the protective current flew from the magnesium anode to the brushes slipping on the shaft through a cable. At the same time measurements of the current intensity were taken and its control was made by means of a resistor.

In the first test series the matter was confirming the effectiveness of action of the cathodic protection of the propeller model. For this purpose a magnesium anode (series 7) was installed on the nozzle and the current was led to the brushes on the shaft through a cable. The potential was swinging from — 850 mV for Ag/AgCl during the operation up to — 1,050 mV when at still-stand. After 100 hours of exposition in natural sea water taken from the Baltic Sea neither rust or any erosion damages were ascertained on the propeller. The metal surface was covered with a layer of grey cathodic deposits. It should be emphasized that a blind test (series 5) consisting in the exposition of the propeller model under the same conditions without the cathodic protection proved slight, but typical erosion fitting already after 100 hours.

In further testing the task was to determine the current density needed for the polarization of the propeller. Tests were carried out:

- a) In the laboratorial cavitation plant;
- b) On the tug "Franús" equipped with a steel propeller.

Corrosion centre was in both cases natural sea water from the Gdynia harbour basin. The polarization was performed by means of an external source of current with the use of storage batteries. The current intensity was controlled by a resistor. For all particulars concerning the model of the propeller being exposed in the laboratorial cavitation plant see description of this plant. The tests on the tug were carried out through polarizing the propeller by means of the current being supplied to the graphite brush slipping on the shaft. The measurements were taken for the electrode Ag/AgCl lowered into water behind the ship's stern. As anode was used an aluminium wire being trailed behind the tug. The data concerning the propeller of the tug "Franús" are as follows:

- Diameter: 1,180 mm.
- Maximum speed: 212 r.p.m.
- Total surface of blades and boss: about 2 sq.m.
- Maximum peripheral speed of propeller blade tip: 13.2 m per sec.

The test results given in the form of the dependency of the propeller potential on the current density are shown in the graph No. 4. From this graph results to be there a great convergence between the measurements taken on the tug and those taken in the laboratorial cavitation plant.

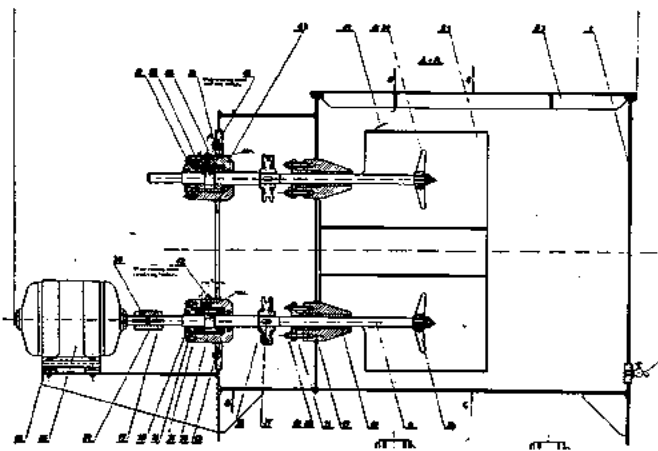


Fig. 3 Laboratorijne uradnje rotacije

FIG. 3. — Laboratorial cavitation plant.

On the ground of a test previously carried out there was determined as the indispensable density of the protective current such a value which would ensure keeping the propeller potential within the range of -900 to $-1,000$ mV for Ag/AgCl. From the graph 4 it results that in order to gain this propeller potential the current density should amount to: 300-350 mA/sq.m. Assuming an average capacity of magnesium to be 50 per cent and a consumption to be 7.8 kg at an intensity of 1 A during one year, the weight of the magnesium anode was computed also its shape was designed, having in view the execution of a suitable skeleton for holding the anodic material and for keeping the external dimensions of the anode not disturbing the normal operation of the propeller.

The second problem to be solved was determining the active surface of the magnesium anode. When installing the magnesium anode, it is necessary to reduce the intensity of the protective current for the prolongation of the service life of the anode as well as in order to prevent damages to painted coatings existing in the direct neighbourhood. This can be made either by isolating the anode from the hull and short-circuiting it through a suitable resistance or by reducing the surface of the magnesium anode. The latter is attained by putting on a guard made of laminate or other insulating material and making in it holes having a total surface calculated in a suitable ratio to the surface protected. The difficulty consists in selecting a ratio of the magnesium anode surface to the propeller surface in such a way that the current density swing between 0.3 and 0.35 A/sq.m., otherwise either the anodic material will wear quickly or the protection of the propeller will be too weak.

For this purpose measurements were taken for the

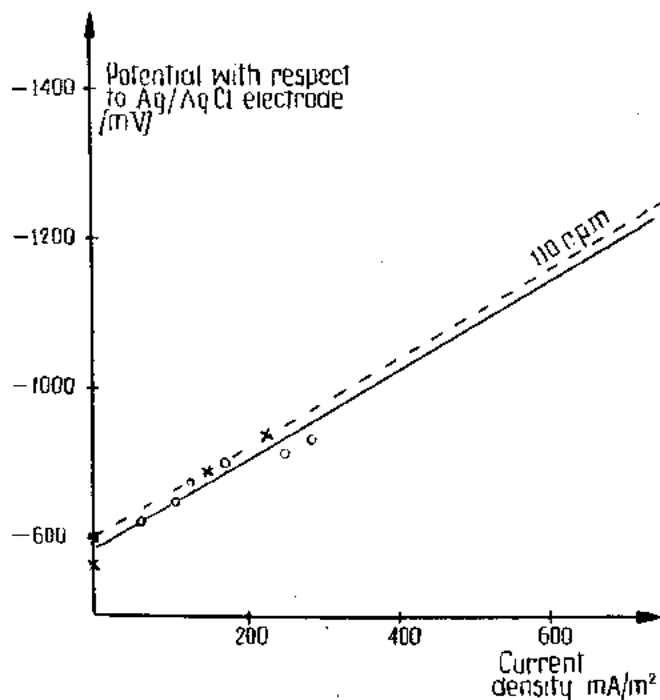


Fig. 4. — Relationship between cathodic current density and potential of the propeller.

xx — Tug "Franus".

oo — Laboratorial cavitation plant.

determination of the dependency of the active anode surface on the wear of the anodic material as the function of the current density. This dependency was determined in three points: at the ratio of the anode to the protected surface of the propeller amounting to 1 : 20, 1 : 30 and 1 : 40. The measurements were taken on a propeller model in the laboratorial plant under the same conditions (1,400 r.p.m., total time of exposition: about 100 hours). The propeller potential for the electrode Ag/AgCl was

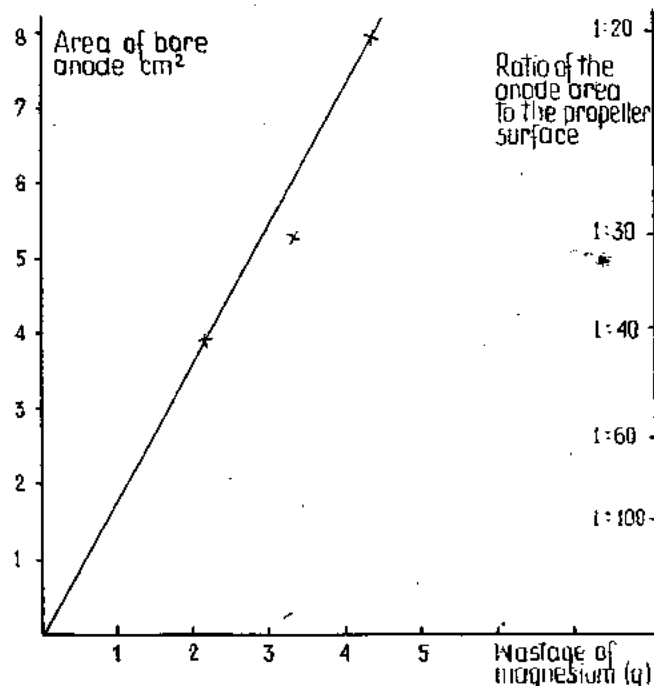


Fig. 5. — Relationship between magnitude of bare anode and wastage of magnesium. Measurements carried out with models of ship's propellers in the laboratorial cavitation plant.

measured during the testing time and the test results are shown on graph 5.

With all the measurements taken the full cathodic protection, and even a reduction in the potential up to -1.150 mV was attained, what means a certain kind of "overprotection". Taking into account this value and the fact of having established the ratio of surface for 1 : 75 when the protection of ship's hulls (16) is concerned, it was decided to establish the ratio of the anode surface to the propeller surface for 1 : 60 by interpolation.

It was decided that the final determination of the ratio of the anode surface to the propeller should be made when testing on a technical scale. In compliance with the above mentioned assumptions a magnesium anode for the propelling screw of the tug "Franus" was manufactured. A reduction in the active anode surface was obtained by having executed a guard made of glass-epoxy laminate. The relevant surface of the anode was then opened up by having made a number of holes in the laminate. The exterior of the anode after the installation on the tug is shown in figure 6.

To ascertain the effectiveness of action of the magnesium anode, measurements of the hull and propeller potential before and after the installation of the cathodic



FIG. 6. — View of the magnesium anode after assembly on the "Franus".

protection were taken. For measurement results see table 2.

After a 5 — month period of operation with the cathodic protection the tug was pulled ashore. As result of the examination of the propeller the statement was made of a good effectiveness of action of the magnesium anode. Neither rust or erosion pitting was found on the propeller blades. The surface was covered here and there with spots of white cathodic deposits. The magnesium anode lost about 30 per cent in weight. If the speed of the dissolving process continued to be the same, the yearly wear of the anodic material would amount to about 75 per cent.

The glass-epoxy laminate fully accomplished its tasks and showed a sufficient strength.

The test performed on the tug "Franus" confirmed the test results obtained in the laboratory. There was received a complete propeller protection at the right wear of the magnesium guaranteeing a yearly operation of the anode. Further tests are directed towards a change in the ratio of the active surface of the anode to the propeller in order to save up more magnesium than hitherto with the very same effect. For comparison purposes it is also planned to increase the active anode surface as well as to state to what a degree this would affect the speed of wear of the magnesium. These data may be of assistance for designing the protection of the great propellers requiring far greater current densities.

b) Organic coatings.

When selecting the organic coatings for testing the propeller protection, account was taken not only of their good resistance to cavitation erosion, but also of their very good adherence to steel. The majority of material used for upkeeping the hull, machinery and arrangements does not possess such properties. For testing were therefore taken the relatively new protective coatings like:

- Epoxy coatings;
- Neoprene coatings;
- Polyester coatings;
- Polyamide coatings.

Characteristic of protective coatings used in brief:

The epoxy coating was received by coating the propeller with a special compound in the form of a painter's putty. This compound was elaborated by our Department. It was composed of the epoxy resin Epidian 4, graphite or aluminium dust and dibutyl phthalate. Cold hardening was made with the use of the polyamine.

The neoprene coatings were received by coating the propeller with two means: one known under the name: Adcora P7 and P6, the other known under the

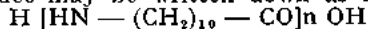
TABLE 2.
RESULTS OF MEASUREMENTS
TAKEN ON THE POTENTIAL OF HULL
AND PROPELLER OF THE TUG "FRANUS"

| KIND OF MEASUREMENT | POTENTIAL IN mV FOR Ag/AgCl | | NOTES |
|---------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| | BEFORE THE INSTALLA- TION OF THE ANODE | AFTER THE INSTALLA- TION OF THE ANODE | |
| When at still- stand : | | | |
| Hull | — 680 | — 860 | Direct measure- ment with- out the electrode Ag/AgCl |
| Propeller | — | — 860 | |
| Propeller-hull .. | 0 | 0 | |
| During opera- tion : | | | |
| Propeller 195 r.p.m. ... | — 560 | — 1,025 | |
| Propeller 110 r.p.m. ... | — 590 | — 1,000 | |
| Propeller 75 r.p.m. | — | — 1,000 | |
| During opera- tion : | | | |
| Hull at | | | |
| 195 r.p.m. of propeller | — | — 800 | |
| Propeller 110 r.p.m. | — | — 820 | |
| Propeller 75 r.p.m. | — | — 820 | |

Note: Measurement taken on the potential versus silver/silver chloride electrode by connecting the voltmeter to a specially graphite brush slipping on the propelling shaft.

name: Limpetite. Putting on the coatings was made in compliance with the manufacturer's instruction. The polyester coatings were received from the mean under the name: Bitulac Polyester Putty in the same way.

More attention should be paid here to polyamide coatings. Material for receiving these coatings is the product of the polycondensation of the 11-aminoundecylic acid. The chemical formula of the polycondensation product may be written down as follows (17):



The product from this material is being manufactured under the name "RILSAN" by the French factory "Organico".

Comparative inquiries about each of these methods were made in the laboratorial cavitation plant. The propeller models were covered with organic coatings and exposed in the cavitation plant for 100 hours.

When no damages occurred there, the protective coating was incised intentionally on the blade edge, then exposed again in the cavitation plant, its behaviour being observed.

For measurement results see table 3.

It results from this table that the best effects were received with the polyamide coating "RILSAN" and the statement was made of the positive influence of the primer "RILSAN" which had improved the adherence of the protective coating in a decisive manner. Other types of the protective coatings proved a lower resistance to erosion and corrosion than the "RILSAN"-ones and cannot be taken into account for further tests. The exterior of the propeller models is shown in figures 7 and 8.

As result of the laboratorial tests the polyamide coating "RILSAN" was accepted for further testing (on a technical scale) and the technology of putting

"RILSAN"-coatings on big-sized propellers by flame spraying was developed. At present there are going on preparations for the inquiries about the durability of polyamide coatings under the operating conditions.

c) *Metallic and metallic-organic coatings.*

According to the test results presented by some investigators the metallic coatings are now running a chance of protecting the cast steel propellers against corrosion and cavitation erosion. In our opinion these tests are not yet confirmed by operating test results and require that certain complements be made there. For our testing (12) following protective coatings were taken:

I. — *Combined metallic-organic layer made of acid-proof steel and made tight by epoxy coating.*

II. — *Multi-layer chromium coatings.*

The inquiries about the acidproof steel coating were carried out in following variants:

— With an epoxy coating put on by hot dipping (compound I);

— After the removal of the organic layer from the blade edges;

— With a metallic coating made tight by hot dipping in compound I, and worked mechanically (the organic layer was to remain only in the pores of the metallic coating);

— With an epoxy coating put by a brush on the base metal, made tight like in the previous item.

For testing purposes were taken propeller models and the laboratorial cavitation plant described in the foregoing chapter.

The metallized layer was put on by means of a spray gun, type GPM-L2, using a wire made of acidproof

TABLE 3.

RESULTS OF INQUIRIES ABOUT ORGANIC COATINGS IN THE LABORATORIAL CAVITATION PLANT

| KIND (TYPE) OF COATING | PERCENTAGE OF DAMAGED SURFACE OF PROTECTIVE COATING ON BLADES AFTER ABOUT | | | | BEHAVIOUR OF COATING AFTER HAVING BEING DAMAGED INTEN- TIONALLY ON THE EDGE | NOTES |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 40 HOURS | 60 HOURS | 80 HOURS | 100 HOURS | | |
| 1 Epoxy coating (com- pound No 6 develo- ped by the Corrosion Department). | 2 18 % | 3 38 % | 4 Not marked | 5 100 % | 6 — | 7 On the boss the coating remained unchanged. |
| Polyester coating (Bitulac Polyester Putty). | 85 % | — | — | — | — | — |
| Neoprene coating: a) Adcora P7 and P6. b) Limpetite. | Not noted 14 % | 100 % Not noted | — 28 % | — 30 % | — — | — — |
| Polyamide coating: a) "RILSAN". | No change stated | No change stated | No change stated | No change stated | After 134 hours the coating came totally off from the blade surface. | On the boss the coating came slight- ly off; this was caused by mecha- nical damages when bolting the propeller. |
| b) "RILPRIM" + "RILSAN". | — | — | — | — | After 362 hours no change stated. After 391 hours first damage being 34 mm long and 3 mm deep was stated. | — |



FIG. 7. — Model of the ship's propeller protected with epoxy coating (compound No. 6) after 80 hours exposure.

steel OH18N9. The thickness of the coating averaged for the blade No 1 : 550μ , for that No 2 : 880μ , and for that No 3 : 347μ . The thickness of the epoxy coating averaged about 400μ . The average potential of the

propeller blade for the electrode Ag/AgCl dipped in the natural sea water taken from the Gdynia harbour basin amounted under stationary conditions to -631 mV . During the exposition in the cavitation plant the potential was swinging from -500 mV to -670 mV .

The propeller model coated with steel OH18N9 and epoxy compound I after having been exposed for 166 hours in the cavitation plant showed no changes. The protective coating maintained its primeordial exterior. On completion of this test epoxy layer was removed from the blade edges and the propeller was exposed for further 125 hours whereafter no changes in the protective coating were stated. When inspecting, special attention was paid to eventual tearing away of the protective layer from the blade edges. Further testing consisted in examining the effectiveness of saturation of the metallized layer by the epoxy coating. For this purpose the epoxy layer was removed mechanically so as to not damage the stainless steel base-metal.

The testing in the cavitation plant lasting further 125 hours showed a good resistance to the metallized coating. The decrease in weight amounted only to: 0.01 g .

The last testing consisted in examining the behaviour of the epoxy coating put on by brush — compound III (not by dipping like in experiments described above). There was put to test the same propeller model whereon



FIG. 8. — Model of the ship's propeller protected with polyamide coating "Rilsan" after 100 hours exposure.

TABLE 4
COMPOSITION OF COMPOUNDS USED

| | | I | II | III |
|---------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. | Epidian-4..... | 92 g | 133 g | 92 g |
| 2. | Dibutyl phthalate..... | 9.2 g | 13.3 g | 9.2 g |
| 3. | Accelerator..... | 9.2 g | 13.3 g | 9.2 g |
| 4. | Acetone..... | — | 25 g | 10 g |
| <i>Method of painting</i> | | | | |
| 1. | Dipping..... | Initial temperature — 56°C End temperature — 76°C Time ~ 5' | temperature ~ 20°C Time ~ 10' Temperature ~ 20°C Time ~ 3' | temperature ~ 20°C Time ~ 10' Temperature ~ 20°C Time ~ 3' |
| 2. | Brush..... | Temperature ~ 20°C Time ~ 3' | Temperature ~ 20°C Time ~ 3' | Temperature ~ 20°C Time ~ 3' |

a layer of acidproof steel sprayed (40 per cent) was discovered in part. The compound III was put on by brush on to a so prepared base metal, and after it had hardened the compound I was put on. After having exposed it for 125 hours in the cavitation plant no change in the exterior of the protective coating was observed. However at a similar test with a single-layer coating (compound III only), changes in the protective coating were stated; the protective coating whitened.

The chemical composition of the compounds used for the protection of metallized layers is shown in table 4.

Also chromium coatings were put on propeller models in various ways:

— Multi-layer coating with technical chromium (test No 1);

— Multi-layer coating with technical chromium deposited by means of the periodically alternating current (test No 2);

— Multi-layer chromium coating of the type: technical chromium — non-porous chromium coating (test No 3) — technical chromium. The last process was carried out on a reversive system.

— Chromium coating painted with compound II.

The chromium plating of the model blades was carried out on a holder specially designed for this purpose. As the same transition resistance on both leaden electrodes was difficult to maintain, each of the anodes had its separate regulation of current intensity.

Details concerning the galvanic chromium plating process are here omitted because this process which is a separate subject is not combined with this paper. This paper includes only the test results and the properties of individual protective coatings.

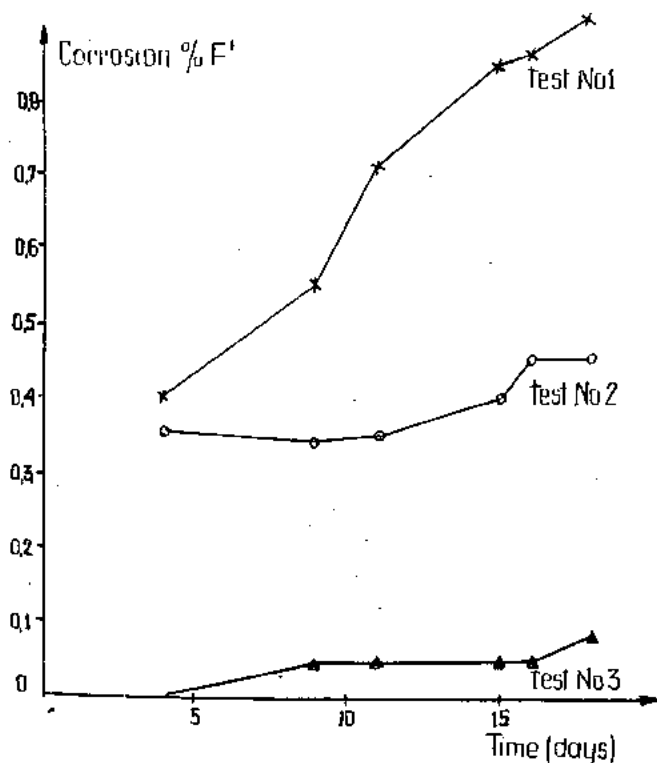


FIG. 10. — Corrosion of chromium coating on the blades.

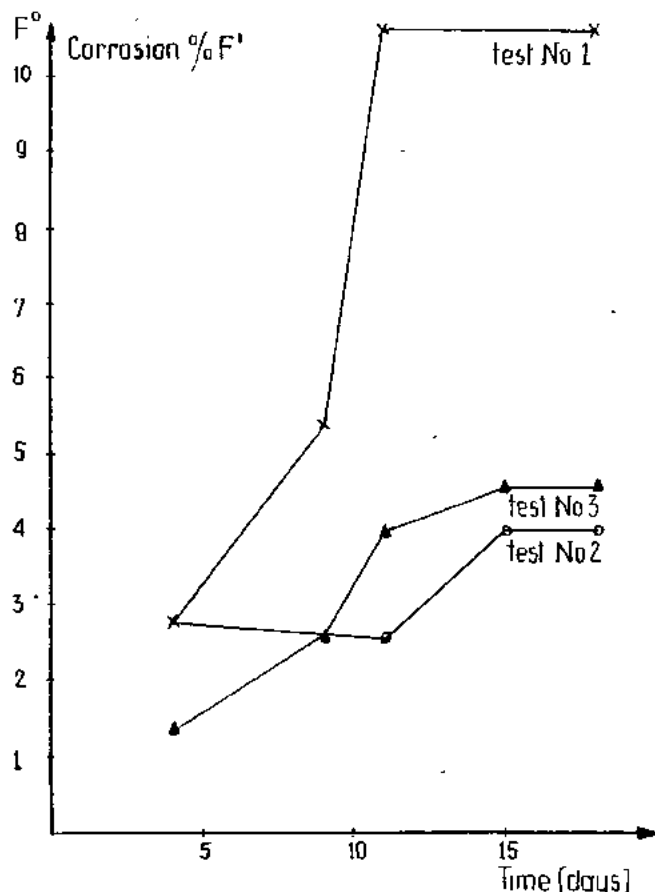


FIG. 11. — Corrosion of chromium coating at the blades' edges.

Test No 1. — The multi-layer coating made of technical chromium showed a corrosion just after several days of exposition in the cavitation plant. The corrosion on the steel appeared mainly in the form of lines (rarely in the form of dots) due to a net of hard chromium crackings. The corrosion process was initially accelerating, later on, it was stopping because the microgaps clogged with decomposition products. The thickness of the chromium coating averaged 294 μ .

Test No 2. — The reversal chromium plating was carried out in the universal bath. A mean reversal process causes a reduction in the porosity of the hard chromium. The thickness of the chromium coating averaged 273 μ .

Test No 3. — It was stated that the adherence of the non-porous deposits put directly on the steel is worse than that of the hard chromium. The conditions for making the first layer did not vary from those which had existed during the test No 1. The last chromium plating was carried out on the short reversal system. The thickness of the chromium coating averaged 166 μ . Test results for the specimens No 1 to No 3 are shown on diagrams No 10 and 11.

It results from the diagrams that the best protective properties were shown by the coating of the type: hard chromium — non porous chromium — hard chromium. Moreover, as the diagrams show, the hard chromium coatings deposited by means of the direct current undergo a quicker corrosion than the coatings

received on the reversal system. On the edges the speed of corrosion was 10 times higher than that on the flat part of the propeller.

It is supposed that the mechanical damages to the protective layer to which, above all, the edges are exposed contribute to increase the corrosion processes.

Test No 4. — The adhesion of the majority of lacquers to an electrolytic chromium is insufficient. The subject of testing was the compound II which was put on by brush. After 11 days of testing the epoxy coating on the blades was totally torn away. However, the chromium layers having been saturated in this way, did not show any traces of corrosion.

As result of the tests carried out with metallic coatings a combined coating made from acidproof steel being saturated by an epoxy coating put on by painting was typified for technical tests.

The chromium coatings also require to be saturated by epoxy coatings. It is provided for to take up in the future work on developing a technology how to chromium-plate and saturate the propellers by epoxy lacquers.

d) Rubber coating.

Having in view the good resistance of the rubber to the cavitation erosion the CBKO-1 engineers' team (10) decided to test with the use of this method for the propeller protection. There was used a two-layer coating: ebonite and rubber. The task of the ebonite was increasing the adherence of the protective coatings to the steel. The total thickness of the coatings amounted to 4.5 mm. The protective coating was put on a propeller of 3,300 mm dia. fitted to a fishing trawler of 450 tons d.w.

After eight-months of operation the vessel was docked and the propeller referred to was examined. Generally speaking, the rubber coating accomplished its task. Only some places on the blade tips were devoid of the protective coating till the naked metal. However, the wasting process of the steel started, only recently, because the blade surface showed no serious wastes. A propeller, not covered with rubber and installed at the same time on another ship had to have been replaced on account of considerable wastes due to erosion. The figure 9 shows the photograph of the rubber-covered propeller after 8 months of operation.

Drawbacks of the rubber coating method are: necessary transport of the propellers to rubber works for covering purposes as well as difficulties in eventual

repairs of the damaged coatings. These difficulties make apparent particularly when performing the repairs on the dock in autumn and winter time.



FIG. 9. — Blade of the ship's propeller protected with ebonite — rubber coating after 8 months' service. Low pressure side. Blade No. 4. Trawler 450 TDW.

CATHODIC PROTECTION OF BRASS PROPELLERS

The cathodic protection of brass propellers is obtained by the location of zinc anodes at the after end of the hull as well as by allowing the protective current flow through the hull and propelling shaft to the propeller.

The disposition of the zinc anodes is made according to the methods known which are not subject of this paper.

It should be pointed out that the described method of protecting the brass propellers differs in principle from the cathodic protection of the cast steel propellers. The location of the anodes on the hull and the short-circuiting of the hull with the shaft will not cause a flow of current having a sufficient density necessary for the protection of cast steel propellers. These require, however, great current densities which cannot be obtained in this way.

The appliance which short-circuits the hull with the shaft is mounted for the protection of the brass propellers on the first section of the shaft. It serves the purpose to allow for a flow of current from the zinc anodes located on the hull to the propeller when the

engine is running. With the revolutions of the shaft there forms an insulating film of lubricating oil. The electric contact of the shaft with the hull breaks and the potential differences between the brass propeller and the steel hull may attain 250 mV.

The short-circuiting appliance consists of 3 basic elements (fig. 12) which are:

- A metal box with glands on the shaft, intended to keep moisture and oil away from the interior;
- A slip bush, in the box interior, mounted on the shaft. The bush is made from bronze;
- Brush-holders with short-circuiting and checking graphite brushes which are slipping on the bronze bush.

After having connected the graphite brushes to the hull the electric short-circuiting with the shaft is obtained by soldering a cable. For the check of the effectiveness of action of the short-circuiting appliance, there are located checking graphite brushes, isolated from the hull, which are slipping on the bronze bush. The cable

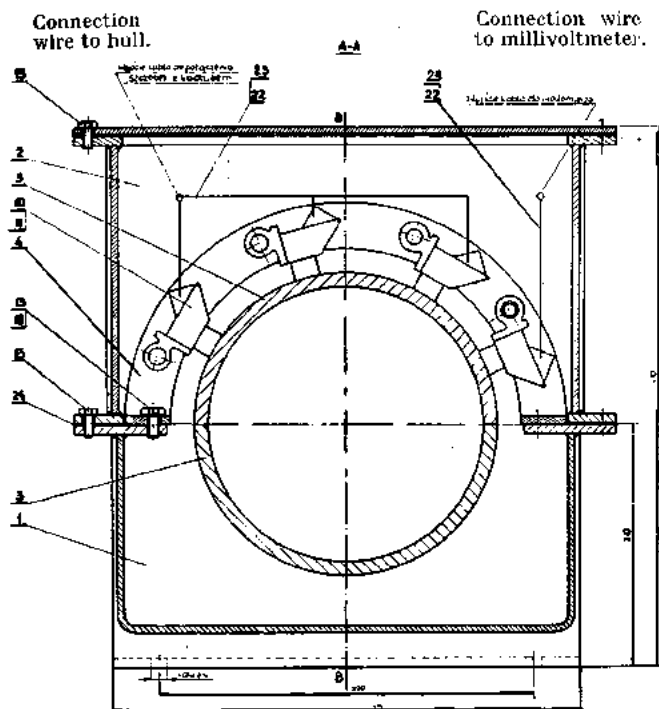


Fig. 12. — Hull — shaft short-circuiting plant.

intended for the brushes is connected to the positive pole of the millivoltmeter. The negative pole of the device is connected to the hull. The great potential difference between the shaft and hull indicates a faulty operation of the appliance.

The protection of the propeller is obtained with the potential values as follows:

TABLE 5.

| POTENTIAL OF AFTER END OF HULL FOR Ag/AgCl | POTENTIAL DIFFERENCE BETWEEN SHAFT AND HULL |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| — 820 to — 900 mV | max. 60 mV |
| — 780 to — 820 mV | max. 30 mV |

If there is stated a greater potential difference between the shaft and hull, it will be necessary to check and correct the contacts of the graphite brushes with the slip bush. The aforeaid appliances are mounted on fishing and cargo vessels equipped above all with adjustable pitch propellers made from brass. These ships are, of course, protected by means of zinc anodes.

The measurements taken proved a faultless operation of the short-circuiting appliances and a complete protection of the propellers.

SUMMARY

In the paper the inquiries made by the Corrosion Department about the cast steel propellers have been described. The laboratorial tests have resulted favourably by means of following methods:

- Cathodic protection with magnesium anodes;
- Polyamide coating "Rilsan";
- Combined metallic — organic layer made from stainless steel OH18N9 made tight with epoxy coating.

A cathodic protection has been designed and applied to a tug equipped with a cast steel propeller. Favourable results have been obtained from the propeller protection, thus confirming the laboratorial tests.

The remaining methods like the "Rilsan" protection

and the metallization by means of steel OH18N9 are being prepared for the technical tests.

Works on application of chrome-plating are being continued and inquiries about applying the cathodic protection with the use of an external source of current are being planned.

Operating tests with a rubber coated propeller have given favourable results. Drawback of this method is the necessary transport of such propellers to rubber Works for coating purposes and difficulties in their repairs.

The appliance designed for short-circuiting the shaft with the hull to allow for a flow of current from the zinc anodes to the propeller accomplishes its task and prolongs the life service of the brass propellers.

ACKNOWLEDGEMENTS.

The authors consider it their kind duty to thank Mr. BIENFAIT, of the firm "Organico" as well as Mr. KUUSNIEMI of Savio, Finland for the assistance rendered during the preparation of the "Rilsan" — coatings. They would also like to thank Mr. J. PIOTROWSKI of the Gdynia Shipyard for his valuable

advice and assistance rendered during the execution of the cathodic protection as well as Mr. LASZEWSKI of the Gdynia Harbour Authorities for having allowed for testing on a harbour tug.

10th January 1964.

SOURCES

1. — D.J. GODFREY. *Cavitation Damage*. — A Review of Present Knowledge extensive bibliography. *Chem. and Ind. British* 23, 686-691, 1959 6, June.
2. — H.S. PREISER, B.H. TYTELL. The Electrochemical Approach to Cavitation Damage and Its Prevention. *Corrosion*, 17, 1961, nr 11, 535t-549t.
3. — E. GALTUNG. A Study on Causes of Surface Damages on Ship's Propellers. *Journal of the American Society of Naval Engineers*, 65, 1953, nr 2.

4. — J.Z. LICHTMAN, D.H. KALLAS, C.K. CHATTEN, E.P. COCHRAN. Cavitation Erosion of Structural Materials and Coatings. *Corrosion*, 17, 1961, 10, 119-127.
5. — R.J. HIGGINS, H.H. COLLINS. Experiments on the Prevention of Pitting Attack on Cast Iron Propellers by Cathodic Protection. *Corrosion, Prevention Control*, 7, 1960, nr 4, 49-58, nr 5, 41-48, nr 6, II-VI.

6. — M.S. PLESSET. On Cathodic Protection in Cavitation Damage. *Trans. of the American Society of Mechanical Engineers*, 1960, nr 12, 808-820.

7. — L.A. GLIKMAN, J.E. ZOBACZOW. Wli-janie katodnej poliarizacji wniesznim tokom i magni-jewym protiektorom na kawitacjonnuju stojkost ugle-rodистой stali pri ispitani na magnitostrikcijnom wibratore. *Trudy Centr. Nauczno-Issl. Inst. Morskowo Flota*, 5, 1956, 3-7.

8. — L.A. GLIKMAN, J.E. ZOBACZOW, G.I. MARTIJANOW, N.N. PLISZKIN, F.M. KACMAN. Opyt prowadienija oblicowki grebnowo winta p/ch "Korsun - Szewczenkowski" listowej austenitnoj nierzawieszczuj staliu. *Ibid* 12-16.

9. — E. HASBACH. Die Korrosion von Seeschiffs-propellern aus Kupferlegierungen und ihre Verhütung durch kathodischen Schutz. *Schiff und Hafen*, 9, 1957, nr 9, 747-751.

10. — D. OPATRNA-MYSLIWIEC, P. ZIMMER-MANN, R. BOJARSKI, S. CZARNECKI. Sprawoz-danie z przebiegu prac nad ochrona sruby napędowej

przed kawitacja przy pomocy powloki ebonitowo-gumowej. *C.B.K.O.* nr 1. TS Gdansk.

11. — Informacje uzyskane w drodze bezposrednich rozmów w Skiptekniksk Forskning Institutt, Oslo, oraz w firmie Skarpenord.

12. — Z. PODOLAK. Metalowe i metalowo-orga-niczne pokrycia przeciwkawitacyjne. *Cresc* I. Temat 45. OB/ZMK, CBKO nr 1.

13. — A. DOMANSKI, J. BIRN. Ochrona protek-torowa srub okretowych i sterów. Instrukcja Nr ZMK-63 003. *CBKO* nr 1.

14. — J.F. LICHTMAN et al. *Trans. A.S.M.E.*, 80, 6, 1338, 1958 Feb.

15. — A. DOMANSKI, J. BIRN. Ochrona przed korozja i erozja kawitacyjna srub okretowych. *Cresc* I. Badania laboratoryjne. Temat 37. OB ZMK/CBKO nr 1.

16. — S. PETRACCHI. Corrosione esterna degli scafi. *Trum. ros. Leningrad* 1959.

17. — *Polyamide 11 Rilsan*. Notice Technique Plas-tique. Organico Division Plastique.

DISCUSSIONS

— Mr. J.H. MORGAN. — During the last few years we have protected a number of ship's propellers and hulls using impressed current. We have found that silver graphite brushes on a silver slipring is a superior system to copper graphite brushes on to the steel shaft. The potential across the silver brushes is about 10 millivolts and across the copper brushes about 100 mil-livolts.

We have also used automatic control and have found that the speed of response of the propeller to the cathodic protection is such that saturable reactor control is not possible. A silicon controlled rectifier (thyristor) controller has been developed which is ideal for this purpose.

In considering the protection of large propellers we calcu-lated that there would be a considerable potential variation across the propeller disc in particular when the propeller turned in a stern aperture. To reduce the potentials the propeller was painted and the current only flowed to the bare zones in breaks in the coating, this was highly successful.

We have also used glass fibre polyester as an anode mounting material and have found this is highly successful with impressed current anodes.

REPLY. — I should like to thank Mr. MORGAN for very interesting supplement about impressed current protection of propellers.

— Mr. TACUSSEL. — Instead of protecting ship propellers by means of an auxiliary magnesium anode, which results in uncertain electrochemical conditions, we propose that the cathodic protection were effected under controlled potential conditions.

This is possible by using a "potentiostat". Such an ins-trument was first introduced in 1942 by HICKLING (1) for ana-lytical purposes. In the recent years, some models have been

developped, which can supply currents as high as tens or hundreds of amperes (2), or even greater. Another advantage of the controlled potential method lies in the fact that, as the current is supplied by a generator external to the electrode circuit, it is possible to use a non-soluble auxiliary electrode.

REPLY. — As concerns of Mr. TACUSSEL speech, I think that these potentiostats are very good for the underground impressed current protection. I don't know only if these poten-tiostats are being made for marine conditions.

— Dr. R.W. WILSON. — On many ships the cost of pro-protective measures to prevent propeller corrosion and crosion can only be justified if the propulsive efficiency of the propeller is maintained. Some of the protective measures proposed by the authors' — for example the use of sprayed stainless steel coatings—might reduce the efficiency of a propeller by increasing its roughness. Have the authors' carried out any tests on the effect of their protective coatings on propulsive efficiency ?

REPLY. — We have made the measurements of the effect of rubber coating on the propulsive efficiency of the propeller. Results showed that these is no harmful effect at the beginning of the service. And after a few months we found good effect in comparison with unprotected propeller. Unprotected pro-peller showed roughness already after a few months.

(1) A. HICKLING. *Trans. Faraday Soc.* 1942. 38. pp 27 sqq.

(2) J. TACUSSEL. Two high power potentiostats. Paper presented at the 15th Meeting of CITCE, London, September 1964 (to be published).

PAINT TESTS IN SEA WATER ON FLOATING PONTOONS

BY DR. J. W. BOON

METAL RESEARCH INSTITUTE T.N.O.
THE NETHERLANDS

SUMMARY

To forestall corrosion-fatigue damage on the steel barrages that according to the Dutch Delta-plan will be built in the Maas-Waal-estuary (Haringvliet), cathodic protection of the steel walls was deemed necessary.

These walls are of a very intricate structure; therefore, spraying-on a zinc layer was considered the simplest way to meet the requirements. As the walls must be painted, it was necessary to investigate which paint, applied on the sprayed zinc layer, would give the best protection in sea water.

A great many systems were tried on test panels, floating pontoons and sluice-gates. The results can be summarized as follows.

A. - After a short stay (some months) in sea water, all the investigated paint systems that were applied on sprayed zinc, showed blistering, this effect taking

place to a different extent for the different paint systems. Epoxy and tar-epoxy paints showed the least blistering.

B. - After a relatively long stay (12 to 24 months) in sea water, several paint systems applied not on sprayed zinc but directly on blast-cleaned steel, showed no blistering at all. Among the systems behaving well, the epoxy and tar-epoxy paints should be mentioned especially, as these paints were investigated in numerous modifications, most of which gave good results.

Consequently, it has been decided to protect the mentioned steel barrages by a tar-epoxy paint system, applied directly on steel and to supply the required cathodic protection by the installation of special plants or sacrificial anodes.

RÉSUMÉ

Pour prévenir du dommage par fatigue de corrosion sur les barrages d'acier, qui seront construits dans l'estuaire de la Meuse et de la Wahal (Haringvliet) suivant le projet Delta, il est nécessaire de protéger cathodiquement les parois d'acier. Ces parois sont d'une construction compliquée; pour cette raison, on jugeait une couche de zinc pistolé la méthode la plus simple pour satisfaire aux exigences. Parce que les parois doivent être peintes, il était nécessaire d'examiner quelle peinture, appliquée sur la couche de zinc pistolé, donnera la meilleure protection dans l'eau de mer.

Beaucoup de systèmes de peinture ont été essayés sur des plaques, sur des pontons flottants et sur des portes d'écluse. Sommairement les résultats se laissent lire comme suit.

A. - Après un court séjour (quelques mois) dans l'eau de mer, du cloquage se présentait dans tous les systèmes de peinture examinés, qui étaient appliqués sur une couche de zinc pistolé. Le degré de

cloquage était différent pour les différents systèmes de peinture; il était plutôt moindre dans les peintures, basées sur des liants époxy et époxy/brai.

B. - Après un séjour relativement long (12 à 24 mois) dans l'eau de mer il n'y avait pas de cloquage dans divers systèmes de peinture appliqués directement sur l'acier grenailé, non-zingué.

Entre les systèmes se comportant bien, les peintures basées sur des liants époxy et époxy/brai doivent être nommées spécialement, car ces peintures sont examinées dans des modifications nombreuses, dont la plupart donnait de bons résultats.

Par conséquent on a décidé de protéger les barrages d'acier mentionnés par un système de peinture basé sur des liants époxy/brai, appliqué directement sur l'acier non-zingué, et de fournir la protection cathodique exigée par l'installation des dispositifs spéciaux ou des anodes sacrificielles.

I. — INTRODUCTION.

Part of the Dutch Delta-plan is formed by the closing of the Haringvliet. For this purpose, a wall of stones and earth (dyke) will be built in this sea-arm; in this wall 17 double steel barrages will be constructed to regulate the eduction of the water that is supplied by Maas and Waal. These steel barrages are built in a man-made island, which will be demolished after the construction is ready. At the moment the first phase — consisting of the construction of the concrete foundations — is ready for the greater part and now the barrages can be brought in position. Parts of these barrages have already been shipped to the building-site (fig. 1 A to 1 D).

As the barrages must be able to resist the regularly arising dash of the waves, the construction must have favourable fatigue properties. The choice of the steel and the welding method, applied in constructing the barrages, was made after ample fatigue investigations had been performed. A review of these investigations will be published elsewhere. We shall only give a review of the research, made to establish the best way of corrosion protection and the best way of protection against the possible occurrence of corrosion fatigue.

II. — COURSE OF THE INVESTIGATIONS.

To forestall corrosion fatigue damage, cathodic protection of the steel barrages was deemed necessary.

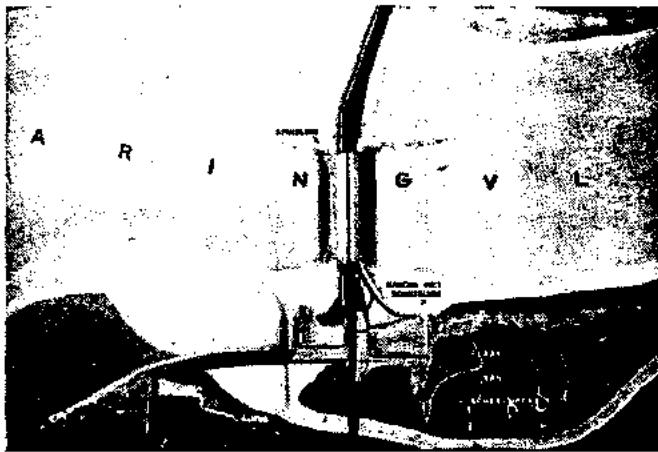
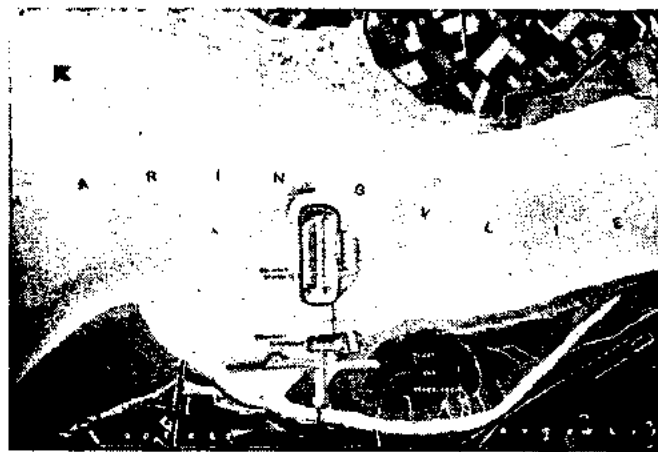


FIG. 1 A. — Map showing the planned dyke with the 17 double steel barrages.



1 B. — Map of the man-made island, on which the steel barrages are constructed.

The barrages must be painted in any case; thus a paint system must be chosen that is proof against the installation of cathodic protection. At the very start we had epoxy and tar-epoxy paint systems in mind.

The cathodic protection is only active on the underwater part of the barrages. This is exactly the part which has the greatest chance to suffer corrosion and corrosion fatigue. In this connection, a well-adhering paint coating of excellent quality is considered a sufficient protection of the above water part of the barrages.

Because of the very intricate form of the barrages a metallic zinc coating — in the present case of necessity applied by spraying — seemed to be the simplest way of procuring cathodic protection to the underlying steel. This protection can be applied on the outer as well as on the inner sides of the barrages; moreover, above water the zinc layer will also give extra protection against corrosion.

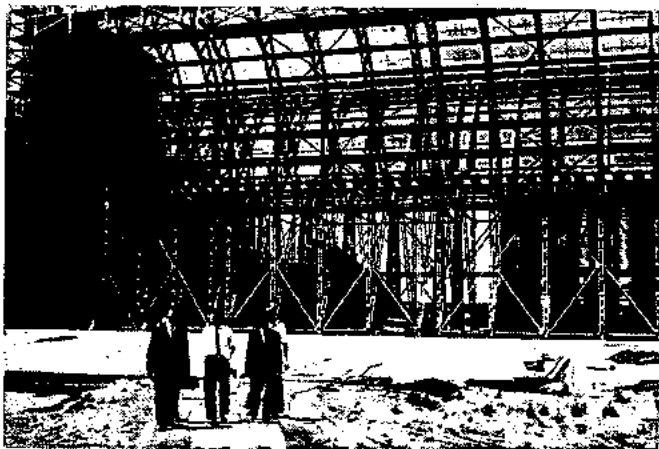
Paint layers must be brought on the zinc coatings and the first aim of the investigations was to ascertain what paint systems will behave well in seawater when they are applied on a sprayed zinc layer. Numerous experiments were carried out, in some cases with test panels, mostly, however, on floating pontoons. A great number of paint systems were investigated,

many of them with special primer layers (e.g. wash-primer, zinc chromate primer, red lead primer, etc.). None of the investigated paint systems showed a favourable behaviour in seawater if applied on sprayed zinc. In all systems blistering appeared, this effect taking place to a different extent for the different paint systems. Epoxy and tar-epoxy paints showed the least blistering. In connection with these results the investigations were extended to paint systems which were directly applied on blast-cleaned steel.

The blisters which are formed under the paint coating, are in most cases filled with moisture; in many cases a rapid attack of the underlying zinc coating is caused by this fact, which leads to relatively quickly appearing rust stains. The blisters presumably appear as a consequence of the presence of air inclusions under the paint layer in the rough zinc coating. By osmotic and electro-endosmotic processes water penetrates through the paint layer into the air inclusions; the zinc layer is attacked, perhaps hydrogen is developed, these two facts leading to blister formation.

We did not investigate the cause of the blister formation; our aims were only practical ones.

Below a more detailed description of the investigations follows.

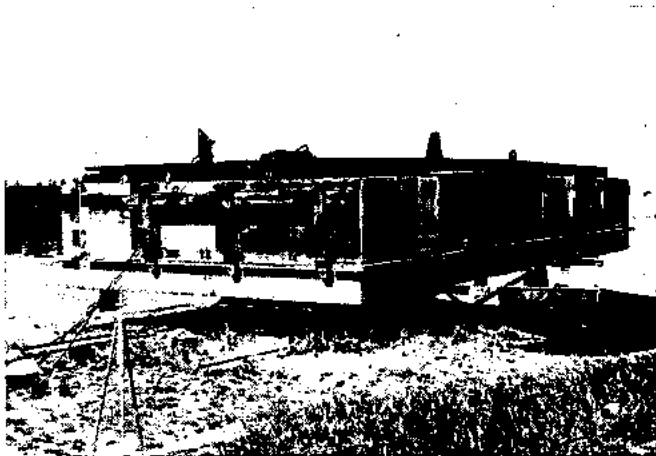


1 C. — General view of the building site.



1 D. — Part of the concrete foundations of the barrages.

FIG. 2. — The figures are made after a two years' stay of the pontoon in seawater.



2 A. — General view of the pontoon.

III. — RESULTS OF THE INVESTIGATIONS.

A. - On a pontoon 20 different paint systems were applied in vertical strips, one beside the other. Each system was applied twice, namely directly on a blast-cleaned steel surface and on a zinc sprayed steel surface (thickness of the zinc coating about 0.150 mm).

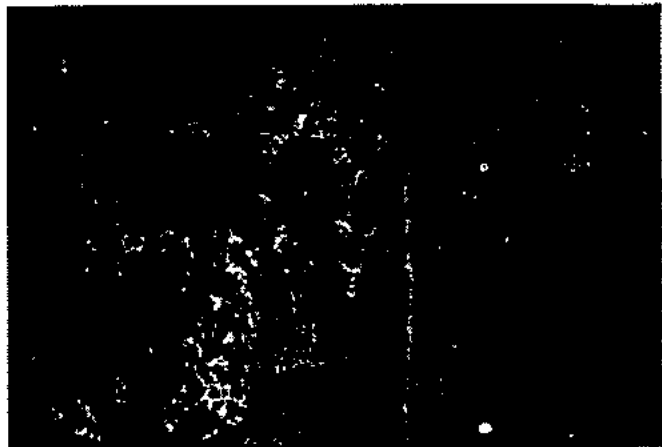
The painted pontoon was set afloat in sea water for more than 2 years; it was inspected at regular intervals.

On the sprayed zinc layer none of the paint systems gave sufficient protection; on blast cleaned steel several systems did not deteriorate, among which the epoxy and tar-epoxy systems that were included in the investigation. This is shown in figure 2 A to 2 E.

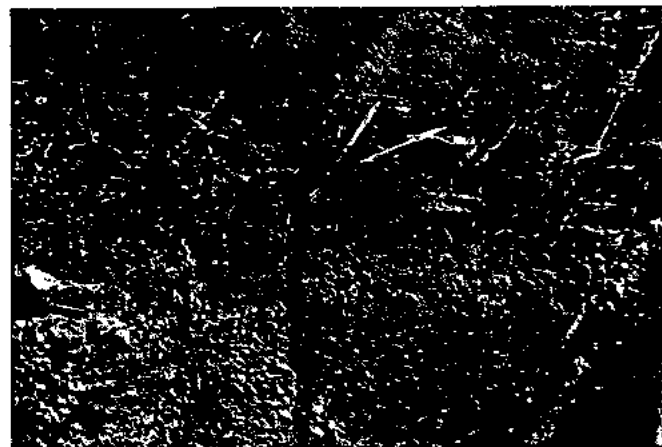
B. - On a smaller pontoon some paint systems were tested in the same way (with vertical strips), but this time only on a sprayed zinc layer. The chosen paint systems were not included in the first experiment (see under A). All systems on



2 B. — Left : Tar-epoxy layer on sprayed zinc. Small blisters visible.
Right: Vinylite paint system on sprayed zinc. Big blisters visible, also rust in scratch.



2 C. — Left : Neoprene paint system on sprayed zinc. Blisters; paint loosened at tide level.
Right: Tarpitch layer on sprayed zinc. Cracks, showing the zinc layer; no rust.



2 D. — Left : Tarpitch layer on blast cleaned steel. Cracks with rust on exposed steel surface.
Right: Neoprene paint system on blast cleaned steel. Paint loosened at tide level.

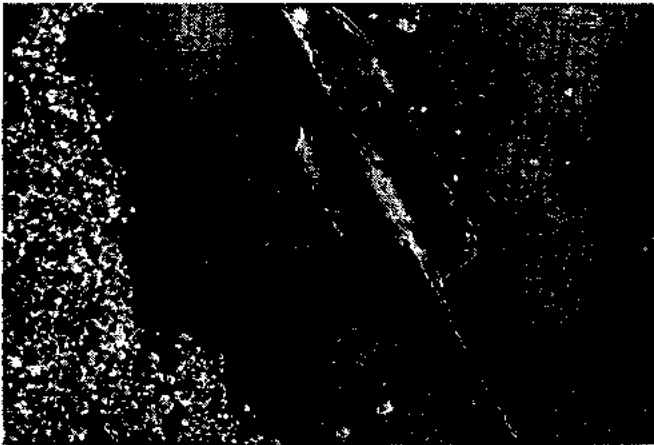


2 E — Left : Tar-epoxy paint on blast cleaned steel.
Right: Vinylite paint system on blast cleaned steel. Both paints were in a good condition. They were partly coated with fouling, that had grown through the vinylite paint system and thereby damaged this layer; the fouling only grew on the tar-epoxy paint and caused no damage in this layer.

FIG. 3. — The figures are made after a 5 months' stay of the pontoon in seawater.



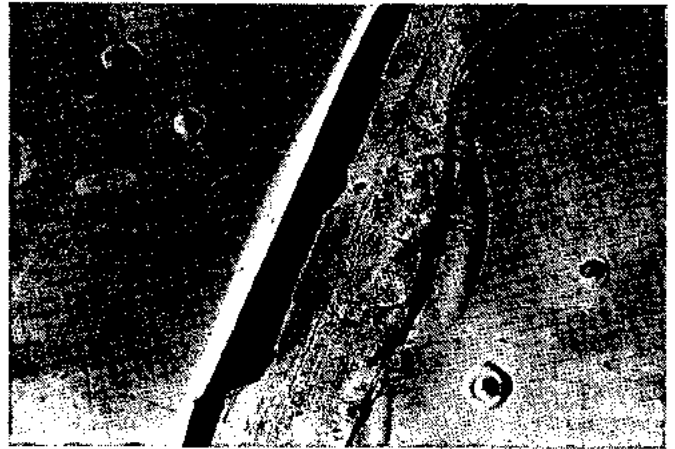
3 A. — View of the pontoon.



3 B. — Epoxy paint layer on sprayed zinc. Paint loosened on the purposely made scratch; zinc layer visible.



3 C. — Epoxy paint system on blast cleaned steel. No deterioration visible on the cleaned part of the surface, although a scratch was present.



3 D. — Chlorinated rubber on sprayed zinc. Blisters; loosened paint beside the scratch.

the zinc layer showed blistering after some months in sea water. Moreover, in most cases the paint layer came off in the neighbourhood of a purposely made scratch through paint and zinc layer. A small part of the pontoon was painted directly after the blast cleaning operation. An asphalt-bitumen paint was not satisfactory (the same paint was not satisfactory on the zinc sprayed surface either). Epoxy paint, tar-epoxy paint and zinc-silicate paint (the latter applied by brushing-on) were satisfactory; after having been in sea water for 2 years no deterioration could be detected, not even near the purposely made scratches. These facts are shown in figure 3 A to 3 E.

C. - On a third pontoon (with the same dimensions as the pontoon mentioned under A), especially the behaviour of epoxy, tar-epoxy and zinc-silicate paint systems was investigated. On blast cleaned steel the tar-epoxy systems generally were satisfactory, even if a primer layer of zinc epoxy with or without a sealer layer of aluminium epoxy was used. On a sprayed zinc layer neither the epoxy nor the tar-epoxy systems were satisfactory. The zinc-silicate paint systems were not satisfac-



3 E. — Brushed-on zinc-silicate paint system on blast cleaned steel. Perfect condition, also beside the scratch; no trace of fouling.

tory neither on the blast cleaned steel surface nor on the sprayed zinc layer.

All paint systems were applied by the airless spray method. Possibly this fact explains the different results for the zinc-silicate paint systems in this experiment and in the preceding one (see under B).

For the sake of completeness some strips of the pontoon were coated with a sprayed zinc layer only, without a paint covering. The behaviour of these strips was insufficient: the zinc layer was locally destroyed after being exposed to sea water somewhat more than one year, after which the exposed steel surface rusted heavily.

Coloured slides illustrating these facts, were shown during the lecture. They are, however, not suitable for pictures in black and white.

- D. - Also some smaller experiments with test panels on a raft were performed. The raft did not float, but was fastened to two mooring-piles; it only came above water during one hour at low tide. The experiments gave the same results as those with the pontoons.
- E. - Recently 8 gates of a sluice in the Delta-region were painted with different paint systems. Results are not yet available, but the behaviour of the paint layers will be followed exactly.

IV. — CONCLUSIONS.

From the investigations performed the following conclusions can be drawn.

- A - Paint systems applied on a zinc sprayed steel surface give in seawater insufficient protection to the steel base.
- B. - Several paint systems, applied directly on blast cleaned steel, protect the steel base in seawater

for a long time against rusting. In our experiments especially epoxy and tar-epoxy systems were investigated; in most cases these systems showed a good to excellent behaviour.

In the literature, the insufficient behaviour in seawater of paint systems on zinc sprayed steel surfaces is mentioned several times; elaborate publications about ample investigations on this subject are, however, scarce. We only mention the publication of the American Welding Society of 1962 (A.W.S.: C 2.8.62: Corrosion tests of Metallized Coated Steel; 6 year report). In that publication the bad protection by paint systems on zinc sprayed steel is also reported. For paint systems on aluminium sprayed steel better results are mentioned; however, in this case blistering of the paint layer was not absent either. Epoxy and tar-epoxy paint systems are not explicitly mentioned in the publication.

As a consequence of the results obtained with the described experiments, it was decided to protect the barrages in the Delta region against corrosion by application (under accurately described conditions) of a tar-epoxy system directly on the blast cleaned steel surface. The cathodic protection, required for the under water part of the barrages, will be supplied by the installation of special plants or sacrificial anodes.

V. — ACKNOWLEDGMENTS.

We wish to thank Rijkswaterstaat-Directie Bruggen (part of the Dutch Government Department for Waterworks, Bridges, Buildings and Roads) for their permission to publish the above-mentioned data.

We also thank « Stichting Doelmatig Verzinken » (the Dutch Hot Dip Galvanizing Institute) for lending us the coloured diapositives from which the photographs in this article are made.

DISCUSSIONS

— Mr. H.A. van OFFEREN. — In addition to the results presented by Dr. BOON I would mention some results obtained for the protection of equipment and installations for offshore oil production. For this purpose we had the opportunity to compare the practical performance of a number of vinyl, chlorinated rubber, neoprene and epoxy resin based paint systems. As far as these paint systems have been applied on zinc sprayed steel to average thicknesses of 40, 60 and 100 microns respectively of the zinc layer, our results confirm that sprayed zinc is a difficult substrate for painting.

In some cases a tendency to blistering was already observed during or shortly after application of the paint, but severe blistering was usually found to take place within a couple of months of exposure to water of the paint systems on sprayed zinc. As far as our knowledge goes a satisfactory performance can only be expected on sprayed zinc if it is effectively sealed prior to finish painting. For this purpose the results obtained by using a very dilute epoxy resin based primer appear to be promising provided the sealing paint is allowed to cure well without retention of solvents in the zinc layer. In view however, of costs and time required and in order to avoid any complications with regard to application or performance of paint systems on sprayed zinc, the use of thick epoxy resin based coatings such as epoxy coaltar or epoxy mastic directly on blast-cleaned steel was found to be a much more satisfactory solution. At the same time these thicker coatings overcame the tendency to blister common to thinner coating. Based on the results so far available we believe to have found a solution for the protection of steel structures immersed in water for a period of at least 8 years and probably even longer.

Since the coating as indicated by Dr BOON is usually to be applied in a yard, coated steel work has still to be transported to the building site. As this can cause damage to the coating because of transport and handling, I would appreciate learning Dr. BOON's experience in this respect and also what measures

have been taken, if necessary, to reduce and to repair damage in these coatings.

REPLY. — Shape, size and weight of the steel structures made it necessary to arrange for special facilities for handling and transport. Damage of the coating has not been experienced apart from that on a very limited number of spots. Damaged spots are touched up using the materials and the paint system as originally applied.

— J. VANDEMAELE. — La communication de Mr. BOON l'amène à conclure qu'aucune peinture appliquée sur métallisation au zinc ne peut donner de résultats satisfaisants au contact de l'eau de mer. Or, nous connaissons des applications de peintures sur métallisation en contact avec l'eau de mer, carènes de navires en particulier qui donnent des résultats plus que satisfaisants et ce depuis de nombreuses années d'utilisation. Cette différence de résultats ne vient-elle pas uniquement de conditions d'applications différentes et en particulier Mr. BOON peut-il nous indiquer si la métallisation au zinc a été colmatée avant peinture et par quel moyen ?

RÉPONSE. — Non, il n'y a pas eu colmatage, les fabricants de peintures utilisées ne l'avaient pas recommandé et de plus le déroulement des essais ne nous aurait pas laissé le temps de le faire.

CONTRIBUTION

— Mr. PORTER. — Dr. BOON's results on painted zinc sprayed steel are surprising. Our general experience is that providing a pretreatment (etch) primer is used on the zinc surface prior to further paint coatings, excellent results can be

obtained. Perhaps Dr. BOON can tell us whether pretreatment primers were included in his paint systems?

Typical tests are those carried out on behalf of the Stichting Doelmatig Verzinken which comprised one year's immersion in sea water. A paint system comprising a suitable pretreatment primer (V1012) followed by an airless sprayed epoxy based top coat gave perfect performance over either zinc sprayed steel or hot dip galvanized steel even at deliberate scratches in the protective scheme. The zinc thickness in these tests was 85 microns and the paint system 300 microns.

By comparison a grit blasted steel panel with one coat of a zinc rich priming paint followed by one coat airless sprayed epoxy appeared almost as good over this limited test period. Blistering did, however, occur on all substrates when the top coat was changed to a vinyl system. The blistering was then more noticeable on the zinc sprayed steel than on galvanized

steel but most pronounced blistering was present in the coating applied direct to grit blasted steel without any zinc coating.

In systems without a pretreatment primer and using a chlorinated rubber top coat extensive blistering occurred.

It may be of interest that in Gt. Britain zinc sprayed coatings followed by paint is the most widely recognised method of protecting structures such as bridges in marine atmospheres. The most recent major bridge construction, the Severn Bridge, uses either a sprayed zinc or a sprayed zinc/aluminium alloy on all the structural steelwork followed by a pretreatment primer, a zinc chromate primer and two top coats containing micaceous iron oxide. It is particularly interesting that with this bridge some of the box sections will be floated to the site through an estuarine water containing up to 50 % sea water : sections may remain in this water, which has considerable quantities of mud in suspension, for several months.

CORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINIUM ALLOYS IN SEAWATER

BY HUGH P. GODARD AND F. F. BOOTH

ALUMINIUM LABORATORIES LIMITED
ROYAUME-UNI

INTRODUCTION

In a way it is rather surprising that a paper on the corrosion behaviour of aluminium in seawater should be receiving attention in 1964. In 1894, just seventy years ago, Messrs Yarrows Ltd. in England built a 60 feet (18 m.) aluminium torpedo boat LE LANSQUERET for the French Navy. The following year the American-built aluminium-hulled yacht DEFENDER, won the International Cup Race. Unfortunately, these vessels were built before the metallurgy and corrosion behaviour of aluminium-copper alloys, and the severity of marine galvanic corrosion were understood, and they ultimately suffered severe corrosion which received wide publicity that deterred others from venturing into aluminium marine construction until about 1930 when, with better technology, aluminium marine craft began to be built successfully. One of the better known successful examples is DIANA II, a 55 foot (17 m) cruiser built in England in 1931 by Birmal Boats Ltd. After heavy duty, which included a fire and a sinking, she is still in service. Also worthy of mention is an all-aluminium patrol craft, the 65 foot (20 m) INTERCEPTOR, built in Canada in 1933, and still in service.

By 1948, when the investigation described in this paper was begun, aluminium was already well established for marine construction, with increasing tonnages being used for ship superstructures, life boats, davits, deck houses, funnel enclosures, masts, etc., and for all-aluminium small craft less than 50 feet (15 m) long. An interesting account of this development has been given by MacIntyre (1).

During the nineteen thirties and forties a divergence of opinion developed on the two sides of the Atlantic about the most suitable aluminium alloy for marine construction. In the U.S.A., the Aluminum Company of America developed and promoted the Al-Mg-Si alloy 6061 which contains 0.25 % copper, and this lead was followed in Canada, where the alloy was designated Alcan CA-65S. In England and in Europe on the other hand, there was a reluctance to use a copper-containing alloy since copper was believed to reduce corrosion resistance, and instead, unbalanced Al-Mg-Si alloys (with Si in

excess of that required to form Mg_2Si) e.g. 51S, B51S, Dural H, and Anticorodal were used, and binary Al-Mg alloys were introduced. In America, the unbalanced Al-Mg-Si alloy was rejected as being unduly subject to intergranular corrosion.

One of the original aims of the present investigation was to compare the American alloy with British and European alloys. As the work progressed the growing use of binary Al-Mg alloys, especially in Europe, led to their inclusion in the programme. Now, at the time of writing, the relative corrosion behaviour of 65S and 51S or B51S type alloys is largely academic because binary alloys containing 4 to 5 percent magnesium have been generally adopted around the world for marine construction.

In the Canadian programme to be described, it was decided to expose an alloy in the form of both plates and extrusions, although composition and tempers were the same. This proved fortunate as important differences in corrosion behaviour developed between plates and extrusions. It was decided further to immerse specimens in the ocean at three widely separated locations, and this also proved fortunate, as interesting differences in corrosion behaviour developed between the different sites.

Over the years a great many technical papers have been written to present corrosion data on aluminium alloys in seawater. However, the majority of these have reported only short term tests on small panels of light gauge sheet, and many dealt with laboratory tests carried out in artificial salt waters of which the compositions were quite different to natural seawater. The present paper presents results obtained on heavy sections of many aluminium alloys in natural seawater at several locations over long periods of time. The specimens included plates, extrusions, and pipes, with some specimens containing welds and crevices. Two tests were made with seawater flowing through aluminium pipe. The results obtained are comprehensive in nature and can be used as the basis for choice of aluminium alloys, and the design of marine structures to be immersed in, or to carry seawater.

TEST LOCATIONS

The exposures to be described were made by immersion of specimens of aluminium in the sea below low tide level at several locations in Canada, the United States, and England :

CANADA

Halifax N.S.

The specimens were immersed off the East shore of Halifax Harbour (near Dartmouth, Nova Scotia). The harbour is large and busy, and though sheltered

is connected to the open Atlantic ocean only a few miles away. A salinity check gave a total solids content of 29,600 p.p.m. * The check annual temperature range of the water was 32-65°F. (0 to 18°C.). Fouling was moderate, with shell fish predominating.

Ketch Harbour, N.S.

An experiment with seawater flowing through aluminium pipe was carried out at Ketch Harbour, N.S.,

(* p.p.m. = mg/l.

in a sheltered cove on the open Atlantic ocean about 12 miles South of Halifax.

Esquimalt, B.C.

The specimens were immersed at a naval base harbour at the southern tip of Vancouver Island, British Columbia in the Strait of Juan de Fuca which opens into the Pacific Ocean. A salinity check showed 29,700 p.p.m. The annual temperature range of the water was about 44-59° F (7 to 15° C). Fouling was moderate, with shell fish predominating.

Cape Beale, B.C.

A few panels were immersed for two years in unpolluted open Pacific Ocean water near Port Alberni, British Columbia, on the West Coast of Vancouver Island. A salinity check was not made. The annual temperature range of the water was about 40-65° F (4 to 18° C).

ENGLAND

Brixham Harbour, Devon.

The specimens were suspended from an aluminium raft moored close to the outer breakwater of Brixham Harbour, in approximately 3 fathoms (5.5 m) of water at high tide. There is little likelihood of water conta-

mination. Marine fouling is heavy in this water. The salinity was 34,600 - 35,300 p.p.m. The annual temperature of the water was about 41 to 65° F (5 to 18.5° C).

U.S.A.

Harbor Island, N.C.

The specimens were immersed in protected Atlantic Ocean water behind Harbor Island, North Carolina, which is a narrow sand spit a few miles long facing the open sea. A tide of several knots runs past the site. There is a possibility of some pollution by domestic sewage from summer resort homes in the area, but there is no industrial pollution. The salinity varies from 32,000 to 37,600 p.p.m. The annual temperature range of the water was 42-88° F (6 to 31° C). Fouling was heavy, with a high proportion of marine vegetation.

Freeport, Tex.

A few panels were placed in the seawater inlet flume by the barge canal of plant "A" of a large chemical plant, which extracts magnesium from seawater, near Freeport, Texas. Seawater flowed past the rack at 0 - 2 f.p.s. (0 - 0.6 m/s). The salinity varied from 28,500 to 34,400 p.p.m. The annual temperature range of the water was 52-86° F (11 to 30° C).

DESCRIPTION OF MATERIALS AND SPECIMENS

1. — *Main Canadian Programme.*

The specimens consisted of 12 × 12 × 0.250 in. (300 × 300 × 6.25 mm) pieces of plate, and 2 × 2 × 0.250 in. × 3 ft. (50 × 50 × 6.25 mm × 0.9 m) lengths of extrusion. Both plates and extrusions were from regular production lots fabricated at Kingston Works of the Aluminium Company of Canada, Limited*, (these alloys are preceded by the designation CA-) or by Alcan Industries Limited*, Banbury, England (these alloys are preceded by the designation GB-). The designations and compositions of the alloys tested are given in TABLES 1 and 2. Two plate alloys (CA-57S and CA-65S-T6) from these same stocks were tested in the spot check exposures carried out at Cape Beale and Freeport. The four alloy products designated "OP" were fabricated by other aluminium producers in the U.S.A. and England and were purchased from commercial sources.

2. — *Pitting Rate Experiment.*

The specimens consisted of 2 × 5 × 0.125 in. (50 × 125 × 3.1 mm) pieces of sheet in CA-65S-T6 alloy of the following composition (percent) :

| Cu | Fe | Mg | Si | Cr | rem. |
|------|------|------|------|------|------|
| 0.29 | 0.40 | 0.94 | 0.57 | 0.20 | Al |

3. — *Flowing Seawater Experiments with Aluminium Pipe.*

a) *Harbor Island.*

The tubing was CA-IS-H18 alloy extruded and drawn from metal of the same melt, which had the following composition (percent) :

| Cu | Fe | Si | Ti | Al |
|------|------|------|-------|------|
| 0.02 | 0.21 | 0.11 | 0.016 | rem. |

The Vickers hardness number was 44.3.

The pipe dimensions were :

| NOMINAL DIAMETER | | INSIDE DIAMETER | | WALL THICKNESS | |
|------------------|----|-----------------|------|----------------|------|
| in. | mm | in. | mm | in. | mm |
| 3 | 76 | 3.07 | 77.9 | 0.216 | 5.49 |
| 2-1/2 | 64 | 2.47 | 62.7 | 0.201 | 5.10 |
| 2 | 51 | 2.07 | 52.5 | 0.154 | 3.91 |
| 1-1/2 | 38 | 1.61 | 40.9 | 0.145 | 3.68 |
| 1 | 25 | 1.05 | 26.6 | 0.133 | 3.38 |
| 3/4 | 19 | 0.82 | 20.9 | 0.113 | 2.87 |
| 1/2 | 12 | 0.62 | 15.8 | 0.109 | 2.77 |

b) *Ketch Harbour.*

The tubing was 1 in. diameter CA-57S with a wall thickness of 0.140 in. (3.6 mm) of the following composition (percent) :

| Cu | Fe | Mg | Mn | Si |
|-------|------|------|------|------|
| 0.05 | 0.20 | 2.42 | 0.05 | 0.10 |
| Ti | Zn | Cr | AL | |
| <0.01 | 0.02 | 0.25 | rem. | |

4. — *Weld-Crevice Tests.*

The specimens consisted of 4 × 10 × 3/16 in. (100 × 250 × 4.7 mm) cover plates which were placed centrally on larger plates 6 × 12 × 5/16 in. (150 × 300 × 7.9 mm) as show in figure 1. Fillet welds were made along each side of the cover plate and the ends were left "open" to provide crevices. In one series, the cover plates were placed flat on the base plates and welded in place ; in a second series, one of the open ends was "shimmed" before welding to provide a 0.100 in. (2.5 mm) crevice opening.

(* Member of the Aluminium Limited Group of Companies.

The extrusions were in the form of rectangular flat bar. Since two different thicknesses were required in many of the alloys, different stocks of each were involved. The composition of each lot of material is given in TABLE 3.

All welds were made by the metal-inert gas (MIG) method. The filler metal used in all cases was 1/16 in. (1.6 mm) diameter Alcan CA-56S wire which had a nominal composition (percent) as follows :

| Cu | Mg | Mn | Si | Cr | Al |
|------|------|------|------|------|------|
| 0.01 | 5.00 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | rem. |

After welding the specimens were washed in hot water and wire brushed to remove electrode spatter. TABLE 4 lists the various base and cover plate combinations.

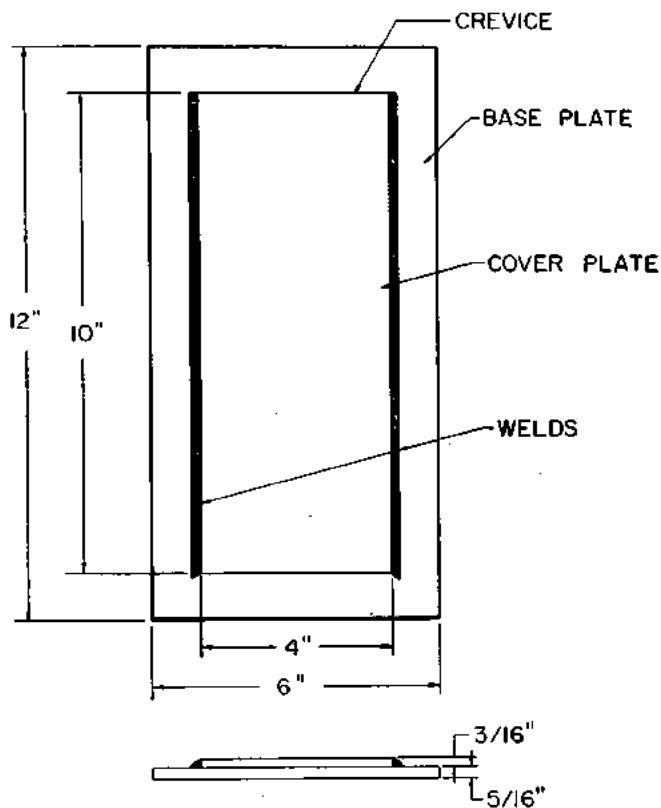


FIG. 1. — Arrangement of plate components in weld-crevice assemblies.

5. — Main English Programme.

The specimens consisted of 8 × 8 × 0.250 in. (200 × 200 × 6.25 mm) pieces of plate. The designations and compositions are given in TABLE 5.

6. — Sea Bottom Tests on Pipe.

The specimens consisted of 2 ft. (0.6 m) lengths of 4-1/2 in. (144 mm) O.D. extruded pipe with 0.250 in. (6.25 mm) wall thickness. Each length had a central circumferential butt weld.

The designations and compositions of the alloys tested are given in TABLE 6.

Five types of specimens were tested :

- TIG butt-welded (TIG : tungsten inert gas)
- MIG butt-welded (MIG : metal inert gas)
- MIG butt-welded, with flanges welded on by MIG
- Metal arc butt-welded (flux covered electrodes)
- “ Victaulic ” * coupled

The MIG welds were made by fixing the torch and rotating the pipe at constant speed. For metallic arc welding the specimens were preheated to 200° C.

The inner surface of each specimen was given two coats of bituminous paint before exposure.

EXPERIMENTAL

1. — Main Canadian Programme

Five specimens of each alloy were set out together for removal after 1, 2, 5, 10 and “ x ” years. The programme included three main series of exposures, which were begun in 1949, 1952, and 1957 respectively. At writing the first two series have reached the ten year stage, and the third series has reached the five year stage. Other specimens remain on exposure. A single plate or length of extrusion was removed for examination after each exposure period. The large size of the programme, and the distance of the laboratory from the sea (1,200 miles; 2,000 km), precluded the testing of multiple specimens.

The plates (about 1,600 grams) and extrusions (about 1,200 grams) were vapor degreased in trichloroethylene, and weighed to ± 0.5 grams. The plate specimens were mounted in a rack in a vertical position about 3 in. (75 mm) apart by means of large porcelain insulators. A typical rack, before immersion, is shown in figure 2, and after six months immersion at Harbor Island, U.S.A. in figure 3. The extrusion specimens

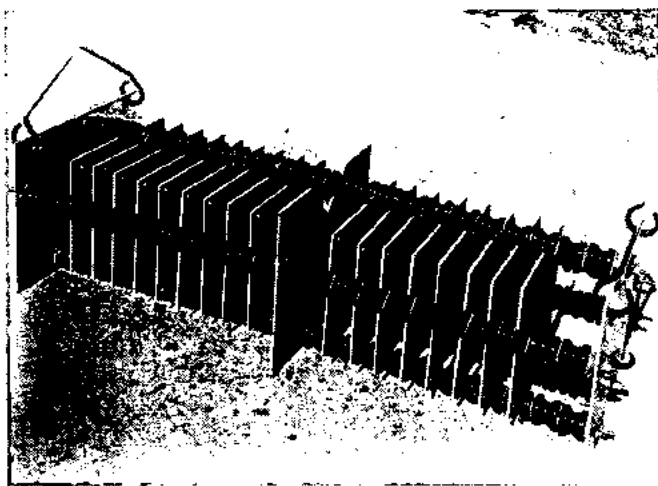


FIG. 2. — Typical rack of plate specimens - before immersion.

were mounted in a different type of rack, in a horizontal position about 1-1/2 in. (37 mm) apart, also by porcelain insulators which fitted into a re-entrant “ vee ” cut at each end of the extrusion. The angles were placed on edge as shown in figure 4.

Upon removal from the sea, the adhering barnacles, mussels, clams, seaweed, and other marine growth,

(*) A mechanical joint made by Victaulic Company of England Ltd.

were removed by scraping, after which the panels were allowed to dry prior to crating for return to the laboratory. Here, removal of fouling was completed by abrasion with soap-impregnated steel wool pads (S.O.S. brand). The panels were then oxide stripped by immer-



FIG. 3. — Typical rack of plate specimens after 6 months at Harbor Island.

sion in phosphoric-chromic acid solution (ASTM B137-45). After rinsing and drying they were re-weighed to ± 0.05 gram, and were photographed individually. The incidence of pitting was recorded, and the maximum pit depth determined by a pit depth micrometer. It

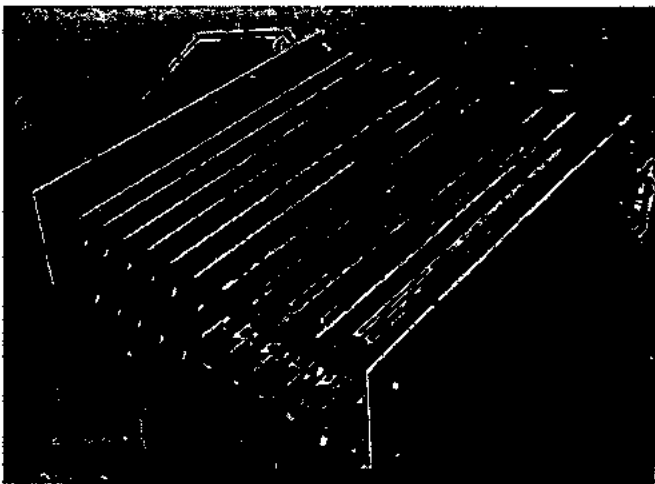


FIG. 4. — Typical rack of extrusion specimens.

was considered that weight loss and maximum pit depths are adequate criteria of corrosion on marine aluminium alloys in an environment where the main form of corrosion is pitting (sometimes with some intergranular tendencies).

2. — Spot Check Exposures.

Because all seawater immersion locations in the main Canadian programme offered a possibility of

slight pollution of the seawater by industrial or domestic wastes, a spot check was made at two additional locations - Cape Beale, B.C., and Freeport, Texas where there was no possibility of any contamination. For this purpose two plates $12 \times 12 \times 0.250$ in. ($300 \times 300 \times 6.25$ mm) of CA-57S and CA-65S-T6 were exposed at these locations for two and one years respectively (1953-1955).

3. — Pitting Rate Experiment.

Multiple sheet specimens of one alloy (CA-65S-T6) were immersed in the sea at one location (Halifax) for various periods (four) up to 14 months (1954-55) to determine the nature of the pitting rate curve for aluminium in seawater.

For each time period, ten specimens of CA-65S-T6 sheet $2 \times 5 \times 0.125$ in. ($50 \times 125 \times 3.1$ mm) were hung on a $1/4$ in. (6.25 mm) micarta rod, and spaced about a $1/2$ in. (12 mm) apart by means of short lengths of rubber tubing placed as sleeves over the support rod. The assembly was then placed in a slightly larger aluminium sheet box open at top and bottom. Longitudinal micarta guide rods placed near the bottom of the specimens prevented lateral movement of the specimens. The box was immersed in Halifax seawater in the open testing well of a special wooden barge by means of aluminium wire, with the specimens in a vertical position. Five units were immersed, one each for periods of one week, one, three, six and fourteen months. Just prior to immersion (within one hour) one "box" of specimens for each time period was etched (to activate the surface and stimulate immediate pitting) in 85% phosphoric acid at 70°C . for two minutes, then rinsed in flowing seawater. A second unit was immersed, without etching, for each time period.

After immersion, the specimens were cleaned in chromic-phosphoric solution (ASTM B137-45) and examined for pitting under a low powered (7X) microscope. Several of the deepest pits on each panel were circled and their depth then determined by the focussing technique using a higher power (125X) calibrated microscope. The depth of the deepest pit on each panel was recorded and the maxima for each time period were plotted to develop a pitting rate curve for both etched and unetched specimens.

4. — Flowing Seawater Experiments with Aluminium pipe.

a) Harbor Island.

Seven 10 foot (3.1 m) lengths of aluminium pipe varying in diameter from 3 in. to $1/2$ in. (76 mm to 12 mm) were connected in series, in order of decreasing diameter, with pipe of largest diameter nearest the pump. Aluminium flanges and tapered aluminium cones were used to connect the larger pipes, while hard-rubber, stream-lined fitting were used on the smaller sizes.

The seawater was pumped through a short length of copper-nickel alloy pipe (70:30) into the three inch (76 mm) diameter aluminium pipe, and on through the other lengths until it discharged from the open end of the half inch (12 mm) pipe. Thus the flow rate increased as the pipe diameter decreased. (Although it would have been preferable to use a water handling system that did not contain copper alloys, none was available). The pumping circuit used also supplied other test equipment which had varying water demand. Accordingly the rate of flow through the aluminium pipes varied. An approximate schedule for the test follows:

WATER FLOW RATES FOR 3 YEAR TEST PERIOD AT HARBOR ISLAND

| DATES | | TIME IN MONTHS | U.S. GALS per min. | RATE OF WATER FLOW | | | |
|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|--------------------|------|-----------------|------|
| START | FINISH | | | 3 in. (76 mm) | | 1/2 in. (12 mm) | |
| | | | | F/s | M/s | F/s | M/s |
| 10 Jun. 1952 | N.R. | | 4-5 | 0.20 | 0.06 | 4.7 | 1.4 |
| N.R. | 29 Apr. 1953 | | 36 | 1.60 | 0.49 | 38.0 | 11.5 |
| 2 May 1953 | 15 Oct. 1954 | 17.5 | 15 | 0.68 | 0.21 | 16.0 | 4.9 |
| 4 Nov. 1954 | 28 Feb. 1955 | 3.5 | 6 | 0.27 | 0.08 | 6.4 | 2.0 |
| 28 Feb. 1955 | 12 Jun. 1955 | 3.5 | 15 | 0.68 | 0.21 | 16.0 | 4.9 |

N.R. — Not recorded.

As the flow rate varied so widely the use of an average rate has little meaning, and the best that can be done is to determine the influence of relative velocity. Taking the flow rate in the 3 in. (76 mm) pipe as unity, the relative velocities in all the pipes are given below :

| PIPE DIAMETER | | RELATIVE VELOCITY |
|------------------|----|----------------------|
| in. | mm | |
| 3 | 76 | 1.00 |
| 2-1/2 | 64 | 1.50 |
| 2 | 51 | 2.13 |
| 1-1/2 | 38 | 3.53 |
| 1 | 25 | 9.41 |
| 3/4 | 19 | 13.32 |
| 1/2 | 12 | 23.53 |

After the test, 5 foot (1.5 m) lengths were returned to the laboratory for examination. The pipes were cut longitudinally into halves, examined visually, and then cleaned. The corrosion products from each length were collected separately and analysed (2). A clean surface was produced by a dip in 70 % nitric acid at room temperature for a few minutes followed by a water rinse.

A 50 inch (1.2 m) length was cut into ten 5 inch (125 mm) sections and the number of pits on each length was counted. The maximum pit depth on each length (both halves) was determined using a depth micrometer gauge calibrated in mils (1 mil = 0.025 mm). The data were treated by extreme value statistics (3).

b) Ketch Harbour.

Four 5 foot (1.5 m) lengths of 1 in. (25 mm) diameter CA-57S alloy aluminium pipe were coupled in series on each side of an electrically driven brass pump. The pump inlet and outlet connections were 1 in. (25 mm) copper tubing - the lengths of which totalled 10 in. (25 cm). Seawater was pumped through the pipes at 3.67 feet per second (1.12 m/s). The intake series had a vertical leg (with screen) that extended below low tide. At 3, 6, 9 and 12 months the lengths immediately adjacent to the pump (in both intake and discharge lines) were removed and forwarded to the laboratory for examination. The remaining lengths were then moved in and connected to the pump. In the laboratory, the pipes were sawn longitudinally into halves and the depth of pitting determined. The internal surfaces of each specimen were leached to determine the amount of copper deposited on them from the seawater.

5. — Weld-Crevice Tests.

Triplicate specimens of the weld-crevice assemblies were mounted in racks in a vertical position using large

porcelain insulators. For ease of handling the racks were small and held only 8 specimens, so that three racks comprised a full set. The racks were immersed in the harbour seawater at Halifax, N.S. below low tide level. Specimens were returned to the laboratory for examination after 6 months, 2 and 5 years (1956-1961).

Before cleaning, the cover and base plates were separated by a bandsaw cut just inside one of the fillet weld beads. The cover plate was then forced "open" to rupture the other fillet weld. Corrosion was assessed by the number of pits and the maximum pit depth in the crevice areas. The maximum depth of pitting was also determined on the exterior surfaces of the specimens.

6. — Main English Programme.

Five specimens of each alloy were exposed. They were fastened to painted aluminium racks with stainless steel bolts, but were insulated from them with SRBP* sleeves and washers. The racks were affixed to an aluminium raft in Brixham Harbour, England so that they were from 1 to 4 ft. (30 to 120 cm) below the surface of the sea. During the ten year exposure period (1949-1959) the heavy marine fouling was removed annually because of its effect on the buoyancy of the raft.

After exposure, the fouling was removed and corrosion assessed by determination of maximum pit depth (with a micrometer), by change in mechanical properties, and by metallographic examination.

7. — Sea Bottom (and Water-Line) Tests on Pipe.

The pipe specimens were immersed in the sea at Brixham Harbour in two environments : in the sea bed and on the side of the raft at the water line. The sea bottom specimens were exposed on GB-51S-T6 aluminium racks which were lowered to the bottom. The sea bottom was not surveyed and so it is not known whether there was contact with any chance pieces of other metal in the mud.

After two years' exposure (1958-1960) and cleaning, the degree of corrosion was assessed by determination of maximum pit depth and mechanical properties. Specimens were machined from near the end of the length and also from the centre to contain a central weld (the weld beads were left on).

Some specimens remain on exposure at Brixham and will be examined after five years.

(*) Synthetic-resin-bonded paper.

RESULTS

1. — Main Canadian Programme

a) General.

The weight losses for the plate specimens are given in TABLE 7, and for the extrusion specimens in TABLE 8. In TABLE 7, weight losses are included for foot square mild steel panels that were included in the second series. The maximum pit depths for the two kinds of aluminium specimens are given in TABLES 9 and 10.

b) Corrosion Rates - Based on Weight Loss.

From TABLES 7 and 8, it can be seen that the weight losses for alloys CA-2S, CA-3S and CA-57S were quite similar, while those for the Al-Mg-Si alloys GB-51S and CA-65S were similar though higher (and dependent on temper). Accordingly the results have been averaged in these groups in TABLE 11 to smooth out the results, and enable approximate corrosion rate curves to be drawn (figure 5 for Series 1, and figure 6 for Series 2). With the exception of figure 6-e, in which the data are

erratic, smooth decreasing weight loss corrosion rate curves could be drawn through the points.

It is clear that the Al-Mg-Si alloys corroded appreciably faster than 2S, 3S and 57S, or the other Al-Mg alloys. There was an appreciable difference in corrosivity among the three sites, especially toward the Al-Mg-Si alloys, with Esquimalt by far the most aggressive. As might be expected, at Esquimalt, the superiority of the Al-Mg alloys over the Al-Mg-Si group was most marked.

The relative corrosivity of the three sites was the same for mild steel as for aluminium (see TABLE 12).

The reason for the greater corrosivity for seawater at Esquimalt (Pacific Ocean) compared to that at Halifax and Harbor Island (Atlantic Ocean) is not known. It is not believed to be due to industrial or domestic pollution of the seawater at Esquimalt. Indeed, the site was chosen on the advice of a marine biologist on the assurance that ocean currents in the vicinity should provide "normal" Pacific seawater. There are no industrial plants in the vicinity, although the Canadian Navy has a base in the harbour.

c) Pitting Data.

The maximum pit depths found on the plates and extrusions are presented in TABLES 9 and 10. As would be expected for pitting data obtained on only one specimen per time period, no definite growth rate trend can be observed.

It is quite clear that Al-Mg-Si alloys pitted much more rapidly than 2S, 3S and the Al-Mg alloys.

d) Appearance.

The appearance of CA-65S-T6 plate specimens after immersion in seawater for 10 years at Esquimalt and Harbor Island (Series 1) is shown in figure 7 and 8 respectively. The CA-57S plate specimen after 10 years at Esquimalt is shown in figure 9. Some Al-Mg-Si alloy extrusions from the same sites (also Series 1) are shown

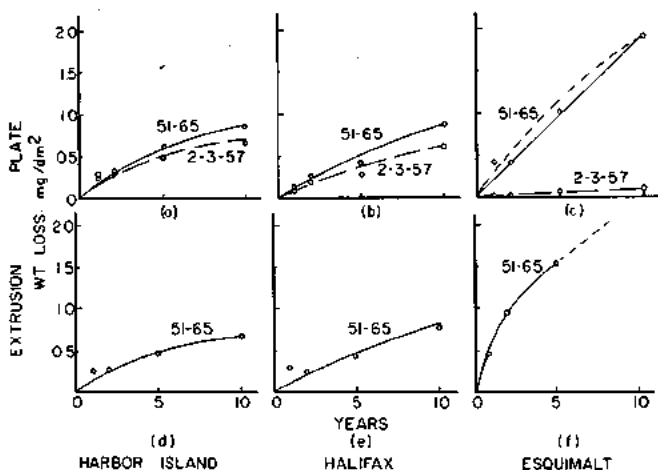


FIG. 5. — Weight loss corrosion rate curves - Canada and U.S.A. - Series 1.

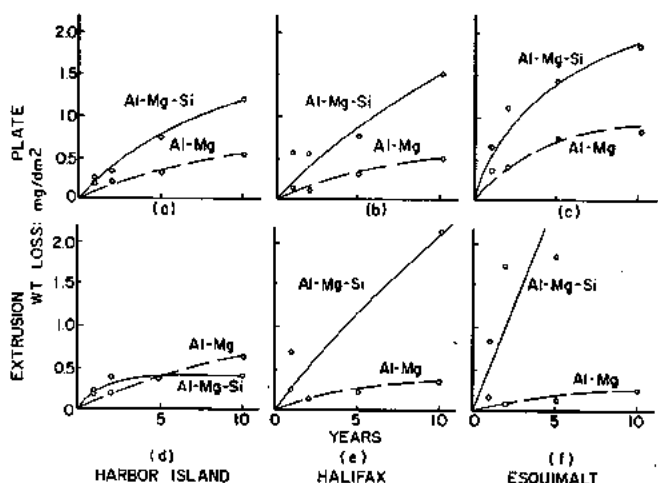


FIG. 6. — Weight loss corrosion rate curves - Canada and U.S.A. - Series 2.

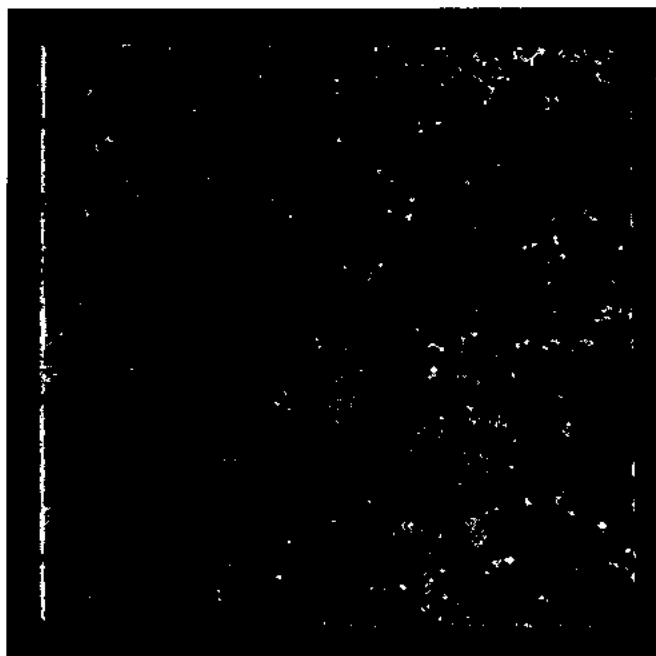


FIG. 7. — CA-65S-T6 plate after 10 years at Esquimalt - Series 1.

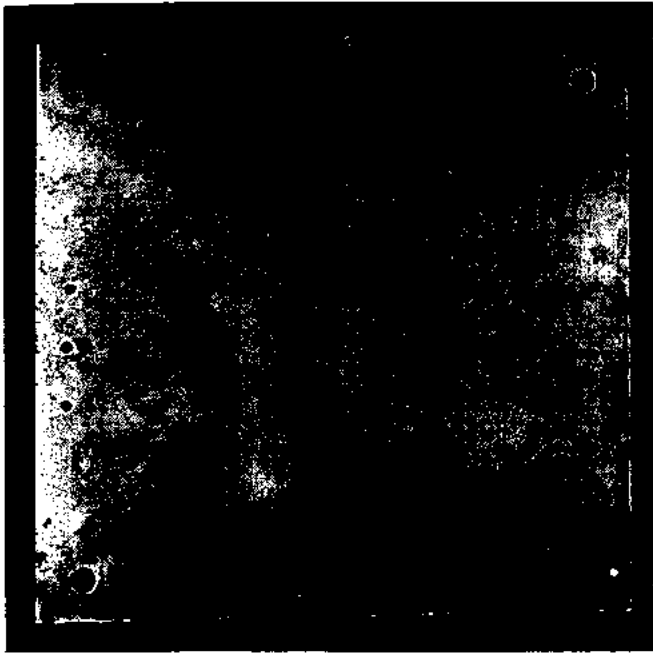


Fig. 8. — CA-65S-T6 plate after 10 years at Harbor Island - Series 1.

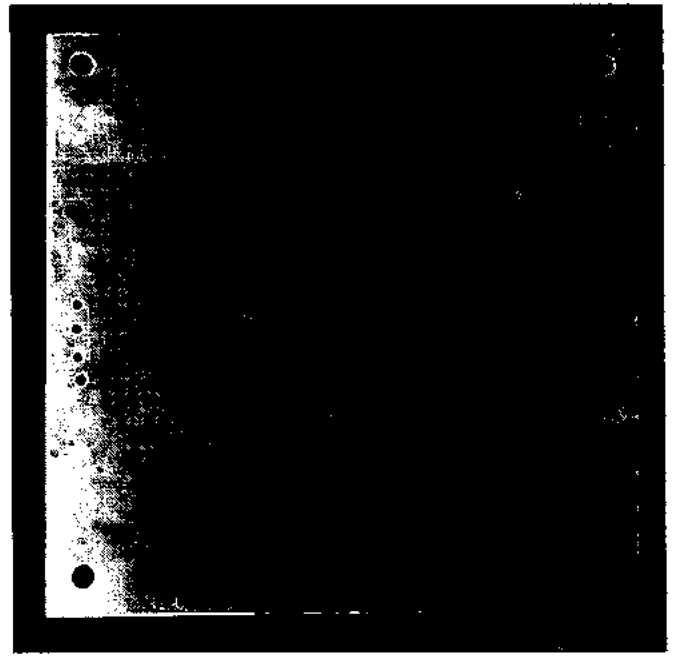


Fig. 9. — CA-57S plate after 10 years at Esquimalt. - Series 1.

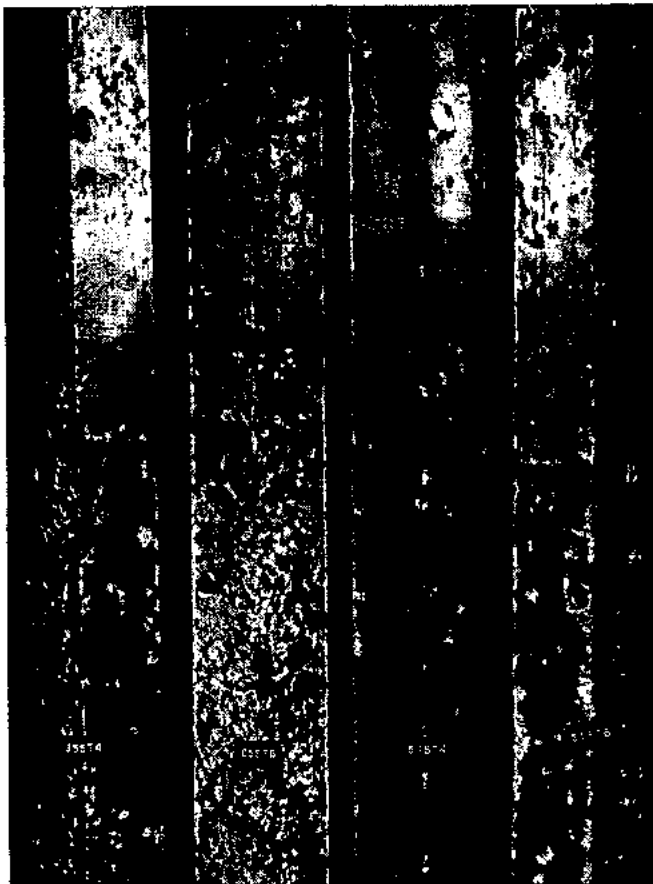


Fig. 10. — Al-Mg-Si extrusions after 10 years at Esquimalt - Series 1.

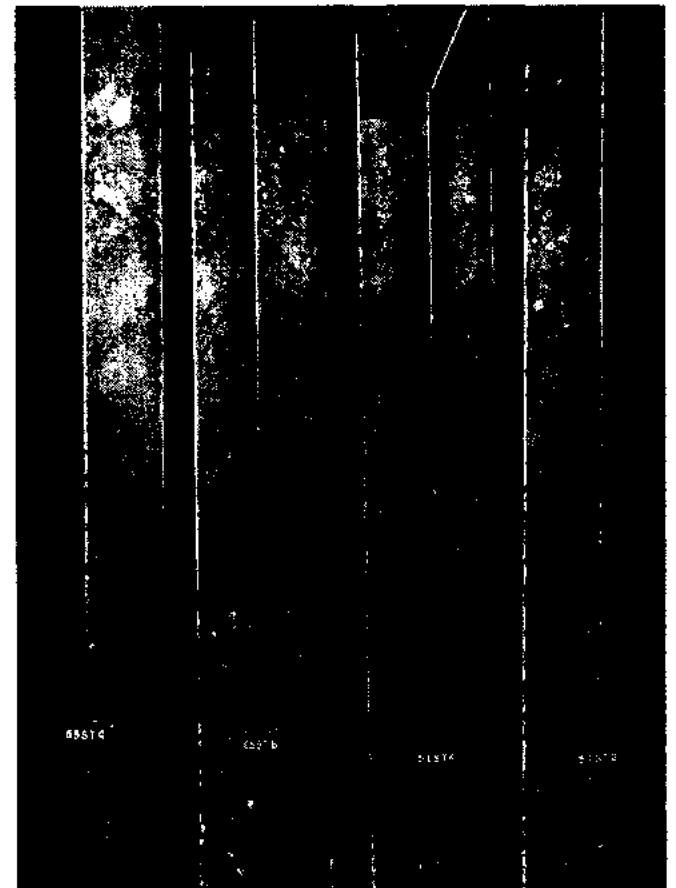


Fig. 11. — Al-Mg-Si extrusions after 10 years at Harbor Island - Series 1.

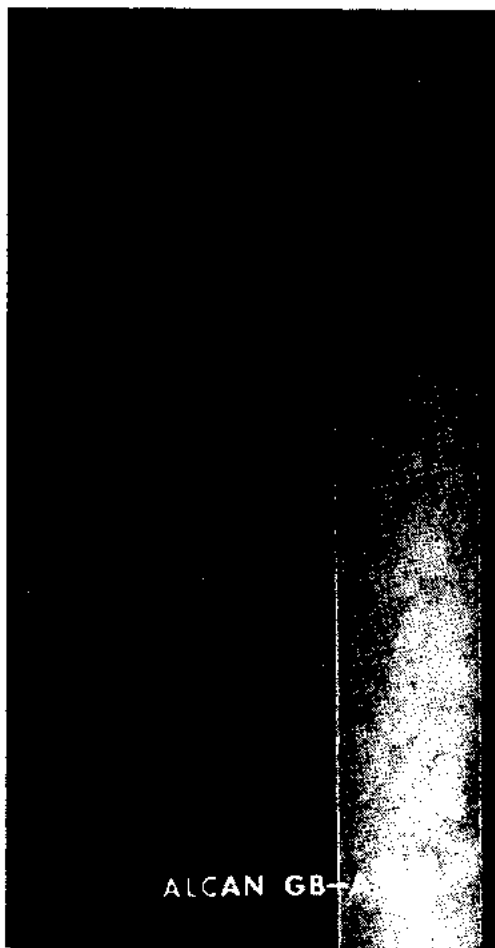


Fig. 12. — GB-A56S extrusion after 10 years at Esquimalt - Series 2.

in figures 10 and 11. Figure 12 shows the GB-A56S extrusion specimen after 10 years immersion at Esquimalt (Series 2). These pictures illustrate the difference in corrosivity between the sites, and the superiority of the Al-Mg alloys, more dramatically than either the weight loss or pit depth values. Figure 10 also shows the difference in mode and severity of corrosion between CA-65S-T6 and GB-51S-T6 extrusions.

e) *Comparison of GB-51S with CA-65S Alloy.*

As stated earlier, one of the original purposes of this programme was to determine the relative resistance to seawater of GB-51S type alloys used in England and Europe, but rejected in America, and CA-65S, used in North America, but rejected in England and Europe.

The relative behaviour of these two alloys emerged quite clearly from an examination of the many panels involved, and from the weight loss and pitting results. The behaviour of the alloys in plate form was quite different from that in extrusion form. In the case of plate, the difference was quite small, but tended to favor the copper-free, "unbalanced" (excess silicon) GB-51S type alloy (with or without manganese, which had no real influence on the marine corrosion behaviour of this alloy) over the copper-containing, "balanced" magnesium silicide alloy CA-65S. Both showed erratic deep pitting with strong intergranular tendencies. However, in the case of extrusions, CA-65S was markedly superior to both GB-51S and GB-B51S alloys, especially at the most aggressive Esquimalt site. CA-65S showed many small areas of fairly shallow localized corrosion, whereas the two copper-free "unbalanced" magnesium silicide alloys showed fewer, but very much larger and deeper areas of localized penetration. In most cases there was some surface blistering (exfoliation) of the GB-51S and GB-B51S type alloys.

2. — *Spot Check Exposures.*

The weight losses and maximum pit depths for the two plate alloys immersed in completely unpolluted seawater were :

| ALLOY | WT. LOSS (GR) | | MAX. PIT DEPTH | | | |
|-----------------|-------------------|----------------------|-------------------|------|----------------------|-----|
| | Freeport 1 yr. | Cape Beale 2 yrs. | Freeport 1 yr. | | Cape Beale 2 yrs. | |
| | | | mils | mm | mils | mm |
| CA-57S | 3.9 | 2.7 | 3 | 0.08 | 0 | 0 |
| CA-65S-T6 | 3.8 | 17.6 | 20 | 0.51 | 66 | 1.7 |

Comparing these values with the figures in TABLES 7 and 9 indicates that the weight losses and pit depths found at the main sites were of the same order, and accordingly it was concluded that the waters at the main sites were not abnormal in their corrosivity to aluminium.

3. — *Pitting Rate Experiment.*

The maximum pit depths found on the ten replicate sheet samples of CA-65S-T6 in Halifax Harbor seawater over a 14 month period are given in TABLE 13, and plotted in figure 13.

4. — *Flowing Seawater Experiments with Aluminium Pipe.*

a) *Harbor Island.*

(i) *Appearance of Pipe Interiors.*

3 in. (76 mm) ; Relative Flow Rate : 1.0.

The surface had acquired a layer of brown coloured marine growth which had a "mossy" appearance and was about 1/2 in. (12 mm) thick. Beneath this the metal was covered with small barnacles about 1/8 to 1/4 in. (3.6 mm) in diameter and up to 1/4 in. (6 mm) in height. At the cut ends a thin layer of aluminium corrosion products could be seen under the marine growth. After removal of marine growth and corrosion products, numerous pits in the order of 200 per 5 in. (125 mm) length were found to be uniformly distributed over the surface.

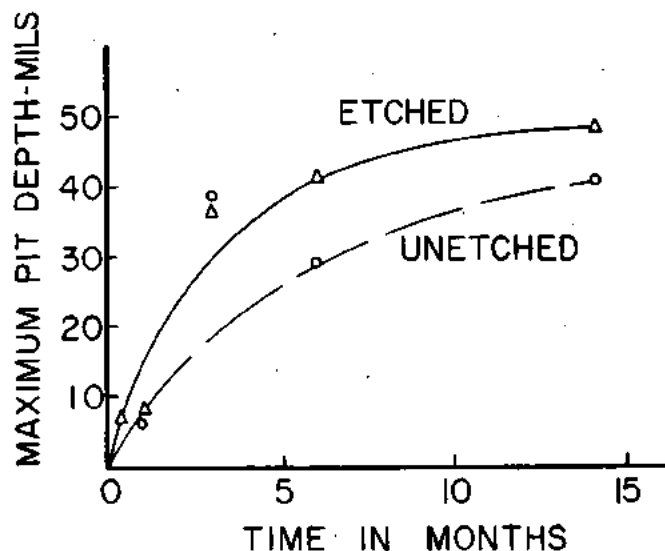


FIG. 13. — Pitting rate curve for CA-65S-T6 sheet in Halifax seawater.

2-1/2 in. (64 mm); Relative Flow Rate : 1.5

There was much less "mossy" marine growth, but the surface was completely covered with small barnacles similar to those in the 3 in. (76 mm) pipe. After cleaning, it was found that fewer pits had occurred and that there were a few large pits distributed randomly over the surface.

2 in. (51 mm); Relative Flow Rate : 2.1

Similar to the 2-1/2 in. (64 mm) pipe though only about half as many barnacles. Nodules of corrosion product gave evidence of pitting. After cleaning many pits of uniform size and some large shallow pitted areas of 1/4 to 3/8 in. (6-9 mm) diameter were found.

1-1/2 in. (38 mm); Relative Flow Rate : 3.5

This length was almost entirely free of barnacles and marine growth. Numerous nodules of corrosion product gave indication of pitting beneath.

1 in. (25 mm); Relative Flow Rate : 9.4

There were no barnacles. After cleaning, pits of slightly smaller diameter than in the previous specimen were found.

3/4 in. (19 mm); Relative Flow Rate : 13.3

The pits were deeper than on the previous length, and were elongated in the direction of water flow.

1/2 in. (12 mm); Relative Flow Rate : 23.5

This length was the most corroded of all. Two types of pits could be distinguished - large shallow pits, and narrow, elongated deep pits. During the test the length had developed one perforation and this had been sealed by "taping".

(ii) Pit Depth Measurements.

Measurements of wall thickness showed slight variations around the circumference, but little if any loss of wall thickness during the three year test period.

The maximum pit depth found on each of the ten 5 in. (125 mm) lengths cut from each 5 foot (1.5 m) length is given in TABLE 14. The short lengths were numbered from 1 to 10 as they were cut from the specimens returned. Unfortunately the direction of flow was lost, but it will be seen that there was little trend of maximum pit depth from sub-lengths 1 to 10 except for the 3 in. (76 mm) pipe.

When these results were plotted on extreme value probability paper (3), reasonably linear plots were obtained for all but the 3 in. (76 mm) pipe, which indicated that the data follow the statistical theory of extremes. The lack of linearity in the 3 in. (76 mm) pipe was probably due to the heavy fouling which was not present on the other lengths.

From the extreme value graphs shown in figure 14 the number of 5 in. (125 mm) lengths required for examination to find a pit 70 mils (1.75 mm) deep was read. (This was the 70 mil "return" period on the extreme value plots). These results are plotted in figure 15.

Thus it can be seen that the rate of pitting decreased as velocity increased up to a relative flow rate of about 5, and then increased as the velocity increased further.

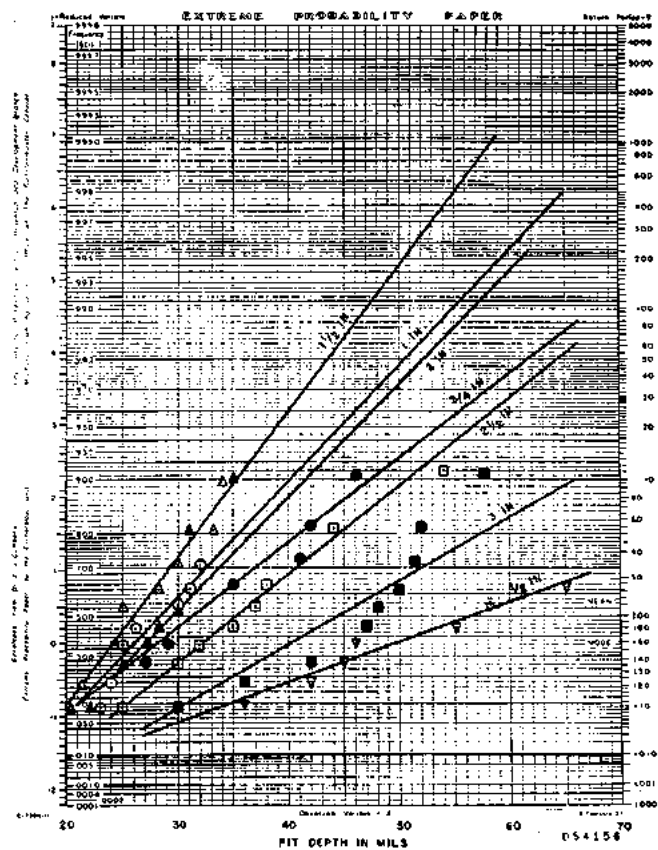


FIG. 14. — Extreme value graph for pits in CA-1S pipe carrying seawater at Harbor Island.

b) Kelch Harbour.

The amount of copper deposited on the interiors of the CA-57S alloy pipe lengths carrying seawater at 3.67 f.p.s. (1.12 m/s) for periods up to a year is given in TABLE 15.

On the intake side of the pump, with pure seawater flowing through the pipe, the copper pickup was negligible. On the discharge side of the pump, the copper pickup was much greater (up to 100 times). This pickup in the discharge line was obviously due to deposition of copper from the seawater, which had picked up a small amount during its passage through the brass pump and its short brass pipe connections. It is suggested that copper picked up in the discharge lengths did not increase greatly with time because at each time period, the length nearest the pump was removed on

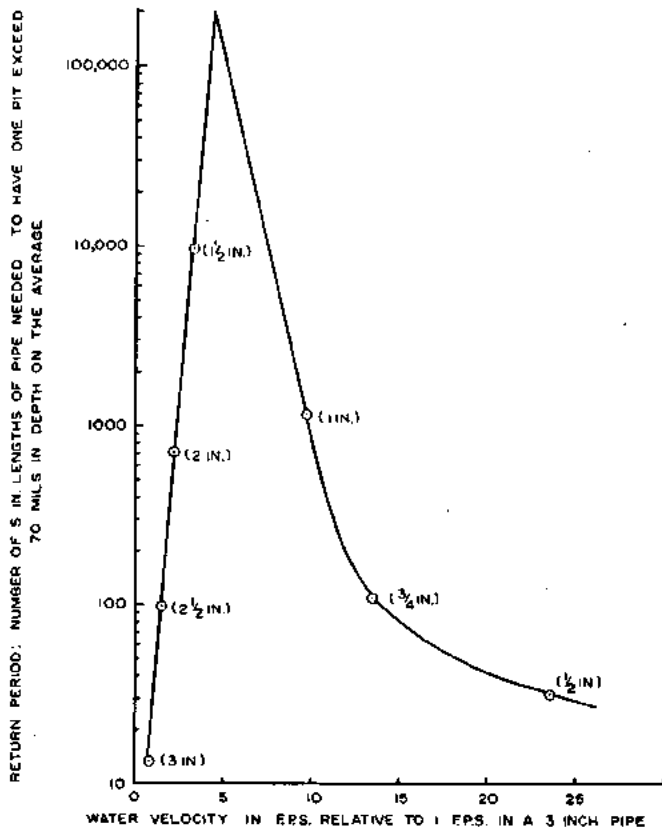


FIG. 15. — Influence of relative flow rate on pitting rate of CA-1S pipe carrying seawater at Harbor Island (As shown by the number of 5 in - 125 mm - lengths requiring examination to find one pit exceeding a depth of 70 mils; 1.75 mm).

both intake and discharge sides, and the remaining lengths were moved up to the pump and connected for the next period. It seems possible that most of the copper picked up by the seawater deposited in the first five foot discharge length, so that the lengths beyond did not begin to pick up much copper until they were directly coupled to the pump. Another possibility is that the copper deposited uniformly in all of the discharge lengths, but after six months the surface oxide film had thickened to the point that further deposition of the copper no longer occurred.

The maximum pit depths found on the pipe lengths are given in TABLE 16.

The greater depth of pitting found in the discharge length at each time period, especially the perforations at the pump connections, is attributed to copper deposition, as described.

The fact that the maximum pit depth found on the four intake lengths after carrying seawater at 3.67 f.p.s. (1.12 m/s) for one year was only 25 mils (0.64 mm) or 18 % of the 140 mil (3.6 mm) pipe wall, indicates that CA-57S pipe can be used to carry seawater that has not picked up copper from prior contact with copper alloys. The two perforations in the pipe on the discharge side indicate that if the seawater does contain copper, the alloy will not be satisfactory for long. The experience of the Canadian Navy (4) who found that heavy wall CA-57S pipe perforated within a year when carrying seawater in shipboard water systems is thus attributed to copper pickup by the seawater from other metal parts of the water handling system. It is worth noting that the Navy found Alclad aluminium pipe (72S on 35) to be very satisfactory for handling this same contaminated seawater.

5. — Weld-Crevice Tests.

Crevice corrosion was observed on the faying surfaces, the degree varying from superficial etching to severe etching and pitting attack. The maximum pit depths found, both inside the crevice, and on the " outside " faces of base and cover plates, are given in TABLE 17.

Based on appearance, the following observations were made :

- There was no overall difference in severity of attack between the " tight " and " open " crevices;
- In the " tight crevices " most of the attack tended to be located near the crevice opening ;
- In the " open crevices " most of the attack was located toward the " bottom " of the crevice ;
- With single alloy assemblies attack was approximately equal on base and cover. The order of susceptibility to etch attack was :

- least : CA-57S plate and extrusion
 CA-A56S extrusion
 CA-B54S plate
 CA-B51S plate and extrusion (MIG weld)
 CA-65S plate and extrusion (MIG weld)
 GB-B51S plate and extrusion (metal arc weld)
- most : CA-65S plate and extrusion (metal arc weld)
- The effect of bi-alloy coupling on degree of etch attack was :

| ASSEMBLIES | REMARKS |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| CA-B54S plate — CA-A56S extrusion..... | No change on either Less for both Much more for CA-B54S Less for CA-65S |
| CA-B54S plate — CA-B51S extrusion..... | |
| CA-B54S plate — CA-65S plate and extrusion..... | |

Based on depth of pitting the following observations were made :

- Pitting was deeper in the " open " assemblies in the majority of cases.
- The order of susceptibility to pitting attack for the single alloy assemblies was :

- least : CA-B54S plate, CA-B51S extrusion (both welds) CA-56S extrusion

- CA-57S plate and extrusion, CA-65S extrusion (metal arc weld)
 GB-B51S plate (MIG weld)
 CA-65S plate and extrusion (MIG weld)
 GB-B51S plate (metal arc weld)
- most : CA-65S plate (metal arc weld)
- The effect of bi-alloy coupling on pitting attack was :

| ASSEMBLIES | REMARKS |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| CA-B54S plate — CA-A56S extrusion | More for CA-B54S, no change for CA-A56S |
| CA-B54S plate — GB-B51S extrusion | More for CA-B54S, no change for GB-B51S |
| CA-B54S plate — CA-65S plate and extrusion..... | Much more for CA-B54S ; less for CA-65S |

In general, although crevice corrosion in the form of etching occurred on the faying surfaces, pitting was more shallow within the crevice, except where galvanic corrosion (e.g. CA-B54S-65S) stimulated pitting of the Al-Mg alloy. There was no real difference in severity of crevice corrosion between the "open" and "tight" assemblies. As expected, the Al-Mg alloys were less prone to crevice corrosion than the Al-Mg-Si alloys.

The weld beads were not attacked to any appreciable extent. However, a close examination under a low power microscope (7X) revealed a small amount of shallow "knife line" penetration in the form of minute pitting or short shallow "knife slits".

6. — Main English Programme.

The maximum pit depths, and the losses of ultimate strength and elongation, for alloy specimens exposed up to 10 years are given in TABLE 18. A comparison of the maximum pit depths with those listed in TABLE 9 for similar alloys in Canadian and American waters indicates that Brixham Harbour water was less aggressive to aluminium (pitting wise) than Esquimalt, and not unlike the seawater at Halifax and Harbor Island. The only specimen (0.250 in. ; 6.25 mm plate) to perforate at Brixham was the Al-Zn-Mg-Cu alloy GB-C77S-T6, and for the remaining alloys the maximum pit depth found after 10 years was 51 mils (1.3 mm) for CA-65S-T6, compared to 238 mils, (6.0 mm) for GB-51S-T6 at Esquimalt. On the Al-Mg alloys, the maximum pit depth at Brixham was 34 mils (0.86 mm) for GB-54S compared to 55 mils (1.4 mm) for GB-B54S at Esquimalt.

The only significant loss of ultimate tensile strength also occurred with GB-C77S-T6, for which the five year loss (4.9 of 38.5 t.s.i.) was 13 % of the original. This alloy also suffered the greatest loss of elongation (9.3 of 12.0) - 80 % of the original after five years. Measurable losses of elongation occurred on the Al-Mg-Si alloys 51S and 65S (e.g. 5.9 of 11.4 or 52 % for GB-51S-T6 at 10 years). For the Al-Mg alloys the losses of ultimate strength and elongation were not significant after 10 years' exposure.

7. — Sea Bottom (and Water-line) Tests on Pipe.

a) Sea Bottom Specimens.

After one year the racks had sunk into the mud on the sea bottom, and were extremely difficult to retrieve. The pipe lengths were half full of grey mud. The aluminium surfaces below the mud line were free of barnacles, which were present on the surfaces above it. Two lengths of GB-50S-T6 specimens were removed for laboratory examination and the remainder were re-exposed. After cleaning, general staining was found. There was no pitting at the mud line, although one specimen had a line of pits just out of line with the extrusion direction, possibly associated with a scratch-line.

After two years, specimens of all alloys were recovered for laboratory examination. All lengths were pitted except GB-M57S-F. The pits on GB-50S-T6 and GB-54S-F were not extensive, and were not related to either welds or mud lines. Pitting was more extensive on the GB-65S-T6 specimen and took the form of patches

of general attack and pits. However, these were not related to the weld or mud line. Severe pitting was present on the GB-50S-T6 length in the vicinity of the GB-B116-T6 couplings due to crevice corrosion in the machined groove. The castings and bolts were in good condition with no evidence of galvanic attack.

A metallographic examination of the few pits that occurred gave the maximum pit depths shown in TABLE 19.

The tensile properties are shown in TABLES 20 and 21. In no case was there significant loss of tensile strength or elongation.

b) Water-line Specimens.

After 2 years all the specimens were found to be stained below the water line and weathered to a dull grey appearance above it. Some pits had developed, these being more numerous on GB-50S-T6 than on the GB-54S-F and GB-M57S-F specimens. There was no visible corrosion at the interface between weld bead, and parent metal, or in the heat-affected zone adjacent to the weld bead. The only visible difference between the specimens was that the filler bead (CA-33S) was somewhat darker than the parent metal.

The results of two years' exposure indicate that, both in the sea bottom and at the water-line, GB-50S-T6 behaves satisfactorily when welded with either GB-A56S or GB-33S filler, using the MIG, TIG or metallic arc process.

It was concluded that GB-54S-F and GB-M57S-F have better resistance to seawater than GB-50S-T6 which in turn is superior to GB-65S-T6.

The only instance of severe corrosion found on the specimens was in the machined grooves of the Victaulic coupled GB-50S-T6 specimens. It was concluded that this type of joint requires protection for exposure in seawater.

Other results on welded aluminium specimens, immersed in the sea at Brixham, have been reported by BOOTH and LATIMER (6).

DISCUSSION

The mode of corrosion of aluminium in seawater was found to take the form of pitting, with no general thinning of the metal. Pitting tended to occur at grain boundaries, and the pits had some intergranular tendencies, especially with Al-Mg-Si alloys.

The rate of corrosion, as measured by weight loss, decreased with time. It is probable that the rate of pitting penetration also decreased with time, and in one experiment conducted on one alloy (CA-65S-T6) over a 14 months period, a smooth decreasing rate curve of the cube root type exhibited by aluminium alloys in fresh waters (5) was found.

Although relatively few mechanical properties were determined, those obtained in ten-year exposures at Brixham showed negligible loss of ultimate tensile strength and elongation, except for the Al-Zn-Mg-Cu alloy GB-C77S-T6, and some small losses of elongation for Al-Mg-Si alloys, which were attributed to the intergranular nature of the pitting in these alloys.

The corrosivity of seawater to aluminium varied appreciably from one location to another. Exhaustive

analyses of the water at the various sites was not carried out, and no firm reason for the variation can be suggested, although local pollution remains a possibility. Specimens immersed in pure seawater at the two remote locations behaved similarly.

The Al-Mg alloys were much superior to the Al-Mg-Si alloys, especially when the latter were in the fully heat-treated condition (T6), although the initial superiority of the solution heat-treated condition (T4) became less with the period of exposure, probably due to natural ageing of the specimen.

The exposures in the Canadian programme showed that despite its 0.25 % copper content, the CA-65S-T6 alloy (equivalent to AA6061-T6) in the extruded form was much superior to the copper-free, excess-silicon British and European Al-Mg-Si alloys 51S and B51S. The latter two alloys tended to blister and exfoliate when the specimen contained a shallow outer band of recrystallized material. In plate form, the difference between the two types of Al-Mg-Si alloy was less marked and tended slightly to favor the copper-free version.

Some interesting results on the influence of flowing seawater on the corrosion of aluminium pipe were obtained in the three year experiment at Harbor Island. It was found that fouling did not occur beyond a certain critical velocity. Further, the rate of pitting decreased as the velocity increased up to a point, and then increased with still higher flow rates. Unfortunately, it was not possible to control the water flow rates over the test period and no quantitative conclusions can be drawn. From the constant velocity experiment at Ketch Harbour, it was found that seawater picks up copper ions even on passage at 3.67 f.p.s. (1.12 m/s) through a brass pump with short copper pipe fittings, and that the copper deposits on aluminium pipe on the discharge side of the pump and accelerates corrosion of the pipe. This throws some further doubt on the meaning of the flowing seawater tests at Harbor Island, in which the seawater passed through some copper-nickel alloy pipe before entering the aluminium pipe. (The amount of copper deposited on the pipes during this experiment was not determined).

An important fact revealed by both the weld-crevice specimens exposed at Halifax, and the Victaulic-coupled pipe exposed at Brixham, is that aluminium is subject to crevice corrosion in seawater. Such corrosion appears to be less severe with Al-Mg alloys. While the evidence in this paper suggests that crevice corrosion is less severe than ordinary pitting corrosion in seawater other general experience leads the authors to recommend the filling of crevices in underwater marine structures so as to exclude seawater. The same two experiments indicated that corrosion at or near welds of aluminium alloys most likely to be used in seawater will not be a problem.

While no experiments were carried out with aluminium coupled to other metals it is well known from experience that in seawater, with the exception of zinc, they will cause galvanic corrosion of the aluminium in proportion to their surface area. Accordingly, if aluminium is coupled to dissimilar metals in the

construction of submarine structures, the surface area of these metals should be as small as possible, and they should be electrically insulated from the aluminium, or at least painted, unless their surface area is relatively very small.

While no supporting data have been given in this paper, it is known that the pitting of aluminium in seawater can be prevented by cathodic protection by polarizing the aluminium to - 1.000 volts (silver-silver chloride electrode).

CONCLUSION

The results given in this paper provide ample proof that selected aluminium alloys, especially the binary alloys containing magnesium, have a high degree of resistance to corrosion by seawater, and that submarine structures built from them, including pipelines, will have a long service life, even if no corrosion preventive measures are taken.

REFERENCES

1. — MACINTYRE D. — New ship structure materials. *Pacific Marine Review* (U.S.A.), March and April 1948.
2. — GODARD H. P., COOKE W. E. — The analysis and composition of aluminium corrosion products N.A.C.E. Technical Committee T-3B, Report No. 60-5. *Corrosion*, 16, 181-187 (1960).
3. — AZIZ P. M. — Application of the statistical theory of extreme values to the analysis of maximum pit depth data for aluminium alloys. *Corrosion*, 12, 495-506 (1956).
4. — ROGERS T. H., CHINN W. K. — Uses and abuses of aluminium in wooden-hulled aluminium frame minesweepers. *Corrosion*, 15, 403-408 (1959).
5. — GODARD H. P. — The corrosion behaviour of aluminium in natural waters. *Can. J. Chem. Eng.*, 38, 167-173 (1960).
6. — BOOTH F. F., LATIMER K. G. — Corrosion behaviour of MIG welds in aluminium ship building alloys. *Welding and Metal Fabrication*, May 1963.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Pacific Naval Laboratories, Naval Research Establishment, and the Department of Transport, which are organizations of the Government of Canada, and International Nickel Company, and Dow Chemical Company for their cooperation and active help in carrying out the experimental work at Esquimalt, Halifax, Cape Beale, Harbor Island and Freeport, respectively.

TABLE I

Designations and compositions of plate alloys tested
In Canada and U.S.A.

| Test Series | Canadian Designation (a) | Specification | | Composition (%) (b) | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|---|---|---|---|
| | | British ^(c) | French ^(c) | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti | Cr | Zn | | | | |
| 1 | CA-25-H14 | SIC | A2 | 0.02 | 0.54 | - | 1.14 | 0.21 | 0.04 | - | - | - | - | - | |
| | CA-15-H14 | NP3 | A2 | 0.02 | 0.44 | - | - | 0.32 | 0.24 | - | - | - | - | - | |
| | GB-515-T6 | HP19-W | - | 0.04 | 0.32 | 0.67 | - | 0.94 | 0.04 | - | - | - | - | - | |
| | CA-515-T6 | HP19-WP | A-5U | 0.04 | 0.32 | 0.67 | 0.64 | 0.94 | 0.04 | - | - | - | - | - | |
| | CA-515-T6 | HP19-WP | - | 0.13 | 0.44 | 0.86 | - | 0.69 | 0.05 | 0.18 | - | - | - | - | |
| | CA-65S-T6 | HP20-W | - | 0.27 | 0.44 | 0.98 | - | 0.64 | 0.05 | 0.18 | - | - | - | - | |
| | CA-45S-T6 | NP4 | A-G1 | 0.03 | 0.24 | 2.18 | - | 0.16 | 0.04 | 0.28 | - | - | - | - | |
| | CA-72S-F | - | - | 0.01 | 0.15 | - | - | 0.20 | 0.04 | - | 0.90 | - | - | - | |
| | CA-75S-T6 | - | A-25G | 1.53 | 0.26 | 2.46 | 0.02 | 0.11 | 0.03 | 0.16 | 5.60 | - | - | - | |
| 2 | GB-515-T6 | HP19-W | - | 0.04 | 0.32 | 0.67 | - | 0.94 | 0.04 | - | - | - | - | - | |
| | GB-515-T6 | HP19-WP | A-5U | 0.03 | 0.28 | 0.63 | - | 0.86 | 0.01 | - | - | - | - | - | |
| | OP-9515-T6 | HP19-WP | - | 0.05 | 0.30 | 0.74 | - | 0.97 | 0.05 | - | - | - | - | - | |
| | CA-65S-T6 | HP20-W | - | 0.27 | 0.37 | 0.95 | - | 0.57 | - | - | - | - | - | - | |
| | OP-65S-T6 | NP20-W | - | 0.27 | 0.41 | 0.85 | 0.04 | 0.57 | 0.07 | 0.24 | - | - | - | - | |
| | CA-A1091-F | NP57/6 | A-03 | 0.02 | 0.11 | 4.04 | 0.35 | 0.10 | 0.01 | - | - | - | - | - | |
| | GB-9513 | NP57/6 | A-04 | 0.02 | 0.10 | 4.03 | 0.71 | 0.19 | 0.01 | - | - | - | - | - | |
| | GB-A56S | NP6 | A-05 | 0.02 | 0.25 | 3.07 | 0.28 | 0.13 | 0.01 | - | - | - | - | - | |
| | OP-A56S | NP6 | A-05 | 0.03 | 0.35 | 3.10 | 0.23 | 0.16 | 0.12 | - | - | - | - | - | |
| | OP-26S | NP7 | - | 0.04 | 0.30 | 4.91 | 0.22 | 0.16 | 0.12 | - | - | - | - | - | |
| | 3 | GB-8515-T6 | HP10-WP | A-50 | 0.02 | 0.33 | 0.62 | 0.52 | 1.05 | 0.02 | - | - | - | - | - |
| | | CA-854S-H34 | NP5 | A-02 | 0.01 | 0.23 | 3.50 | - | 0.10 | - | - | - | - | - | - |
| CA-854S-H01 | | A-04 | 0.02 | 0.19 | 4.42 | 0.25 | 0.05 | 0.02 | - | 0.27 | - | - | - | - | |
| CA-75S-T6 | | NP5/6 | A-25G | 1.59 | 0.27 | 2.46 | - | 0.12 | - | 0.16 | 5.79 | - | - | - | |
| CA-15-H14 etched core | | - | - | 0.04 | 0.31 | - | - | 1.14 | 0.15 | - | - | - | - | - | |
| CA-72S cladding | | - | - | 0.04 | 0.16 | - | - | 0.07 | 0.01 | - | 0.95 | - | - | - | |
| CA-65S-T6 etched core | | - | - | 0.23 | 0.35 | 0.86 | 0.07 | 0.65 | 0.04 | 0.17 | 0.95 | - | - | - | |
| CA-72S cladding | | - | - | 0.02 | 0.22 | - | - | 0.21 | - | - | 0.53 | - | - | - | |
| CA-75S-T6 etched core | | - | - | 1.53 | 0.26 | 2.38 | 0.05 | 0.15 | 0.03 | 0.16 | 5.60 | - | - | - | |
| CA-75S cladding | | - | - | 0.03 | 0.16 | - | - | 0.14 | 0.03 | - | 0.94 | - | - | - | |

- (1) Remainder is aluminium in all cases.
(2) British Standard Specifications 1470 - 1477 (1963).
(3) A.F.N.O.R.
(4) Aluminium Company of Canada.

TABLE II

Designations and compositions of extrusion alloys tested
in Canada and U.S.A.

| Test Series | Canadian Designation | Specification | | Composition (%) * | | | | | | | | | | |
|----------------|-------------------------|---------------|--------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|---|---|---|
| | | British | French | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti | Cr | | | | |
| 1 | GB-515-T6 | HE-19W | - | 0.07 | 0.26 | 0.67 | 0.02 | 0.92 | - | - | - | - | - | - |
| | GB-515-T6 | HE-19WP | - | 0.07 | 0.28 | 0.66 | 0.02 | 0.92 | - | - | - | - | - | - |
| | CA-515-T6 | HE-20W | - | 0.35 | 0.37 | 0.60 | - | 0.60 | - | - | 0.20 | - | - | - |
| | CA-515-T6 | HE-20WP | - | 0.46 | 0.37 | 0.50 | - | 0.60 | - | - | 0.15 | - | - | - |
| 2 | GB-515-T6 | HE-19W | - | 0.07 | 0.26 | 0.67 | 0.02 | 0.92 | - | - | - | - | - | - |
| | GB-515-T6 | HE-19WP | - | 0.07 | 0.28 | 0.66 | 0.02 | 0.92 | - | - | - | - | - | - |
| | OP-9515-T6 | HE-19WP | A-50 | 0.02 | 0.28 | 0.70 | 0.60 | 0.91 | 0.01 | - | - | - | - | - |
| | CA-A56S | HE6 | A-05 | 0.02 | 0.22 | 5.04 | 0.26 | 0.10 | 0.01 | - | - | - | - | - |
| OP-A56S | HE6 | A-05 | 0.02 | 0.24 | 5.05 | 0.23 | 0.12 | 0.02 | - | - | - | - | - | |
| 3 | CA-A56S-F | HE9 | A-05 | 0.03 | 0.33 | 0.65 | 0.54 | 0.24 | 0.02 | - | - | - | - | - |
| | GB-8515-T6 | HE16-WP | A-50 | 0.02 | 0.15 | 0.67 | 0.97 | 0.02 | - | - | - | - | - | - |
| | CA-A56S-F | HE6 | A-05 | 0.02 | 0.15 | 4.72 | 0.26 | 0.27 | 0.02 | 0.01 | - | - | - | - |

* Remainder is aluminium in all cases.

TABLE III

Composition of alloys used in weld-crevice tests

| Canadian Designation | Specification | | Thickness | | Speci- ficed | Composition (%) * | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------|--------|-----------|-----|-----------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|----|---|
| | British | French | in. | mm | | Type | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti | Cr | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| CA-854S-F | NP5/6 | A-04 | 3/16 | 7.9 | F | 0.01 | 0.22 | 4.32 | 0.29 | 0.08 | 0.02 | - | - | - |
| CA-854S-F | NP5/6 | A-04 | 1/16 | 4.7 | D | 0.01 | 0.21 | 4.33 | 0.28 | 0.08 | 0.02 | - | - | - |
| CA-A56S-F | HE6 | A-05 | 3/16 | 7.9 | E | 0.01 | 0.28 | 4.88 | 0.28 | 0.12 | 0.02 | - | - | - |
| CA-A56S-F | HE6 | A-05 | 1/16 | 4.7 | F | 0.02 | 0.16 | 4.66 | 0.25 | 0.09 | 0.02 | - | - | - |
| CA-57S-H34 | NP4 | A-01 | 3/16 | 7.9 | F | 0.02 | 0.21 | 2.43 | - | 0.09 | - | 0.21 | - | - |
| CA-57S-H34 | NP4 | A-01 | 1/16 | 4.7 | E | 0.02 | 0.16 | 2.43 | - | 0.09 | - | 0.21 | - | - |
| CA-65S-T6 | HP20-W | - | 3/16 | 7.9 | F | 0.10 | 0.35 | 0.89 | - | 0.56 | - | 0.19 | - | - |
| CA-65S-T6 | HP20-WP | - | 3/16 | 4.7 | F | 0.24 | 0.37 | 0.90 | - | 0.55 | - | 0.16 | - | - |
| GB-9515-T6 | HP10-WP | - | 1/16 | 4.7 | F | 0.29 | 0.33 | 0.91 | - | 0.51 | - | 0.19 | - | - |
| GB-9515-T6 | HP10-WP | A-50 | 3/16 | 7.9 | E | 0.01 | 0.41 | 0.66 | 0.49 | 0.38 | 0.02 | - | - | - |
| GB-9515-T6 | HE30-WP | A-50 | 1/16 | 4.7 | E | 0.01 | 0.37 | 0.66 | 0.52 | 0.36 | 0.01 | - | - | - |

P - Plate. B - Base Plate.
E - Extrusion. C - Cover Plate.
* Remainder is aluminium in all cases.

TABLE IV

Alloy combinations for weld-crevice specimens exposed
at Halifax

| Combination No. | Base Plate | Cover Plate | Cover Plate | |
|--------------------|---------------|----------------|-------------|---|
| | | | P | E |
| 1 | CA-B54S-F | CA-B54S-F | P | P |
| 2 | CA-B54S-F | CA-65S-T6 | P | P |
| 3 | CA-B54S-F | CA-A56S-F | P | E |
| 4 | CA-B54S-F | CA-65S-T6 | P | E |
| 5 | CA-B54S-F | GB-B51S-T6 | P | E |
| 6 | CA-65S-T6 | CA-65S-T6 | P | E |
| 7 | CA-A56S-F | CA-A56S-F | P | E |
| 8 | GB-B51S-T6 | GB-B51S-T6 | P | E |
| 9 | CA-57S-H34 | CA-57S-H34 | P | E |

P - Plate.

E - Extrusion.

TABLE V

Designations and compositions of plate alloys tested in
England

| Canadian Designation | Specification | | Composition (%) * | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------|--------|-------------------|------|------|-------|------|-------|------|------|---|---|---|
| | British | French | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti | Cr | Zn | | | |
| GB-25-H14 | S-TC | A4 | 0.014 | 0.30 | - | 0.006 | 0.20 | 0.012 | - | - | - | - | - |
| GB-35-H14 | NP3 | A2 | 0.027 | 0.11 | - | 1.15 | 0.17 | 0.010 | - | - | - | - | - |
| GB-45S-H14 | NP4 | A-G1 | 0.036 | 0.25 | 2.02 | 0.32 | 0.21 | 0.012 | - | - | - | - | - |
| GB-515-H14 | NP5 | A-01 | 0.007 | 0.14 | 2.60 | 0.040 | 0.21 | 0.010 | 0.75 | - | - | - | - |
| GB-65S-H14 | NP6 | A-06 | 0.032 | 0.27 | 3.68 | 0.24 | 0.17 | 0.010 | - | - | - | - | - |
| GB-75S-H14 | NP6 | A-05 | 0.026 | 0.26 | 3.15 | 0.24 | 0.17 | 0.008 | - | - | - | - | - |
| GB-85S-H14 | NP7 | A-07 | 0.046 | 0.29 | 4.79 | 0.33 | 0.16 | 0.008 | - | - | - | - | - |
| GB-515-F | NP19K | - | 0.020 | 0.30 | 0.73 | 0.01 | 0.93 | 0.012 | - | - | - | - | - |
| GB-615-F | NP19WP | - | 0.028 | 0.29 | 0.71 | 0.03 | 0.97 | 0.014 | - | - | - | - | - |
| GB-65S-F | HE20W | - | 0.35 | 0.37 | 0.91 | - | 0.88 | 0.045 | 0.23 | - | - | - | - |
| GB-65S-F | HE20WP | - | 0.34 | 0.39 | 0.85 | 0.10 | 0.55 | 0.080 | 0.24 | - | - | - | - |
| GB-77S-F | - | A-28CV | 1.81 | 0.37 | 2.33 | 0.21 | 0.23 | 0.080 | 0.10 | 6.92 | - | - | - |
| GB-24S-F** | - | - | 4.60 | 0.32 | 0.43 | 0.91 | 0.63 | 0.015 | - | - | - | - | - |
| GB-26S-F** | - | - | 4.20 | 0.39 | 0.48 | 0.76 | 0.60 | 0.010 | - | - | - | - | - |
| GB-875S-T6** | - | - | 1.36 | 0.36 | 2.68 | 0.29 | 0.26 | 0.066 | 0.11 | 5.66 | - | - | - |

* Remainder is aluminium in all cases.

** Analyses of base alloys only.

TABLE VI

Designations and compositions of pipe tested at Bottom
of Brixham Harbour

| Canadian Designation | Specifications | | Composition (%) * | | | | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|--------|-------------------|------|------|-------|------|-------|------|---|---|---|---|
| | English | French | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti | Cr | | | | |
| GB-50S-T6 | HTCW | A-6S | 0.024 | 0.11 | 0.56 | 0.019 | 0.30 | 0.017 | - | - | - | - | - |
| GB-615-F | HTSK | A-G1 | 0.030 | 0.10 | 0.71 | 0.33 | 0.80 | 0.014 | - | - | - | - | - |
| GB-875-F | KFK | A-G1 | 0.031 | 0.31 | 2.14 | 0.38 | 0.27 | 0.010 | - | - | - | - | - |
| GB-65S-T6 | BE20WP | - | 0.30 | 0.32 | 0.96 | 0.05 | 0.62 | 0.008 | 0.10 | - | - | - | - |
| GB-815-T6** | LKE | - | 0.051 | 0.35 | 0.57 | 0.007 | 4.50 | 0.016 | - | - | - | - | - |

* Remainder is aluminium in all cases.

** Coupling Alloy.

TABLE VII

Weight losses (grams) on plate specimens in Canada
and U.S.A.

| Test Series | Alloy | Harbor (exposed) | | | | Ballast | | | | Environmt | | | | | | |
|----------------|------------|------------------|-----------|------|-------|---------|------|------|-------|-----------|------|------|-------|-------|-----|---|
| | | 1Yr. | 2Yr. | 3Yr. | 10Yr. | 1Yr. | 2Yr. | 3Yr. | 10Yr. | 1Yr. | 2Yr. | 3Yr. | 10Yr. | | | |
| | | 1 | CA-25-H14 | 4.4 | 5.4 | 10.1 | 11.3 | 1.9 | 3.1 | 5.3 | 12.3 | 0.0 | 2.4 | 4.1 | 2.3 | - |
| CA-15-H14 | 4.1 | | 6.4 | 9.3 | 11.2 | 0.0 | 3.3 | 4.8 | 7.5 | 0.0 | 0.0 | 3.0 | 2.2 | - | - | |
| CA-57S-H34 | 4.5 | | 6.5 | 9.8 | 14.9 | 2.6 | 3.1 | - | 14.2 | 1.7 | 0.0 | 0.0 | 0.6 | - | - | |
| CA-515-T6 | 3.4 | | 4.7 | 10.1 | 11.3 | 0.0 | 6.7 | 1.5 | 6.0 | 1.9 | 0.0 | 0.0 | 16.0 | 16.0 | - | - |
| CA-65S-T6 | 4.4 | | 5.2 | 10.1 | 11.3 | 0.5 | 6.1 | 19.0 | 12.5 | 13.8 | 19.9 | 27.3 | - | - | - | |
| CA-45S-T6 | 4.0 | | 6.6 | 12.4 | 14.6 | 4.4 | 6.9 | 8.0 | 15.0 | 6.9 | 2.3 | 28.2 | 62.0 | - | - | |
| CA-65S-T6 | 6.5 | | 7.9 | 11.0 | 21.3 | 4.3 | 7.3 | 12.9 | 12.8 | 6.7 | 7.9 | 14.1 | 44.3 | - | - | |
| CA-72S-F | - | | - | - | - | 10.2 | - | - | - | - | - | - | 3.1 | - | - | - |
| CA-75S-T6 | - | | - | - | - | 149.0 | - | - | - | 242.6 | - | - | - | 246.5 | - | - |
| 2 | GB-515-T6 | 1.9 | 4.2 | 12.3 | 9.1 | 3.6 | 3.1 | 5.5 | 9.2 | 9.1 | 18.8 | 15.3 | 54.0 | - | - | |
| | GB-615-T6 | 0.1 | 0.5 | 2.1 | 10.6 | 5.3 | 4.1 | 6.4 | 18.6 | 17.2 | 23.3 | 30.6 | 33.3 | - | - | |
| | OP-9515-T6 | 2.4 | 4.6 | 5.2 | 19.0 | 1.0 | 3.3 | 5.6 | 14.8 | 15.7 | 25.1 | 15.3 | 25.6 | - | - | |
| | CA-85S-T6 | 7.6 | 13.4 | 29.4 | | | | | | | | | | | | |

TABLE VIII

Weight losses (grams) on extrusion specimens in Canada and U.S.A.

| Test Series | Alloy | Harbor Island | | | | Halifax | | | | Esquimault | | | |
|-------------|-----------|---------------|------|------|-------|---------|------|------|-------|------------|------|-------|-------|
| | | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr |
| 1 | OB-51S-T4 | 2.9 | 0.0 | 3.0 | 8.2 | 7.8 | 1.5 | 4.5 | 6.3 | 2.5 | 0.0 | - | 23.0 |
| | OB-51S-T6 | 6.2 | 0.0 | - | 14.6 | 9.0 | 10.5 | 32.0 | 23.4 | 15.4 | 40.7 | 29.7 | 83.0 |
| | CA-65S-T4 | 4.7 | 10.9 | - | 17.4 | 0.0 | 0.4 | 4.1 | 7.4 | 0.7 | 16.0 | 20.8 | 38.1 |
| 2 | OB-51S-T4 | 3.0 | 3.4 | 4.4 | 8.0 | 13.1 | 2.2 | 7.6 | 12.0 | 16.0 | 16.7 | 10.0 | 35.4 |
| | OB-51S-T6 | 4.9 | 11.1 | 4.7 | 6.1 | 19.9 | 23.0 | 78.9 | 21.0 | 30.2 | 63.3 | 132.8 | |
| | OP-85S-T6 | 1.3 | 4.9 | 9.9 | 10.0 | 2.0 | 0.4 | 8.4 | 4.3 | 43.5 | 3.3 | 99.8 | |
| | OB-45S | 3.0 | 2.7 | 6.3 | 9.0 | 6.1 | 2.6 | 4.2 | 6.2 | 5.0 | 3.9 | 4.8 | |
| | OP-56S | 3.1 | 1.7 | 6.5 | 11.1 | 2.1 | 2.4 | 2.7 | 6.4 | 1.1 | 1.6 | 1.7 | |
| 3 | CA-50S-T5 | 2.6 | 3.3 | 6.1 | - | 2.4 | 3.5 | 4.9 | - | 6.6 | 13.4 | 13.1 | |
| | OB-51S-T6 | 2.8 | 3.0 | 5.3 | - | 25.7 | 30.2 | - | - | 43.5 | 29.9 | 71.1 | |
| | CA-45S-P | 2.0 | 5.2 | 5.1 | - | 1.3 | 1.2 | 2.1 | - | 3.5 | 5.4 | 2.3 | |

TABLE IX

Maximum pit depths (mils) on plate specimens in Canada and U.S.A.

| Test Series | Alloy | Harbor Island | | | | Halifax | | | | Esquimault | | | |
|-------------|------------------|---------------|------|------|-------|---------|------|------|-------|------------|------|------|-------|
| | | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr |
| 1 | CA-25-H14 | 0 | 0 | 40 | 0 | 17 | 32 | 0 | 29 | 36 | 20 | 15 | 0 |
| | CA-35-H14 | 0 | 0 | 13 | 21 | 13 | 15 | 0 | 22 | 5 | 20 | 0 | 10 |
| | CA-57S-304 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 20 | 0 | 6 | 12 | 16 | 0 | 5 |
| | OB-51S-T4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | OB-51S-T6 | 2 | 0 | 5 | 0 | 19 | 56 | 15 | 64 | 70 | 65 | 104 | 37 |
| | CA-65S-T6 | 0 | 13 | 2 | 14 | 12 | 48 | 27 | 33 | 15 | 50 | 20 | 28 |
| | CA-65S-T4 | 16 | 24 | 6 | 85 | 36 | 41 | 43 | 54 | 30 | 25 | 80 | 116 |
| | CA-72S-T7 | - | - | - | 58 | - | - | - | 150 | 30 | - | - | - |
| | CA-75S-T6 | - | - | - | 68 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | OB-51S-T4 | 16 | 4 | 7 | 15 | 3 | 0 | 9 | 34 | 25 | 47 | 109 | 120 |
| | OB-51S-T6 | 11 | 17 | 19 | 35 | 5 | 3 | 8 | 25 | 60 | 55 | 141 | 200 |
| | OP-85S-T6 | 10 | 15 | 1 | 19 | 5 | 10 | 25 | 60 | 93 | 126 | 185 | 109 |
| | CA-65S-T6 | 67 | 100 | 144 | 110 | 50 | 67 | 66 | 95 | 109 | 125 | 125 | |
| | OP-56S-T6 | 15 | 27 | 36 | 6 | 30 | 47 | 58 | 67 | 35 | 48 | 60 | 55 |
| | CA-210S1 | 12 | 9 | 6 | 19 | 4 | 23 | 15 | 22 | 20 | 38 | 47 | 35 |
| | OB-95S | 16 | 13 | 6 | 10 | 3 | 0 | 0 | 12 | 15 | 20 | 34 | 35 |
| | OB-45S | 7 | 16 | 8 | 23 | 3 | 0 | 10 | 24 | 20 | 8 | 12 | 11 |
| | OP-56S | 10 | 10 | 7 | 8 | 0 | 0 | 12 | 14 | 8 | - | - | - |
| | OP-58S | 12 | 7 | 8 | 0 | 0 | 0 | 12 | 14 | 8 | - | - | - |
| 3 | OB-85S-T6 | 28 | 150 | 186 | - | 93 | 34 | - | 81 | 118 | 118 | - | - |
| | CA-54S-H14 | 12 | 9 | 5 | - | 0 | 12 | - | 0 | 0 | 3 | - | - |
| | CA-54S-304 | 22 | 1 | 5 | - | 0 | 17 | - | 0 | 0 | 5 | - | - |
| | CA-75S-T6 | 25 | 25 | 20 | - | 0 | 13 | - | 0 | 0 | 6 | - | - |
| | CA-35-H14 etched | 0 | 19 | 0 | - | 0 | 13 | - | 0 | 15 | 11 | - | - |
| | CA-75S-T6 etched | 10 | 10 | 0 | - | 0 | 13 | - | 0 | 13 | 9 | - | - |
| | CA-75S-T6 etched | 10 | 15 | 13 | - | 13 | 14 | - | 12 | 13 | 15 | - | - |

(1 mil = 0.001 in = 0.025 mm).

* Could not determine, as no original surface left P = Perforation.

TABLE X

Maximum pit depths (mils) on extrusion specimens in Canada and U.S.A.

| Test Series | Alloy | Harbor Island | | | | Halifax | | | | Esquimault | | | |
|-------------|-----------|---------------|-------|------|-------|---------|------|------|-------|------------|------|------|-------|
| | | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr |
| 1 | OB-51S-T4 | 5 | 0 | 27 | 29 | 27 | 24 | 14 | 32 | 35 | 23 | 55 | 72 |
| | OB-51S-T6 | 70 | 40 | 46 | 67 | 52 | 68 | 125 | 9 | 6 | 9 | 166 | 8 |
| | CA-65S-T4 | 23 | 23 | 27 | 12 | 24 | 20 | 12 | 37 | 13 | 45 | 58 | 70 |
| | CA-65S-T6 | 15 | 13 | 10 | 15 | 15 | 9 | 14 | 27 | 20 | 30 | 46 | 45 |
| 2 | OB-51S-T4 | 57 | 5 | 20 | 15 | 34 | 65 | 30 | 74 | 66 | 68 | 90 | 115 |
| | OB-51S-T6 | 50 | > 100 | 34 | 45 | 100 | 6 | 84 | P | 64 | 85 | 107 | 206* |
| | OP-85S-T6 | 13 | 25 | 81 | 48 | 6 | 7 | 14 | 80 | 110 | 178 | 214 | 206* |
| | OB-45S | 13 | 7 | 36 | 32 | 40 | 6 | 16 | 41 | 20 | 17 | 99 | 50 |
| | OP-56S | 10 | 30 | 55 | 40 | 12 | 6 | 20 | 44 | 10 | 10 | 0 | 13 |
| 3 | CA-50S-T5 | 42 | 35 | 45 | - | 27 | 25 | 30 | - | 30 | 66 | 136 | - |
| | OB-51S-T6 | 28 | 68 | - | - | 180 | 96 | - | - | 178 | 2 | P | - |
| | CA-45S-P | 26 | 68 | 11 | - | 0 | 3 | 35 | - | 37 | 72 | 61 | - |

(1 mil = 0.001 in = 0.025 mm).

* In thick web of angle.

P = Perforation.

TABLE XI

Average weight losses on plate specimens in Canada and U.S.A. (mg/dm²)

| Test Series | Alloy | Harbor Island | | | | Halifax | | | | Esquimault | | | |
|--------------------|---------|---------------|------|------|-------|---------|------|------|-------|------------|------|------|-------|
| | | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr | 1 yr | 2 yr | 5 yr | 10 yr |
| 1 - Plate | | | | | | | | | | | | | |
| 25-35-57S | | 0.22 | 0.32 | 0.49 | 0.64 | 0.08 | 0.18 | 0.26 | 0.80 | 0.03 | 0.04 | 0.07 | 0.05 |
| | 51S-60S | 0.24 | 0.32 | 0.60 | 0.85 | 0.12 | 0.25 | 0.35 | 0.85 | 0.21 | 0.40 | 1.01 | 1.91 |
| 1 - Extrus. | | | | | | | | | | | | | |
| 51S-61S | | 0.25 | 0.26 | 0.47 | 0.68 | 0.30 | 0.26 | 0.42 | 0.78 | 0.50 | 0.95 | 1.66 | 3.54 |
| 2 - Plate | | | | | | | | | | | | | |
| 41-Tg | | 0.20 | 0.22 | 0.32 | 0.52 | 0.15 | 0.13 | 0.26 | 0.47 | 0.37 | 0.39 | 0.74 | 0.81 |
| 41-Tg-S1 | | 0.26 | 0.14 | 0.35 | 1.15 | 0.55 | 0.54 | 0.95 | 1.49 | 0.64 | 1.11 | 1.40 | 1.63 |
| 2 - Extrus. | | | | | | | | | | | | | |
| Al-Mg | | 0.19 | 0.15 | 0.38 | 0.62 | 0.25 | 0.16 | 0.21 | 0.37 | 0.12 | 0.41 | 0.15 | 0.26 |
| Al-Mg-Si | | 0.22 | 0.38 | 0.58 | 0.41 | 0.10 | 0.24 | 0.70 | 1.66 | 0.85 | 0.73 | 1.85 | 5.06 |

Plate surface area : 2.08 sq. ft. (19.3 dm²).

Extrusion surface area : 1.83 sq. ft. (17.0 dm²).

(See Figures 5 and 6).

TABLE XII

Relative corrosivity of seawater at three exposure locations (Canadian program) (Based on Plate Weight loss Data for Series 2 after 10 Yrs.)

| | Harbor Island | Halifax | Esquimault |
|-----------------|---------------|---------|------------|
| Al-Mg alloys | 1.0 | 0.9 | 1.5 |
| Al-Mg-Si alloys | 1.0 | 1.2 | 1.5 |
| Mild Steel | 1.0 | 1.5 | 2.3 |

TABLE XIII

Pitting data for CA-65ST-6 sheet in seawater at Halifax (based on 10 specimens per time period)

| Period | Unetched | | | Etched | | |
|---------|--------------------|----------------|------|--------------------|----------------|------|
| | No. Pits per Panel | Max. Pit Depth | | No. Pits per Panel | Max. Pit Depth | |
| | | mils | mm | | mils | mm |
| 1 wk. | 0 | 0 | 0 | 100 | 7 | 0.18 |
| 1 mo. | 15 | 6 | 0.15 | 100 | 8 | 0.20 |
| 3 mos. | 120 | 38 | 0.96 | - | 36 | 0.94 |
| 6 mos. | 200 | 28 | 0.70 | 500 | 41 | 1.0 |
| 12 mos. | 190 | 40 | 1.0 | 500 | 47 | 1.2 |

TABLE XIV

Maximum pit depths (mils) on CA-1S pipe in flowing seawater test at Harbor Island

| Diameter: | 3 in. | 2-1/2 in. | 2 in. | 1-1/2 in. | 1 in. | 3/4 in. | 1/2 in. |
|------------|----------------|-----------|-------|-----------|-------|---------|---------|
| | Bel. Velocity: | (1.0) | (1.5) | (2.1) | (3.5) | (9.4) | (13.3) |
| Length No. | (1.0) | (1.5) | (2.1) | (3.5) | (9.4) | (13.3) | (23.5) |
| 1 | 30 | 25 | 25 | 33 | 34 | 42 | 58 |
| 2 | 36 | 29 | 31 | 30 | 28 | 20 | 31 |
| 3 | 47 | 35 | 30 | 30 | 33 | 30 | 42 |
| 4 | 47 | 32 | 30 | 34 | 25 | 30 | 36 |
| 5 | 42 | 38 | 35 | 23 | 30 | 29 | 45 |
| 6 | 48 | 48 | 31 | 25 | 23 | 27 | 46 |
| 7 | 50 | 46 | 27 | 25 | 25 | 41 | 76 |
| 8 | 52 | 54 | 31 | 20 | 32 | 35 | 80 |
| 9 | 51 | 37 | 28 | 24 | 26 | 46 | 55 |
| 10 | 28 | 29 | 22 | 24 | 31 | 27 | 65 |

* Elsewhere there was one perforation : 109 mils (2.77 mm).

Value underlined is the maximum for the 10 lengths (1 mil = 0.025 mm).

TABLE XV

Copper picked up from flowing seawater by CA-57S pipe at Ketch Harbour (mg/dm²)

| Test Period | Pipe Length | |
|-------------|-------------|-----------|
| | Intake | Discharge |
| Months | | |
| 3 | (N.D. | 2.7 |
| 6 | (probably | 5.1 |
| 9 | (0.05 | 5.1 |
| 12 | (| 5.3 |

(N.D. - Not Detected).

TABLE XVI

Maximum pit depths in CA-57S pipe in flowing seawater test at Ketch Harbour

| Test Period Months | Max. Pit Depth | | | |
|-----------------------|----------------|------|-----------|------|
| | Intake | | Discharge | |
| | mils | mm | mils | mm |
| 3 | 0 | 0 | 35 | 0.89 |
| 6 | 24 | 0.61 | 45 | 1.2 |
| 9 | 25 | 0.64 | 36* | 0.92 |
| 12 | 12 | 0.30 | 46* | 1.2 |

* Perforation of the 140 mil (3.6 mm) wall occurred at the point of connection to the plastic fitting on the discharge end of the pump.

TABLE XVII

Maximum pit depths (mils) on weld-crevice specimens after 5 years in seawater at Halifax

| Specimen | | | | Type of Crevice | Max. Pit Depth (mils) | | | |
|----------|------|---------|------|-----------------|-----------------------|-------|----------------|-------|
| Base | | Cover | | | Inside crevice | | Outer surfaces | |
| Alloy | Form | Alloy | Form | | Base | Cover | Base | Cover |
| CA-B54S | P | CA-B54S | P | tight | 3 | 8 | 17 | 17 |
| CA-B54S | P | CA-B54S | P | open | 2 | 6 | 0 | 18 |
| CA-B54S | P | CA-65S | P | tight | 20 | 3 | 7 | 13 |
| CA-B54S | P | CA-65S | P | open | 35 | 4 | 7 | 0 |
| CA-B54S | P | CA-A56S | E | tight | 4 | 4 | 7 | 15 |
| CA-B54S | P | CA-A56S | E | open | 13 | 18 | 12 | 12 |
| CA-B54S | P | CA-65S | E | tight | 60 | 22 | 11 | 38 |
| CA-B54S | P | CA-65S | E | open | 65 | 17 | 29 | 28 |
| CA-B54S | P | CA-B51S | E | tight | 8 | 5 | 17 | 40 |
| CA-B54S | P | CA-B51S | E | open | 10 | 15 | 19 | 9 |
| CA-65S | P | CA-65S | E | tight | 18 | 26 | 43 | 50 |
| CA-65S | P | CA-65S | E | open | 50 | 30 | 60 | 90 |
| CA-A56S | E | CA-A56S | E | tight | 0 | 0 | 8 | 12 |
| CA-A56S | E | CA-A56S | E | open | 5 | 21 | 21 | 5 |
| CA-B51S | P | CA-B51S | E | tight | 12 | 7 | 73 | 9 |
| CA-B51S | P | CA-B51S | E | open | 29 | 16 | 28 | 7 |
| CA-57S | P | CA-57S | E | tight | 5 | 0 | 11 | 10 |
| CA-57S | P | CA-57S | E | open | 22 | 25 | 2 | 6 |

(1 mil = 0.025 mm).
P = Plate.
E = Extrusion.

TABLE XVIII

Maximum pit depth and loss of mechanical properties on plate specimens immersed in Brixham Harbour

| Alloy | Maximum Pit Depth (Mils) | | | | | | U.T.S. Loss (%) | | Elong. % in 2 in. | | | |
|-----------------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-----------------|------|-------------------|------|--------|-------------------|
| | Years | | | | | | Orig. Value | Loss | Orig. Value | Loss | | |
| | 0.5 | 1.0 | 2.6 | 3.0 | 5.0 | 10.0 | | | | | 5. Yrs | 10. Yrs |
| GB-25-H14 | 0.6 | | | | 11 | 11 | 8.5 | 0.2 | 0.0 | 16.0 | 1.0 | 0.5 |
| GB-35-H14 | 0.7 | | | | 8 | 16 | 10.7 | 0.0 | 0.0 | 15.4 | 1.5 | 1.5 |
| GB-57S-H14 | 0.3 | | | | 21 | 17 | 15.3 | 0.0 | 0.0 | 14.8 | 1.0 | 1.5 |
| GB-54S-H14 | | | 5* | | 17 | 16 | 14.6 | 0.2 | 0.2 | 13.1 | 1.0 | 0.7 |
| GB-146-H14 | | | | | 3 | 34 | 21.3 | +0.1 | 0.7 | 10.8 | 0.5 | 2.3 |
| GB-58S-H14 | 0.2 | | | | 1 | 26 | 23.6 | 0.3 | +0.2 | 14.8 | 1.4 | 1.0 |
| GB-51S-T4 | | | | | 18 | 21 | 21.8 | -0.2 | 1.3 | 15.4 | 0.9 | 0.7 |
| GB-51S-T6 | | | | | 6 | 20 | 17.2 | 0.4 | 0.3 | 27.5 | 2.0 | 5.5 |
| GB-53S-T4 | | | | 42 | 6 | 45 | 21.4 | 0.0 | 0.0 | 13.5 | 0.0 | 0.0 |
| GB-53S-T6 | | | | | 33 | 39 | 16.9 | 0.5 | +1.0 | 22.4 | 6.7 | 2.8 |
| GB-C-27S-F6 | | | 12 | 30 | 65 | 59 | 20.7 | 0.2 | 1.2 | 14.5 | 1.5 | 1.0 |
| GB-26S-T4 a,c,d | 0.9 | | | | 84 | 8 | 35.5 | 4.9 | 12.0 | 6.3 | 4.8 | 6 |
| GB-26S-T6 a,c,d | 1.3 | | | | 17 | 13 | 28.2 | +0.3 | 0.5 ^b | 21.6 | 0.5 | 0.5 ^b |
| GB-27S-T4 a,c,d | | | | | 17 | 14 | 28.8 | 0.4 | 0.0 | 11.2 | 0.0 | 0.0 |
| GB-27S-T6 a,c,d | | | | | 18 | 13 | 35.2 | -0.3 | 0.9 ^b | 13.1 | 0.0 | +0.2 ^b |

(1 mil = 0.025 mm).
a) 2.2 yrs.
b) Based on original properties.
c) 1.2 yrs.
d) Based on unexposed control sample tested at same time unless otherwise specified.
e) The percent shown is the difference between control (or original) values and the specimen and is not the percentage of the original value lost.

TABLE XIX

Maximum pit depths on pipe specimens exposed on sea Bottom of Brixham Harbour (after 2 years)

| Exposure Position | Alloy | Max. Pit Depth | |
|-------------------|-----------------------|----------------|------|
| | | Mils | mm |
| Water-line | GB-50S-T6 | 13 | 0.33 |
| | GB-50S-T6 (preheated) | 4 | 0.10 |
| | GB-54S-F | 5 | 0.13 |
| | GB-M57S-F | 8 | 0.20 |
| Sea Bed | GB-50S-T6 | 21 | 0.53 |
| | GB-50S-T6 (preheated) | 25 | 0.63 |
| | GB-54S-F | 6 | 0.15 |
| | GB-M57S-F | 0 | 0 |
| | GB-65S-T6 | 25 | 0.63 |

TABLE XX

Losses of mechanical properties on welded pipe specimens exposed at water-line in Brixham Harbour

| Pipe Alloy | Joining Method | Filler Alloy | Exposure Time (Yrs) | Unwelded | | Welded * | |
|------------------------|----------------|--------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | | | U.T.S. t.s.i. | Elong. %/2in. | U.T.S. t.s.i. | Elong. %/2in. |
| GB-50S-T6 | TIG | A56S | 0 | 15.5 | 19.5 | 6.5 | 4 |
| | | | 2 | 16.0 | 19 | 6.0 | 4 |
| | TIG | 13S | 0 | 15.4 | 19.5 | 4.8 | 2 |
| | | | 2 | 15.1 | 18 | 5.1 | 2.2 |
| | Automatic MIG | A56S | 0 | 15.8 | 18.2 | 8.3 | 5 |
| | | | 2 | 14.5 | 19.7 | 9.8 | 10.5 |
| Metallic Arc Preheated | A56S | 0 | 9.8 | 18 | 4.5 | 3.5 | |
| | | 2 | 8.7 | 20.2 | 4.4 | 3 | |
| GB-54SP | TIG | A56S | 0 | 17.9 | 21 | 7.8 | 4.5 |
| | | | 2 | 17.3 | 23 | 9.0 | 6 |
| GB-M57S-F | TIG | A56S | 0 | 11.7 | 29 | 6.8 | 5.5 |
| | | | 2 | 12.5 | 27 | 6.4 | 4.5 |

* The low properties of these welds were due to inadequate penetration during welding.

TABLE XXI

Losses of mechanical properties on welded
pipe specimens exposed on sea bottom of Brixham Harbour

| Pipe Alloy | Joining Method | Filler Alloy | Exposure Time Yrs. | Unwelded | | Welded # | |
|--------------|----------------|--------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | | | U.T.S. t.s.i. | Elong. %/2in. | U.T.S. t.s.i. | Elong. %/2in. |
| GB-50S-T6 | TIG | A56S | 0 | 15.5 | 19.5 | 6.5 | 4 |
| | | | 1 | 16.0 | 17 | 7.5 | 4.5 |
| | | | 2 | 14.1 | 19 | 7.1 | 4.5 |
| | TIG | 33S | 0 | 15.4 | 19.2 | 4.8 | 2 |
| | | | 1 | 14.2 | 20.5 | 4.4 | 1 |
| | | | 2 | 14.4 | 18 | 5.1 | 2 |
| | Automatic MIG | A56S | 0 | 15.8 | 18.2 | 8.3 | 5 |
| | | | 2 | 15.6 | 19.5 | 10.5 | 8.2 |
| | | 33S | 0 | 15.7 | 18 | 7.4 | 2 |
| | | | 2 | 14.2 | 18 | 8.3 | 3 |
| Metallic Arc | 33S | 0 | 9.8 | 18 | 4.5 | 3.5 | |
| | | 2 | 9.3 | 16 | 6.1 | 11 | |
| GB-54S-P | TIG | A56S | 0 | 17.9 | 21 | 7.8 | 4.5 |
| | | | 2 | 17.4 | 21.5 | 8.8 | 5 |
| | Automatic MIG | A56S | 0 | 17.7 | 23 | 13.4 | 8.5 |
| | | | 2 | 17.2 | 25 | 11.9 | 6.5 |
| GB-M57S-P | TIG | A56S | 0 | 11.7 | 29 | 6.8 | 5.5 |
| | | | 2 | 12.5 | 27.2 | 7.3 | 5.5 |
| GB-65S-T6 | Automatic TIG | 33S | 0 | 20.2 | 13.5 | 9.8 | 2 |
| | | | 2 | 18.9 | 11 | 14.1 | 8.5 |

* The low properties of these welds are due to inadequate penetration during welding.

CHEMICAL EQUILIBRIUM OF FERRIC ION IN SODIUM CHLORIDE MEDIUM (*)

TSAIHWA J. CHOW

SCRIPPS INSTITUTION OF OCEANOGRAPHY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, U.S.A.

ABSTRACT

The chemical equilibrium of ferric ion in 500 mM NaCl medium has been studied at 25°C by determining the $[Fe^{3+}]$ and hydrogen ion concentrations. Emf measurements were made using a glass electrode, Fe^{3+} - Fe^{2+} and Ag-AgCl electrode half cells. The emf data indicated that the hydrolysis of ferric ion in NaCl medium was a slow process, and the steady state was attained

after 45 days. The main hydrolysis product was a precipitate with the empirical formula of $Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}$. The equilibrium constant of the reaction

$Fe^{3+} + 2.7 H_2O + 0.3 Cl^- \rightleftharpoons Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}(s) + 2.7 H^+$ was calculated as $\log K = -3.05 \pm 0.10$, and $\log K_s = -34.0 \pm 0.2$.

SYMBOLS

h = actual hydrogen ion concentration in the test solution.
 H = hydrogen ion concentration, assuming no hydrolysis or precipitation.
 B = total concentration of Fe(III).
 b = concentration of Fe^{3+} .
 Z = average number of hydrogen ions set free per ferric atom = $(h - H) B^{-1}$.

E_A = observed Fe^{3+} - Fe^{2+} redox potential, mV.
 E_a = observed glass electrode potential, mV.
 E_{oa} = a constant defined by equation (3).
 E_{os} = a constant defined by equation (4).
 E_j = liquid junction potential = $-0.115 h$, mV.
 K = equilibrium constant defined by equation (6).
 K_s = equilibrium constant defined by equation (7).

INTRODUCTION

The electrolytic behavior of iron in sodium chloride medium is of great importance in dealing with marine corrosion problem. In the course of ferric ion hydrolysis study, the equilibrium constant of the hydrolysed solid phase in sodium chloride solution has been obtained. Therefore, the solubility constant of the described reaction is reported in this paper. The detail description of ferric and ferrous ions hydrolysis will be presented elsewhere by BIEDERMANN and CHOW.

Literature.

The equilibrium of hydrolysed ferric ion in solution has been the subject of numerous investigations. BIEDERMANN and SCHINDLER (1957) have reviewed the earlier literature and determined the solubility product of ferric hydroxide in 3 M $NaClO_4$ medium. More recently, SCHINDLER, MICHAELIS and FEITKNECHT (1963) have determined the equilibrium constants for aged ferric hydroxide in 3 M $NaClO_4$ and found $\log K$ as -3.55 and $\log K_s$ as -39.1 . However, there is no available data on the hydrolysis of ferric ion in sodium chloride medium.

Chemicals.

Ferric Chloride Solution : Analytical grade ferric nitrate was recrystallised from 90% nitric acid. The salt was then ignited to Fe_2O_3 . The ferric oxide was dissolved in a limited amount of HCl with heating and refluxed for seven days to reduce the acidity as much as possible. The excess oxide was filtered off. The

Fe^{3+} concentration of the stock solution was determined by amperometric (iodometric) titration and the chloride ion concentration by gravimetric AgCl weighing. The hydrogen ion concentration was calculated from the equivalent difference. The negative value of H^+ means that the $FeCl_3$ solution was partially hydrolysed.

Ferrous Chloride Solution : The solution was prepared by reducing the slightly acidic ferric chloride solution with iron powder. The resulting solution was filtered through a platinum black pad under an argon atmosphere. The ferrous ion concentration was determined by potentiometric titration against standard potassium dichromate solution.

Iron Powder : Elementary iron powder was prepared by reducing ferric oxide with hydrogen in a quartz tube at 500°C.

Hydrochloric Acid : HCl was prepared by constant boiling point distillation and standardised against Tl_2CO_3 and $KHCO_3$.

Sodium Chloride : Analytical grade sodium chloride was purified by recrystallisation and dried at 150°C.

Equipment.

Redox potentials were measured with a Leeds & Northrup K-2 potentiometer and bright platinum electrodes.

(*) The experimental part of this work was carried out under the direction of Dr. G. Biedermann at the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. This work was supported by the National Science Foundation and the Office of Naval Research.

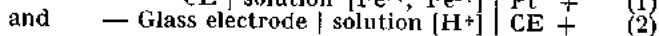
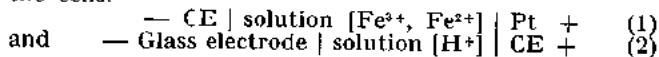
Hydrogen ion concentrations were determined with a valve potentiometer (Copenhagen Radiometer PHM-3) and Beckman glass electrodes. The Ag-AgCl electrodes, salt bridges and other electrochemical preparations were described by BIEDERMANN (1956). The emf measurements of the hydrogen ion concentration can be reproduced to 0.1 mV and those of the redox potential to 0.02 mV.

Experimental.

All test solutions were made to contain 500 mM chloride ion. The 500 mM concentration has been chosen because it is approximately equal to the chlorinity of sea water. A constant ionic strength has been maintained in order to keep the activity coefficient as constant as possible and thus use concentrations instead of activities in the mass action law equations.

The ferric ion concentration of the test solutions has been varied from 1.0 to 25.0 mM. The test solutions were prepared by mixing a Fe^{3+} - Fe^{2+} solution and a NaHCO_3 solution, and then diluting to the desired concentrations with 500 mM sodium chloride solution. Bicarbonate solution was used as the base since preliminary studies have shown that NaOH solution would cause an irreversible local precipitation (HEDSTRÖM 1953-B). A stream of purified argon was passed through the test solutions to displace CO_2 and oxygen. The acidity of CO_2 could be neglected since the pH of the solutions never exceeded 3.5. The vessels were then fitted with rubber stoppers and placed in a thermostated room.

The measurements were carried out in a paraffin oil bath at 25.0°C. The $[\text{Fe}^{3+}]$ and $[\text{H}^+]$ of the test solutions were determined by measuring the emf of the cells.



CE denotes the half cell: $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{AgCl}(\text{sat.})$ in 500 mM NaCl \mid 500 mM NaCl.

Assuming the activity factors to be constant, the emf of cells (1) and (2) can be written

$$E_A = E_{0A} + 59.15 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - E_1 \quad (3)$$

$$\text{and } E_B = E_{0B} + 59.15 \log [\text{H}^+] - E_2 \quad (4)$$

The liquid junction potentials for 500 mM NaCl at various $[\text{H}^+]$ were determined with the hydrogen electrode, the hydroquinone electrode and the glass electrode. E_{0A} and E_{0B} were determined by measuring E_A and E_B with solutions of such high acidity that the ferric ion hydrolysis could be neglected. E_{0A} and E_{0B} were checked daily throughout the experimental period.

Results and Discussion.

Attainment of the Steady State: When the test solutions were prepared, Brownian movement of the suspended particles could be observed with a strong beam of light. The precipitates were formed gradually within several days. The $[\text{H}^+]$ and $[\text{Fe}^{3+}]$ concentrations were determined periodically by the emf measurements until no further systematic change could be detected. They approached the limiting values after 45 days. One series of the experimental data is given in Table I. Test solutions containing high ferric concentrations attained the steady state faster than those of low concentrations. For solutions of less than 1 mM $[\text{Fe}^{3+}]$, no stable reading could be observed. This could be caused by low buffer capacity and electrode polarisation since the equilibrium $[\text{Fe}^{3+}]$ concentration was about 10^{-8} mM. Also when the Z value was less than one, the solution did not attain steady state even after three months.

Effect of Ferrous Ion Concentration: Although ferrous ion is relatively stable in NaCl medium within the pH range studied, it is desirable to check its stability during the long experimental period. Control samples were prepared and their redox potentials were regularly determined. Deviations of the measurement were within the experimental error. The constancy of the potential of the control samples was an indication that the cell assembly functioned satisfactorily throughout the experimental period.

Table I. Attainment of Steady State of 10 mM Fe^{3+} at $Z = 1.2$

| HOUR | POTENTIAL, mV | |
|------|-----------------|-------|
| | GLASS ELECTRODE | REDOX |
| 1 | 22.7 | 20.34 |
| 24 | 49.3 | — |
| 144 | 56.8 | 19.21 |
| 360 | 59.2 | 17.85 |
| 720 | 61.0 | 17.14 |
| 936 | 62.0 | 16.45 |
| 1224 | 61.8 | 16.42 |

HEDSTRÖM (1953-A) reported that the hydrolysis of ferrous ion in 3 M NaClO_4 was negligible at pH less than 5. Preliminary results of BIEDERMANN and CHOW also confirmed this statement for 500 mM NaCl medium. Test solutions with various $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ from 0.4 to 3.5 also did not affect the emf measurements. These experiments also confirmed that the ferrous ion does not take part in the hydrolysis and precipitation processes.

Composition of the Precipitate: The average chemical composition of the test solutions in steady state was determined by plotting $-\log [\text{H}^+]$ versus $-\log [\text{Fe}^{3+}]$ as shown in Figure 1. A least square line is fitted to all points. The slope of the line is 2.70 and the intercept is -3.05 . These data can be described by the equation.

$$\text{Fe}^{3+} + 2.7 \text{H}_2\text{O} + 0.3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}(\text{s}) + 2.7 \text{H}^+ \quad (5)$$

and the equilibrium constant is given by $\log K = -3.05$. (6)

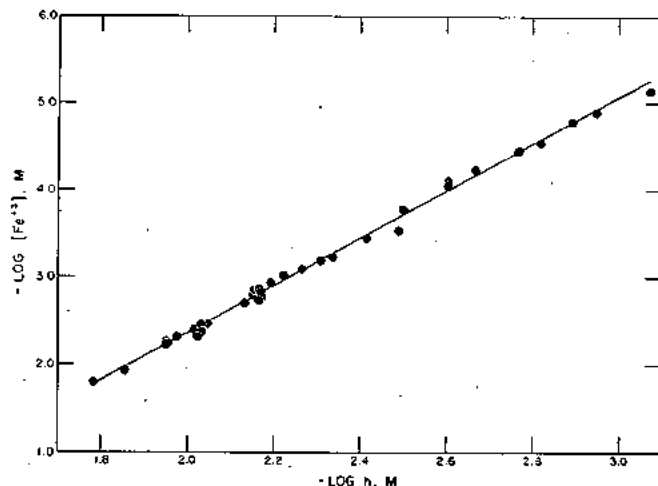


Fig. 1. — Determination of the Chemical Composition of the Precipitate.

The $(h - H)/(B - b)$ values were computed for individual test solutions and selected data are presented in Table II. This parameter indicates the number of hydrogen ions set free when one ferric atom is precipitated. The average $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ ratio is found to be 2.70 with 95 % of the values lying between 2.60 and 2.80.

In order to decide whether any soluble species has been formed, the *total* and *free* ferric ion concentrations of the solutions in steady state were determined. With the redox potential measurements, only the free ferric ion concentrations were determined. With the amperometric (iodometric) titration, both the free and the hydrolysed ferric species were determined.

Table II. Selected Equilibrium Data of $\text{Fe}^{3+} - \text{OH}^- - \text{Cl}^-$ System.

| STOCK SOLUTION | B, mM | h, mM | - H, mM | b, mM | $\frac{(h - H)}{B}$ | $\frac{(h - H)}{(B - b)}$ |
|----------------|-------|-------|---------|-------|---------------------|---------------------------|
| No. 1 | 25.0 | 16.43 | 8.38 | 15.70 | 0.99 | 2.66 |
| No. 1 | 25.0 | 9.20 | 48.63 | 4.29 | 2.31 | 2.79 |
| No. 2 | 15.0 | 9.23 | 21.43 | 3.51 | 2.04 | 2.67 |
| No. 2 | 15.0 | 6.76 | 29.61 | 2.82 | 2.42 | 2.69 |
| No. 1 | 10.0 | 11.22 | - 0.52 | 5.93 | 1.07 | 2.63 |
| No. 1 | 10.0 | 8.98 | 8.50 | 3.39 | 1.75 | 2.64 |
| No. 3 | 10.0 | 4.60 | 21.04 | 0.60 | 2.56 | 2.73 |
| No. 4 | 10.0 | 11.13 | 0.34 | 5.83 | 1.15 | 2.75 |
| No. 2 | 8.0 | 7.34 | 8.70 | 1.99 | 2.01 | 2.67 |
| No. 2 | 8.0 | 3.83 | 16.88 | 0.36 | 2.59 | 2.71 |
| No. 1 | 4.0 | 6.87 | 0.33 | 1.35 | 1.80 | 2.72 |
| No. 1 | 4.0 | 4.92 | 4.43 | 0.65 | 2.34 | 2.79 |
| No. 2 | 4.0 | 6.76 | - 0.20 | 1.70 | 1.64 | 2.84 |
| No. 2 | 4.0 | 4.84 | - 1.00 | 1.82 | 1.46 | 2.69 |
| No. 1 | 1.0 | 2.50 | - 0.06 | 0.08 | 2.44 | 2.65 |
| No. 1 | 1.0 | 0.85 | 1.88 | 0.007 | 2.73 | 2.75 |
| No. 2 | 1.0 | 3.16 | - 0.99 | 0.16 | 2.17 | 2.60 |
| | | | | | | 2.70 (Average) |

Stock Solution : No. 1 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)} = 3.461$
 No. 3 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)} = 2.038$

No. 2 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)} = 1.645$
 No. 4 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)} = 0.408$

The results are given in Table III and indicate that no appreciable amount of soluble hydrolysed ferric species exists in the solution. Therefore, the hydrolytic process can be described by equation (5).

The chemical composition of the precipitate given herein is the empirical formula. The number of ferric atoms in the molecule is yet to be determined.

Solubility Product of the Precipitate : The solubility product of the described precipitate can be calculated from equation (6). According to Ingri (1959), the ionic product of water in 500 mM NaCl at 25°C is $\log K_w = -13.70 \pm 0.02$, thus $\log K_s = 2.7 \log K_w - \log K = -34.0 \pm 0.2$ (equation 7).

Table III. Determination of Total and Free Fe^{3+} in Equilibrated Solutions.

| Fe (III) B mM | Z | TOTAL Fe^{3+} (AMPERO- METRIC) | FREE Fe^{3+} (REDOX) |
|------------------|-----|-----------------------------------------------|----------------------------------|
| 25.0 | 0.2 | 21.8 | 21.5 |
| 25.0 | 1.0 | 15.7 | 15.5 |
| 10.0 | 0.8 | 6.90 | 6.97 |
| 10.0 | 1.2 | 5.49 | 5.58 |
| 4.0 | 1.5 | 1.82 | 1.78 |
| 4.0 | 1.6 | 1.70 | 1.67 |
| 4.0 | 1.6 | 1.55 | 1.59 |
| 4.0 | 1.7 | 1.40 | 1.44 |

REFERENCES

1. — G. BIEDERMANN. — The hydrolysis of the indium (III) ion, In^{3+} . *Arkiv Kemi*, 9, 277-293 (1956).
2. — G. BIEDERMANN AND P. SCHINDLER. — On the solubility product of precipitated iron (III) hydroxide. *Acta Chem. Scand.*, 11, 731-740 (1957).
3. — B.O.A. HEDSTRÖM. — The hydrolysis of iron (II), Fe^{2+} . *Arkiv Kemi*, 5, 457-468 (1953-A).
4. — B.O.A. HEDSTRÖM. — The hydrolysis of iron (III), Fe^{3+} . *Arkiv Kemi*, 6, 1-16 (1953-B).
5. — N. INGRI. — Silicate ions in NaCl medium. *Acta Chem. Scand.*, 13, 758-775 (1959).
6. — P. SCHINDLER, W. MICHAELIS AND W. FEITNECHT. — Die Löslichkeit gealterter Eisen(III), hydroxid-Fällungen. *Helv. Chim. Acta*, 46, 444-449 (1963).



SUR LA RÉSISTANCE A LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES DANS L'EAU DE MER

PAR J.M. DEFRANOUX

SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE, D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE
ET DES ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE
FRANCE

1. INTRODUCTION ET RÉSUMÉ.

S'appuyant en premier lieu sur des essais électrochimiques de laboratoire, le présent travail a pour objet de préciser nos connaissances actuelles sur le mécanisme de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables dans l'eau de mer froide ou chaude.

On fera tout d'abord le point de nos connaissances sur les propriétés électrochimiques de l'eau de mer, son pH et ses propriétés d'oxydo-réduction ainsi que sur l'action spécifique des ions, parmi lesquels l'ion Cl⁻ joue un rôle majeur. On envisagera l'action éventuelle des bactéries sur ces propriétés.

On étudiera ensuite le comportement des aciers et alliages inoxydables pris en eux-mêmes (corrosion idiomorphe); à la lumière des essais à potentiel contrôlé, on examinera le comportement du métal sans courant extérieur (corrosion naturelle), d'abord dans l'eau de mer additionnée d'un oxydant « stable »,

puis dans l'eau de mer en présence seulement d'oxygène.

Les alliages étudiés seront classés suivant leur potentiel de piqûres; ils seront utilisables si leur potentiel de piqûres en conditions potentiostatiques reste supérieur à un certain potentiel dit « caractéristique » pouvant être mesuré expérimentalement in situ, dans l'eau de mer vivante.

Puis on passera à l'examen de la corrosion exomorphe, c'est-à-dire de la corrosion dépendant de facteurs étrangers au métal lui-même: corrosion galvanique, corrosion dans les interstices, corrosion induite par les salissures.

Comme conclusion, on signalera le bon accord entre les essais de laboratoire et les résultats pratiques obtenus au cours de l'exploitation du groupe bulbe de Saint-Malo, prototype des groupes qui constitueront l'Usine Marémotrice de la Rance.

2. L'EAU DE MER CONSIDÉRÉE DU POINT DE VUE ÉLECTROCHIMIQUE.

1. Le pH et les propriétés d'oxydoréduction.

En dehors des contaminations locales, par exemple dans les ports, la proportion relative des ions constituants minéraux de l'eau de mer est remarquablement constante. Le tableau I donne les teneurs des ions principaux pour une salinité de 34 ‰ (1). Par contre, la salinité varie d'un point à un autre du globe terrestre.

TABLEAU I

LES PRINCIPAUX IONS
CONSTITUANTS MINÉRAUX DE L'EAU DE MER
(d'après LYMAN et FLEMING)

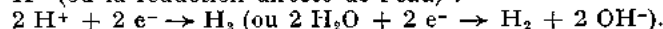
| ANIONS | PARTIES PAR MILLION | CATIONS | PARTIES PAR MILLION |
|----------------------|------------------------|-----------|------------------------|
| Chlorure | 18 980,0 | Sodium | 10 556,1 |
| Sulfate | 2 649,0 | Magnésium | 1 272,0 |
| Bicarbonate | 139,7 | Calcium | 400,1 |
| Bromure | 64,6 | Potassium | 380,0 |
| Fluorure | 1,3 | Strontium | 13,3 |
| Acide borique (*) | 26,0 | | |

(*) Non dissocié.

L'interaction de ces divers ions fixe le pH de l'eau de mer à une valeur de 8,1 à 8,3, en faisant ainsi un milieu assez bien tamponné, et dont le pH est le même

en toutes régions du globe terrestre. Toutefois, le pH peut se trouver localement élevé (action alcalinisante) par la photosynthèse, consommant du CO₂, ou abaissé (action acidifiante) par le métabolisme animal (production de CO₂) ou bien par les souillures portuaires et la décomposition des animaux morts (production de H₂S) (2).

Par ailleurs, aucun de ces constituants n'est susceptible de se réduire dans le domaine de stabilité de l'eau. L'eau de mer est donc en son essence un électrolyte indifférent; la seule réaction de réduction pouvant être génératrice de corrosion est donc la réduction des ions H⁺ (ou la réduction directe de l'eau):



On sait qu'en milieu neutre ces deux réactions sont extrêmement lentes.

La corrosion par l'eau de mer est donc due presque totalement à la réduction d'autres agents en solution, parmi lesquels au premier chef l'oxygène dissous, provenant de l'atmosphère et surtout de la photo-synthèse qui peut provoquer localement de véritables sursaturations.

Il a été montré d'ailleurs que l'oxygène en provenance de ces deux sources joue un rôle identique dans la corrosion (3).

On sait, d'autre part, que la réduction de l'oxygène en solution est pilotée sur les aciers ordinaires par une polarisation de diffusion. Ce phénomène correspond à la limitation de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la solution. Il est donc indépendant de la qualité d'acier ordinaire mise en jeu. C'est ce qui explique que des éprouvettes d'aciers de qualités différentes, exposées dans les mêmes conditions, se corrodent à peu près avec

la même vitesse (4) (5), comme d'ailleurs dans de nombreux autres milieux où la polarisation cathodique est du même type (6).

On n'a pas de renseignements précis concernant l'influence sur le potentiel redox du « voile biologique » qui recouvre tous les objets immergés en mer ; on peut prévoir toutefois son influence indirecte par modification de la teneur en oxygène au niveau du métal. Cette influence peut d'ailleurs être locale, et conduire ainsi à des phénomènes d'aération différentielle.

On ne connaît pas non plus l'action des bactéries sur le potentiel d'oxydo-réduction de l'eau de mer, mais on a pu mettre en évidence une action accélératrice de *Desulfovibrio Desulfuricans* sur la réaction cathodique, lors de la corrosion de l'acier doux dans une solution saline de pH 7,2 (7).

Des théories ont été émises depuis longtemps pour expliquer l'action des bactéries (8). Il serait utile de reprendre de telles études à la lumière des progrès récents réalisés par l'électrochimie.

2. Action spécifique des ions.

Il est bien connu que les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} donnent des dépôts oxydés et carbonatés sur les métaux polarisés cathodiquement, quand l'alcalinisation résultant de cette polarisation est suffisante. Ce sont ces dépôts qui permettent de réduire le courant théoriquement nécessaire pour obtenir la protection cathodique (9).

Parmi les anions, Cl^- joue un rôle capital : on sait qu'il peut traverser les pellicules passivantes et provoquer ainsi la corrosion par piqûres des aciers inoxydables. Le mécanisme intime de cette action n'a jamais été clairement mis en évidence, malgré les nombreuses hypothèses mises en avant dans ce but (cf. 10).

3.

En résumé, l'eau de mer est un réactif extrêmement complexe où les actions électrochimiques constituant les phénomènes de corrosion dépendent de nombreux facteurs, parmi lesquels les organismes, vivants et morts, jouent un rôle non négligeable.

On ne peut donc faire d'essais de laboratoire valables sur l'eau de mer, celle-ci évoluant « biologiquement » à partir du moment où on la retire de son ambiance.

L'eau de mer semble d'ailleurs moins corrosive qu'une simple solution de chlorure de sodium de même salinité, probablement à cause de l'action protectrice du dépôt calco-magnésien sur les cathodes (11).

4.

Les méthodes électrochimiques ont toutefois permis d'obtenir au laboratoire des renseignements très valables sur le comportement des aciers inoxydables dans l'eau de mer naturelle.

On ne peut espérer tirer des essais de laboratoire de renseignements quantitatifs applicables en général. On a vu que les conditions locales météorologiques et biologiques — et leur évolution dans le temps — font que le comportement à la corrosion variera d'une station à une autre.

On a pu, par contre, analyser le comportement des aciers et alliages inoxydables dans l'eau de mer — considérée comme une solution chlorurée particulière — évaluer l'influence des divers facteurs pouvant influencer sur la corrosion et établir notamment un classement des aciers et alliages.

Pour ces essais, on a utilisé une eau de mer artificielle, consistant en une solution de chlorure de sodium tamponnée. Sa composition est donnée par le tableau II (formule « Aéronautique »). Le pH était de 7,5 à 8,0.

TABEAU II

COMPOSITION DE L'EAU DE MER « FORMULE AÉRONAUTIQUE »

| | |
|---------------------|-----------------------|
| Chlorure de sodium | 30 g |
| Phosphate disodique | 0,1876 g |
| Acide borique | 1,2404 g |
| Eau déionisée | 1 000 cm ³ |

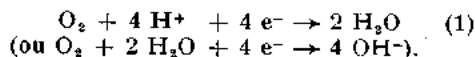
Ajouter quelques gouttes d'une solution saturée de carbonate de sodium jusqu'à ce que 0,5 cm³ de phénolphthaléine ajoutés à 10 cm³ de la solution donnent une légère coloration rose.

On notera que ce milieu ne comporte pas de sels de calcium et de magnésium. On évite ainsi des dépôts calco-magnésiens éventuels qui constitueraient une complication inutile pour cette étude axée sur le mécanisme de la résistance à la corrosion des aciers et alliages inoxydables.

5. Comportement électrochimique de l'eau de mer artificielle.

En l'absence d'oxygène (dégazage par azote purifié), on vérifie facilement que l'eau de mer artificielle est un électrolyte indifférent. Lors d'une courbe de polarisation sur électrode de platine, un courant notable ne passe que pour les potentiels d'électrode suffisamment élevés pour le dégagement d'oxygène, ou suffisamment bas pour le dégagement d'hydrogène (électrolyse de l'eau).

En solution saturée d'oxygène, on peut par contre observer la réduction cathodique de ce gaz suivant la réaction :



Sur une électrode de platine très active obtenue par oxydation anodique prolongée à + 1,25 V d'un fil de platine (1), on a pu observer la courbe de réduction cathodique de l'oxygène représentée par la figure 1. Le potentiel d'équilibre est de + 0,75 V. On note tout d'abord une droite de TAFEL de pente $b = 0,11 \text{ V}/\log i$

(1) Toutes les valeurs de potentiels de cette étude sont rapportées à l'électrode normale à hydrogène.

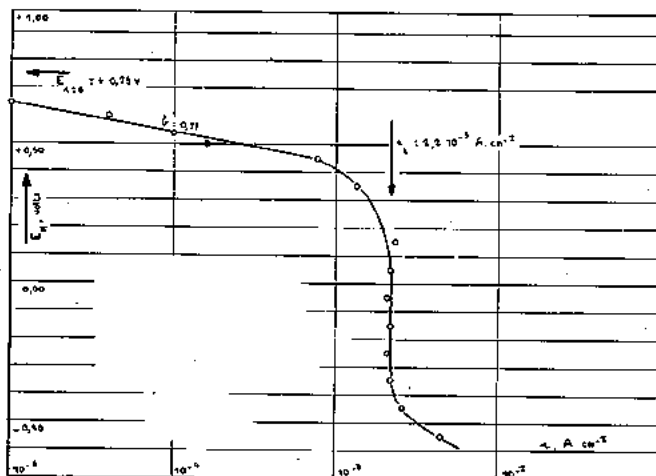


FIG. 1. — Eau de mer artificielle, PH 7,5 réduction O_2 sur Pt « préanodisé » 30°C sans agitation.

(polarisation d'activation), puis un courant limite de diffusion de $2,2 \cdot 10^{-3}$ A.cm². Le dégagement d'hydrogène commence vers - 0,40 V.

La valeur théorique du potentiel d'équilibre de la réaction (1) pour le pH 7,5 de l'eau de mer utilisée était de + 0,78 V. On en déduit que l'électrode de platine

préoxydée anodiquement constitue une excellente électrode à oxygène dans ces conditions.

A l'exception de la valeur du courant limite, les autres éléments de cette courbe, et notamment la droite de TAFEL, ne sont bien entendu pas extrapolables à d'autres métaux.

3. LES ACIERS INOXYDABLES EN PRÉSENCE DE L'EAU DE MER

(Corrosion idiomorphe.)

On a appelé corrosion idiomorphe (12) la corrosion qui est inhérente au métal lui-même, tel que le livre le fabricant, par exemple sous forme de tôles, par opposition à la corrosion exomorphe, résultant des actions électrochimiques engendrées par les hétérogénéités locales du milieu corrosif (gradients de concentration, aération différentielle, etc.), ou consécutives à la fabrication de l'appareil (écrouissages locaux, contact avec métaux dissemblables, etc.). La corrosion idiomorphe est celle que l'on mesure dans les essais de laboratoire sur éprouvettes.

On commencera par examiner le comportement des aciers inoxydables à ce type de corrosion. Une partie de cette étude a déjà été relatée dans une autre publication (13). D'une façon générale, le comportement des aciers inoxydables en milieu chloruré a fait l'objet de nombreux travaux, et notamment de BRENNERT (14), UHLIG (15), STREICHER (16), STERN (17), GREENE et FONTANA (18), ROCHA (19), SCHWENK (20), POURBAIX (21), pour ne citer que les études les plus importantes.

Les phénomènes observés dans tous ces travaux ont la même allure dans l'eau de mer, solution chlorurée particulière.

1. Essais chronopotentiostatiques (1) (cf. 13).

Les essais ont porté sur l'acier A de composition :

| C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | Cu | % |
|-------|------|------|-----|------|-----|-----|---|
| 0,035 | 0,40 | 0,75 | 4,0 | 17,0 | 1,5 | 2,5 | |

Cet acier est à durcissement structural et particulièrement intéressant par une gamme de propriétés mécaniques très étendues. On donnera les résultats obtenus sur plaquettes de 20 cm², découpées dans l'acier brut de moulage, traitées pour une dureté Vickers de 290, dégraissées et enfin décontaminées dans l'acide nitrique dilué. On a opéré dans l'eau de mer artificielle à 30° C, saturée d'oxygène.

Aux potentiels inférieurs ou égaux à + 0,10 V, on n'observe aucune corrosion de l'acier inoxydable et, sauf aux potentiels très négatifs où entrent en jeu les

effets du courant limite de diffusion d'oxygène, la courbe $i = f(t)$ ne présente pas de sinuosités (fig. 2). L'éprouvette reste intacte, sans perte de poids appréciable.

Aux potentiels compris entre + 0,15 et + 0,25 V, la courbe $i = f(t)$ présente des sinuosités notables. La valeur moyenne du courant, toujours très faible, reste constante après un délai relativement court (fig. 3). On observe sur les éprouvettes de très petits points d'oxyde. Il n'y a toujours pas de perte de poids appréciable.

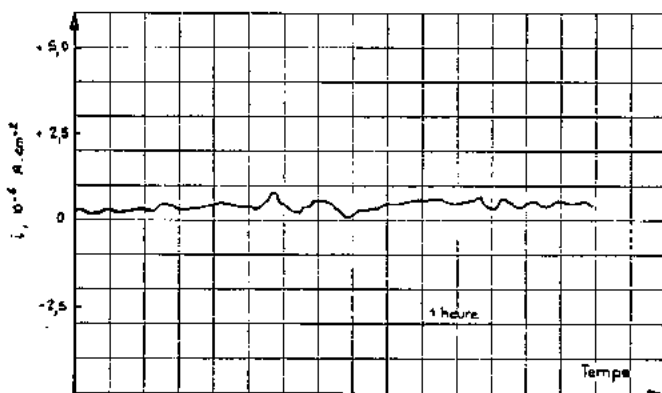


FIG. 3. — Essai chronopotentiostatique — $E_b = + 0,15$ V amorces « repassivées ».

Ces phénomènes peuvent être interprétés par référence aux études de BRAUNS et SCHWENK (23). Les pics d'intensité et les petits points d'oxyde correspondraient à des amorces de piqûres de très petites dimensions, qui très vite s'arrêtent et cessent de s'approfondir. Il n'y a aucune corrosion au sens « fonctionnel » du mot ; mais on peut observer à la longue, dans la pratique, l'apparition d'un voile ténu d'oxyde.

Au-dessus de + 0,25 V, le courant est franchement anodique et son intensité prend rapidement des valeurs importantes (fig. 4). L'éprouvette se pique et la perte de poids est notable.

On peut donc distinguer deux potentiels frontières EL et EP. Une étude de SCHWENK (24) permet d'avoir une idée sur la nature de ces deux potentiels : très schématiquement, EL représenterait le potentiel au-dessus duquel les ions Cl⁻ pourraient percer la couche passive et amorcer des piqûres. EP serait le potentiel au-dessus duquel les piqûres amorcées seraient stables et pourraient se développer ; c'est le potentiel de piqûres (« break-through potential ») déjà observé par BRENNERT (14).

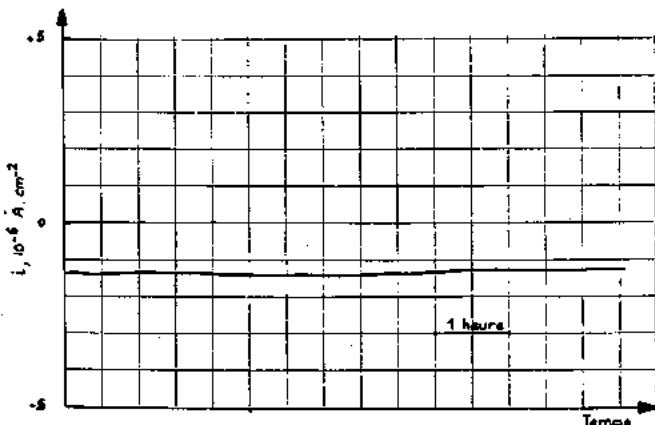


FIG. 2. — Essai chronopotentiostatique — $E_b = + 0,10$ V éprouvette intacte.

(1) Par référence aux termes tels que « chronopotentiométrie », etc., on appellera « chronopotentiostatiques » les essais où, à l'aide d'un potentiostat, on étudie les variations de l'intensité et l'évolution des phénomènes de corrosion à potentiel constant. On pourra ainsi distinguer ces essais des essais potentiostatiques (I. EPELBOIN (22)), où l'on détermine une courbe de polarisation par des mesures de l'intensité à des potentiels échelonnés et fixés également au moyen d'un potentiostat.

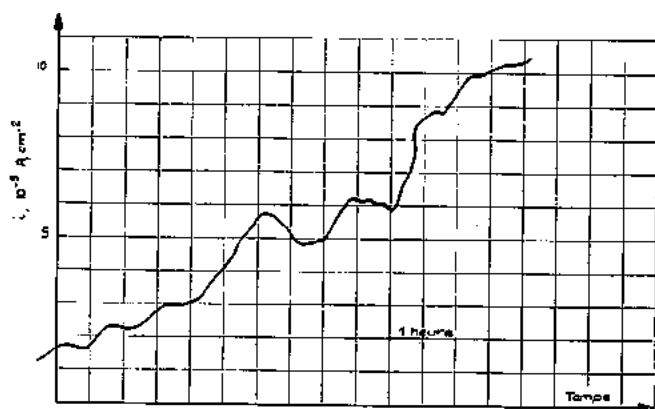


Fig. 4. — Essai chronopotentiostatique $E_h = + 0,30$ V.

La stabilité et la possibilité de croissance des piqûres nécessiteraient les deux conditions suivantes :

a) Chute ohmique suffisante à l'intérieur de la piqûre par suite d'une dissolution suffisamment rapide du métal.

b) Accumulation d'ions Cl^- (et peut-être également acidification) à l'intérieur de la piqûre par suite de la migration des ions Cl^- vers les anodes.

Ces conditions ne seraient réalisées qu'au-dessus de E_p , mais non entre E_L et E_p , zone des « amorces repassivées ».

2. Essais potentiocinétiques.

Les phénomènes précédents s'inscrivent sur les courbes potentiocinétiques où l'on enregistre $E = f(i)$ (ou plus exactement $i = f(E)$), le potentiomètre de consigne du potentiostat étant entraîné par un moteur, de telle sorte que le potentiel métal-solution de l'échantillon varie constamment.

On a opéré à la vitesse de 1,00 V/heure, en enregistrant directement le logarithme de l'intensité au moyen d'un ampèremètre logarithmique. On utilisait des échantillons de tôles laminées à froid, hypotremées et « skin-passées » (présentation industrielle); les échantillons étaient soigneusement dégraissés et décontaminés. Tous les essais ont été faits avec agitation du milieu. On démarrait les courbes au potentiel de $- 0,15$ V, ce qui donne des résultats très reproductibles.

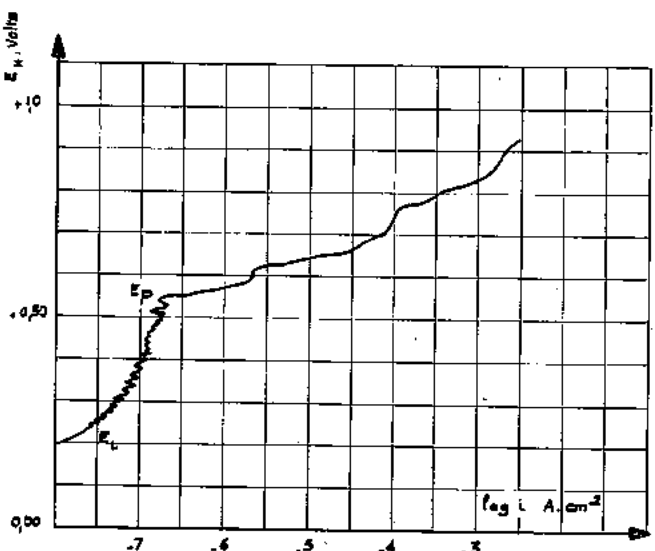


Fig. 5. — Essai potentiocinétiques Acier 18-10 Mo milieu désaéré.

La solution d'eau de mer artificielle était soigneusement désoxygénée par ébullition préalable et barbotage d'azote purifié. Dans ce cas, le courant anodique représente exactement la corrosion subie par l'éprouvette.

A titre d'exemple, on a représenté figure 5 la partie anodique d'une telle courbe. Le tracé sinueux entre E_L et E_p semble bien représenter la zone des « amorces repassivées », E_p étant le potentiel de piqûres au delà duquel l'intensité de courant s'élève rapidement, avec formation des piqûres caractérisées.

La détermination de E_L est assez imprécise, les oscillations du courant débutant très progressivement. Par contre, le potentiel E_p est le plus souvent très bien marqué sur la courbe. C'est d'ailleurs évidemment le potentiel le plus intéressant à connaître. Plus E_p sera élevé, moins l'acier aura de chances d'être amené dans la région des piqûres, par la réaction cathodique s'ajoutant à la réaction anodique de dissolution du métal pour fixer le potentiel de corrosion, suivant les règles bien connues. Une élévation de E_p correspond donc à une diminution de la probabilité de piqûres dans un milieu donné, l'eau de mer par exemple.

La détermination de E_p par les courbes potentiocinétiques correctement exécutées (13) permet donc un classement relativement rapide des aciers inoxydables dans un milieu chloruré donné, et en particulier dans l'eau de mer. On opérera pour ce faire en l'absence d'oxydant et notamment d'oxygène, qui risqueraient de perturber ou de rendre moins précis E_p , du fait des courants locaux de corrosion se surajoutant au courant extérieur débité par le potentiostat.

3. Influence de la composition du métal.

Le tableau III donne les valeurs du potentiel de piqûres pour une série d'aciers et d'alliages inoxydables existants, ainsi que pour l'acier A à durcissement structural et ses variantes.

TABLEAU III
POTENTIELS DE PIQÛRES E_p
DANS L'EAU DE MER ARTIFICIELLE
A 30 ET 80° C

| ACIER OU ALLIAGE | E_p , VOLTS | |
|----------------------------------------------|---------------|--------|
| | 30° C | 80° C |
| 18 Cr — 10 Ni | + 0,47 | + 0,25 |
| 18 Cr — 10 Ni — 2,5 Mo | + 0,54 | + 0,36 |
| 18 Cr — 18 Ni — 6 Mo | (*) | + 0,40 |
| — 3 Cu | (*) | (*) |
| 22 Cr — 42 Ni — 3 Mo | + 0,66 | + 0,39 |
| — 2,5 Cu | (*) | (*) |
| 16 Cr — 58 Ni — 16 Mo | (*) | (*) |
| 17 Cr — 4 Ni — 1,5 Mo | (*) | (*) |
| — 2,5 Cu (acier A à durcissement structural) | + 0,58 | — |
| 17 Cr — 4 Ni — 1,5 Mo | + 0,56 | — |
| 17 Cr — 4 Ni — 2,5 Cu | + 0,39 | — |
| 17 Cr — 4 Ni | + 0,37 | — |

(*) Pas de potentiel de piqûres dans l'eau de mer artificielle. La branche anodique de la courbe de polarisation correspond au dégagement anodique d'oxygène, vers + 1,15 v.

On note l'évidente supériorité de l'alliage 16 Cr — 58 Ni — 16 Mo qui ne peut s'attaquer dans l'eau de mer à 80° C. On note également l'intérêt de l'acier à 18 Cr — 18 Ni — 6 Mo — 3 Cu, qui ne se corrodera pas non plus dans l'eau de mer, à 30° C.

Ce tableau fait ressortir l'importance du molybdène

pour la résistance des alliages étudiés à la corrosion par piqûres. Un alliage à 6 % Mo et 18 % Ni résiste mieux dans l'eau de mer froide et aussi bien dans l'eau de mer chaude, qu'un alliage contenant 42 % Ni et 3 % Mo. Cette conception ne peut être généralisée à d'autres alliages. C'est ainsi que 1 % Mo n'apporte aucune amélioration intéressante à la (mauvaise) tenue de l'acier à 17 % Cr dans l'eau de mer.

L'addition de cuivre n'a pratiquement pas d'influence sur le potentiel de piqûres ; toutefois, on a pu montrer (13) que le cuivre — tout comme le molybdène — concourait à la diminution de la vitesse d'approfondissement des piqûres, par augmentation de la polarisabilité de la réaction anodique.

4. Influence de l'état de surface.

Les études concernant l'influence de l'état de surface sont encore actuellement en cours.

On a tenté de distinguer deux facteurs : l'état microgéométrique des surfaces, obtenues par « skin-pass », polissage au grain 80 ou attaque chimique, et d'autre part l'état physicochimique des surfaces, activées par légère attaque acide ou passivées par divers milieux : air humide ou acide nitrique dilué par exemple.

On note une dispersion très grande des essais, qui semble due à la difficulté de définir d'une façon reproductible — plus encore que pour la corrosion en milieu acide (25, 26) — l'état physicochimique des surfaces passives. C'est finalement, lors de ces essais, la tôle « skin-passée », dégraissée et décontaminée qui a donné les résultats les plus reproductibles ; c'est d'ailleurs celle qui avait été utilisée pour la plupart des essais décrits dans cette étude.

Ce travail sera poursuivi en utilisant de nouveaux moyens passivants actuellement à l'étude. Mais, d'ores et déjà, le résultat suivant semble acquis : quand on immerge dans l'eau de mer artificielle une éprouvette dont la surface vient d'être activée, il ne se produit aucune piqûre au cours de la courbe de polarisation immédiatement tracée, et on ne décèle d'ailleurs aucun point anguleux sur cette courbe.

Cette observation ne semble pas entraîner de conséquences intéressantes pour la pratique industrielle. Elle a toutefois le mérite de montrer directement que les piqûres sont bien dues au percement d'une pellicule de passivité et que leur apparition correspond bien à un point anguleux sur la courbe de polarisation, au « potentiel de piqûres ».

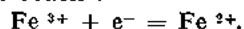
On notera enfin que, pour les études de corrosion, il semble essentiel de distinguer, plus qu'on ne l'a fait jusqu'ici, entre la notion d'état microgéométrique et la notion d'état physicochimique des surfaces.

5. Essais sur métal sans source extérieure de courant (corrosion naturelle).

Dans ces conditions, en absence d'oxydant, il n'y a pratiquement aucune corrosion, comme on l'a signalé plus haut.

Dans l'eau de mer réelle, l'oxydant est constitué par l'oxygène en solution. On sait toutefois que la réduction cathodique de l'oxygène est une réaction assez difficile à étudier, et que les résultats obtenus sont mal reproductibles, surtout pour les faibles densités de courant qui nous intéressent (quelques microampères par cm²). On exprime souvent ce fait en disant que l'électrode à oxygène est une « mauvaise » électrode.

C'est pourquoi, afin de voir plus clairement les phénomènes, on s'est adressé à des substances réductibles donnant des équilibres redox bien définis et des résultats plus stables lors de leur réduction cathodique. On s'est adressé tout d'abord au système Fe²⁺/Fe³⁺, qui correspond à l'équilibre redox :



Les propriétés de ce système sont bien connues (27, 28). La réduction cathodique sur acier inoxydable passif a été étudiée par STERN (17, 29) et tout récemment par MAKRIDES (30). On a opéré dans l'eau de mer artificielle en ajoutant 0,01 M Fe²⁺ sous forme d'alun de fer et d'ammonium et 0,01 M Fe²⁺ sous forme de sulfate de fer (ferreux) et d'ammonium. Les résultats des essais sont contenus dans le tableau IV. La durée des essais était de 24 heures. Les potentiels de régime permanent étant obtenus en quelques minutes au plus, cette durée d'essai semble suffisante pour caractériser correctement les phénomènes.

TABLEAU IV

ESSAIS DE CORROSION DANS L'EAU DE MER ARTIFICIELLE EN PRÉSENCE DU COUPLE REDOX Fe²⁺/Fe³⁺ (30° C)

| ACIER OU ALLIAGE | E, VOLTS | V _{corr} g. cm ⁻² . h ⁻¹ | OBSERVATIONS SUR L'ÉCHANTILLON |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Platine (préoxydé anodiquement) | + 0,67 (potentiel redox) | — | — |
| 18 Cr — 10 Ni | + 0,13 | 0,25 | 4 grosses piqûres |
| 18 Cr — 10 Ni — 2,5 Mo | + 0,31 | 0,1 | 4 fines piqûres |
| 18 Cr — 18 Ni — 6 Mo — 3 Cu | + 0,67 | néant | Echantillon intact |
| 22 Cr — 42 Ni — 3 Mo — 2,5 Cu | + 0,45 | 0,13 | Très fines piqûres peu profondes |
| 16 Cr — 58 Ni — 16 Mo | + 0,65 | néant | Echantillon intact |

On observe que les échantillons d'acier 18 Cr — 18 Ni — 6 Mo — 3 Cu et d'alliage 16 Cr — 58 Ni — 16 Mo sont intacts. Ils prennent le même potentiel que l'électrode de platine et on généralise ainsi à d'autres alliages inoxydables les travaux de MAKRIDES (30), effectués sur les alliages Fer-Chrome : lorsqu'il y a passivité, la couche protectrice possède une excellente conductibilité électronique et le métal se comporte comme une électrode de platine, vis-à-vis des systèmes redox en solution, au moins en ce qui concerne le potentiel d'équilibre.

Les éprouvettes de 22 Cr — 42 Ni — 3 Mo — 2,5 Cu présentent de fines piqûres peu profondes et nombreuses. Les aciers 18 Cr — 10 Ni et 18 Cr — 10 Ni — 2,5 Mo, sont également piqués. Le potentiel est nettement inférieur au potentiel de platine. On a représenté figure 6 la courbe potentiel-temps obtenue sur acier 18 Cr — 10 Ni. Le potentiel part d'une valeur élevée, baisse pendant 7 minutes environ, et, au bout d'une heure environ, prend sa valeur de régime. En s'inspirant des travaux de SCHWENK (24), on pourrait expliquer ainsi l'allure de cette courbe. On remarquera tout d'abord que, tandis que dans l'essai potentiostatique en absence d'oxydant, les électrons produits par la réaction anodique de dissolution sont consommés par la source de courant extérieur, ils sont consommés par contre, dans la corrosion naturelle, par la réaction de réduction cathodique.

Cela posé, aux premiers instants de l'immersion, la surface du métal est recouverte de sa pellicule de passivité pratiquement intacte. Comme on vient de le voir, le métal se comporte alors comme une électrode de platine, le potentiel est élevé et on se trouve en condition quasi-potentiostatiques, parce que ce potentiel correspond à la partie plate de la courbe de polarisation de la

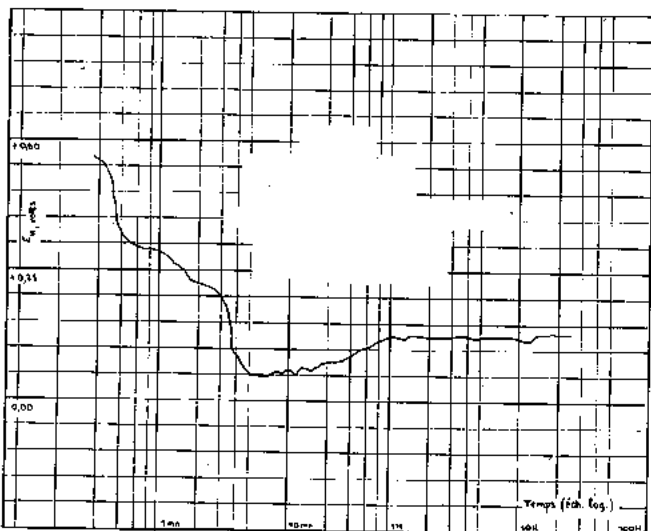


Fig. 6. — Acier 18 Cr - 10 Ni - 30° C. Eau de mer artificielle, + 0,01 M Fe²⁺/Fe³⁺. Courbe potentiel-temps.

réaction cathodique (fig. 7 a). Les conditions des essais potentiostatiques s'appliquent : si E_c est supérieur au potentiel de piqûres, les piqûres s'amorcent et se développent.

L'intensité du courant de corrosion croît alors avec le développement des piqûres et on arrive peu à peu à la figure 7 b, où les conditions sont quasi-intentiostatiques parce qu'on se trouve alors sur la partie raide de la courbe de polarisation de la réaction cathodique. On obtient alors un régime quasi-permanent. D'après SCHWENK (24), le potentiel obtenu serait voisin du potentiel de piqûres.

On retrouve le même classement que pour les essais potentiocinétiques. Toutefois, pour chaque alliage, le potentiel de piqûres ainsi déterminé est différent du potentiel de piqûre obtenu par voie potentiocinétique. Ceci peut provenir du fait qu'on se trouve maintenant en conditions quasi intentiostatiques, une fois atteinte la partie raide de la courbe de polarisation cathodique.

Des essais similaires ont également été conduits avec le système quinone-hydroquinone ; toutefois, le potentiel redox trop bas de ce système (+ 0,21 V) ne permet pas de discrimination intéressante entre les alliages étudiés.



Fig. 7. — Evolution du potentiel d'un acier inoxydable se piquant au cours de l'immersion dans l'eau de mer.

a) Début de l'immersion, sans piqûres : conditions quasi-potentiostatiques.

b) Au cours de l'immersion, piqûres développées conditions quasi-intentiostatiques.

En résumé.

a) Le métal passif mis en présence d'un milieu chloruré et d'un oxydant se trouve d'abord en conditions quasi-potentiostatiques et son potentiel est approximativement le potentiel redox du milieu.

b) Si le potentiel de piqûres déterminé potentiostatiquement (ou potentiocinétiquement) est supérieur à ce potentiel redox, le métal ne se pique pas et reste intact.

c) Si le potentiel de piqûres est inférieur au potentiel redox du milieu, le métal se pique et son potentiel descend jusqu'au voisinage du potentiel de piqûres correspondant aux conditions intentiostatiques.

6. Essais en présence d'oxygène.

Comme on l'a vu plus haut, sauf précautions spéciales, l'oxygène se réduit mal sur le platine, ce qui conduit à une mauvaise définition « pratique » du potentiel redox de l'eau de mer, où l'oxygène dissous est l'oxydant principal.

Toutefois, quand on immerge dans l'eau de mer artificielle des alliages résistant à la corrosion, par exemple 18 Cr — 18 Ni — 6 Mo — 3 Cu ou 16 Cr — 58 Ni — 16 Mo à 30° C (cf. tableau III), on constate que le potentiel tend lentement vers une valeur limite qu'il atteint en quelques heures. Cette valeur est relativement reproductible et de l'ordre de + 0,46 à + 0,50 V. Elle correspond à ce qu'on peut appeler le « potentiel caractéristique » de l'eau de mer étudiée, pour les aciers et alliages inoxydables dont la surface passive présente une constitution physicochimique analogue.

Il semble qu'on puisse appliquer les règles du paragraphe précédent en remplaçant le « potentiel redox » par le « potentiel caractéristique ». C'est bien ce que montre l'expérience, si l'on se réfère aux potentiels de piqûres du tableau III.

Les aciers 17-4 sans Mo se piquent. L'acier 18-10 se pique également, mais beaucoup moins. Les aciers 18-10 Mo, 17-4 Mo et, à un moindre degré, l'alliage 22 Cr — 42 Ni — 3 Mo — 2,5 Cu, se trouvent dans la zone des amorces repassivées et la courbe potentiel-temps subit des oscillations plus ou moins rapides entre le « potentiel caractéristique » et des valeurs inférieures voisines du potentiel de piqûres en conditions intentiostatiques (tableau IV) ; 18 Cr — 18 Ni — 6 Mo — 3 Cu et 16 Cr — 58 Ni — 16 Mo restent intacts.

On trouve des résultats semblables à 80° C, où le « potentiel caractéristique » est de + 0,35 à + 0,38 V. L'acier 18-10 pique franchement, l'acier 18-10 Mo pique légèrement. Les alliages 22 Cr — 42 Ni — 3 Mo — 2,5 Cu et 18 Cr — 18 Ni — 6 Mo — 3 Cu sont dans la zone des

amorces repassivées, trop près toutefois du potentiel de piqûres pour être employés avec sécurité sur le seul résultat de ces essais. Pour ces deux alliages, les variations de potentiel sont si rapides qu'on ne peut les suivre qu'avec un enregistreur à suivre de spot. Seul, l'alliage 16 Cr — 58 Ni — 16 Mo reste intact.

Il semble donc qu'on puisse envisager des essais rapides consistant à mesurer, à l'aide d'une électrode en alliage 16 Cr — 58 Ni — 16 Mo, le potentiel caractéristique in situ d'une eau de mer réelle et vivante. Seraient

utilisables les alliages passivables au chrome dont le potentiel de piqûres serait nettement supérieur à ce potentiel caractéristique. En première approximation, les potentiels de piqûres peuvent être mesurés au laboratoire dans l'eau de mer artificielle, car, à une teneur en ion Cl^- et un pH donnés, ils semblent bien caractéristiques de l'alliage et de sa couche de passivité.

Toutefois, on connaît des ions (NO_3^- , ClO_4^- , complexes) susceptibles de modifier le potentiel de piqûres. Ce point mériterait donc une étude plus poussée.

4. LES ACIERS INOXYDABLES EN PRÉSENCE DE L'EAU DE MER

(*Corrosion exomorphique.*)

L'expérience montre que les résultats obtenus plus haut par les études concernant la corrosion idiomorphique sont valables pour les surfaces obtenues par laminage à froid ou skin-pass (tôles) et pour les surfaces obtenues par usinage fin ou polissage industriel fin (barres, pièces moulées ou forgées).

Mais on sait que l'acier inoxydable peut subir, dans un ensemble mécanique par exemple, une corrosion exomorphique, provoquée par des facteurs non inhérents au métal (12, 31).

Nous examinerons très sommairement trois causes de corrosion exomorphique.

1. La corrosion galvanique.

Ce type de corrosion est dû au contact entre deux métaux différents. Il peut alors se former une pile, dont l'anode pourra subir une corrosion supplémentaire fonction du débit de la pile. La cathode au contraire verra sa corrosion diminuer et quelquefois même disparaître (protection cathodique).

On avait tendance autrefois à juger de l'ampleur de la corrosion galvanique probable par la différence entre les potentiels de dissolution du métal. On sait aujourd'hui que cette conception est largement déficiente.

En réalité, en ce qui concerne la corrosion spécifiquement due aux effets galvaniques, la réaction de réduction cathodique se déroule intégralement sur la surface du métal servant de cathode, et le potentiel de ce métal, la pile étant supposée en circuit ouvert, n'est autre que le potentiel d'équilibre de cette réaction, c'est-à-dire le potentiel redox du milieu, qui n'est nullement fonction du métal. Ceci explique bien que dans certains cas (réaction cathodique gouvernée par une polarisation de diffusion), la nature du métal cathodique n'intervient même pas, comme le montrent d'anciens essais (32).

De plus, pour que la corrosion galvanique puisse se développer, il faut que les polarisabilités de la réaction anodique (dissolution du métal) et de la réduction cathodique (réduction cathodique d'un oxydant en solution) soient suffisamment faibles, sinon la pile ne débiterait pas. Enfin, on sait que le rapport de la surface du métal anodique à la surface du métal cathodique joue un grand rôle : plus ce rapport est faible, plus la corrosion galvanique risque d'être intense.

Les problèmes de corrosion galvanique se présentent donc comme des cas d'espèce, qui peuvent d'ailleurs être étudiés facilement en laboratoire par la méthode du couplage des courbes de polarisation (31).

C'est ainsi que le contact des aciers inoxydables dans l'eau de mer avec des métaux ou corps conducteurs plus nobles peut les amener et les maintenir dans le domaine de piqûres. En pratique, ceci ne se réalise pas avec les métaux tels que le platine, l'or, etc., d'ailleurs d'utilisation généralement peu souhaitée financièrement, et qui sont de « mauvaises » électrodes à oxygène, très polarisées.

Par contre, des cas de piqûres induites galvaniquement ont été rencontrés par suite de la mise en contact

de l'acier inoxydable avec du charbon de bois (grande surface active) et, à un moindre degré, avec du graphite. Des cas particulièrement spectaculaires ont été observés lors du dépôt de rouille sur l'acier inoxydable, cette rouille ayant été amenée par l'eau de mer ayant circulé dans des conduites en acier ordinaire. On sait en effet (33) que Fe_3O_4 est une électrode extrêmement active pour la réduction cathodique de l'oxygène.

A l'inverse, comme il est bien connu, l'acier inoxydable est dangereux pour les aciers doux et les alliages légers, assemblages dans lesquels il joue le rôle de cathode. Il est alors d'ailleurs plus ou moins protégé contre la corrosion.

2. Corrosion dans les interstices.

La corrosion dans les interstices (ou corrosion cavernueuse) peut se produire dans des défauts de surface (traces de feu, soufflures de peau, etc.), inhérents aux produits moulés et qu'un usinage insuffisant n'aurait pas éliminés.

Elle peut se présenter également sous un dépôt de matière solide, retenu par exemple par un usinage trop grossier. On la rencontrera enfin dans les interstices provenant de la construction, entre écrou et boulon, dans les joints non étanches, etc.

Entre l'interstice (liquide pauvre en oxygène) et la surface libre de l'acier, où l'oxygène accède facilement, un couple électrochimique aura tendance à s'établir, l'interstice formant anode et la surface libre jouant le rôle de cathode.

L'étude potentiocinétique précise montre toutefois qu'en général, dans l'eau de mer artificielle, le couple d'aération différentielle est peu stable, et ne semble devoir donner lieu qu'à des amorçages.

Une autre cause possible d'amorçage de corrosion cavernueuse a été mise en évidence par ROZENBERG et Al. (34). Certaines bactéries, surtout *Vibrio Desulfuricans* et *Leptotrix Crassa*, prolifèrent tout particulièrement dans les interstices et ont un effet dépassivant sur les aciers inoxydables ; elles quittent d'ailleurs ces interstices une fois le couple électrochimique établi.

Dans ces deux hypothèses, on est conduit à admettre que les corrosions locales dans les interstices — une fois amorcées — progressent par un mécanisme propre, analogue à celui de la croissance des piqûres proprement dites. Ce mécanisme implique notamment que le milieu à l'intérieur de la piqûre soit différent du milieu à l'extérieur : pH plus faible, concentration en Cl^- plus élevée (24). On conçoit donc que l'agitation et le brassage de l'eau de mer puissent minimiser le danger de corrosion dans les interstices.

3. Les salissures.

On connaît l'extraordinaire importance de ce facteur pour la corrosion marine ; il a toutefois été très peu étudié en ce qui concerne les aciers inoxydables. Cependant, ULANOVSKII et Al. (35) ont montré que les coquillages à base calcaire (*Balanus Eburneus*, *Balanus*

improvisus, etc.), en s'accrochant au métal, créent un interstice dans lequel peuvent s'établir les mécanismes précédents, et sont donc un facteur important de corrosion ; les coquillages à base molle et chitineuse sont encore plus dangereux (*Phthalmus stellatus*). L'agitation et le brassage de l'eau de mer empêchent la fixation de ces macroorganismes et apparaissent donc ici encore comme un facteur capital pour le comportement des aciers et alliages inoxydables.

4. Conclusions.

On notera, pour être complet, que le titane résiste parfaitement à l'eau de mer dans tous les cas, ce qui peut

rendre son emploi intéressant malgré son prix. C'est ainsi que, dans la construction d'une usine de désalinitation, il a été utilisé plus de 150 kilomètres de tube de titane (36).

Toutefois, on doit souligner le fait que les facteurs de corrosion exomorphique sont technologiquement évitables, et ont pu être évités par exemple lors des études concernant l'Usine Marémotrice de la Rance. Le fonctionnement depuis novembre 1959 d'une turbine grandeur nature a montré que, compte tenu de ces considérations, les essais électrochimiques de laboratoire se sont vus confirmés par la pratique, et que les aciers inoxydables choisis ont donné toute satisfaction.

REFERENCES

1. — J. LYMAN ET R.H. FLEMING. — *J. Marine Research*, 3 (1940) 134. cf. *Corrosion Handbook*, John Wiley and Sons, New York (1948) p. 1111.
2. — B. CALLAME. — *Corrosion Anticorrosion*, 7 (1959) 173.
3. — A. HACHE, L. BARRIETY ET J. DEBYSER. — *Corrosion Anticorrosion*, 7 (1959) 56.
4. — J.C. HUDSON. — *J. Iron Steel Inst.*, 166 (1950), 123.
5. — A. HACHE. — *Rev. Métall.*, 55 (1958) 656.
6. — R.C. TALBOT, R.N. HOBBS ET W.A. SZYMANSKI. — *Corrosion*, 17 (1961) 377 t.
7. — G.H. BOOTH ET A.K. TILLER. — *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 1689.
8. — VON WOLZOGEN — KUHR ET VAN DER VLUGT. — *Water (La Haye)*, 16 (1934) 147.
9. — D. MARETTE, A. HACHE ET MM. CUGNIER. — *Bull. Centre Etudes Rech. Sci. Biarritz*, 3 (1961) 513.
10. — G.M. SCHMID ET N. HACKERMAN. — *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 741.
11. — U.R. EVANS. — *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Arnold, Londres (1960), p. 164.
12. — J.M. DEFRANOUX. — *Bull. Soc. Fse Electiciens*, 7^e Série, 8 (1958) 173.
13. — J.M. DEFRANOUX. — *Corrosion Science*, 3 (1963) 75.
14. — S. BRENNERT. — *Jernkont. Ann.*, 119 (1935) 281.
15. — H.H. UHLIG. — *Trans. AIME*, 140 (1940) 411.
16. — M.A. STREICHER. — *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 375.
17. — M. STERN. — *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 600.
18. — N.D. GREENE ET M.G. FONTANA. — *Corrosion*, 15 (1959) 25 t, 32 t, 39 t.
19. — H.J. ROCHIA. — *Werkst. u. Korr.*, 11 (1960) 352.
20. — W. SCHWENK. — Notamment : *Thèse*, Aix-la-Chapelle (1960), 74 pp.
21. — L. KLIMZACK-MATHIEU, M. POURBAIX et al. *CEBELCOR*, Rapport Tech. N° 103 (1962), 33 pp. Proc. Conf. Reactor Materials, Salzbourg (1962), 2^e partie, 1.
22. — I. EPELBOIN, M. FROMENT ET P. MOREL. — *Electrochim. Acta*, 6 (1962) 51.
23. — E. BRAUNS ET W. SCHWENK. — *Werkst. u. Korr.*, 12 (1961) 73. *Arch. Eisenhüttenw.*, 32 (1961) 387.
24. — W. SCHWENK. — *Corrosion Science*, 3 (1963) 107.
25. — L. GUITTON. — *Rev. Métall.*, 44 (1947) 330.
26. — J.M. DEFRANOUX. — *Rev. Nickel*, 17 (1951) 4. *Rev. Métall.*, 49 (1952) 664.
27. — H. GERISCHER. — *Z. Elektroch.*, 54 (1950) 366.
28. — E. LEWARTOWICZ. — *J. Chim. Phys.*, 49 (1952), 564, 573.
29. — M. STERN. — *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 559.
30. — A.C. MAKRIDES. — *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 400.
31. — J.M. DEFRANOUX. — *Electrochimica Acta*, 1 (1959) 190.
32. — O. BAUER ET O. VOGEL. — *Mitt. Mat. Prüf. Amt Berlin*, 36 (1918) 114.
33. — G. BIANCHI, et al. — *Werkst. u. Korr.*, 13 (1962) 413.
34. — L.A. ROZENBERG, I.B. ULANOVSKII ET YU. M. KOROVIN. — *Dokl. Akad. Nauk*, 125 (1959) 909.
35. — I.B. ULANOVSKII, N.I. TARASOV ET YU. M. KOROVIN. — *Dokl. Akad. Nauk*, 125 (1959) 1137.
36. — X... — *Mater. Design. Engng*, 59 (1964), n° 2, 7.

THE PERFORMANCE IN SEAWATER OF ORGANIC COATINGS ON SPRAYED ZINC STEEL

BY J. H. DE VLIAGER

Koninklijke Lak-, Vernis - en Verffabriek Molyn & Co N.V.
NETHERLANDS
Transocean Marine Paint Association.

SUMMARY.

Sprayed zinc steel is accepted as an important material in constructions in seawater, especially for constructions which cannot be dry docked, and where corrosion fatigue is important. Zinc corrodes fairly fast in seawater, and to prevent deterioration, the application of an organic coating is necessary. Organic coatings tend to blister and the organic coating may deteriorate quickly, however.

Several properties are responsible for this extraordinary behaviour: the large surface of the sprayed zinc, the reactivity of the zinc coatings. Several approaches to overcome the defects were studied.

A large number of panels was prepared and several

times inspected visually and slides taken during immersion. The development of blisters could be reconstructed.

It is shown that great differences in temperature may cause corrosion phenomena. Theoretical and experimental evidence is given on temperature dependent corrosion in seawater. We may expect this with large static constructions. Pressure dependent corrosion is discussed.

The results of the trials were analysed and used for the development of blister resistant coatings. By the experience gained it became clear that only a few approaches could be successful.

LE COMPORTEMENT DANS L'EAU DE MER DES REVÊTEMENTS ORGANIQUES SUR ACIER SCHOOPÉ AU ZINC

RÉSUMÉ

L'acier schoopé au zinc est considéré comme un matériau important en construction sous-marine, spécialement pour les structures qui ne peuvent être mises à sec et qui sont soumises à des risques importants de corrosion.

Le zinc se corrodé assez vite dans l'eau de mer et pour empêcher sa destruction il est nécessaire de le protéger par un revêtement organique. Les revêtements organiques ont cependant tendance à cloquer et peuvent se détruire rapidement.

De nombreuses causes sont responsables de ce comportement anormal :

a) La grande surface développée du zinc schoopé et sa structure poreuse ;

b) La grande réactivité du zinc.

De nombreuses tentatives pour surmonter ces diffi-

cultés sont étudiées. Un grand nombre de panneaux d'essais furent préparés et des observations visuelles et photographiques furent effectuées à intervalles réguliers durant l'immersion. La progression du cloquage a pu être reconstituée.

Nous avons constaté que de grandes différences de température peuvent provoquer des phénomènes de corrosion. La preuve théorique et expérimentale du rapport existant entre la température et la corrosion dans l'eau de mer est démontrée.

La démonstration a pu être réalisée sur une importante structure statique. L'action de la pression sur les phénomènes de corrosion est discutée. Les résultats de ces essais furent analysés et utilisés pour la mise au point de revêtements résistant au cloquage. A la suite de cette expérience acquise, il apparaît clairement que seuls, quelques essais furent couronnés de succès.

1 Introduction.

The protection of steel in seawater has attracted much attention. One system of protection is by a zinc sprayed coating — enough information is not available on this subject in writing. However, we found that this type of protection has gained considerable interest in recent years, particularly in two fields: hulls of steel yachts and other small craft, which must be protected economically, and the protection of static constructions. The latter cannot be dry docked and must therefore be protected at once for their whole useful life. CAUCHÉTIEZ (20) and LEBERGER (28) have reported favourably about such sprayed zinc structures in fresh (river) water.

Examples are drilling platforms in the oil industry,

as reported by COLEGATE (6) and other permanent installations in waterworks. Also prevention of corrosion fatigue is involved in the considerations for application, if heavy forces are to be expected on the construction, such as the huge locks to be build in the Netherland Delta dykes (24).

It is well known that zinc protects steel by sacrificial action. This means that zinc dissolves through electrochemical action, and after the complete dissolution no protection is left.

Dependent on circumstances, deterioration proceeds: it is a function of the thickness of the sprayed zinc. In hard water a chalky scale may be formed which cannot transmit electrons. But in slightly acid water and in seawater, soluble corrosion products are formed.

To extend the useful life, the loss of zinc from the coating should be a minimum.

This is achieved by the application of subsequent organic coats. There is another reason too, however, A discrepancy exists in published data, as discussed by BALLARD and MANSFORD (2) in connection with marine fouling. It is doubtful whether zinc is toxic to all marine growth, it may prevent the settling of such organisms by its corrosion products.

KLEINSCHMIDT and SCHRÖDER (14) report marine growth on their trials. On our own trials we noticed barnacles on bare zinc. An antifouling paint is necessary, and this too involves the application of a barrier coat, because the extensively used copper compounds will accelerate the corrosion of zinc.

Both reasons point to the design of a system of organic coatings for sprayed zinc steel for immersion.

During a number of years we have studied the problems in our laboratories and on our raft in the North Sea. It appears that laboratory evaluation alone is insufficient, and does not correlate sufficiently with actual practice.

In this connection NEWTON (18) made an important observation. He found that the surface structure of zinc rich primers under topcoats, show considerable differences dependent on different conditions during exposure. As zinc compounds are involved, this may also hold for sprayed zinc coatings.

WIEDERHOLT (25) has found that a sprayed zinc coating behaves different as chloride ions are present.

In this paper we shall discuss, all in connection with immersion in seawater, three main points:

- 1 The structure of a sprayed zinc coating and the consequences for the properties of an organic coating.
- 2 The performance of organic coatings on zinc sprayed steel during raft trials.
- 3 The influence of temperature and pressure differences in corrosion phenomena.

In connection with these discussions we shall consider also some experience with sprayed aluminium and hot dip galvanized steel panels.

We stress the point that in this paper only zinc sprayed coatings (without binder) are involved and *not* zinc rich primers (with binder).

2 The structure of sprayed zinc coating.

The structure of a sprayed zinc coating is easy to understand. The tiny zinc globules, 50-150 microns (11) leave the pistol at a high temperature and the surface is oxidized. The collision with the solid surface disrupts the oxide coating, and the zinc melts partially together, the form may vary from globules to flakes.

The oxide coats are visible under the microscope. This means that the composition of the coating is not homogenous but discontinuous, contrary to most coatings. It appears also that this zinc coating is porous. Experimentally it may be shown by a drop of fluid; the fluid is absorbed as in blotting paper. EVANS (26) points out that particularly the outer layer is very porous, contrary to TAYLOR and TOLLEY (27). KENDRI has treated this extensively (13). JORDAN (11) reported that about 80 % of the pores may be filled with a penetrating fluid. He also applied sprayed zinc coatings to glass and polyacrylate. Penetrating fluids were quickly noticed at the interface zinc/glass etc, showing the porosity. TAYLOR and TOLLEY made this clear in a number of ways, especially the very complicated structure of the sprayed zinc coatings was shown.

The porosity is given in literature, but with considerable deviations. This will partly be due to the way of application, and circumstances, as pointed out

by VON HOFE (11), BIGOS (4) and others. ROSS et al. (19) state that most pores are isolated from the iron but that some may penetrate to the steel base if the sprayed zinc coating is not more than 150 microns.

KLEINSCHMIDT and SCHRÖDER (14) have found numerous pores in 200 microns zinc, HOARE (9) states about 5-15 % pores. TAYLOR and TOLLEY (27) observed a continuous structure of micro pores in freshly sprayed zinc.

HOCHWEBER (10) points out that the specific gravity of solid zinc is 7.14 and of sprayed zinc 5; a certain volume of pores is present apparently in the latter may be estimated according to the method given in appendix I. From these figures follows that the actual changes by given specific gravity are not great, and only a high ratio zinc/zinc oxide appears to be possible.

The surface of the zinc is very large compared with the steel surface underneath. The sprayed zinc is very reactive. By immersion, in seawater soluble corrosion products are formed and in minor quantities only insoluble products, contrary to weathering in air no protection is build up.

The roughness of the surface is about 50 microns (11) and it promotes adhesion. The zinc particles are not uniform, however, and some large droplets will eventually come on top of normal zinc coating (some overpray, etc.) The organic coating on top of these big droplets will be thinner, and such an area is particularly accessible for reactions.

Some authors (10, 4) point out that these particles may break off and that a large pore may reach from the steel to the surface. Anyhow we may expect the paint system to be attacked there. Some authors state that at these points the zinc coating is attacked at the steel zinc interface (7).

If immersed in water the paint film functions as a membrane and water penetrates under the coating. The reaction products, formed during immersion, being mostly readily soluble in water, will effect adhesion of paint adversely: loss of adhesion and blistering. The reaction products will not close the pores. The above mentioned reactions proceed with hydrogen evaluation, and blistering (which we shall discuss under 4.3 and 4.4). HOCHWEBER (10) showed that hydrogen evaluation proceeded over a wide range of pH in water.

The fluid paint, as applied will be absorbed in the pores. After drying of the paint, solvents and air — eventually also moisture — are present in the pores. Owing to the long distances to the paint surface and capillary forces the solvent retention will be considerable.

This may be shown easily on panels on which a vinyl aluminium paint is applied.

After drying at room temperature for about one week the panel is either carefully heated or 5 mm vacuum at room temperature is applied, or both. Within one minute severe blistering occurs (fig. 1) through pressure by evaporation of solvents and extension of air in the pores (this is of another type of blistering dependent on the extension of gases without hydrogen evaluations). The trial shows experimentally the considerable volume of space in sprayed zinc steel.

Another consequence of the porous structure is the possibility that moisture enters into the sprayed zinc coating. If this condenses, or water is taken up, the capillary forces will prevent the paint from penetrating into the sprayed zinc, and after immersion an accelerated attack must be expected.

3 Possible approaches.

3.1 Pigments.

In paragraph 2 we have described the properties of a sprayed zinc coating. It is now possible to formulate possible experimental approaches to prevent or to

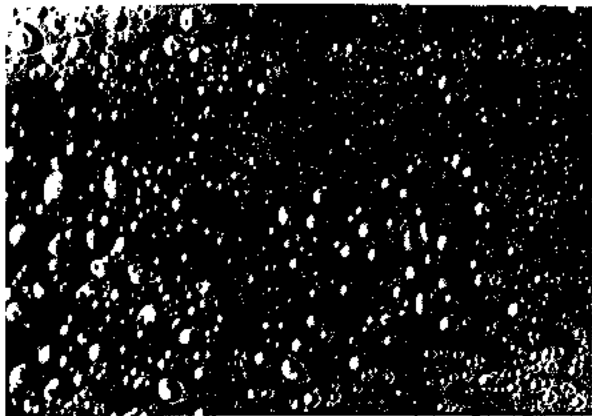


Fig. 1. — Blistering under influence of heat and/or vacuum after 1/2 to 1 minute.

retard an early breakdown of the organic coating by the zinc coating.

1 The porous structure of the zinc coatings should be decreased before painting to prevent trouble by solvents and enclosed air. Weathering is not practical as most zinc sprayed coatings on constructions for immersion are painted immediately, and therefore an accelerated treatment is needed.

This may be done with diluted acids, washprimers, etc. The secondary effect will be a better pretreated zinc surface. This approach is strongly suggested by the work of PLEKET, reported in the discussion of the paper of COLEGATE (6). RUDRAM (15), CLAXTON (5) have discussed this too. VALENTINE (16) considers the application of the organic coating as soon as possible an advantage.

2 The penetration of humidity is disastrous, because soluble zinc compounds and osmotic pressure will produce blisters. A barrier coat might be useful.

In general flaked pigments as aluminium powder, micaceous iron ore (5) etc. are used in paint formulae. Also a very thick heavy non porous barrier coat may be applied, such as a coal tar epoxy.

3 The penetration of solvents (sinkage) in the zinc coating may be hampered by using alternating coatings, which needed different solvents for solution. The solvents of the latter coating do not dissolve the first coating; and less penetration of solvents to the zinc coating may be expected.

4 Special pigments, most of the anticorrosive type, are recommended. A number of these have been included in our trials.

Chromates are effective through a slight solubility and activity of chromate ions. This could be advantageous, because the water penetrating through the coatings would be passivated. But also it could be a disadvantage, if it should promote blistering.

As we study the problem of immersed coatings, we cannot expect that all pigments used for normal work, will also give sufficient protection here. The practical value of these approaches will be discussed after the description of the experiments. The pigment used, must be compatible with zinc. Some alkaline and acidic pigments may give trouble, and careful study before use is necessary.

Some other approaches may be possible, as the use of a porous coating. This is not feasible, because of the corrosion products of zinc being soluble in seawater, and the use of the corrosive antifouling paint.

3.2 Binders.

The properties of zinc limit the choice of the type of binder. Soluble zinc compounds slowly saponify all esters. From vegetable oils zinc soaps are formed.

But also plasticizers of the ester types (phthalates!) may be attacked. Esters solvents should also be avoided. Most of these are acetates, and through solvent retention and subsequent saponification the very corrosive acetic acid and the highly soluble zinc acetate may be formed. RUDRAM (15) points out that scission products of oils are very reactive (lower fatty acids etc.) and may attack a zinc surface even in massive forms. Blistering is promoted in this way.

The degradation products of the binder may attack zinc. Insufficient stabilized chlorinated polymers and plasticizers are examples. Chlorinated solvents are not used in paints, but care should be taken if used in cleaning the surface or the use of a paint stripper.

Moisture also constitute in this case a hazard because it facilitates the reaction of zinc. Consequently, the binder should not contain appreciable quantities of water.

Zinc forms soluble complexes with amines and consequently amine cured epoxy resin coatings may give some trouble. Some additives (antisetling agents, surface active agents) contain amine groups or are salts, which react with zinc. These agents should be avoided.

In our experimental work we have used several vinyl copolymers, chlorinated rubber etc. which we could expect to be stable with zinc.

In theory the sprayed zinc coating could be embedded in a solventless coating, but it seems that these are too viscous to apply in practice.

KENDERI (13) reported about this, however, VALENTINE (16) suggests using paints with a high percentage of binder, and RUDRAM (15) warns against the absorption of medium, leaving unbound pigments on the surface. It appears that only careful formulation may avoid these pitfalls.

4 Raft tests.

4.1 The panels.

For the experiments we have used panels of steel 37, which measured 400 × 400 × 3 mm with three holes of 25 mm on the topside.

One specialized company has applied all the sprayed zinc coatings. All panels are zinc sprayed with 99.99 % Zn zincwire. We made trials with zinc coatings from 30 to 300 microns. We have found fairly large deviations on the individual panels, and the thickness given should be considered as a mean.

The panels were exposed just under the low tide level, and the sides of the panels facing the sun were somewhat more attacked than the "dark" sides.

All panels had one coat of a vinyl antifouling paint, otherwise marine fouling should have obscured the defects. This is not essential in view of the discussion, and we have omitted this, when we mentioned the systems.

All panels were painted in our laboratory, about one half to one month after reception.

4.2 Performance of panels during immersion.

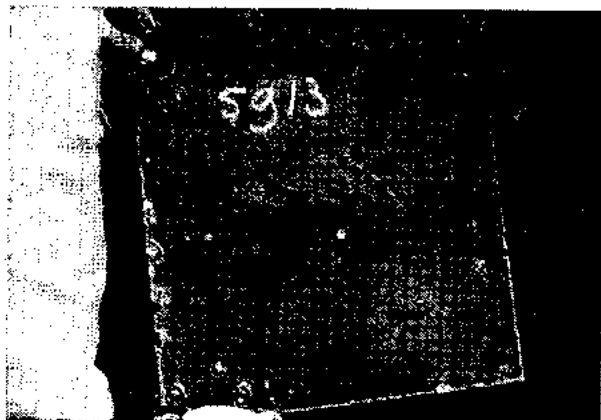
The development of blistering is illustrated with the pictures of panel 5913, after two, three and a half and five and a half months immersion in the sea. This is an example of a pretreatment of washprimer and five coats of a vinyl chloride-vinyl-iso-butylether binder with normal pigments (approach one, closing pores). In the trial 5913 (detail) with 150 microns zinc the coat is attacked, but there is no underrusting: after

the breakdown of the organic coating the zinc coating protects the steel. In the latter picture it is demonstrated how the attack proceeds from one central point (fig. 2). This will be treated under "discussion" paragraph 6.

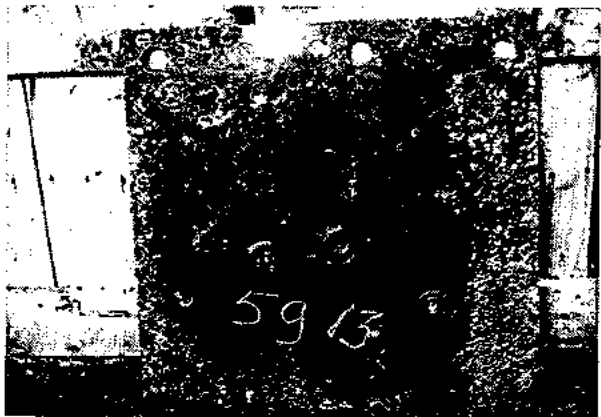
The difference with underrusting of sprayed aluminium panels (5915) discussed in the next paragraph is striking.

The use of an aluminium pigmented coating only did not produce good results. We investigated a number of mixtures of flaked pigments, and found that a chlorinated rubber flaked pigments paint could give reasonable results, if sufficient coats were applied without pretreatment.

6211 give examples of the effect of one to four sealers after three and six months immersion. Good results may only be obtained with at least four coats of sealer! (fig. 3). We continued our series with the



a



b



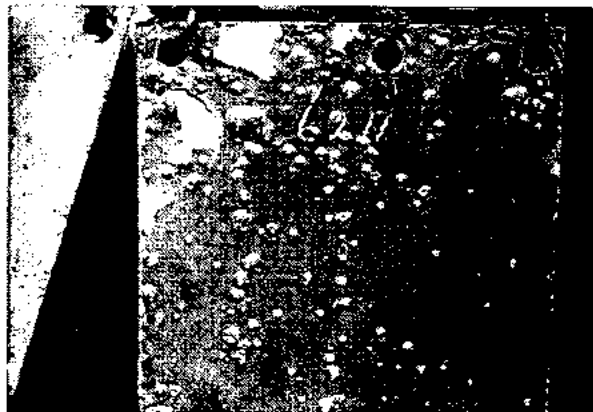
c

FIG. 2. — Development of blisters. Sprayed zinc steel, 150 microns, with washprimer, and five coats of vinyl-chloride-vinyl-iso-butylether binder, no special pigments.

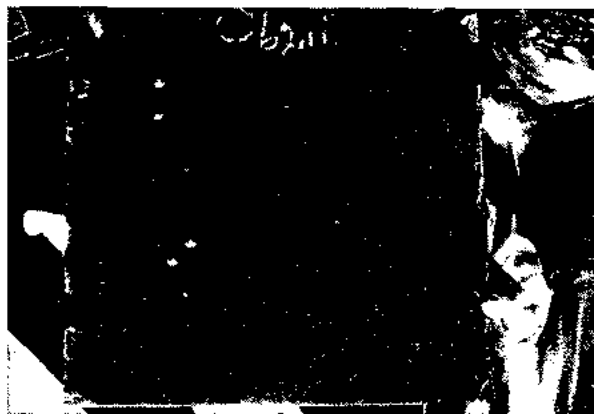
a) After 2 months immersion ;

b) After 5 months immersion ;

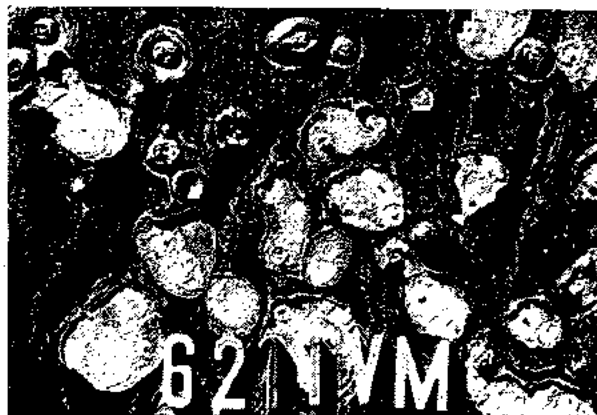
c) The paint is removed from one of the blisters. It is clearly seen that the attack initiated from one central point and proceeded in concentric circles. At a well defined frontier the attack halted. (Compare also FIG. 9).



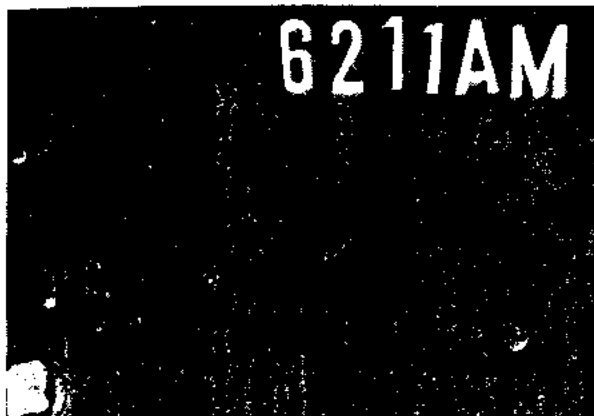
a



b



c



d

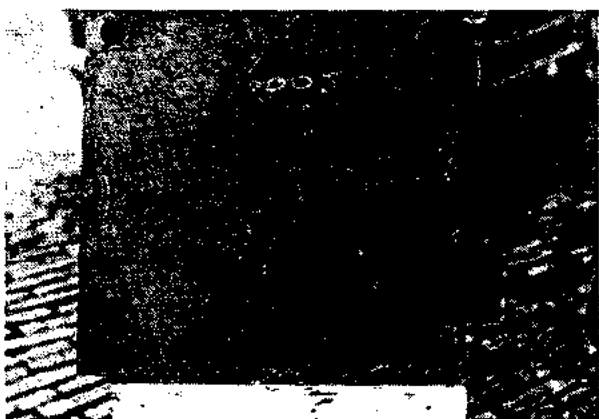
FIG. 3 (6211). — Influence of sealers with flaked pigments and chlorinated rubber binder on sprayed zinc steel, 150 microns. a) and b) Left side one, right side two coats. c) and d) Left side three and right side four sealer coats; a) and c) After 3 months, others after 6 months immersion.

combination of approaches 1 and 2. Some influence of the thickness of the sprayed coating may be expected.

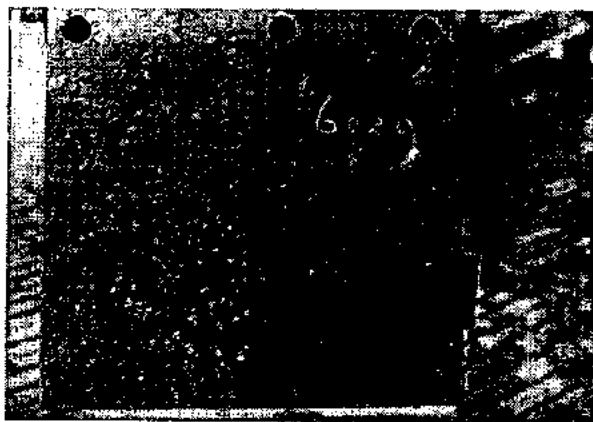
We investigated 0, 100, 200 and 300 microns sprayed zinc steel in a series pretreated with washprimer, and a paint system on the left side of two and right side of four coats of an aluminium/vinyl chloride vinyl-iso-butylether binder.

This system has given on steel perfect performance (6005 V). With two coats on the sprayed zinc we obtained blistering, but with four coats no such failure was noticed (example 6029 V, 200 microns Zn). The attack is for the three zinc sprayed panels about the same: compare 6026 V, 100 microns. It may be that the thicker zinc coats give a somewhat better performance (fig. 4). A vinyl acetate — chloride copolymer binder has given the same performance.

Panels 6031 V and 6034 V (200 and 300 microns sprayed zinc coating respectively) were pretreated with (left side) diluted phosphoric acid and (right side) washprimer and two coats of vinyl aluminium. The pretreatment with phosphoric acid gave much better results than a washprimer (fig. 5). The antifouling also prevented blistering to a considerable extent, as seen in detail 6034 A where 1 dm², without antifouling paint, blistered severely (fig. 5b).

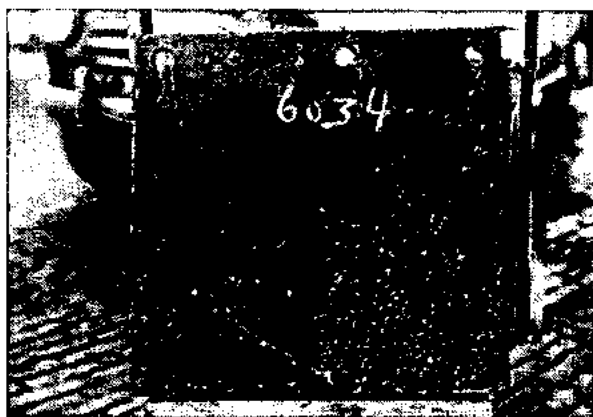


a

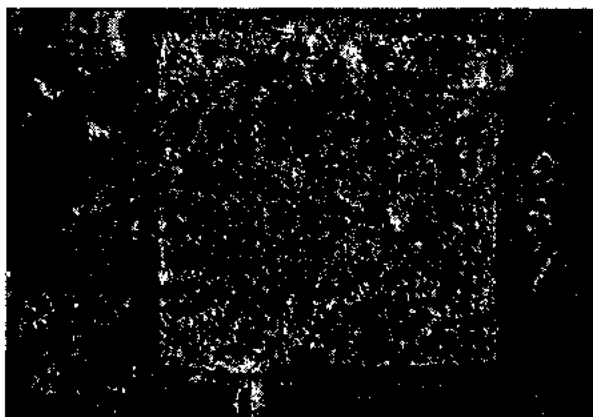


b

FIG. 4. — Panels pretreated with washprimer. Left side two and right side four coats of vinylchloride-vinyl-iso-butylether binder/aluminium paint. After 6 months immersion. a) Steel panel (6005); b) Sprayed zinc, 200 microns (6029).



a



b

FIG. 5. — Panel a pretreated left diluted phosphoric acid, right washprimer and two coatings of vinylchloride-vinyl-iso-butylether/aluminium paint. After 6 months immersion.

a) Sprayed zinc 300 microns (6034);

b) Detail of other side of 6034 (A 34).

Right side pretreated with diluted phosphoric acid. In the square no antifouling paint was applied. Notice difference in blistering.

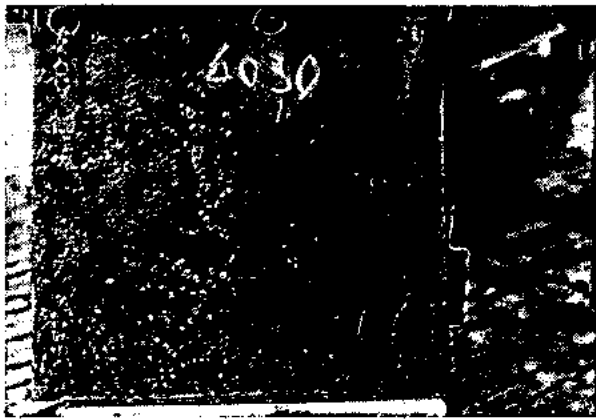


FIG. 6. — Panel, pretreated with washprimer. Left two coats and right four coats alternating vinylcopolymer/aluminium paint and vinyl-iso-butylether/aluminium paint. Sprayed zinc, 200 microns. Immersion during 6 months.

COLEGATE (6) reported that aluminium disappeared from the finishing coat. We did not observe this on our raft trials. It may be connected with electro-motric forces discussed in paragraph 5.

In the next series we applied the approaches 1 through 3 : pretreatment of washprimer; and alternating : left one and right two coats of aluminium/vinylcopolymer, left one and right two coats of aluminium/vinylether coating on the panels 6006 V and 6030 V (0 and 200 microns zinc respectively) (fig. 6). The picture was sub-

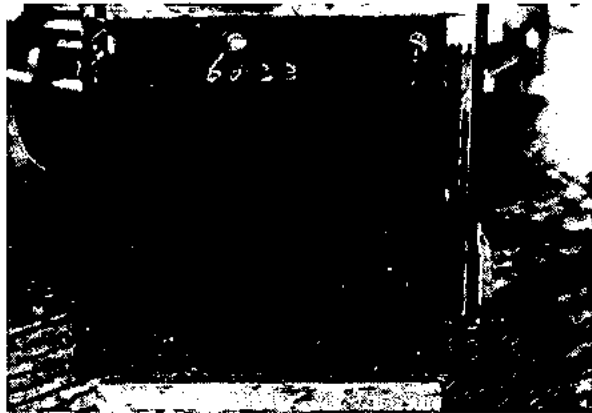
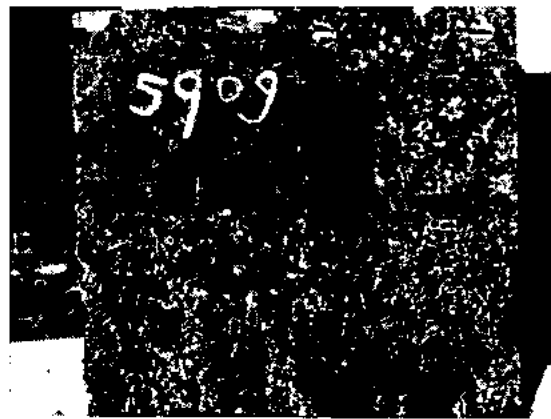


FIG. 7. — Same type of paint as FIG. 6, but with modified formula. Sprayed zinc, 350 microns (6033). Immersion during 6 months.

tially the same but from further investigations in this direction it became clear, that good results could be obtained with modified formulae as in our trials on panels 6006 A and 6033 A (0 and 350 microns zinc respectively) (fig. 7).

Panel 5954, 150 microns zinc, coated with paint, formulated according to these approaches, was also in good condition. We have not noticed any influence from the thickness of the zinc coat, however. The same applies to panels 6211 (fig. 3).

From all our experiments we conclude that for a good coating all three approaches mentioned should be considered. We have found one rare exception : it is possible to formulate a very good coating with



a



b

FIG. 8

- a) Sprayed zinc steel, 150 microns, coated with epoxy primer and coaltar epoxy coating, 300 microns (5909). Without antifouling. Immersion during 6 months.
- b) Hot dip galvanized steel (6209). This picture shows the excellent adhesion of a coaltar epoxy coating 400 microns on a suitable primer.

an epoxy polyamide primer and a coal tar epoxy coating (This means a barrier coat only, total thickness of 300 microns). The panel 5909 is an example of this on zinc sprayed steel and 6209 on hot dip galvanized steel (fig. 8).



a

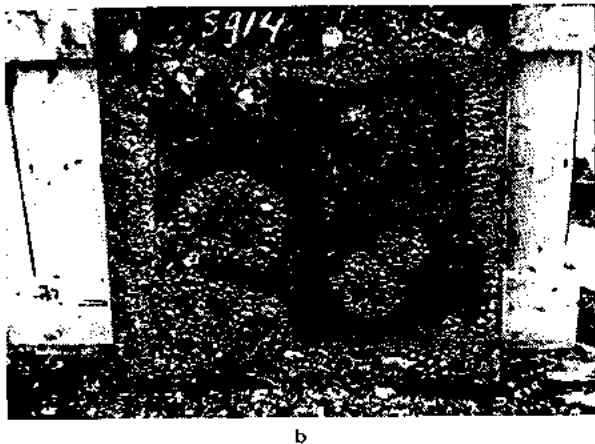


FIG. 9. — The same paints as on panel 5913 (fig. 3) on sprayed aluminium steel 60 microns.
 a) After 3 1/2 months immersion ;
 b) After 5 months immersion.
 Notice rapid development of blisters.

Another example is a plastisol coating (5912 V). The thickness being 500 microns. The adhesion was bad, but the sprayed zinc coating was not attacked. A plastisol is a stoving paint, which must be cured at 180°C. Only in special cases it may be of interest for immersed constructions.

4.3 Sprayed aluminium steel during immersion.

The use of sprayed aluminium is discussed several times in literature, and the appreciation shows great deviations (2, 13, 14, 15 and 19).

The trials on our raft were not good. The deterioration was much faster than with sprayed zinc. This may be seen from the sequence of pictures taken from our trial 5914, after three and a half and five and a half months (fig. 9), compared with the sprayed zinc panels 5913 and 5917, coated with 60 and 150 microns aluminium respectively.

The sensitivity is also illustrated by the plastisol coatings on panel 5912 and 5918 (150 microns zinc and aluminium respectively). The aluminium coated panel only showed blistering.

We have also adopted the approaches 1 through

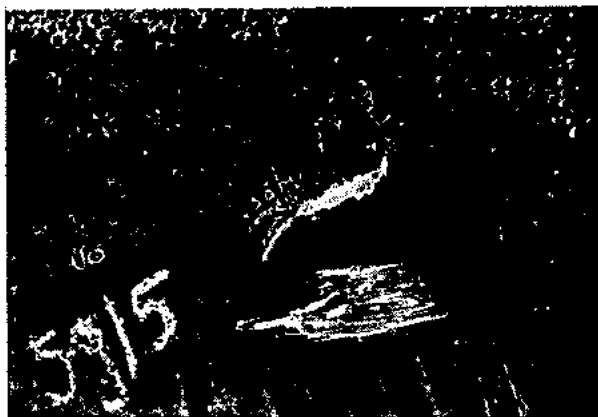


FIG. 10 (5915). — Sprayed aluminium steel. Severe under-rusting under attacked part of coating.

3 but it was revealed that severe blistering also occurred (panel 5920). After destruction of the paint, zinc still protects the steel (5913). The paint on panel 5915 (60 microns sprayed aluminium) was attacked and in the attacked parts we found severe under-rusting. The protection in seawater is insufficient (fig. 10).

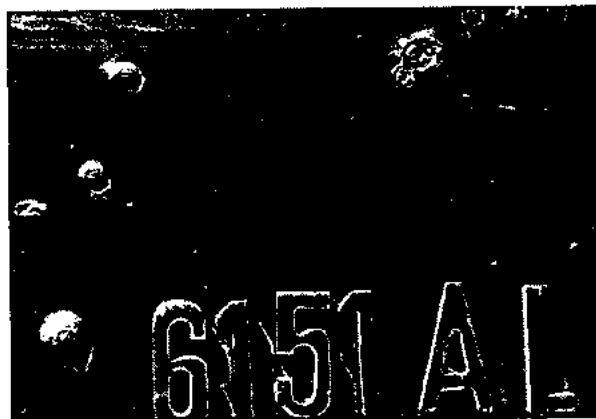
The results of the trials with aluminium sprayed panels in seawater were unsatisfactory and we discontinued these experiments.

4.4 Performance anticorrosive pigments on sprayed zinc steel.

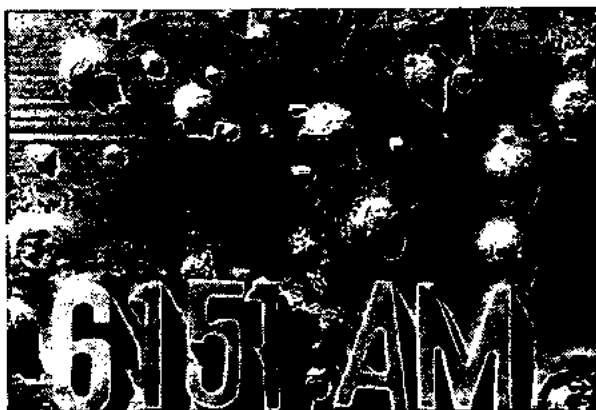
Zinchromate we first tried. We applied on a sprayed zinc panel, 150 microns, in three, two and one coats (6151). The immersion test was made during seventeen and a half months (two summer and one winter season).

From the intermediate pictures, which are not included, it follows that during winter time the blistering did not develop very much. During the first summer blistering was seen with one primer coat, the second year with two primer coats. In the three detail pictures 6151 we see the surface after seventeen and a half months with three, two and one primer coats (fig. 11). It is clearly shown by this example that a heavier coat will give a better performance. The same paints were applied on hot dip galvanized steel. After sixteen and a half months the same trend was found, the differences were not so marked (6206), however. The same conclusion applies to one, two and three coats of basic silico lead chromate.

The next step was to compare some anticorrosive



a



b



Fig. 11 (6151). — Sprayed zinc steel panels, 150 microns with zincchromate/chlorinated rubber primer. Detail pictures of the coating after 70 1/2 months immersion.

a), b) and c) With three, two and one primer coats respectively. Notice difference in blistering. (The height of the numbers is exactly 2 cm.)

pigments. Two chlorinated rubber primer coats were applied pigmented with red lead, basic silico leadchromate, calcium plumbate and zincchromate on zinc sprayed steel 30 and 150 microns respectively, pretreated with washprimer. Blistering was already noticed in the red lead and basic silico leadchromate primers after one and a half month (fig. 12).

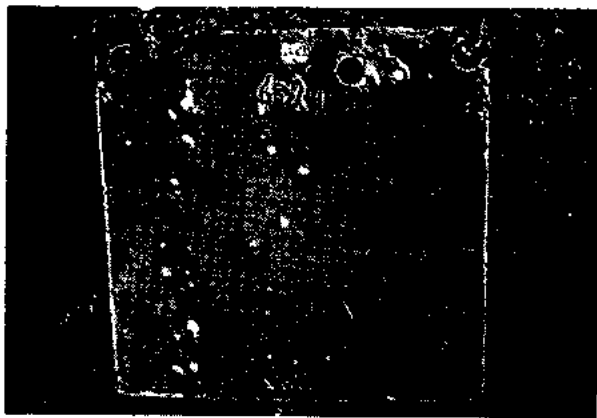


Fig. 12 (6329). — Sprayed zinc steel, 150 microns pretreated with washprimer and two coats of a chlorinated rubber primer, pigmented with (left to right) redlead, basic silico leadchromate, calciumplumbate, zincchromate. After 5 months immersion.

The other two primers showed only minor blistering. The back showed the same sequence. After five months the situation had not changed substantially.

The blistering was less on the panel sprayed zinc 30 microns. The behaviour of calcium plumbate was remarkable, trials on steel gave severe blistering already after a short time.

On a hot dip galvanized panel early blistering also occurred, but there was no significant difference between the primers, zincchromate appeared somewhat better, however.

The general conclusion from these trials is that the type of pigment has some influence. Zincchromate

is effective, if applied properly in sufficient thick coatings, so it may act as a barrier coating. The use of a washprimer is to be preferred.

5 Influence of temperature and pressure differences.

Examples are known in literature of drilling platforms which are constructed of sprayed zinc steel in deep waters, as in Lake Maracaibo (3, 6 and 8) and more recently along the sea coast.

The temperature of the water depends on the solar energy. WARTENA (17) gives examples and calculations and he shows that temperature differences become important over 10 to 20 meters depth in an isolated lake. This is also clear from qualitative reasoning.

The rays of the sun are absorbed and penetrate only to a certain depth. This layer is heated and flows on top of the colder layer, which is not warmed up. There seems to be only a relatively small interface between the warm and the cold layer. The amount of the solar energy depends on the altitude of the sun, which varies with the seasons. The water in the Lake of Maracaibo has a very complicated structure: an open connection with the sea, fed with both sea and river water, considerable variations of temperature, differences in salt content, etc, which are discussed by COLEGATE (6), FINLEY (8) and BAPTISTA (3). The discussion of WARTENA may be used as a guide only here. MAYNE (29) has pointed out that properties as ion passage of a coating depends also on the concentrations of ions in solutions. This complication shall not be considered here.

The pressure difference is also considerable (every 10 m about 1 atm) and HOCHWEBER (10) has pointed out that this may also be a source of blistering.

BALLARD and MANSFORD (2) point out that zinc shows a reversal of polarity at about 60°C. But this temperature is normally not reached in lakes, estuaries, etc. and will not be considered here.

The Nernst equation gives the dependency of the electrical potential E to the absolute temperature T for a metal M in solution, concentration C_M , pressure constant. In this way we may estimate the effect of potential difference:

For a ν valent ion M this is:

$$E = E_0 + \frac{RT}{\nu} \ln C_M \quad (1) \quad R = \text{gas constant}$$

$F = \text{Faraday}$

Consider C_M constant, and the temperature difference is $T_1 - T_2$. We find:

$$E_1 = E_0 + \frac{RT_1}{\nu F} \ln C_M \quad (2) \quad \text{and}$$

$$E_2 = E_0 + \frac{RT_2}{\nu F} \ln C_M \quad (3)$$

The potential difference between these cells is:

$$E_1 - E_2 = (T_1 - T_2) \frac{\nu F}{R} \ln C_M \quad (4)$$

This equation is only valid under equilibrium conditions.

For a construction in a lake we must consider it as a qualitative guide only. High concentrations as $C_M = 1$ ($\ln C_M = 0$) are not possible and with lower concentrations $E_1 - E_2$ will become greater. The picture is very complicated because many ions are present and the solution is not uniform, however. Another complication presents the solubility and distribution of oxygen. We might expect the warm upper layer to contain less oxygen than the cold layer under pressure.

To evaluate this possibility — the effect of temperature dependent element — we have made some qua-

litative trials. We made a laboratory arrangement according to fig. 13, which served as a model of the circumstances in deep waters. A U-formed steel strip D was placed with one extremity in beaker A and the other extremity in B.

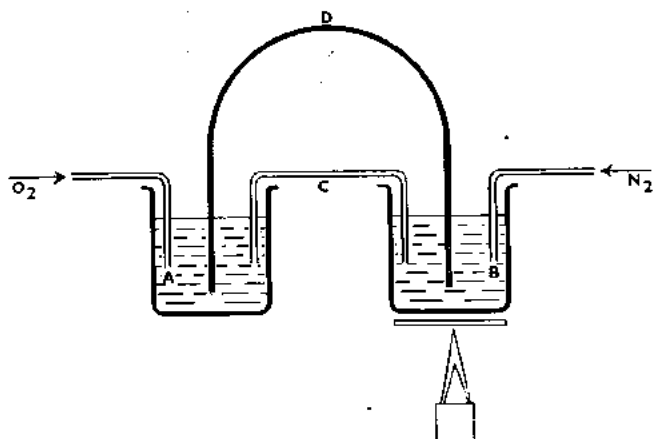


FIG. 13

A liquid bridge C completed the circuit for electrical current. In a lake the warm upper layer contains less oxygen than the compressed cold lower layer (general solubility behaviour of gasses in fluids). Consequently we had to run our tests in a heated beaker B (with nitrogen) at higher temperature and a beaker A (with oxygen) at room temperature.

We treated the U-steel strip with washprimer and four coats of vinylchloride-vinyl-iso-butylether/aluminium paint. Even after prolonged tests at room temperature, no apparent deterioration was noticed afterwards. We heated beaker B (with nitrogen) to about 50°C. After 24 h. blistering became visible, and afterwards underrusting too. The seawater in beaker B became brown, polluted with iron oxides (brown), but in beaker A the liquid was clear. Sprayed zinc U-steel strip behaved

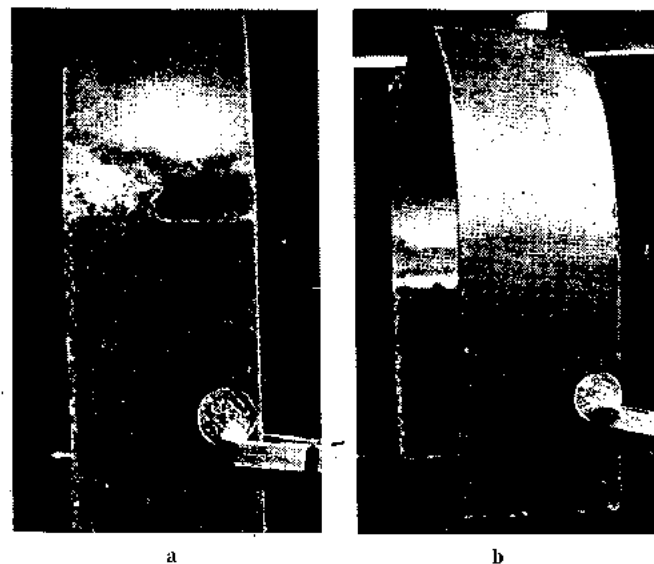


FIG. 14. — Sprayed zinc U-steel strips, pretreated with washprimer and four coats of vinylchloride-vinyl-iso-butylether. a) Heated to about 50°C, with nitrogen; b) Room temperature with oxygen.

the same way but only after two to five \times 24 h. The blisters were much smaller. On the cold oxygen side A no blisters (except on the edges) were formed. In the latter case the blisters were much smaller (fig. 14).

Control strips placed in beaker A or B — without connection C — at room and elevated temperature showed no signs of deterioration. This proved that blistering was due to the different circumstances in A and B connected.

If we heated A only, blistering proceeded in another way. Blistering is very irregularly distributed over the immersed surface, large areas were free from blistering.

If immersed in hot water with either oxygen or nitrogen, no blistering occurred.

As could be expected from the Nernst equation, it was shown experimentally that blistering is promoted by different temperatures. In practice the situation is much more complicated. We have already pointed this out earlier in this paragraph.

HOCHEWEBER (10) has seen development of blisters through pressures. It is known that the potential difference is dependent on pressure (21):

$$E_p = E_0 + \frac{P - P_0}{\nu F} (V_0 - V)$$

The compressibility of water is small, and only at a high pressure this effect may become of some importance.

HOCHWEBER reports that in ordinary water the effect is not visible below 60 kg/cm². This is not met with normal immersion in seawater. But it may assist the total effect. (See also discussion).

6 Discussion.

The central problem in the discussion of organic coatings on sprayed zinc steel, immersed in seawater is the severe blistering. In all the experiments which we carried out this is the only failure noticed. Hardly any coating in the paint field exists which is not permeable, and we had to expect that at any rate some water in one or another physical form would reach the zinc.

The observations of NEWMAN (18) on zinc rich primers seem to us of utmost importance. Time lacked to verify this in our work. The surface structure of the zinc rich primer depend on the history of the complete coating system. After immersion in seawater the surface was completely different from specimen immersed in tap water, salt spray, etc, and did not show the complete closed surface. Other authors as WIEDERHOLT (25) have stressed that the corrosion products, in seawater are soluble, contradictory to normal weathering and through osmosis the formation of blistering is possible.

The beneficial effect of acids and washprimers is very important. By this pretreatment the pores are closed! The observation of KENDRI (13) may be of special interest. He draws attention to the long lasting of sprayed zinc coatings. This may be found in cases where the zinc coating is subjected to mild conditions. The pores are sealed, and the zinc coating is completely corrosion resistant. However, if zinc hydroxyde is formed (and not basic zinc carbonate or zinc oxychloride) no passivated or sealed coat is formed and the zinc coat is desintegrated at an early stage.

We have always found a gelly zinc hydroxyde and—chloride mass in the blisters. All our observations point out to the formation of soluble zinc compounds during immersion in seawater. The porous structure is not closed following immersion. The blistering may be eased by creeping attack parallel to the steel surface. In this way the formation of circles (fig. 2c) could partially be understood.

FAUST (7) et al. discuss the attack from the steel-zinc interface under tropical conditions. ANDERSON (1) only used one or two organic coats. He reported that the organic coatings were badly damaged, but that the steel was protected, however. The loss of weight becomes somewhat higher with a heavier zinc coat.

The blistering is of course facilitated by the loose parts, as noticed by HOCHWEBER (10) and droplets of zinc on the surface, where the attack probably starts.

We have shown by experiments that an electrochemical attack is also possible and we conclude that in this way for certain constructions in deep waters of different temperature levels the blistering is strongly promoted. Extreme high pressures will also work in the same direction, especially with rapid changes.

A complete evaluation of the work of HOCHWEBER (10) needs some extension: should the blistering also occur if the high pressure is only present during a short time and during immersion in seawater. The force imposed by the wash of the waves may be of importance. In the constructions of the Netherland Delta plan pressures of 134 tons per meter are taken into consideration, and the trials were made at 900 and 2,200 kg/cm² by vibration (24). These figures are well above the minimum given by HOCHWEBER (10) (60 kg/cm²).

We have studied coatings under cathodic protection on steel (22). Here blistering may be a failure along with loss of adhesion, and it appears that similar forces work here. The blistering of zincchromate primers always gives blisters with yellow heads. This strongly suggests that the chromate migrates from the coating, and does not add to the protection of the steel.

By using more organic coats the possibility of migration through all coats is very small, and so only the principle of the barrier coat is reached, and an active anticorrosive pigment may not give the principle protection.

It is very remarkable that the same coatings, which behave well under cathodic protection are also suitable for painting sprayed zinc steel during immersion. This is particularly noticeable with the coal tar epoxy systems.

The porous structure of sprayed zinc coating may also involve the absorption of binder. This means that the properties of the coating change to the higher pigmented coatings. The effect of this is not known, because the porous volume and the ability to take up medium is unknown. As primers are highly pigmented, it may be that through absorption the primer is more porous than should be desirable. RUDRAM and BULLET (15b) have reported a case. After six weeks intensive loss of gloss and advanced chalking was reported, although three coats of paint had been applied. From our own results we cannot judge the effect, however.

The literature about sprayed aluminium coatings shows great deviations of appreciation. EVANS (26) has shown in some experiments that sprayed aluminium coatings performed much more satisfactory in the presence of sodium chloride than sprayed zinc coatings. The trials were made without organic coating. Aluminium is not toxic, and to avoid marine growth, an antifouling paint is necessary, and consequently a complete paint system.

RUDRAM (15a) discusses the oxide coating, and for this reason the sprayed aluminium coating may be less effective in the early stages of exposure. Under normal conditions the corrosion products will fill the pores. BALLARD (2) reports extensively about the good qualities of sprayed aluminium, immersed in seawater, also with organic coatings. WIEDERHOUT (25) reported rusting in the presence of chloride ions with laboratory trials.

SCHRÖDER (14) reported unsatisfactory behaviour in the presence of chlorides during raft trials.

EVANS (26) states that it takes time to develop the protection by sprayed aluminium.

We have already shown (4.3) that our results were very disappointing. Our panels were painted about half a month to one month after the application of the sprayed aluminium coating. It may be that the paint has prevented the external part and the part in the filled pores to act as cathodes. Under the heavy barrier coat the steel was not attacked — contrary to other coatings — and the gelly found was white and not brown. (no iron present).

7 Conclusion.

From the experiments and considerations discussed it follows that successful coatings may be formulated for sprayed zinc steel immersed in seawater. For sprayed aluminium coatings we did not find a satisfactory coating.

The choice of the organic coating has to depend upon the service conditions of the construction, however. No simple solution is possible. The minimum requirement for the organic coating system is to seal the pores of the sprayed zinc coating and to prevent entering of water.

Acknowledgements.

The author wishes to thank Messrs. Koninklijke Lak-, Vernis- en Verf-fabriek Molyn & Co N.V., Dutch Member of the Transocean Marine Paint Association for their permission to publish this paper. He also gratefully acknowledges that the work reported has been executed by several co-workers and assistants over a number of years.

Literature references.

1. — ANDERSON. — *Corrosion*, 15, 412 (1959).
2. — BALLARD AND MANSFORD. — First International Congress on Metallic Corrosion, 511-514 (London 1961).
3. — BAPTISTA AND FINLEY. — Paper 28 Section VII of the Sixth World Petroleum Congress, Frankfurt/M, June 1963.
4. — BIGOS. — *Good Painting Practice I*, p. 400 (Steel structures Painting Council, Pittsburgh 1954).
5. — CLAXTON. — *Metal Finishing Journ.*, 9 (99) 83-95, 104 (1963).
6. — COLEGATE. — The corrosion of marine structures and its prevention. In: Corrosion problems of the petroleum industry, S.C.I. monograph No. 10 (London 1961).
7. — FAUST. — Proceedings symposium on preservation for mobilisation requirements, oct. 1956 PB 131007. U.S. Naval Civil Engineering research and evaluation laboratories. (Port Huemene, California).
8. — FINLEY. — *Materials Protection*, 2 (5) 61 (1963).
9. — HOARE. — *Corrosion Technology*, 6 158 (1959).
10. — HOCHWEBER. — *Bull. Assoc. Suisse Electiciens*, 51 (4) 701-707 (1960).
11. — VON HOFER. — Rostschutz Grundlagen durch Metallspritzschichten See: Schumann: Das Buch vom Rost, 2nd Edition, Wiesbaden 1960, p. 228.
12. — JORDAN. — *Painting sprayed metal coatings. Metal Finishing Journal*, 5 (57) 307 (1959).
13. — KENDERL. — Paper presented to the 2nd Section of the 3^o Congrès de la Fédération de la Corrosion Brussels, June 1963.

14. — KLEINSCHMIDT UND SCHRÖDER. —

- a. Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Wasserbau Sonderheft Korrosionsversuche No. 17, 1962.
- b. Paper presented to the 4th Section of the 3^o Congrès de la Fédération de la Corrosion, Brussels, June 1963.
- c. Schiff und Hafen, Sonderheft Korrosionstagung 1960, p. 96.

15. — RUDRAM. — a. *Chem. and Ind.*, 1960 (53) 1608.

RUDRAM AND BULLETT. — b. *J.O.C.C.A.*, 44, 803 (1961).

16. — VALENTINE. — Paper presented to Industrial Finishers Convention, London, May 1961.

17. — WARTENA. — The climate and evaporation from a lake in central Iraq. Thesis, Wageningen 1959.

18. — NEWTON. — *J.O.C.C.A.*, 47, 942 (1964).

19. — ROSS, SMITH AND MANSFORD. — 11. Kongress der Europäischen Föderation Korrosion, p. 172 (Frankfurt/M 1958).

20. — CAUCHETIEZ. — *Corrosion et Anticorrosion*, 8 (12) 472 (1960).

21. — MULLER-POUILLET. — *Lehrbuch der Physik* 11 Auflage, 4 Band 4 Teil A 532 (Braunschweig, 1934).

22. — DE VLIETTER AND BRAKKEE. — *International Shipbuilding Progress*, 9,238 (1962). *Schip en Werf*, 29 226 (1962).

23. — PARKER. — *Metal Finishing Journal*, June 1959 to October 1951.

24. — a. DE BACK. — b. VOLKERS. — *Lectures: Bond van Materialenkennis; meeting Utrecht, November 20th, 1963.*

25. — WIEDERHOLT. — *Schiff und Hafen, Sonderheft Korrosionstagung 1960*, p. 105.

26. — EVANS. — *The corrosion and oxidation of Metals*, Chapter V (London, 1960).

27. — TAYLOR AND TOLLEY. — *Inst. Met. J.*, 90 (4) 114 (1961).

28. — LEBERGER. — *Construire (Suisse)* 1962 (169) 17.

29. — MAYNE. — *Industrie Chimique Belge*, 28 1239 (1963).

Appendix I.

ROSS et al. (19) and PARKER (23) have published pictures from etched sprayed zinc. Pores are not visible, because etching by alkalis obscures the pores by reaction products.

We may estimate the volume of all pores, however, if the specific gravity is known. We presume that the zinc coating is build up homogenous.

If we consider the ratio of the zinc and zinc oxide in the etched surface proportional to the same in the contents of the sprayed zinc, then it may be calculated as follows. From the pictures we estimate the area of zinc b cm² and of zinc oxide a cm²; while a + b = 1 cm².

We shall consider a volume of 1 cm³, then a cm³ ZnO and b cm³ Zn will be present.

The specific gravity of zinc is 7.14, of zinc oxide 5.6 and of sprayed zinc S. The weight of one cm³ is: 5.60 a + 7.14 b (1)

The discrepancy between calculated and determined values (zinc or zinc oxide contains no pores)

can be calculated. After rearrangement we find that the porosity will be:

$$\frac{7.14 - 1.54 a - S}{S} \times 100 \%$$

The calculated values are given in table I, and plotted in fig. 15.

Table I.

| S \ a | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 1.0 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| 4 | 79 | 75 | 70 | 67 | 63 | 40 |
| 5 | 43 | 40 | 37 | 34 | 30 | 12 |
| 6 | 19 | 17 | 14 | 11 | 9 | |
| 0 % pores at S | 7.14 | 6.99 | 6.83 | 6.68 | 6.52 | 5.60 |
| Curve | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

TAYLOR and TOLLEY (27) have made an extensive investigation. They have shown that the coating is porous, and that the pore volume is dependent upon several factors. The method used is also of influence. They give also a pore size and distribution. The specific gravity is 4.2. The zinc oxide 0.4 — 2.2 %. The support is a plastic material, however. VON HOFFE (11) gives in a table the specific gravity to correlate these figures, because in most cases only one constant is

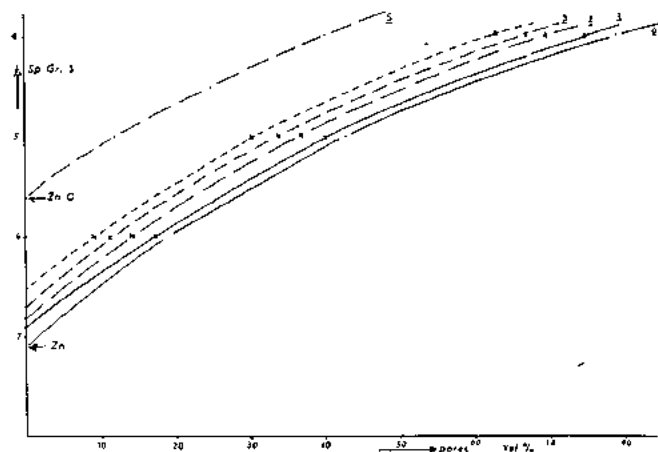


Fig. 15. — See table I: Pore volume percentage versus specific gravity of sprayed zinc.

given. The figures given for the porosity also show considerable deviation. The figure given by JORDAN (12) of 70 % must exaggerate the situation.

From the formula developed, and the graph, it follows that by a given specific gravity the porosity do not show great deviations; and that pore volume and specific gravity are fairly closely related.

We have included curve 0 for pure zinc and curve 5 for pure zinc oxide as limits.

We are aware of the discrepancy with the figures given by TAYLOR and TOLLEY. Partly this may be due to the isolated pores, which have no connection with the surface, however.



NAVIGATIONAL BUOY CORROSION AND DETERIORATION

BY F.W. FINK, R.G. FULLER, L.J. NOWACKI, B.G. BRAND AND W.K. BOYD

BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE
U.S.A.

SUMMARY

The information and opinions of this paper are those of the authors and do not reflect the official position of the U. S. Coast Guard.

A survey of the problem of maintaining navigational buoys on station has been completed recently for the U.S. Coast Guard by Battelle Institute, Columbus, Ohio. To reduce costs and in some cases to take advantage of the availability of longer lasting sources of energy, it is desired to extend the period between scheduled maintenance, especially for buoys in tropical waters to five or more years. In tropical waters, under present conditions, after only one to two years buoys need to be serviced and repaired.

The U.S.C.G. has some 25,000 steel buoys in use. Some are as old as 30 years and have riveted instead of welded joints. Buoys may weigh 11 or more metric tons and be 10 or more meters in total height. The heavy anchor chain usually is made of open-link forged steel. A major problem is the relatively short life of the bare forged steel chain and shackles by erosion, corrosion and fouling. The combined weight of fouling

on the anchor chain and the immersed portion of the buoy, in an exceptional case, may cause a buoy to sink. In order to increase the period for a navigational aid to remain on station before maintenance is required, improved methods of protecting steel need to be applied.

The survey discusses presently used vinyl anticorrosive and antifouling paint systems. Proposed newer paint systems for future experiments also are discussed.

Gradual replacement of the massive steel buoys with lighter weight construction also is under consideration. Several designs are proposed. The savings due to easier handling would be expected to more than make up for the higher initial cost. For example, a fiberglass-reinforced plastic buoy protected on the immersed section with a metallized layer of copper, say .015 mm. thick, is expected to have longer life on station than the vinyl coated steel buoys. The use of organotin antifouling formulations has been suggested for experimental aluminum buoys to avoid problems with copper- or mercury-containing formulations.

INTRODUCTION

A navigational buoy on station in the open ocean is exposed to deterioration in many forms. For instance, the identifying paints or markings on the buoys must be resistant to seawater splash, to intensive solar radiation, to moisture and fog, and even to bird droppings in some regions. The underwater portion of the buoy must be protected from corrosion and from marine fouling organisms. Fouling on the buoy and anchor chain in some regions may be so severe that freeboard is reduced to the danger point.

To anchor a buoy, a large-sized sinker is used. Most often, these are made of concrete. Heavy open-link chain is used to moor the buoy to the sinker. When the buoys are on station, they tend to move with the shifting action of the tides, currents, winds, and waves. Often the slack chain at the ocean bottom

moves back and forth from one side of the sinker to the other and when there are sandy or silty sediments on the bottom accelerated attack results as a result of combined effects of erosion and corrosion.

Corrosion control is only a portion of the problem. The mechanics of relieving a buoy on station and transporting it to and from the maintenance depots often costs much more and ties up more men and equipment than does the structural repair, painting, and overhaul of the buoy and its signal or identity system. Increasing labor costs, coupled with the availability of the newer long-lived, highly reliable portable power sources, make it mandatory to study methods of extending the present 1-to-2-year maintenance cycle to, say, 5 years in tropical waters.

PRESENT PRACTICE IN BUOY MAINTENANCE

Steel as a material of construction.

Steel for buoy construction has the advantages of being (1) readily available (2) easily fabricated (3) conveniently repaired by welding and (4) a low cost material. For a useful service life, however, it must be protected from marine corrosion and deterioration. This is accomplished, at the present time, by a thorough, but costly, maintenance program.

Factors in Buoy Deterioration.

Aside from the scheduled replacement of the energy

source for a buoy's lighting and warning system, the main causes of expense in buoy maintenance are related to the following conditions in service :

- (1) Mechanical damage, e. g., from collision.
- (2) Corrosion of metal structures.
- (3) Erosion and wear of matching components.
- (4) Marine fouling of immersed areas.
- (5) Weathering of protective paints.

Mechanical Damage.

A frequent cause of buoy is collision. For coastal buoys this is more frequent in areas which are subject

to fog, e. g., the area around San Francisco. Floating debris may cause damage to the paint system. Handling buoys in heavy seas is extremely difficult and buoys may be damaged in launching or retrieving. Damage to the anticorrosive and antifouling paint system may result in accelerated deterioration and require unscheduled maintenance.

Corrosion by seawater.

Seawater is a well-buffered salt solution compared with most other natural waters; it also contains suspended particles and living organisms. Corrosion factors include temperature, salinity, velocity, oxygen content, and biological activity. The biological activity in the ocean must be considered in any assessment of its corrosivity. The pH of seawater is normally 8 to 8.3. At great depths, the pH is expected to be lower than 8. In some regions, dead organisms, which descend from the surface layers, consume the available oxygen and tend to reduce the pH of the water at the ocean floor. If the seawater temperature at the surface is raised, the pH tends to become less. However, some CO₂ may be driven off, and this loss tends to counteract the change in pH with temperature. There is usually an excess base or alkaline reserve in seawater.

Solubility data for distilled water cannot be applied to seawater. For example, the solubility product for calcium carbonate in seawater of 19 per cent chlorinity at 20 C is 530 times greater than its solubility product in distilled water.

All the atmospheric gases are found in solution in seawater. Ammonia and hydrogen sulfide, while not found widely, can in certain circumstances cause severe corrosion troubles. Up to 60 milligrams of ammonia per cubic meter has been found in waters off the Norwegian coast, and values of the same order are found for the English Channel. Some inshore waters have higher values of ammonia. Hydrogen sulfide, produced by bacterial action, as commonly found in harbors, estuaries, etc. Corrosion problems arising from hydrogen sulfide are well known. Under exceptional conditions, as much as 33 ppm of hydrogen sulfide has been found in some seawaters.

The oxygen content is probably highest in Arctic waters and lowest in tropical waters. However, plants growing near the surface, e. g., in tropical water, will sometimes supersaturate the ocean water in their vicinity with oxygen. The oxygen content in such an area would be higher in the daytime.

Atmospheric Zone.

Unprotected steel corrodes rapidly in the atmosphere, particularly along coastal areas. The environmental factors (such as sun, ocean spray, rain, etc.) all play a role in the aggressive attack, even if only a very small amount of salt has reached the surface of the steel. The mixture of rust and sea salts tends to hold moisture next to the steel surface and provide for further attack.

In the case of steel buoys in service, another problem arises, namely, from birds such as sea gulls. Their droppings are acidic and often cause considerable attack on bare steel.

Splash Zone.

Usually, the highest rate of corrosion on steel is observed at the splash zone. The well-aerated seawater at the splash zone combined at times with changing conditions related to rainfall and to solar radiation all contribute to the rapid attack. On buoys the splash

zone is frequently covered by algae. When such a marine organism only partly covers the steel surface there is a possibility for differential-aeration cells.

Immersed Zone.

All steels are prone to corrosion by seawater. The corrosion rates for the various ferrous alloys under completely immersed conditions are very similar. The corrosion of ordinary iron and steel shows surprisingly uniform rates of attack when one compares experimental specimens from different parts of the world. A typical figure is 0.13 mm. penetration per year. Usually, local variations in the sea water have a greater effect on the corrosion than the presence of small alloy additions in the steel.

Higher corrosion rates are frequently observed in some regions. Local accelerating factors usually are found to be present. For example, the corrosion of immersed steel increases with water velocity. The critical speed for steel is about 6 meters per second according to some authorities. Suspended silt in seawater can greatly increase the rate of attack on steel. Fouling organisms can actually reduce the velocity at the metal-water interface and, in this respect, can reduce the corrosion caused by a high rate of flow. This would apply to steel buoys in strong tidal currents.

The presence of mill scale on a portion of the exposed steel greatly accelerates the rate of attack. It also should be mentioned that steel is corroded rapidly when in contact with such materials as copper-base alloys, nickel-base alloys, stainless steels, and certain low-alloy steels. On the other hand, contact with aluminium, cadmium, magnesium, or with zinc usually results in less corrosion for the steel since these metals are anodic to the steel.

Erosion and Wear.

Navigational buoys are customarily anchored at their stations by a wrought steel mooring chain held in position by a concrete sinker. This mooring chain normally is 1.5 to 3 times as long as the depth of the water. The concrete sinker may weigh several thousand pounds. Sufficient additional buoyancy must be provided in the buoy to compensate for the drag of the anchor chain.

The corrosion and erosion of the anchor chain is one of the most serious problems in the maintenance of Coast Guard buoys. Experience has shown that it is impractical to provide protective coatings to the individual links in the chain. The length of chain resting at or near the bottom often is surrounded by water containing suspended silt. In severe cases the rust coating from the chain is removed and the abraded steel usually corrodes at a higher rate. Where the links rub against each other there also is considerable wear.

Fouling.

Fouling, or the attachment and growth of marine organisms on submerged surfaces, is an important factor in buoy maintenance. Some marine organisms secrete corrosive products during their life cycle, which may cause local attack on the steel.

The fouling load on buoys and rigging in seawater may occasionally become heavy enough to reduce buoyancy and impair the function of the buoys as navigation aids. Perhaps even more important, fouling adds significantly to the effort of cleaning and surface preparation when buoys are removed from station for repair and refinishing.

In rather exceptional cases, buoys are reported

to be dragged under by the weight of fouling. Frequently, seawater leaks into the battery or acetylene gas compartment of a buoy that is awash, accelerating the loss of buoyancy.

It is of interest to consider the steps in the contamination of a surface by fouling. Surfaces exposed to seawater are first colonized by microscopic animals and plants. A distinct « slime film » composed of bacteria, protozoa, diatoms and rotifers forms on the surface. It is indicated that the film plays a role in the development of the fouling community.

Algae and a number of soft-bodied animal species including hydroids and tunicates may under some conditions make up a large proportion of the mass of fouling. They may attach directly to the submerged surface or to the shells of hard-fouling organisms.

The soft-fouling forms, both plant and animal, have a density near that of seawater and hence do not contribute materially to loss of buoyancy of structures on which they grow, even though the volume of the organisms may be considerable. In general, these forms are also less firmly attached than the hard-fouling and therefore present less of a problem with respect to removal for repair and refinishing of buoys.

Hard-fouling includes those organisms that secrete shells or structural elements of calcareous material. The hard-fouling organisms as a group constitute the most serious fouling problem because of the weight contributed and the difficulty of removal during repair operations.

Barnacles comprise a highly specialized group of arthropods. They differ from free-living forms in that the individual barnacle, after a brief freeswimming, larval stage, becomes attached to a suitable substrate and thereafter remains firmly attached throughout its further development. Barnacles secrete a cuplike, dense, calcareous shell that increases in size as the animal grows.

The so-called acorn barnacles are the important members of this group in coastal waters. Acorn barnacles are attached directly to the substrate by a calcareous cement, and the shell remains firmly adherent even after the barnacle has died. Several species of acorn barnacles are of essentially worldwide distribution and have been noted on buoys in practically all coastal sea or brackish waters.

The most important mollusks involved in the fouling complex are bivalves: oysters and mussels. Oysters can attach directly to buoy surfaces or may attach to the shells of other hard fouling, such as barnacles, already attached. When oysters grow directly on the surface of a submerged structure, the lower or attached half of the bivalve shell can be especially difficult to remove. The lower half of the shell is laid down to conform closely with the contour of the substrate surface, and is so tightly adhered that it often has to be chipped off with a metal tool. Oysters may attain a length of 10 cm. or more; when oysters constitute a major portion of the fouling complex the density of the fouling is relatively high. The thick calcareous shells also form a good substrate for the attachment of additional layers of fouling organisms.

Mussels are another very important hard-fouling form. Mussels characteristically appear in the fouling complex only after other forms, including both hard and soft-fouling, have become established. The rough surfaces presented by barnacle and oyster fouling offer a suitable substrate for mussel attachment, which is by strong fibers (byssus threads). In many locations, especially in temperate-zone waters, mussels ultimately become the dominant fouling, completely overgrowing the species that attach first. Mussels, like oysters and barnacles, have dense calcareous shells and thus reduce buoyancy of structures to which they attach.

The annelids are soft-bodied, segmented worms. Certain annelids, including species of wide geographic distribution, secrete calcareous tubes which may contribute significantly to the fouling load. When heavy tube-worm fouling occurs, the tubes are attached to the substrate only at the base and may grow outward from the surface in dense masses an inch or more in thickness and are firmly cemented together. These masses of calcareous tubes are sometimes mistakenly referred to as « coral », which they superficially resemble.

Fouling Succession.

The total mass of fouling on any submerged surface consists of a community of individual organisms, usually representing a number of different species, living in close proximity and interacting with each other in various ways. They compete for space, for food supply, and for access to the surrounding water that furnishes essential nutrients and oxygen. The competition may ultimately lead to the death of certain individuals, although the shells or other resistant parts of the dead organisms may remain as a part of the complex.

The time required to reach the stable climax community may be strongly influenced by the time at which a buoy or other structure is first submerged. This is because the different species making up the fouling community are subject to seasonal variations in breeding and growth rates. As a consequence the succession may in one case start with macroscopic fouling consisting predominantly of barnacles, while in the same location at a different season the succession may begin with a population made up largely of oysters or some other species. The order of succession is still further complicated by the fact that seasonal breeding cycles of the important fouling organisms are by no means consistent from year to year, for reasons that are not known. It is, therefore, practically impossible to predict accurately for a given location and for a given time of immersion just what the sequence of fouling attachment will be, or even what the climax community will consist of.

Water Temperature.

Water temperature is perhaps the most important significant factor influencing both attachment and growth of fouling organisms. Temperature directly affects breeding cycles and the release of larval forms for colonization of submerged surfaces. Indirectly, temperature affects growth rates of the important fouling organisms by influencing growth of species in the food chain that constitute the nutrient supply for the fouling species. Through these two effects, temperature also becomes the principal factor governing the geographical distribution of species. The characteristic seasonal sequences in breeding that have been worked out for different species in different locations are primarily a consequence of the seasonal changes in water temperature, but reflect also the influence of variations in light intensity on marine plant growth which in turn affects the food supply of animal forms.

In general, warmer waters are characterized by:

- 1) More rapid fouling of exposed surfaces;
- 2) Fouling attachment during a greater portion of the year;
- 3) Higher growth rates of fouling organisms, producing heavier fouling loads per unit time.

Water depth and distance from Shore.

Fouling may occur at all depths commonly encountered in coastal waters, viz., up to 200 meters or more. Only the fouling that attaches within the first 30 to

50 meters of depth is likely to have a significant effect on buoy performance. It is within this vertical zone that the hard fouling, which reduces buoyancy, and presents the greatest problem with respect to removal, predominates.

Fouling intensity tends to diminish somewhat with increasing distance from shore. There is likewise a change in species of organisms predominating in the fouling complex. Another factor in fouling is the velocity of the seawater past a submerged surface.

EFFECTS OF FOULING ON BUOYS

Reduction in Buoyancy.

The specific gravity of fouling dominated by mussels is about 1.3 and that of barnacle fouling slightly higher; for engineering purposes a specific gravity of 1.4 for typical fouling is considered to be a fair allowance (1). These values reflect the density of the calcareous shells of mussels and barnacles. No similar values are available for tube worms, but it can be assumed that the density of these organisms, which also secrete calcareous shells, is similar to that of mollusks and barnacles. On this basis, every pound of fouling (wet weight basis) contributes nearly 0.3 lb net weight to the submerged structure to which it is attached.

A study of barnacle accumulation on Atlantic and Pacific coast buoys gave values for fouling accumulation ranging from 0.9 to 9.2 lb/ft²/year (*). On buoys on which the fouling was dominated by mussels, as much as 11 lb/ft²/year with a total accumulation of up to 26 lb/ft² (collected in 35 months) has been reported. In another study, a total accumulation of 30 lb/ft² in 24 months was reported for a buoy in Narragansett Bay. It should be noted that these are extreme values; average rates are considerably lower. If hard fouling predominates and if the buoy surface is such that the initial layer of macrofouling (frequently barnacles or oysters) is firmly attached, the fouling load may continue to increase as long as the buoy remains on station. However, for buoys exposed for 2 years or more it is likely that the net gain in fouling load per unit of exposure time would diminish as a result of periodic sloughing of thicker parts of the fouling mass.

Damage to Coatings.

Hard fouling may damage coatings directly, as in the case of penetration of a nonresistant coating by enlarging barnacle shells, or indirectly through damage done to the coating in removal of the fouling. The sharp circular edge of the barnacle shell can slice through the coating as the shell grows in size, eventually undercutting the paint film to the underlying substrate. Modern anticorrosive coatings with relatively tough, hard films normally are not seriously damaged in this way.

Damage to paint frequently occurs on removal of barnacles, oysters, and other hard fouling. There is some evidence that the paint may suffer chemical deterioration directly under barnacles and oysters, or even under bacterial films or other soft fouling, thus weakening the film and favoring peeling when the surface is cleaned mechanically. Whether or not such attack takes place, the adhesion of the hard fouling shells to the outer coat of the paint film may be strong enough that part or all of the paint is stripped away when the shells are removed. If such film damage is extensive, it may be necessary to remove the entire coating system before refinishing.

(*) Multiply lb/ft² × 4.9 to approximate kg/sq meters.

Organisms cannot deposit on such a surface when the water flow is above their critical velocity which may range from 0.5 to 1.0 knot. Once attached (as during a period of slack current) the organism often tends to grow faster if a current is present.

Almost all nontoxic surfaces tend to foul in seawater. Hard, stable surfaces seem to be preferred. Some plastics are found to discourage fouling and soft surfaces that chalk make anchorage difficult.

Weathering of Paint.

The protective paint films and the day marking paints (identification coloring), must be resistant to the action of sun, wind, rain, and sea spray. These factors cause some deterioration of the paint films but they are not in general the major cause of early maintenance.

The main problem in some regions arises from guano deposits (bird droppings). Buoys are a favored roosting place for sea gulls and other marine birds. In some areas the resulting guano deposits are so heavy as to result in complete obliteration of the daymark colors of the buoy. These deposits, which are acidic, often chemically attack the pigmentation of the paint and cause severe bleaching. Therefore to maintain the identification or daymark systems, frequent cleaning and touch-up painting is necessary. One indirect method of increasing the life of the paint system is to control the roosting of the birds by (a) the use of spikes to discourage their presence or (b) providing a high, disc-shaped perch which shields the brightly colored identity panels from damage.

Marine Protective Systems.

The most widely used anticorrosive coatings for long-term protection of steel in seawater are vinyls, epoxies, and epoxy-coal tar combinations. There is disagreement among the experts as to the relative effectiveness of these coatings. Both vinyl and epoxy systems are available from leading paint manufacturers.

Vinyls.

Vinyls have found extensive use for protective marine finishes. Their excellent properties have encouraged a number of the leading suppliers to build their lines of marine anticorrosive coatings around them. The vinyls have been modified in many ways with inhibitive pigments, fillers, etc. to provide corrosion inhibition, greater film thickness per coat (build), better barrier properties, and other desirable properties.

Some newer developments in the vinyl system are (1) vinyl mastics for more build per coat, (2) alternative coats of aluminum-pigmented vinyl for improved barrier properties, and (3) lead-pigmented vinyls for high build. These newer formulations are suggested as having advantages over the vinyl system adopted by the Coast Guard about twelve years ago.

Epoxies.

Epoxy resins are of more recent development than the vinyls. Those systems that cure at ambient temperatures are promising possibilities for buoy use, e.g., amine-cured epoxies, epoxy-polyamid combinations, and epoxy esters.

Amine-catalyzed epoxies are preferred by some suppliers, while others have based their marine paints

on epoxy-polyamid combinations. Inhibitive pigments, including red lead and various chromates, were recommended for the primers. Thicknesses recommended are on the order of 250 microns total, including the antifouling. Materials costs for the applied coating were reported to be roughly equal to the vinyls. Epoxy-coal tar coating are reported to give excellent service, but the need for thick coatings and the black color are considered disadvantages in buoy service.

Zinc-Rich Paints

Zinc-rich paints have been receiving considerable attention for marine use during the last few years. The inorganic types contain a sodium silicate vehicle. Two distinctly different types have been developed, with water as the solvent. The zinc pigment is mixed with this vehicle shortly before application. The coatings are insolubilized after drying with either an acid rinse or by reaction of the components in the vehicle. The organic types have been developed from vinyls, epoxies and other resins.

In American marine practice there is some question as to the effectiveness of zinc-rich paints for continuous immersion in seawater. They are widely used for the splash zones and for atmosphere exposure. Under immersed conditions the effectiveness of zinc pigment can be interfered with by calcareous deposits, and by copper-bearing, antifouling top coats.

Antifouling Systems.

Fouling of submerged surfaces can be effectively prevented by use of antifouling coatings, i.e., coatings containing specific toxic agents. The toxic pigments in widest use to day are slowly soluble compounds of copper or mercury. Ions of mercury and copper are toxic to many forms of life when present in relatively low concentrations. These were among the earliest effective antifouling agents to be developed. One relatively new antifouling agent, tributyltin oxide, is currently showing promise in many experiments. Opinion differs as to the value of this material as a toxicant for long-extended service in antifouling paints.

Significant data have been obtained by correlating the leaching rate of toxic pigments from antifouling paints with the ability of the paints to resist fouling. The general conclusion is that when the leaching rate of copper (from either cuprous oxide or metallic copper) is equal to or greater than $10 \mu \text{ g/cm}^2/\text{day}$ most fouling is prevented. The minimum leaching rate for mercury for prevention of fouling in formulations based on this toxic element has been reported to be about $2 \mu \text{ g/cm}^2/\text{day}$. In both instances the values reported are based on leaching by true solution of the toxicant in seawater. If toxicant is lost from the film in an undissociated form by premature dissolution of the film surface, loss rates required to prevent fouling would be higher. Presumably the required leaching rates for organotin compounds also have been established.

Two general concepts of formulation for controlled release of the toxic agent have been developed. Effective antifouling paints based on each concept are available commercially. Controlled release can be accomplished by either of two mechanisms:

- 1) Leaching of toxicant from a relatively insoluble paint matrix;
- 2) Simultaneous leaching of toxic and dissolution of paint matrix to expose fresh toxic particles.

Paints utilizing the first principle (for example, the widely used vinyl antifouling paints) may release toxicant either by diffusion of the dissolved agent through a waterpermeable matrix or by direct leaching

of toxicant from pigment particles in continuous contact throughout the paint film.

It has been postulated that for paints that leach by dissolution of the matrix (for example, resin-vehicle paints) the matrix removal can occur by chemical solution of the matrix, by bacterial action, or by mechanical erosion of the matrix. There is good evidence for the operation of the first mechanism; most paints that function by matrix dissolution exhibit a measurable solubility in seawater. The role of bacteria in promoting matrix dissolution is less well demonstrated. Exposure of fresh toxicant by mechanical erosion can occur, and is believed to play some part in the coating effectiveness in some instances.

Paints that protect by leaching of toxicant from particles in continuous contact in an insoluble matrix can be formulated with desirable properties of toughness and resistance to abrasion. On the other hand they have the disadvantage of considerable wastage of toxicant during the early life of the paint film, and they may fail to maintain an adequate leaching rate while an appreciable amount of toxic pigment remains at the base of the film. Matrix-soluble paints have a higher efficiency in utilizing toxicant. They have the disadvantage of being softer than the insoluble-matrix paints, and hence may be subject to wastage when erosive forces are strong, e.g. in waters containing enough suspended matter to exert an abrasive action.

Polyisobutylene rubber.

Of considerable importance is the discovery, according to Saroyan (2), that exceptional antifouling performances are obtained with certain highly pigmented polyisobutylene rubber coatings. Excellent fouling prevention of over five years has been obtained at a Miami, Florida, test site. Such rubber paints now are being adapted for application on steel hulls and for underwater structures in general.

Light-Weight Endurable Buoys.

The survey and a study of the literature has disclosed a number of buoy designs which merit study. These are possible light weight replacements for the massive steel navigational buoys now in use. In addition to meeting rather severe environmental conditions in service, buoy designers must consider the overall economics involved, the maintenance and repair facilities, the general appearance, and the desired handling characteristics.

Another problem that has arisen in American waters is illegal tampering with buoys. The brightly colored light weight buoys make an attractive target for rifle practice or are handy to tie up a fishing boat.

Plastics and aluminium are being considered for buoy construction. In general the proposed designs have much higher initial costs but should result in considerable savings in the long run. In order to reduce the drag on the mooring system, the buoy should have good hydrodynamic response to waves and currents. In general light-weight buoys tend to ride high in the water. Their quick response to water currents, waves, and disturbance by passing ships is found to be superior to that observed for heavy massive steel buoys. The bow wave of a ship on a collision course for example will tend to move a light weight plastic buoy harmlessly to one side.

An example of a light weight lighted buoy is shown in figure 1. This experimental « Allerp » buoy was developed by the U.S. Coast Guard at Miami, Florida. It consists of a plastic foam float, covered with fiber-glas-reinforced plastic. The battery case beneath the float, and the superstructure holding the signal light

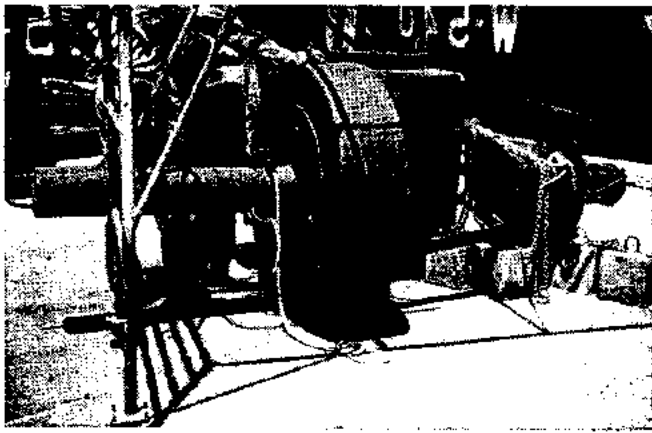


FIG. 1. — Snapshot of "Allerp" light weight buoy taken at Miami, Florida, June 1963.

are made of aluminum. Two men can install the buoy, the anchors, and the mooring, chain from a small boat. At the present time, this design is used for emergency replacement service. The experience so far has been excellent and further developments are anticipated.

In their advertisements (1) The Braincon Company, (2) The Geodyne Corporation, and (3) The Gas Accumulator Co., also show examples of light weight buoys.

1. The toroidal shaped buoy is plastic foam-filled and is covered with glass fiber-reinforced plastic. It has high strength, broad base, low center of gravity and good hydrodynamic properties (3).
2. The « POE » buoy is shaped like a flattened cigar. It is claimed to have very low drag on the mooring tackle because of its streamlined shape. This design could provide support for a light source or other type of signal for navigational purposes (4).
3. In England a light weight navigational buoy is in service that makes use of two elongated floats. A tower is secured to the two floats, catamaran fashion, giving a very stable support for the navigational light mounted on top. This buoy was developed in direct response to the need for lighter weight construction (5).

From the corrosion and deterioration standpoint, it would seem desirable to design buoys with the simplest possible shapes. These might be almost any geometric form that avoids sharp intersecting structural members, etc. Smooth, rounded surfaces simplify the job of the maintenance painter and extend the life of the coating.

Plastic construction can be combined with aluminum; the antifouling coat, however, for designs with aluminum should not be based on mercury. Copper antifouling top coats have been used over zinc-chromate-inhibited base coats. However, paints based on organotin compounds are probably best for use on aluminum surfaces. For seawater service, the high strength, copper-bearing aluminum alloys should be avoided.

Conclusions.

Marine coatings, developed for other applications, need to be compared in off-shore buoy service with the currently used vinyl formulations. Other vinyl formulations need to be evaluated as well as the epoxy systems now recommended for marine service. A system that provides good protection to both the immersed and exposed portions is desired.

Various methods of controlling fouling have been suggested. These include the application of (1) a solid film of metallic copper on a plastic base (2) rubberbase paints heavily loaded with cuprous oxide (3) new organotin paint formulations (4) multilayered self-sloughing top coats and (5) mechanically attached plastic covering which would drop off in time its load of fouling.

Light weight buoys could presumably be given enough buoyancy to support a 5-year load of fouling. Experiments are needed to demonstrate the relation between time and weight of fouling. It is known that some aluminum floats have given years of service in seawater. Long time service experience with plastic buoy construction is needed to help establish the costs involved.

Acknowledgements: This paper is based on a state of art report entitled, « Prevention of Deterioration of Navigational Buoys », Dec. 1, 1963. The sponsorship and cooperation of the U.S. Coast Guard made it possible to conduct this interesting study. Particular thanks are due to Lt. Com. DAVID C. KLINGENSMITH and Mr. WILLARD M. LAWALL of the staff at Commandant U.S. Coast Guard Headquarters. The latter arranged for visits to Coast Guard and Navy BuDoks facilities in connection with the field trips. Captain C.G. HOUTMA, who was at the Miami District Office, U.S.C.G., and his associates were particularly stimulating in the discussion of light-weight buoy concepts.

REFERENCES

1. — Woods Hole Oceanographic Institution, 1952, « Marine Fouling and Its Prevention », prepared for the Bureau of Ships, U.S. Navy Department, U.S. Naval Institute, Annapolis, 388 pp.
2. — SAROYAN, JOHN R., and DEAR, HING D., « Antifouling Protective Coating Compositions », U.S. Patent 3,033,809 (1962).
3. — *Undersea Technology* 4, No. 7, p. 27 (July 63).
4. — *Undersea Technology* 4, No. 10, p. 11 (October 63).
5. — *Dock and Harbor Authority* 44, No. 518, p. 262 (December 63).

SELECTED BIBLIOGRAPHY

1. — LCDR, KLINGENSMITH, DAVID C., « Maintaining the Coast Guard's Aids to Navigation System », *Materials Protection*, Vol. 1, No. 4, pp 16-24 (April, 1962).
2. — LARRABEE, C.P., « Steel Has Low Corrosion Rate During Long Sea Water Exposure », *Materials Protection*, Vol. 1, pp. 95-96 (Dec. 1962).
3. — SMITH, F.G. WALTON, « Effect of Water Currents Upon the Attachment and Growth of Barnacles », *Biol. Bull.*, Vol. 90, pp 51-70 (1946).
4. — SAROYAN, JOHN R., « Countdown for Ten Years' Corrosion Protection », preprint of paper presented at 1962 Annual Tanker Conference, Division of Transportation of the American Petroleum Institute, Pebble Beach, California, April 30-May 2, 1962.
5. — MILLER, SIGMUND, « Antifouling Potentials of Pesticide Materials ». The Marine Laboratory, Institute of Marine Science, University of Miami, Final Report under U.S. Department of the Navy Contract NOas 59-6182-c (1961).
6. — CONNOLLY, R.A., « Effect of Seven-Year Marine Exposure on Organic Materials », *Materials Research and Standards*, Vol. 3, pp. 193-201 (1963).

CORROSION PREVENTION TECHNIQUES FOR A SHIP-BOARD MISSILE SYSTEM

BY L.E. GATZEK

NORTH AMERICAN AVIATION, INC.
U.S.A.

ABSTRACT

Important mechanisms involved in the corrosive deterioration of modern missile systems hardware are described. Corrosion problems inherent in missile systems designs are discussed in relationship to the reliability requirements which have been established

for this material. Criteria which have governed the selection of corrosion-inhibiting finishes for parts and components of a typical and currently operational major missile system are presented.

INTRODUCTION

One strategic concept for implementing the America/NATO defense posture in accordance with the United States policy of deterrence and retaliation is based on an MLF of 25 ships carrying combat-ready missiles. To assure the capability of striking back effectively after an enemy attack, it is mandatory that such weapons systems are protected from deteriorative influences of their environments.

External protection may be achieved by fleet dispersion, and ship mobility. However, preoccupation with external protective measures must not obscure the vital importance of preserving missile systems during handling and storage prior to operational use. This requires that all systems must be able to resist deterioration, or corrosion. Corrosion assumes many insidious forms. It is often extremely difficult to detect or remedy, yet can render a missile useless as effectively as a direct hit. In this discussion corrosion is defined as any type of deterioration caused by or contributed to by the environment. Thus, reactions of missile materials with environment, such as the rusting or oxidation of steels, the pitting of aluminum, electrolytic reaction between dissimilar metallic substances, or the weakening of a reinforced plastic laminate due to capillary action of moisture along a reinforcing glass fiber may be broadly categorized as "corrosion".

Deterioration of a weapons system, subsystem, or part begins when exposure to a corrosive environment is permitted. The individual and collective reliability of each item comprising the missile system then declines to some degree as the deterioration progresses. Thus, to maintain required operational reliability, components as well as the entire system must be protected from the natural and artificial environments encountered during their manufacture and long-term deployment.

Missiles intend for storage in a state of constant alert include the Titan, Atlas, and Minuteman ICBM's, the Polaris and Pershing IRBM's and a variety of smaller weapons such as Mace and Bullpup. Such equipment is designed to require only a go-no-go checkout, and a fuel top-off in the case of liquid propellants, prior to launching. Within the hardened ICBM silo, the surface storage conditions of lesser weaponry, and in protected containers aboard ship, deterioration can be prevented by exercising and checkout of the missile and associated

support equipment on a periodic, and perhaps even automatic, basis. The fact that many guidance and electronic systems and components are installed in hermetically sealed housings containing inert atmospheres can be helpful. However, when the missile is considered in its entirety, the electrical/electronic elements represent only perhaps 50 percent of the possible sources of unreliability. The remaining, primarily structural, portion of a missile cannot be activated and it is difficult to provide access to many vital areas for periodic visual inspection particularly in the confines of the container. Steel, aluminum, magnesium, copper, adhesives, reinforced plastics, rubber, elastomers, potting compounds, platings, coatings, and corrosion-preventive finishes are all susceptible to eventual attack if a corrosive environment is permitted to exist.

All factors that are functions of time must be carefully considered. Parameters of this class also include creep and certain metallurgical transformations. These influences are somewhat easier to control, however, because the rates at which such processes advance are generally much more predictable than for corrosion, where widely differing rates may result from relatively slight changes.

Additional sources of deterioration may be fumes from the gradual degradation of lubricants, dessicants, hydraulic fluids, and other chemicals required for the preservation or operation of the missile.

Many failures of equipment attributed to natural environmental factors such as humidity, condensation effects, and airborne contaminants have only recently been suspected of being caused by other factors. It has been learned that green wood emits vapors which are highly corrosive to improperly protected steel. Certain phenolic insulation materials release vapors that produce undesirable effects on zinc and cadmium plated surfaces. Minute amounts of hydrochloric acid released when vinyl chloride materials age naturally or are thermally decomposed produce corrosion of most metal surfaces including the corrosion resistant steels (1).

Combinations of certain concentrations of acidic vapors and water vapor result in filiform corrosion.

(1) Reference 4.

Vapors from adsorbed plating solution cause corrosion of zinc and cadmium plate in sealed packages (1).

Nonmetallic gasket materials, adhesives, sealants, and catalysts used with potting compounds; various commercial fungicides; migrating plasticizers (such as found in plastic films); vapors from damp or wet "kraft" papers and fibrous packaging and dunnage materials; and paints and lacquers have also been found to incubate, actuate, or promote corrosion of many of the metals (1).

If the current high incidence of equipment failures is to be alleviated, a better knowledge of the effect of volatile organic materials contaminants must be obtained. It may be found that many protective coating failures in the past may have influenced today's evaluation of these coatings, and that if the volatile corrodants could have been eliminated, the protective coating would have performed satisfactorily (1).

It is obvious that agencies concerned with the design and fabrication of missiles cannot rely completely on the operation of storage facilities to provide "perfect" environments for this hardware. For one, a perfect environment is not readily attainable. Secondly, corrosion prevention that assures reliability can be achieved only by the combined efforts of design, fabrication and operations personnel concerned with the weapons system. A realistic corrosion-prevention program must, therefore, be directed toward both the prevention of corrosion or the accurate measurement of corrosion processes if they occur, so that the point at which the reliability of a missile is compromised may be positively identified.

IMPORTANT CORROSION MECHANISMS AFFECTING MISSILES SYSTEMS HARDWARE

Nearly all corrosion involves some degree of chemical interaction between a material and its environment. Although corrosion is often subtle it is always costly. It is also often irresistible when neglected. In visualizing the corrosive mechanism it is very convenient to think of highly processed articles as containing amounts of free energy. The total energy content is the energy resulting from refining, drawing, forming, rolling, welding, heat treating, and other processes to which the material has been subjected. The most natural form for the materials present is, of course, their original, or natural state, such as metallic ores. The free energy which has been added by fabrication processes may be considered as the potential of the material to revert to its natural, or lower, free-energy state. All that is normally required to initiate and carry out this reversion is an electrolyte. This is supplied by environment in the form of water, oxygen, or other chemical oxidizers, and during fabrication in the form of processing and cleaning residues. The very natural tendency of a high-energy level material to become converted to a lower-energy level material does not imply that corrosion cannot be prevented or at least greatly reduced in rate. However, this fundamental tendency is perhaps the biggest factor making preventive measures difficult.

Important specific types of corrosion that can affect the reliability of a missile system and its related ship support equipment and facilities include the following: (2).

Galvanic Corrosion. — Corrosion caused by the contact of two dissimilar metals in an electrolyte.

Stress Corrosion. — Corrosion accelerated by stress.

Intergranular Corrosion. — Preferential corrosion of grain boundaries of a metal or alloy.

Local Cell. — Corrosion caused by differences of potentials on the surface of a metal, such as general surface corrosion or pitting.

Concentration Cell. — One form of localized corrosion, resulting from differences of concentration of electrolyte.

Aeration (Oxygen) Cell. — Corrosion due to differences in oxygen concentration at different electrodes of the same material, such as waterline attack, crevice corrosion, etc.

Miscellaneous and.

Fretting Corrosion. — Corrosion accelerated by two contacting surfaces.

Several of the above mechanisms produce corrosion products which are not readily recognizable. In addition, these are likely to attack areas which may be difficult or impossible to inspect (2).

ATMOSPHERIC CONTRIBUTIONS TO CORROSION

Water, the most universal solvent, is also the most common cause of corrosion. It is not too well known, however, that water transported by the atmosphere in the form of rain, spray, fog, or water vapor may in turn carry a wide variety of dissolved corrosive contaminants that are likely to initiate deterioration wherever they may be deposited. Table I indicates corrosive agents commonly found in rain water.

Although deterioration caused by water usually occurs to metallic substances, the combination of moisture with other compounds in the air affects non-metals. Ozone and water, for example, can have a marked effect on glass fibers as well as on the plastics.

GALVANIC CORROSION

The possibility of galvanic action between dissimilar metals is too well known to require further elucidation. It is also common knowledge that the potential of any one metal or alloy differs widely, depending on the environmental conditions. But it bears repeating that the potential of a metal in the electromotive force series is only a rough guide to its galvanic behavior in any specific environment, and that its potential is reversible (3).

LOCALIZED CORROSION

A metal may develop pits or blisters at local areas, or it may be attacked selectively at grain boundaries or along slip planes. In the case of a two-phase alloy, one phase or constituent may be attacked selectively, while the other is completely resistant. The occurrence of localized corrosion often makes it difficult to evaluate the true extent of the damage. Localized corrosion can result from conditions of exposure, as well as from the metallurgical structure of the material.

STRESS-CORROSION CRACKING

Because the field service environments of missile systems have been predominantly thought of as mild, only moderate consideration has been given to the general corrosion properties of alloys being developed. However, an insidious and catastrophic type of corrosion

(1) Reference 4.

(2) Reference 1.

(3) Reference 2.

TABLE 1.
CORROSIVE AGENTS IN RAIN WATER (1)

| AGENT AND SOURCE | LOCATION | CONCENTRATION (*) |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chloride Cl^- ions; major source is sea spray. | Over sea or near coast-lines. 500 miles or more inland. | Average 2-20; with extreme winds may increase up to 100. Average 0. 1-0. 2 but sometimes higher than 1. 0. |
| Sulphate SO_4^- ions; major sources in industrial areas. | Large cities, industrial areas. Other areas. | Average 10-50; higher under extreme conditions such as smog. 1-5. |
| Nitrate NO_3^- ions. | Over land. | 0. 5-5. |
| Hydrogen ions (pH). | Over land. | Average approximately 5; may decrease to 3 near industrial centers. |

(*) Concentrations in rain water in milligrams per liter of some of the most important constituents with respect to corrosion.

even in mild environments affects high-strength metals when used at high stress levels. This phenomenon is stress-corrosion cracking. The threat of disastrous failures from stress-corrosion cracking in high-strength missile components has been recognized; within the last three years a number of comprehensive programs have investigated the phenomenon.

The application of tensile stress to a material is not a requirement for the initiation and propagation of intergranular corrosion. However, in certain materials the rate of penetration of intergranular corrosion is accelerated by increasing stress. Although the stress-corrosion mechanism is not yet completely known, it is hypothesized that the stress concentration at the roots of the localized corrosion paths results in mechanical rupturing of the metal in these regions. The rupturing exposes more anodic, clean metal which is unprotected by films, and results in increased current flow and accelerated corrosion (2).

The corrosivity of a chemical medium cannot be used as an indication of its capability of promoting stress-corrosion cracking. Many rather corrosive solutions do not cause cracking. Environments most conducive to stress-corrosion cracking are those which produce highly localized attack without significant general surface corrosion. Examples of environments known to cause stress-corrosion cracking in some of the more common metals and alloys are listed in Table 2.

The factors that influence or contribute to stress-corrosion cracking may arise in any or all of the sequences that the metal encounters during conversion from its original to final form. Heat treating, quenching, fabrication, welding and other assembly operations, surface finishing, and other production processes may affect either the metallurgical structure and mechanical properties of the alloy, or result in the development of harmful residual stresses in the finished product. The alloys are exposed to a variety of conditions during these operations, and it is important to consider what their effect will be on the stress-corrosion cracking properties of the materials. Further potentially critical conditions can develop during transportation and storage of finished hardware. Careless handling may result in damage which introduces additional stresses and provides sites for the start of corrosion. Finally, the finished missiles are subject to a variety of environments, such as exposure to cyclic wetting and drying in humid or salt air locations during long-time sea-borne storage (3).

TABLE 2.
ENVIRONMENTS FAVORABLE TO STRESS-CORROSION CRACKING FOR VARIOUS MATERIALS USED IN MISSILE CONSTRUCTION (4)

| ALLOY | SENSITIVE ENVIRONMENT |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Steel. | Alkalies, nitrates, hydrogen cyanide, hydrogen sulfide, anhydride solutions, marine atmospheres. |
| Chromium stainless steels (greater than 12 % chromium). | Halides, hydrogen sulfide, steam. |
| Austenitic stainless steels (of the 18 % chromium - 8 % nickel type). | Chlorides, caustic. |
| PH stainless steels. | Chloride solutions, marine atmospheres. |
| Aluminium alloys. | Sodium chloride solutions, tropical environments. |
| Copper alloys. | Ammonia, mercurous nitrate, steam. |
| Gold alloys. | Iron chlorides, potassium cyanide. |
| Magnesium alloys. | Sodium chloride/potassium chromate, fluorides, moisture. |
| Nickel alloys. | Caustic, hydrofluorosilicic acid. |
| Monel, Inconel. | Hydrogen fluoride vapors. |
| Titanium alloys. | Red fuming nitric acid, hydrogen chloride, dry molten chloride, salts, chlorinated hydrocarbons. |

- (1) Reference 8.
- (2) Reference 5.
- (3) Reference 12.
- (4) Reference 12.

SOME ASPECTS OF CORROSION CONTROL AND PREVENTION

For example, solid propellant rocket motor cases are at present fabricated largely from high-strength steels. Although some motor case failures have been attributed to a combination of notch sensitivity of the case material and fabrication techniques, environmental exposure in conjunction with mechanical damage is an equally potent source of failure by stress-corrosion cracking. This is pointed up by tests recently carried out on sub-scale rocket motor cases of AISI H-11, D6, and 300M alloy steels to evaluate the effect of various factors encountered in field service on these materials. Case cracking repeatedly occurred at the locations of intentional 0.12-inch deep dents, following up to ten days exposure of the pressurized cases within a salt spray environment (1).

High-strength missile steels having yield strengths in excess of 200,000 psi can be considered as a separate class of materials. These include low-alloy steels, chromium stainless steels, and precipitation-hardenable semi-austenitic stainless steels. In the fully hardened condition, these alloys may stress-crack as a result of exposure to sea-coast, or even to semi-industrial atmospheres. The internal metallurgical changes that are responsible for extremely high strengths also sensitize these metals to stress-cracking.

Finally, stress-corrosion cracking is not to be confused with the increased general corrosive attack that is sometimes observed when a material is under stress; neither is it to be confused with other types of localized attack such as pitting, galvanic attack, or intergranular corrosion. Also, stress-corrosion cracking is not limited to metals or even to crystalline materials. Cracking failures of methyl-methacrylate plastics in alcohol, polyvinyl chloride plastics in water, or glass in humid air can also be considered examples of stress corrosion (2).

INTERGRANULAR CORROSION

Intergranular corrosion is a form of localized attack that is often confused with stress-corrosion cracking however, stress is not required for intergranular corrosion. The selective attack follows the grain boundaries in a metal and can seriously reduce its structural strength. The attack is associated with a less-resistant zone at, or adjacent to, the grain boundaries. This less-resistant zone can be related to alloy composition, heat treatment, and in some instances to contamination of the surface from external sources. When related to alloy composition or to heat treatment, the attack may occur at all the grain boundaries. The depth of penetration through the boundaries is usually uniform.

Although attacks resulting from stress-corrosion cracking often follow grain boundaries, they are basically related to the stress pattern in the metal. In some instances, therefore, stress-corrosion cracks proceed across the grains rather than following grain boundaries (3).

MISCELLANEOUS AND FRETTING

It should not be assumed that severe corrosion conditions at coastal areas are solely the result of salt air. The heavy use of fertilizers, air-borne contaminants, temperature changes, and many other factors make any area a potential problem. Careful consideration of all contributory factors is absolutely necessary to insure reliability for the missile, related support equipment, and facilities (4).

Fretting corrosion may be anticipated aboard ship if contiguous surfaces make rubbing contact in response to ship pitch and roll.

Because all sources of corrosion cannot be predicted, preventive measures cannot be considered as 100 percent efficient. It must be presumed that deterioration commences the moment the missile is exposed to an uncontrolled environment. Determination of the extent of deterioration as it proceeds is therefore a mandatory requirement for reliability purposes.

CORROSION DETECTION TECHNIQUES

The visual system of detection cannot be automated because the method required depends upon actual inspection of the missile and support equipment by personnel to determine whether or not corrosive action has occurred. Although this method has the advantage of simplicity and low cost, the fact that inspection cannot be accomplished automatically prohibits immediate transmission of the information to a central point for evaluation in time of crisis.

One category of visual inspection employs a chemical indicator, wherein silica gel changes color when the humidity rises above a particular value. This technique does not indicate corrosion, but only the presence of a humid atmosphere. Because the indicating medium is in equilibrium with the atmosphere, only the approximate quality of the atmosphere at the time of inspection may be determined. A second and superior type of visual detector is a thin metal film of molecular thickness deposited on glass or some other substrate. The film corrodes very easily, revealing an integrated history of the corrosive atmospheres. Because they are inexpensive, a large number of thin-film visual indicators can be placed throughout the missile storage area.

Various electrical detection techniques that require lead wires extending from the sensitive area to a central monitoring station are available. Continuous readings or recordings of humidity history, or the rate of corrosion occurring at a critical point may be made. The two basic types of electrical corrosion measurement systems are somewhat analogous to the two types of visual detection methods. One analyzes the atmosphere to determine whether or not it may be corrosive. The second type actually measures the extent of corrosion occurring in a metal specimen. The first category includes humidity or water vapor measuring devices. These devices would be of value, for example, in the monitoring of the operation of dynamic mothballing machinery. The second type of detector measures the increase in resistance of a thin-film specimen as the metal is converted from pure metal to an oxide by corrosive processes. The flexibility and immense sensitivity of this latter technique makes it ideally suited for missile systems corrosion monitoring.

The electrical resistance method for measuring corrosion involves installing a special sensor probe in the system under study, and then following the progress of corrosion on the probe electrically by means of a special meter. This sensor probe consists of an exposed metal specimen which is made part of an electrical circuit used to make resistance measurements on the specimen. The exposed specimen is made of whatever metal is of interest, and the corrosion measured is that which takes place directly on this specimen.

- (1) Reference 6.
- (2) Reference 12.
- (3) Reference 8.
- (4) Reference 1.

A meter, called a corrosometer, is used to indicate readings.

The operation of the meter is based on the fact that the electrical conductivity of most metals is very great, while the conductivity of non-metals is negligible by comparison. As the corrosion process converts metal into non-metal, the electrical resistance of a piece of metal increases. The meter circuit utilizes this change of resistance to indicate the extent of penetration by corrosion on an exposed metal specimen.

The resistance of this exposed specimen is not measured directly by the meter circuit, however. Instead, a second specimen, made from the same metal or alloy, is connected in series with the first and the two specimens are made part of a bridge circuit. The second specimen is covered with a highly corrosion-resistant coating and so retains its original cross-section and resistance. The ratio of the resistance of the exposed specimen to that of the covered specimen is then determined. Changes in this resistance ratio are translated directly into units of corrosion by the meter circuit.

Because the circuit measures only the ratio of the two resistances, the measurements are essentially independent of the current used to energize the bridge. Likewise, because temperature changes affect the resistance of both exposed and covered elements in the same manner, the resistance ratio and the meter reading is independent of the temperature of the environment. It is this self-compensating feature of the bridge arrangement that permits the high degree of sensitivity and great versatility of the method, by means of which a metal loss of as little as one-millionth of an inch is detectable.

The electrical resistance method is capable of detecting corrosion in almost all corrosive environments, so that protective measures and environmental variables can be evaluated under actual operating conditions. The method is very rapid, so that solutions to urgent problems can be tested without delay and experiments avoided. The method is accurate and reproducible, which ensures that data obtained will closely correspond to actual corrosion rates at the point of measurement. The method is so sensitive that low corrosion rates can be measured in reasonable times and very small

changes can be detected. All measurements can be made in such a manner as to offer no interference with normal operations or the environment itself. This last advantage is of great importance, and permits many readings to be made remotely without interference from corrosion products. In addition, temperature compensation eliminates the problem of varying temperatures and permits corrosion measurements to be made irrespective of changes in the environment. Obviously this method could even be applied to nuclear propulsion systems where intense radio-activity would prevent human access.

Essentially the electrical resistance method may be considered a rapid 'electrical weighing', sensitive only to the amount of metal which remains uncorroded. Scale, dirt, coke, excess of corrosive substance and other deposits do not affect the resistance of the specimen. For this reason the method may be used in almost any corrosive medium and may be adapted easily to produce a continuous record of the progress of the corrosion without removing the specimen from the environment (1).

CORROSION PREVENTION TECHNIQUES USED FOR A TYPICAL MISSILE SYSTEM

An important degree of missile system corrosion control which is obtainable through controlled environment is essential. However, missile system reliability primarily depends on the use of appropriate finishes applied to missile hardware. A brief resume of criteria that have governed the selection of corrosion resistant finishes in the design of a typical modern missile system follows.

The finish for every missile application must be chosen for the function it must perform. It is either selected for heat resistance, wear resistance, corrosion resistance, high adhesion, or, in some instances, even for service as a decorative coating. The choice of finishes for specific applications is guided by information on corrosion protection and must be constantly

(1) Reference 3.

TABLE 3.
CLEANING PROCEDURES USED FOR MISSILE COMPONENTS

| MATERIAL | DEGREASING | DESCALING | FINAL CLEANING | TREATMENT OR FINISH |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Metals..... | Trichloroethylene vapor, MIL-T-7003. | Abrasive, or pickle and passivation, MIL-S-5002. | Hot alkaline, MIL-M-7752 for aluminum; special cleaners for beryllium; and other metals. | Plating, chemical treatment or organic as given in MIL-P-18764. |
| Non-metals, Rubber | Solvent wipe. | None. | None. | Finish: none per MIL-F-007179. |
| Thermo-plastics.... | Inert solvent. | None. | Cleaner, MIL-C-18767. | For color-matching paint per MIL-F-18264. |
| Thermo setting..... | Trichloro-ethylene; MIL-T-7003. | None. | Abrasive. | For color-matching paint per MIL-F-18264, & MIL-M-8555. |
| Electrical and Electronic Components..... | Ultrasonic cleaning in selected solvent. | None. | Magnesia paste, or alcohol wipe. | In accordance with Tables 5 and 6 for the respective basis metals and MIL-M-8555. |

revised and upgraded to reflect the results of current testing and the state of the art. The generally increasing requirements of new environments can thus be fulfilled.

Because finishes build up material on the surfaces of parts, precautions must be taken that design dimensions are met before finishing. Furthermore, close fit of parts requires that both before and after finishing dimensions are given on engineering drawings. In meeting dimensional requirements, it is preferred prac-

tice to finish parts in detail configuration rather than after assembly, except that final painting of large assemblies and complete units is accomplished after assembly to provide maximum sealing at joints for optimum corrosion protection and appearance. A tabulation of criteria which may be used for the selection of cleaning procedures, finishes, plating and chemical treatments, and protective paint systems for a typical sea-borne missile are given in Tables 3, 4, 5, and 6, respectively.

TABLE 4
FINISH SELECTION CRITERIA CHART FOR MISSILE COMPONENTS

| PURPOSE | FINISH PREFERENCE | REMARKS AND RESTRICTIONS |
|-----------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Heat resistance. | Enamel per MIL-E-7729 or MIL-E-5556. | Parts made of magnesium and noncorrosive resistant steel which are exposed to temperatures between 300 to 400 F. |
| | Heat resistant silicone paint or enamel per MIL-E-5557. | Apply directly to surface-treated metal, omitting wash primer and primer. |
| | Heat resistant finishes per TT-P-28. | Apply to surfaces exposed to temperatures above 500 F. |
| | Plated coatings. | Cadmium: up to 450 F. Nickel: 500 F to 800 F. Ni/Cd: up to 1,000 F. |
| Wear resistance. | Flame sprayed. | Carbides or nitrided surfaces plus lubrication. |
| | Chromium plate. | 0.002-inch thickness minimum. |
| | Hard anodize. | For use on aluminum frictional or abrasive surfaces. |
| Corrosion protection. | Dry film lubricants. | On a certain few have inherent corrosion resistance. Some are effective up to about 1,500 F. |
| | Cadmium plate. | QQ-P-416, Type II, Class 2 preferred. Class 3 used on threaded parts. |
| | Organic coatings. | Appropriate pretreatment, zinc chromate primer, plus finish coat per MIL-F-18264. |
| | Grease, oil, or preservatives. | Special preservatives or MIL-C-11796, MIL-C-16173, Gr. 3, or MIL-G-16908 acceptable as a preservative lubricant; MIL-L-3150 for temporary protection on partially sealed surfaces. MIL-R-3043 on parts housed in lubricating oil, hydraulic oil or grease. MIL-L-19537 or MIL-L-19538 or MIL-C-22751 - Resistance to synthetic lubricants. |
| Decorative. | Paint. | In accordance with MIL-F-18624. |
| | Decorative plating. | Decorative chrome plate for handles, etc; gold, silver, or rhodium for electrical. |
| Miscellaneous. | Selected by test for specific use. | <i>Alkaline Storage Batteries</i> One coat wash primer plus one coat of vinyl primer (MIL-P-15930) plus two coats of vinyl topcoat (MIL-E-15936). <i>Acid Storage Batteries</i> One coat wash primer plus 15 mils of primer - neoprene top coating per MIL-C-7439. |

CORROSION OF AIRCRAFT FUEL TANKS BY MICRO-ORGANISMS

A serious corrosion problem in the fuel tanks of the Air Force and commercial aircraft is related to, or caused by, bacterial and fungal growths in the water layer at the bottom of the fuel cells (1).

A research program to determine the role that microbiological growths play in the corrosion process was conducted by the Lockheed-Georgia Company.

The electrolytic phenomena involved in bacterial corrosion, the nutrient value of jet fuel and elastomeric tank coatings to micro-organisms, and the effect of micro-organisms upon the corrosion rate of aluminum alloys were investigated (1).

Tests were conducted with single electrode potentials of alodized, anodized, bare, and elastomer-coated strips of 7075 aluminum immersed in sterile and ino-

(1) Reference 9.

TABLE 5.
PLATING OR CHEMICAL TREATMENTS USED FOR MISSILE COMPONENTS

| MATERIAL | PLATING OR TREATMENT | REMARKS |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aluminium 1100 (2S) 300 (3S) 5052 (52S) 6061 (61S) CLAD alloys in 2000 and 7000 series All other aluminum alloys. | Anodize or chemical film when parts are to be painted; otherwise no treatment is applied. Sulfuric acid anodize plus paint if required or chemical film plus paint. | 1. Either chromic or sulfuric anodize are effective on these alloys (MIL-A-8625). 2. Chemical films are good only to 150 F (MIL-C-5541). Chromic anodize is not adequate for use on these alloys. |
| Magnesium. | Chrome-pickle or equivalent for electrical bonding (MIL-M-3171, Type I) thin anodizing is used for maximum corrosion protection and abrasion resistance. | 1. MIL-M-45202 Type I Class C anodizing is preferred for best paint adhesion. 2. All of these treatments additionally require an organic finish. |
| Copper and copper alloys. Steel (except corrosion-resistant steel). | Cadmium plating. 1. Cadmium plating plus chromate conversion coating preferred. 2. Phosphate or wash primer. 3. Special plating ; Chromium Silver. Nickel Gold. Tin. | Exceptions. 1. 500 F maximum. 2. Dissimilar metal protection only on copper and nickel alloys. 3. Not used on recessed areas. 4. Not used with oil or grease. 5. Close coiled springs, etc. 6. Parts to be painted. |
| Steel (except corrosion-resistant steel). | | Other Coatings : 1. Phosphate, MIL-P-16232. 2. Silver, QQ-S-365. 3. Gold, MIL-G-45204. 4. Tin, MIL-T-10727. 5. Nickel, QQ-N-290 or MIL-C-26074. 6. Chromium, QQ-C-320. |
| Corrosion-resistant steel. | Pickle or passivate. | Exceptions : 1. Machine surfaces. 2. As rolled. |
| Titanium alloys. | None used unless for special reasons. | 1. Chromium plate or dry film lubricants are sometimes used. |
| Beryllium. | None used unless for special reasons. | Anodized or painted when in contact with other metals. |
| Non-metallics. | None. | Coatings used for special applications, but not for corrosion. |

culated mixtures of JP-4 fuel and water. A calomel electrode was used as the reference. In general, the inoculated specimens were anodic to the sterile specimens. The nutrient value of Buna N and polyurethane to micro-organisms were determined by means of oxygen utilization tests on a Warburg respirometer. Preliminary results indicated that Buna N is consumed by bacteria and fungi. Tests on the permeability of coatings to water vapor and to micro-organisms were also performed. The films evaluated were Buna N, a fluorocarbon film, EC-1981, a polyurethane film and a silicone rubber film (1).

Over-all results to date indicate that bacterial colonies on the surface of metal create small galvanic cells. Voltage differences as high as 0.060 volts were measured between bare metal and metal covered with microbial deposits. Current flow is normally limited by the film of molecular hydrogen which collects on the cathode area. Certain types of bacteria, however,

utilize the hydrogen and depolarize the cells. This permits increased current flow and causes rapid disintegration of metal at the anode area (1).

CORROSION CONTROL ON MISSILE COUNTERSINKS AND FASTENERS

An investigation to determine the best method and material for preventing corrosion in the countersink areas of moldline mechanical fasteners was made. Various protection methods were evaluated which consisted of sealant type coatings, chemical treatments, mechanical barriers, platings on the fasteners, and organic coatings on the fastener heads. The materials were applied to a special specimen configuration using several different types of fasteners. Each chemical and sealant

(1) Reference 9.

TABLE 6.

PROTECTIVE PAINT SYSTEMS USED FOR MISSILE COMPONENTS (1)

| MATERIAL | ORGANIC TREATMENT | |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | INTERIOR | EXTERIOR |
| Aluminum. | Three coats zinc chromate primer MIL-P-8585 minimum. | One coat wash primer MIL-C-8514 plus one coat zinc chromate primer, MIL-P-8585, plus one coat enamel MIL-F-18264. |
| Magnesium. | Three coats zinc chromate primer minimum MIL-P-8585. | One coat zinc chromate primer plus two coats of zinc chromate primer MIL-P-8585, plus two coats enamel MIL-F-18264. |
| Copper and copper alloy | | |
| Steel (except corrosion-resistant steel). | Parts which are plated received no further organic treatment. Parts which have no previous protective treatment, such as plating, are treated as follows ; One coat pretreatment primer, MIL-C-8514, plus two coats zinc chromate primer MIL-P-8585 plus one coat enamel MIL-F-18264. | One coat pretreatment coating, MIL-C-8514, plus two coats zinc chromate primer, MIL-P-8585, plus two coats enamel MIL-F-18264. |
| Corrosion-resistant steel. | No organic finish except for galvanic or stress corrosion protection. | Same as above for steel. |
| Titanium alloys. | No finish required. | No finish required. |
| Beryllium. | Three coats of zinc chromate primer MIL-P-8585. | Same as above for steel. |
| Non-metallics (plastic laminates, molded plastics, ceramics). | None used unless for special applications. | Surface and primer as necessary for smoothness, followed by enamel MIL-F-18264. |

type barrier material was exposed to 250 F for two hours prior to load cycling at -65 F. All materials were subjected to the load cycling at the low temperature. Thereafter the specimens were exposed to 675 hours of salt spray followed by visual and metallographic examination (2).

The evaluations showed zinc chromate primer, two of the sealant materials, and the epoxy primer on the head of the fastener to be the best corrosion barrier materials of those tested (2).

CORROSION PREVENTION TECHNIQUES FOR A SHIP-BOARD MISSILE SYSTEM

To reemphasize, deterioration of a weapon system, subsystem, or component begins when exposure to a corrosive environment is permitted. Factory operations include exposure to strongly oxidizing and reducing media during cleaning, prebonding, or pre-painting cycles, electroplating operations, and incomplete removal of the corrosive reagents. Even hydrostatic test fluids can be embrittling. Parenthetically, although everyone knows that moisture initiates corrosion, only recently have the debilitating effects of stress corrosion been universally acknowledged by missile makers. Stress corrosion cracking of high strength steels, including the precipitation-hardening stainless and martensitic low alloy compositions, titanium, aluminum, and magnesium alloys, and degradation of glass filaments and resins by moisture are failure hazards that increase integrally where these materials are subjected to uncontrolled ambients of humidity, and temperature. For water-borne missiles constructed of these materials, the predisposition of

structures to fail by undetectable corrosion-dependent mechanisms will be pronounced; if failure occurs, it will be catastrophic.

CLEANING

Metal parts are usually vapor-degreased in trichlorethylene just prior to any other required cleaning such as descaling or alkaline cleaning. However, when parts are too large for tank processing, or in the cases of assemblies containing nonmetallics, hand methods of cleaning are employed. The most common of these is steam or some carefully selected organic solvent. Heat treat and weld scale are effectively removed by pickling or abrasion, whichever is more adaptable to a given metal, heat treat range, or type of part. Metals are generally given a final thorough cleaning in hot alkaline cleaner at this point to assure clean surfaces that will support a break-free film of water after thorough rinsing.

The cleaning of nonmetallics such as rubber, plastics, painted surfaces, and electrical or electronic components is accomplished with the most effective organic solvent for the particular application. When a paint coating is subsequently applied, careful sanding and special primers are always employed. The materials and processes discussed should be carefully tested by corrosion specialists intimately acquainted with applicable design requirements.

(1) Reference 11.

(2) Reference 7.

PROVISIONS AGAINST GALVANIC ACTION

Within the limits of sound design rules, Military Specifications MIL-M-8555A and MIL-F-007179B (ASG), and Military Standard MS 33586, "Definition of Dissimilar Metals", may be used as a guide against possible galvanic corrosion for a ship-board missile. In addition, the following methods or combinations of methods are employed to minimize the contact of dissimilar metals:

Interposition of a material compatible with each metal in order to decrease the electrolytic potential (i. e., cadmium plate on steel or copper in contact with aluminum or magnesium).

Use of insulating tapes and gaskets (vinyl tapes or plastisols) as mechanical insulation barriers.

Application of corrosion inhibitors (zinc chromate primer, sealants, or caulking compounds) to contacting faces.

Use of assembly procedures and materials to prevent air and moisture from reaching the surfaces.

ORGANIC COATINGS

Although electroplated coatings are preferred as finishes whenever practicable, most large surfaces are not adaptable for immersion processes. Organic coatings selected for use on a water-based missile must be of a type and quality that provide the highest degree of protection from marine atmospheres and yield the functional properties required on various missile surfaces. These coatings can be applied using procedures consistent with a complex and restrictive logistical program. Assemblies supplied by associated prime contractors must be finished for corrosion protection in accordance with MIL-P-18264, "Finishes: Organic, Aircraft, Application and Control". For fast air drying and color matching on interior surfaces, nitrocellulose-acrylic lacquers can be applied. Modified alkyd enamels may be employed where slightly higher temperatures that degrade lacquers are experienced. Enamels are required if the surfaces are to be engraved or must offer greater resistance to abrasion. Extreme temperature resistance may be provided by ceramic or baked silicone enamels; however, if the curing temperature of these finishes is destructive to the component, a room temperature drying finish is specified. For assemblies that will be exposed to ascent temperatures special ablative materials are used.

In a recent test, organic coated rocket motor steels were tested for stress corrosion in a synthetic and natural environment. The tests were performed on two low alloy, high-strength steels; one representing a high degree of susceptibility and the other a moderate degree of susceptibility in the uncoated condition to stress corrosion (1).

Three pretreatment levels and five primer coating levels were incorporated in the study. The test results were analyzed statistically to determine significance of major variables and interactions. While both laboratory and natural environmental tests were not entirely consistent, the data provide susceptibility trends among the variables tested. Both environment studies showed that coated specimens lasted significantly longer than the uncoated and that the most effective organic primer coating was the phenolic primer, MIL-P-8585 (1).

Surfaces of metal that may be exposed to acid and alkali spillage, must be protected by acid-resistant lacquer and vinyl paint, respectively. Assemblies that are welded, or contain faying surfaces that are treated with sealing compounds, are examples of items that are finished as completed assemblies rather than as

detail parts during build-up. Tubular members are filled and drained with Corrosion Preventative Compounds, MIL-C-16173 Grade 1, and then dried and sealed off completely.

METALLIC FINISHES

To complete any discussion of finishes it is necessary to include considerations that depend upon the metals involved. Thus, it is mandatory to consider all aspects of an optimum finish for an application. The more significant materials of construction and their finishes follow.

STEEL ALLOYS

Stabilized austenitic stainless steels are protected from galvanic corrosion, usually by coating the mating dissimilar metal part to provide isolation. However, when adjacent areas have an organic coating, and the appearance of the final assembly dictates that the stainless steel must match, such surfaces should be cleaned, passivated, primed, and coated with the desired finish. High nickel alloys need little corrosion protection and are coated only when color matching or dissimilar metal contact occurs.

High strength martensitic and precipitation hardenable semi-austenitic stainless steels that cannot be adequately stress relieved require coating with zinc dust primer or nickel-cadmium electroplating. These treatments are effective in minimizing stress corrosion cracking.

ALUMINUM ALLOYS

Aluminum alloys that receive painting are anodized or treated with chemical films. Whenever anodized surfaces are intentionally or accidentally removed, the exposed bare metal must be touched up with a brush application of conversion coating or other pretreatment wash primer. These treatments can be manually applied by brush, spray, or dip and prepares the surface for subsequent organic coating.

TITANIUM ALLOYS

Titanium parent metal is normally corrosion resistant; however, weldments must be stress relieved to insure freedom from hydrogen embrittlement.

MAGNESIUM ALLOYS

Magnesium alloys are treated with chrome pickle solution or chromic acid/calcium sulfate solution for electrical conductivity. Mating surfaces must then be further protected by suitable primers, sealers, or paints. Alloys of magnesium exposed to salt water atmospheres must be protected with an anodic coating. This anodized coating is adequate for resistance to normal shop handling damage and also provides optimum surface conditioning for subsequent organic finishing. Ceramic or ablative materials should be utilized for applications that must withstand aerodynamic heating.

COPPER ALLOYS

Such metals as copper, brass, and bronze require cadmium plate for corrosion protection. Cadmium plating gives the effective protection needed for copper

(1) Reference 10.

base alloys in contact with aluminum alloys, beryllium, magnesium alloys, etc. Where high temperature resistance, electrical conductivity, or mechanical abrasion resistance is required, cadmium plating is not appropriate; copper surfaces then must be protected by other coatings.

BERYLLIUM

Beryllium possesses adequate oxidation resistance to withstand ship-board salt-atmosphere corrosion. However, this is only when it is not in contact, with a dissimilar metal. When in galvanic contact, an electrical insulation material must be provided. Such insulation can be an organic coating, an anodizing treatment, a ceramic coating, or other appropriate film for the joint being protected.

Coatings of nickel or silver are effective coatings for beryllium when surfaces require abrasion resistance, electrical conductivity, or other special properties.

CONCLUSIONS

It is emphasized that the careful selection of processes and finishing is considered an integral part of the many design requirements. When materials of construction are selected for strength, weight, thermal, or other considerations, the need to avoid contact of dissimilar metals is equally profound. Compromises must be in favor of a well balanced selection of high performance materials, protected by the optimum protective finishes for ship-board storage, to insure undimishing missile reliability.

Corrosion problems will probably never disappear completely. They can, however, be controlled and made tolerable. Designing hardware for the most severe environmental conditions to which it will be exposed is the most effective preventive measure. Producers of weapon systems now incorporate the services of competent corrosion engineers in the design and fabrication of all hardware. Environmental control, expensive as it may be, is often mandatory in addition to original factory or field-applied protective coatings for reliability in long term storage.* Finally, despite all precautions, it may be necessary to measure incipient corrosion to know if reliability has been compromised.

* In addition constant vigilance to detect deterioration and, even more importantly, the ability to recognize and repair corrosion damage is mandatory.

BIBLIOGRAPHY

1. — L.E. GATZEK. — Anticipated Corrosion Problems of Missiles in Natural or Storage Environment. *Materials Protection* (sept. 1962).

2. — M.R. BOTHWELL. — Galvanic Relationships Between Aluminum Alloys and Magnesium Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 106 (dec. 1959) pp. 1014-1021.

3. — BERRY, E. WARREN. — "Stress-Corrosion Cracking—A Nontechnical Introduction to the Problem". Columbus, Ohio: Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute, DMIC Report 144 (6 jan. 1961).

4. — L.L. GILBERT, Rock Island Arsenal Laboratory, to L.E. GATZEK. — Private Communication (27 sept. 1963).

5. — L.E. GATZEK. — "Corrosion Problems Encountered In Silo Storage of Missiles", *Aerospace Engineering* (june 1961).

6. — M.J. DISCKIND. — "Effect of Environmental Conditions on Sub-Scale Rocket Motor Cases". Presented at the Thirteenth Meeting, Surface Preservation Section, Production Techniques Division, American Ordnance Association, Redstone Arsenal, Huntsville, Alabama (25 oct. 1961).

7. — A.R. ERBEN, McDonnell Aircraft Corporation, to L.E. GATZEK. — Private Communication (30 sept. 1963).

8. — C.E. JUNGE. — "Aerosols". *Handbook of Geophysics* (USAF). New York: The Macmillan Company, 1960. Revised Edition, pp 8-12.

9. — R.W. MILLER, Lockheed-Georgia Co., to L.E. GATZEK. — Private Communication (sept. 1963).

10. — C.J. OWEN and H. ROSENTHALL to L.E. GATZEK. — Private Communication (13 sept. 1963).

11. — D. ROLLER and W.R. SCOTT. — "Detecting and Measuring Corrosion Using Electrical Resistance Techniques". *Corrosion Technology*, Vol. 7 (Mar. 1961) pp. 1-6.

12. — C.J. SLUNDER and W.K. BOYD. — "Environmental and Metallurgical Factors of Stress-Corrosion Cracking in High-Strength Steels". Columbus, Ohio: Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute, DMIC Report 151 (14 apr. 1961).

EXPÉRIENCES RELATIVES A LA CORROSION ET A LA PROTECTION DES ACIERS DANS L'EAU DE MER

PAR D. GHERARDI - M. TROYLI - L. RIVOLA - G. BOMBARA

SNAM - LABORATORI RIUNITI STUDI E RICERCHE
S. DONATO MILANESE - ITALIE

INTRODUCTION

Dans la mer, aux ordinaires facteurs électrochimiques de la corrosion il faut ajouter les facteurs introduits par la présence des bactéries et des organismes végétaux et animaux (fouling), qui s'attachant aux surfaces immergées, font changer le mécanisme de la corrosion et posent des sérieux problèmes économiques liés à la réduction de la vitesse de navigation (1) (2) (3) (4).

Le contrôle de la corrosion et de l'accroissement bactérien est réalisé généralement par l'application de couches protectrices (convenablement pigmentées à l'aide d'inhibiteurs de corrosion et à l'aide d'agents de prévention du fouling) et par protection cathodique. La protection cathodique est généralement effectuée par des anodes de sacrifice en alliages réactifs et par imposition de courant à travers des anodes résistants à la dissolution anodique (5) (6).

Dans ces dernières années il s'est diffusé l'emploi du titanium et du tantale (platinés ou non) (7) (8) (9) (10).

Ces matériaux-ci sont sans doute plus coûteux mais à préférer pour le débit anodique non destructif très élevé.

La protection cathodique dans l'eau de mer, très coûteuse par rapport à l'acier non peinturé, devient convenable vis-à-vis des surfaces peinturées ou le courant total de protection est, tout au moins en théorie seulement, le courant nécessaire à protéger le métal en correspondance des pores et des défauts de la peinture.

D'ailleurs l'application du courant cathodique est capable de réduire l'adhésion peinture-métal soit par action directe du courant soit par action indirecte de l'alcalinité délivrée tout près de la surface métallique (5) (11) (12). Dans ce travail on décrit beaucoup d'expériences sur les problèmes de corrosion, d'incrustation et de protection de l'acier dans l'eau de mer.

PEINTURES MARINES

L'application de revêtements protecteurs est le moyen le plus diffusé de contrôle de la corrosion du fer dans l'eau de mer.

On a examiné les peintures marines du point de vue du pouvoir antifouling, du comportement qu'elles présentent lorsqu'elles sont soumises à la protection cathodique et du pouvoir protecteur déterminé par les mesures de résistance ohmique.

a) Pouvoir antifouling.

On a examiné comparativement beaucoup de peintures commerciales et expérimentales du point de vue de leurs propriétés antifouling. On a effectué des observations qualitatives sur des essais d'immersion prolongée dans la mer (1-2 ans, avant-port de Gênes) et sur la détermination au laboratoire de la vitesse de leaching du

pigment dans l'eau de mer synthétique brassée. De plus, car il y a toujours la possibilité que les produits à pouvoir bactéricide aient aussi une action algicide, on a évalué l'influence de beaucoup de ces produits sur la croissance des bactéries sulfato-réductrices en eau de mer, dont le pH a été toujours maintenu à ~ 7, valeur initiale optimum pour la croissance bactérienne.

Les données les plus significatives qui apparaissent dans le tableau I montrent que l'action de l'ion Cd^{++} est la même que celle de l'ion Cu^{++} et qu'il y a la possibilité d'inhiber la croissance bactérienne par des produits commerciaux à action algicide (13). Beaucoup de ces produits sont peu solubles dans l'eau et pourront trouver application pratique vis-à-vis de la préparation de peintures antifouling.

Lors des essais d'efficacité bactéricide et des effets négatifs du courant cathodique sur les peintures renfermant Cu_2O on a essayé la substitution du pigment à base de Cu_2O avec des produits contenant des ions également toxiques mais placés au-dessus de l'hydrogène dans la série électrochimique en particulier les ions de Cd.

Les sels de Cd d'ailleurs se sont révélés très puissants vis-à-vis des daphnies (14) et ont montré une certaine efficacité vis-à-vis des algues rouges, brunes et vertes mais aujourd'hui l'on ne peut pas se prononcer sur l'action de ces sels sur les différents types de salissures (15). Toutefois l'action bactéricide très marquée, devrait, au moins, empêcher la formation de la sous-couche de « slime » bactérien notamment indispensable à l'adhésion successive de la salissure.

Les essais sur le pouvoir bactéricide ont été conduits en ensemençant par des bactéries sulfato-réductrices, isolées à partir des eaux de la lagune de Venise et cultivées dans la solution nourricière de Zobell, de l'eau de mer naturelle renfermant 5 g/l de lactate de sodium et 0,05 g/l de sel de Mohr.

Bien que généralement les solutions soient ensemençées une fois pour toutes, à fin de rendre plus graves les conditions expérimentales du point de vue de l'activité bactérienne on a effectué des ensemençements périodiques à des intervalles de temps de 15-20 jours, jusqu'à un total, parfois, de 6 ensemençements (13).

Les résultats obtenus sont représentés au tableau I.

En examinant comparativement beaucoup de peintures commerciales et expérimentales au moyen des essais à la mer et au laboratoire on a trouvé des résultats qualitativement comparables.

Bien que avec les compositions commerciales au Cu_2O (comportant un liant bitumineux ou vinylique) on a relevé des valeurs de vitesse de leaching nettement inférieures à 10 mg/cm²/gg, valeur optimum à l'avis de plusieurs auteurs (16). Toutefois elles ont montré un suffisant pouvoir antisalissure, en empêchant l'accrochage de la végétation marine pendant une année.

En ce qui concerne les formulations expérimentales par des pigments au Cadmium (CdS , CdO , $CdCrO_4$ et Cd palmitate) en mélange ou non avec des algicides orga-

niques sélectifs vis-à-vis des différents types de salissures, on a relevé des valeurs nettement inférieures à celles obtenues par les compositions à base de Cu_2O .

| FORMULE | PPM | ESSAI N° | ENSEMENCEMENT N° | INHIBITION TOTALE EN JOURS |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|------------------|----------------------------|
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 10 | 2 | 2 | 10 |
| | 50 | 4 | 3 | 15 |
| | 100 | 4 | 8 | + de 160 |
| CuCr_2O_7 | 10 | 4 | 3 | 11 |
| | 50 | 6 | 8 | 50-160 |
| | 100 | 6 | 8 | + de 160 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 10 | 2 | 2 | 7 |
| | 50 | 2 | 4 | 30 |
| | 100 | 2 | 4 | 30 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 15 | 2 | 1 | 7 |
| | 50 | 4 | 8 | + de 160 |
| | 100 | 4 | 8 | + de 160 |
| CuCl_2 | 10 | 2 | 3 | 11 |
| | 50 | 2 | 5 | 45 |
| | 100 | 2 | 5 | + de 84 |
| ZnCl_2 | 50 | 2 | 4 | + de 84 |
| | 100 | 4 | 7 | + de 130 |
| | 200 | 2 | 7 | + de 130 |
| CdCl_2 | 15 | 2 | 3 | 15 |
| | 20 | 2 | 5 | + de 84 |
| | 50 | 2 | 5 | + de 84 |
| $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ | 100 | 2 | 5 | + de 84 |
| | 100 | 2 | 8 | + de 144 |
| | 200 | 2 | 8 | + de 144 |
| Cadmium sulfonate | 200 | 4 | 2 | 9 |
| | 500 | 2 | 7 | + de 110 |
| | 1 000 | 2 | 7 | + de 110 |
| | 2 000 | 2 | 7 | + de 110 |
| Zinc sulfonate ... | 200 | 2 | 2 | 22 |
| | 500 | 2 | 7 | + de 110 |
| | 1 000 | 2 | 7 | + de 110 |
| | 2 000 | 2 | 7 | + de 110 |
| Cuivre sulfonate . | 100 | 2 | 2 | 22 |
| | 500 | 2 | 7 | + de 110 |
| | 1 000 | 2 | 7 | + de 110 |
| | 2 000 | 2 | 7 | + de 110 |
| Sodium pentachlorophénol | 100 | 2 | 3 | + de 84 |
| | 200 | 2 | 3 | + de 84 |
| Zinc naphatéate . | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| | 500 | 4 | 5 | + de 120 |
| Trans-aldéhyde cinnamique | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| | 500 | 4 | 5 | + de 120 |
| Ortho-crésol | 250 | 4 | 1 | 4 |
| | 500 | 4 | 5 | + de 120 |
| Para-crésol | 250 | 4 | 1 | 4 |
| | 500 | 4 | 5 | + de 120 |
| Paralcol O (Prochinor) | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| Dowicide A ("') | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| Noranium D.A. 80 ("') | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| Noranium D.A. 50 ("') | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| | 250 | 4 | 5 | + de 120 |
| Noranium M. 2C ("') | 250 | 4 | 5 | + de 120 |

Ceci dépend sans doute des difficultés technologiques relatives à la préparation au laboratoire des compositions expérimentales même en ce qui concerne le choix d'un liant de perméabilité tel à assurer une toxicité suffisante tout près de la surface protégée.

b) Résistance des peintures au courant cathodique.

L'application de courant cathodique (dans le but de la protection) aux surfaces peinturées peut détruire le revêtement protecteur par action directe (dégagement d' H_2), indirecte (formation d'acéfalinité concentrée tout près de la surface), et, dans le cas des peintures anti-salissure par la migration et la décharge sur la surface métallique des ions métalliques renfermés dans la peinture.

Il est possible probablement d'éliminer ce dernier phénomène en remplaçant les pigments à base de Cu et Hg avec des produits renfermant des métaux moins nobles que l'hydrogène dans la série électro-chimique.

L'influence négative des ions de Cu sur la résistance des peintures anti-salissure actuelles à la protection cathodique a été confirmée par des expériences au laboratoire sur plusieurs classes de produits commerciaux antirouille et antisalissure et sur des peintures anti-salissure expérimentales. On a effectué les essais selon les méthodes usuelles en découvrant une aire de 7 mm² environ sur des éprouvettes entièrement peinturées.

L'imposition d'une densité de courant cathodique, suffisante à donner un potentiel de 1 V environ à l'éprouvette, produit une détérioration et un cloquement de l'enduit à partir du bord de l'aire découverte et quelquefois un détachement de la couche protectrice et en conséquence une mise à nu de la surface métallique.

Ces effets sont nettement plus remarquables en présence de peintures anti-salissure.

La substitution des peintures anti-salissure commerciales avec celles anti-salissure renfermant des sels de Cadmium ($\text{CdS} + \text{CdO}$) montre des effets plus faibles et du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec l'anticorrosive seulement.

c) Valuation du comportement des peintures par des mesures de résistance ohmique.

Les caractéristiques des peintures s'affaiblissent peu à peu avec le temps ; ce déclin a été suivi au laboratoire en mesurant de temps en temps la résistance électrolytique d'échantillons peinturés plongés en eau de mer.

Pour les mesures on a utilisé une méthode voltampérométrique particulière : en utilisant des courants électriques à impulsion périodique et en relevant oscillographiquement l'allure des tensions polarisées correspondantes (17) (18).

D'ailleurs sur les mêmes peintures on a effectué des essais pour évaluer le comportement général en eau de

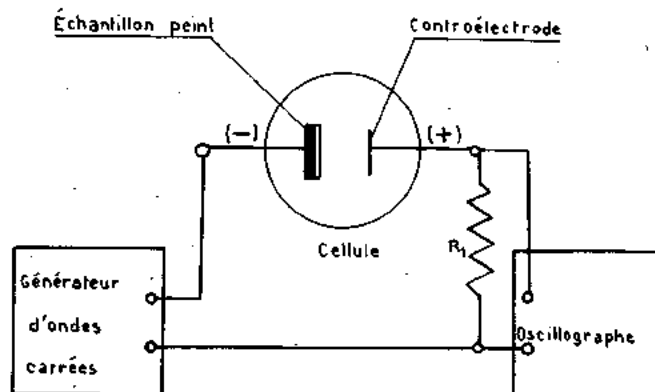


Fig. 1. — Lecture du courant.

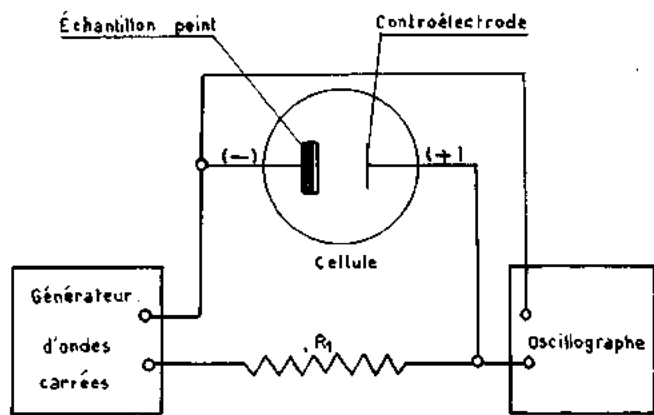


Fig. 2. — Lecture du potentiel.

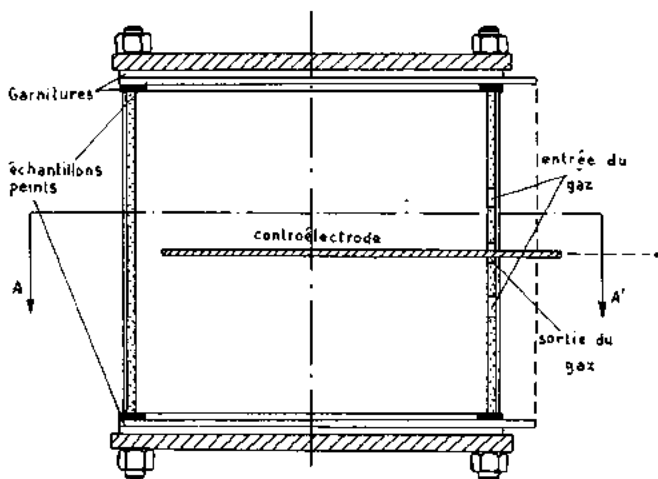


Fig. 3. — Cellule pour déterminer la résistance.

mer pendant une exposition de six mois environ. On a relevé une remarquable correspondance entre le comportement à la mer et celui ohmique déterminé au laboratoire.

Les figures 1, 2 et 3 montrent les schémas relatifs à l'appareillage et à la cellule d'expérience.

La figure 4 donne à titre d'exemple les valeurs de la résistance électrique en fonction du temps, que nous avons obtenues par rapport à plusieurs cycles de peintures commerciales.

La méthode s'est avérée particulièrement apte à l'évaluation comparative de la résistance des peintures.

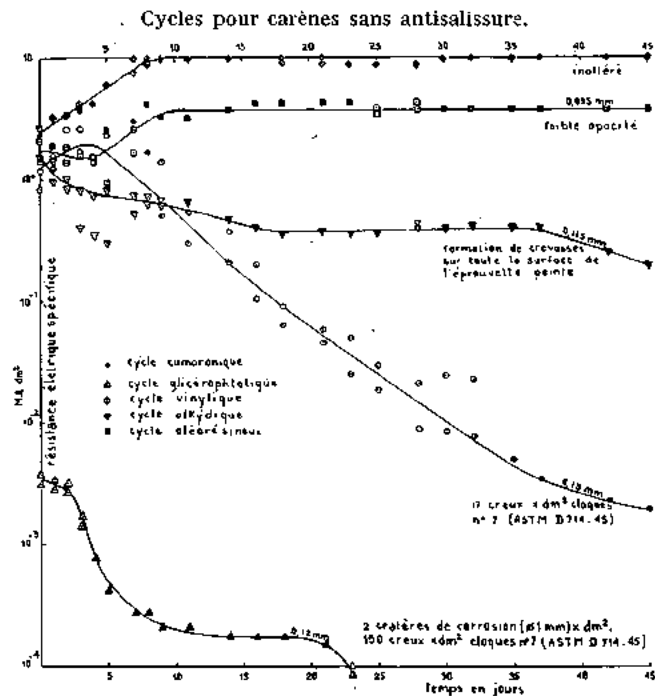


Fig. 4. — Immersion continue.

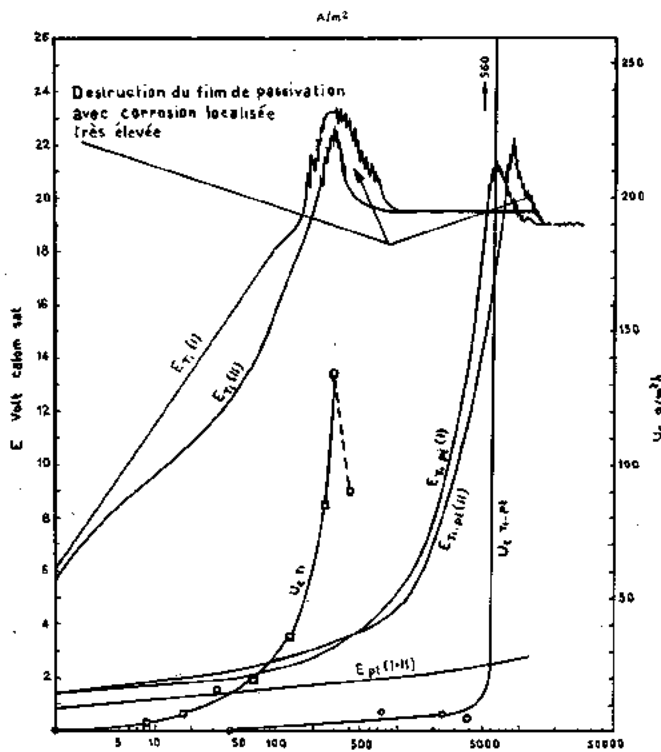


Fig. 5. — Polarisation anodique du titane.

PROTECTION CATHODIQUE

Anodes de titanium platiné.

Nous avons observé expérimentalement le comportement en eau de mer du titanium, du titanium en couple avec le platine et du titanium platiné (9).

Le pouvoir protecteur assuré au titanium par le film d'oxydation peut être relevé par la polarisation anodique très élevée, dont la grandeur est déterminée par le caractère éminemment ohmique de la barrière protectrice.

Des courbes de polarisation représentées à la figure 5, effectuées sur des échantillons de platine et de titanium, on voit que des 2 V environ de polarisation du platine sous 1 000 A/m² on passe aux 20 V dans le cas du titanium. Le phénomène qui limite le domaine utile de la densité du courant est indiqué par le désagrègement de la pellicule d'oxydation, qui se vérifie à des valeurs comprises entre 200 et 400 A/m².

Le désagrègement a lieu après une brusque élévation de la courbe du potentiel polarisé, avec une instabilité incontrôlable de son potentiel suivie par une chute de 20 mV environ et successivement par une stabilisation du potentiel qui reste constant même si l'on augmente la densité du courant.

On remarque en correspondance de la chute du potentiel une allure hyperbolique de l'attaque du titanium.

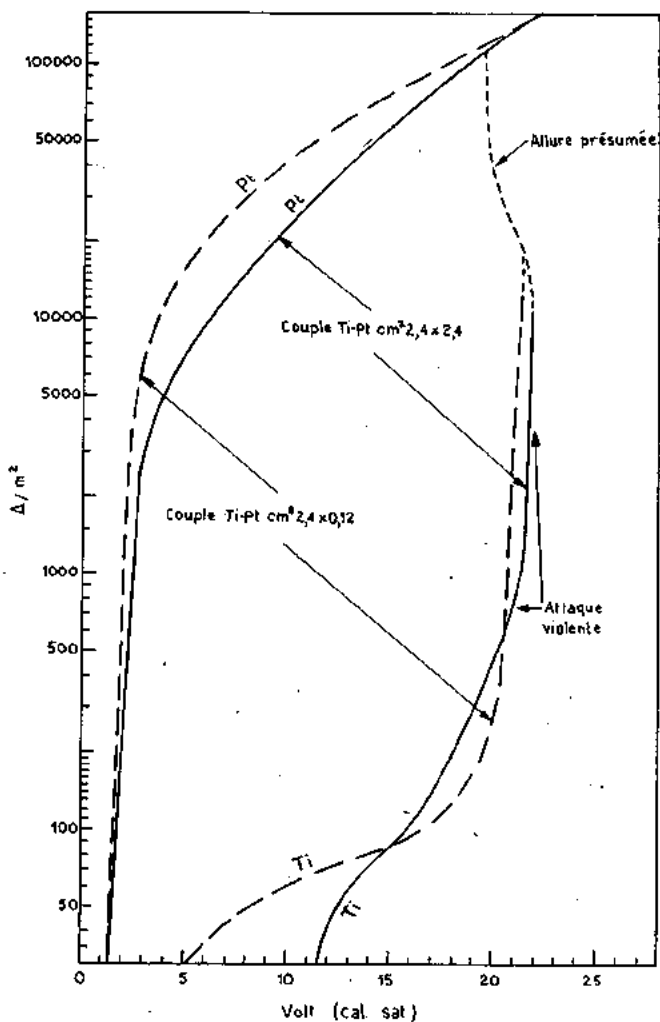


FIG. 6. — Débit de la couple Ti-Pt.

Electrodes de titanium couplées avec le platine par une connexion électrique extérieure.

La figure 6, où l'on a souligné les polarogrammes anodiques des deux couples titanium-platine avec un rapport entre les aires de 1 : 1 et de 20 : 1 suggère que, comme il était à prévoir de la polarisabilité relative des deux métaux isolés, le courant pour des potentiels inférieurs à celui qui correspond à la destruction du film de passivation du titanium est conduit essentiellement par le platine. Seulement en correspondance du potentiel critique, la surtension anodique du titanium tombe en donnant toutefois la possibilité bien que avec des pertes remarquables, de conduire un courant de même grandeur du platine.

Electrodes bimétalliques Ti-Pt.

D'après ce que l'on a déjà remarqué on constate un affaiblissement très élevé de la polarisation anodique avec un déplacement du domaine de la chute de la passivation des 200-400 A/m² du titanium isolé à des valeurs environ de 6 000-7 000 A/m². (Courbes ET₁, ET₁-P₁ de la figure 5).

Titanium platiné (par dépôt galvanique).

On a trouvé que le comportement d'électrodes revêtues d'une couche de platine de 2,5 μ coïncide pratiquement avec celui du platine pur jusqu'à des valeurs du courant de l'ordre de 3 000 A/m².

En ce qui concerne la résistance à la dissolution anodique on peut dire que des échantillons, soumis pendant des temps supérieurs à 24 heures à un courant anodique de 3 000 A/m² dans l'eau de mer brassée, n'ont montré aucune perte, de même que des autres électrodes platinées soumises pendant 100 heures à une densité de courant de l'ordre de 1 500 A/m².

En ce qui concerne la durée on peut dire qu'elle n'est pas illimitée et qu'elle dépend de la stabilité anodique très élevée du platine dans le milieu chloruré et qu'elle est fonction de la densité du courant, de l'épaisseur du dépôt galvanique du platine et dépend, entre autres, de la qualité de l'ancrage du platine au titanium.

La prestation anodique très élevée du titanium peut être évaluée dans l'ensemble en considérant que le graphite normal pour anodes fait enregistrer, en eau de mer sous 80 A/m², des pertes de l'ordre de 15 mg/cm² depuis seulement 50 heures de travail tandis que le titanium revêtu d'une couche de platine de seulement 0,2 μ ne fait enregistrer aucune perte, dans la même période de temps, même sous 1 400 A/m².

ELECTRODES DE COMPARAISON

Ces expériences n'ont pas été effectuées en vue d'étudier la théorie, de ces électrodes de référence, mais afin d'évaluer la possibilité d'employer en eau de mer des électrodes de première et de deuxième espèce comme éléments de comparaison pratique. On a examiné les métaux suivants : Mg, Zn, Pb et Ag (superficiellement chlorurés).

Le comportement électrochimique a été défini par des observations expérimentales relatives à la :

- Reproductibilité ;
- Stabilité du potentiel ;
- Influence du gazage, du pH et de l'activité biologique ;
- Polarisation (par courants imposés).

Avant leur emploi les électrodes ont été soumises naturellement à des traitements convenables afin d'égaliser la surface.

Temps de stabilisation.

Pour l'électrode d'Ag chloruré il faut un temps de stabilisation relativement bref, mais les fluctuations du potentiel, quelle que soit la méthode de préparation et du chloruration, sont comprises entre 30 mV (valeur déjà considérable pour une électrode de comparaison).

Même pour les électrodes de Zn et de Mg il faut des temps de stabilisation brefs (1 h) tandis que pour celui de Pb on atteint la stabilité seulement 40 h environ depuis son immersion.

Reproductibilité des potentiels.

L'électrode de Mg montre la meilleure reproductibilité avec des écarts jamais supérieurs à ± 5 mV même à différentes conditions de gazage, d'agitation, etc.

Acceptable s'est révélé l'électrode de Zn avec des écarts légèrement supérieurs tandis que les électrodes de Ag et de Pb se sont démontrées nettement non satisfaisantes.

Influence du gazage.

L'électrode de Mg (— 1 610 V par rapport à l'électrode de référence à calomel) a montré une indépendance totale vis-à-vis de la condition redoxmétrique du milieu, entre les deux cas extrêmes de saturation de O_2 et de dégazage total avec N_2 .

En ce qui concerne l'argent chloruré on peut dire qu'on n'a pas révélé une influence définie de l'oxygène dans les différentes conditions de saturation atmosphérique, de saturation par oxygène, et de présence d' H_2O_2 , tandis que dans les cas extrêmes de l'eau de mer dégazée par N_2 ou par adjonction en plus de sulfate d'hydrazine on a enregistré un glissement du potentiel de 75 mV environ vers des valeurs plus négatives par rapport au cas de l'eau aérée.

Les électrodes de Pb et de Zn au contraire ont montré leur dépendance du niveau redox du milieu. Leurs potentiels, relevés dans les conditions redoxmétriques extrêmes, sont :

$$\begin{aligned} \text{EZn}(O_2) &= -1\,040 \text{ mV C E EZn}(N_2) = -1\,140 \text{ mV C E} \\ \text{EPb}(O_2) &= 500 \text{ mV C E EPb}(N_2) = 550 \text{ mV C E} \end{aligned}$$

Influence de l'activité biologique.

Il n'est pas possible d'utiliser l'électrode d'Ag dans un milieu biologiquement actif par bactéries sulfato-réductrices parce que on a établi que l' H_2S qu'elles dégagent réagit avec l'électrode en le transformant en une électrode au sulfure. En ce qui concerne le magnésium et le zinc on peut dire qu'ils résultent totalement indépendants de l'activité bactérienne du milieu tandis que le plomb a montré d'en ressentir bien que négligemment.

Polarisation électrode.

Les électrodes que nous avons examinées ont été soumises à la polarisation anodique et ceux d'argent et plomb même à polarisation cathodique. En ce qui concerne l'électrode d'argent on a trouvé, comme à prévoir, une substantielle impolarisabilité anodique contre une élevée polarisabilité cathodique.

En ce qui concerne le Zn on a trouvé que soumis à polarisation anodique jusqu'à des densités de courant de l'ordre de $10^2 \mu A/cm^2$ l'électrode est pratiquement impolarisable.

Pour des valeurs supérieures et jusqu'à $10^4 \mu A/cm^2$ on a trouvé une polarisation (petite) de ~ 12 mV par unité de variation logarithmique (décimal) de la densité de courant.

En ce qui concerne le Mg on peut dire qu'il est polarisé même par des faibles densités de courant anodique (variation de 50 mV sous $5 \mu A/cm^2$).

Le plomb au contraire s'est révélé impolarisable anodiquement jusqu'à $10^2 \mu A/cm^2$ environ au-dessus desquels la polarisation devient insoutenable.

En ce qui concerne la polarisation cathodique on peut dire qu'il se polarise remarquablement lorsque fait défaut la phase chlorurée qui lui fait fonctionner comme une électrode de deuxième espèce.

Conclusion.

Les essais effectués ont montré que :

— N'est pas à conseiller l'emploi de l'argent (même si chloruré) comme électrode de comparaison en eau de mer.

— Le plomb ne peut pas être utilisé au moins pour faibles densités de courant, parce que sauf son impolarisabilité anodique il ne présente pas les autres caractéristiques nécessaires d'une électrode de comparaison.

Le Zn se conduit suffisamment bien du point de vue de son impolarisabilité anodique mais pour l'inconvénient d'être redoxmétriquement sensible au milieu son utilisation est limitée seulement aux cas dont ce dernier est redoxmétriquement défini.

— Le magnésium est le métal qui malgré sa corrosion très élevée et sa polarisabilité élevée se prête davantage à être employée comme électrode de comparaison, mais pour son emploi il faudrait disposer d'appareils voltmétriques avec une impédance d'entrée élevée.

DÉSINCORUSTATION CATHODIQUE

On a réalisé des expériences à fin de réunir des données expérimentales sur la déjà débattue efficacité et utilité économique (19) de la désincrustation cathodique des navires. Les essais ont été conduits de la manière suivante :

Les échantillons métalliques ($5 \times 7,5$ cm) après une exposition prolongée à la mer (avant-port de Gênes) jusqu'à totale et consistante incrustation biologique de la surface, ont été plongés dans l'eau de mer synthétique au centre d'une cellule dont le volume était remarquable par rapport à la surface à traiter (afin d'éviter une excessive alcalinisation) et successivement ont été soumis au courant cathodique à travers quatre électrodes de graphite symétriquement disposées vis-à-vis de l'échantillon.

On a imposé des densités de courant de 1,5 et 10 A/m² pendant une durée totale de 53 h environ. La désincrustation, en fonction de la densité du courant et du temps, a été contrôlée par un examen visuel et photographique des échantillons.

Le tableau II résume les observations superficielles conduites sur des échantillons pendant leur traitement cathodique, à différents intervalles de temps et sous différentes densités du courant. A l'occasion de ces expériences nous avons observé que l'application d'un courant de 1 A/m² ne produit aucun effet tandis que des résultats positifs ont été obtenus par l'application de courants compris entre 5-10 A/m² à condition que le temps d'application soit suffisant (10-15 h). L'efficacité du traitement est effectivement liée à la formation et au détachement d'un consistant dépôt magnésique ou calcaire produit par le courant.

Comme l'on peut voir les densités du courant en jeu, nécessaires pour obtenir une certaine efficacité sont aussi élevées qu'elles rendent problématique et de toute façon

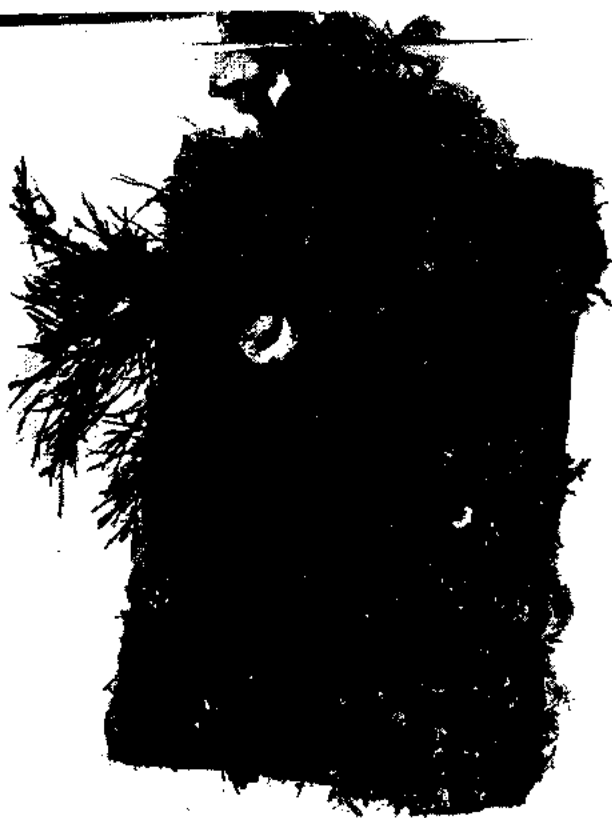
non économique l'application de la désincrustation cathodique au moins dans le cas de structures dont le développement de la surface est élevé.

De plus il faut se rappeler que des densités de courant de cette grandeur, en ce qui concerne les structures

peinturées, endommagent irréparablement le revêtement protecteur, et que l'application du courant n'est pas capable de produire un détachement complet pour lequel sera toujours nécessaire un traitement mécanique, même si faible.

TABLEAU II

| OBSERVATIONS SUR LA DÉSINCRUSTATION CATHODIQUE | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| OBSERVATIONS SUR LA SALISSURE | ÉPROUVETTE N° 1 | ÉPROUVETTE N° 2 |
| | | Totalement recouvert de rouille, de moules, de bryozoaires ramifiés. (<i>Photo 1.</i>) |
| Effets ampérométriques observés | 5 A/m ² | 10 A/m ² |
| Après 1 h | Aucun effet. | Aucun effet. |
| 5-6 h | On voit la formation d'hydrates de Ca et Mg aux angles extérieurs et aux fentes des incrustations. | On voit la formation d'hydrates de Ca et Mg aux angles extérieurs et aux fentes des incrustations. |
| 8-9 h | Hydrates de Ca et Mg sur 1/3 de la surface de l'éprouvette. | Hydrates de Ca et Mg sur 1/3 de la surface de l'éprouvette. |
| 13-14 h | Hydrates de Ca et Mg sur 1/3 de la surface de l'éprouvette. | Hydrates de Ca et Mg sur 1/3 de la surface de l'éprouvette. |
| 23 h | Augmentation de la formation d'hydrates de Ca et Mg. Détachement de beaucoup de moules, cloquement de quelque plaque d'oxyde de fer. (<i>Photo 2.</i>) | Augmentation de la formation d'hydrates de Ca et Mg. Détachement de beaucoup de moules, cloquement de quelque plaque d'oxyde de fer. (<i>Photo 6.</i>) |
| 45 h | Eprouvette totalement couverte d'hydrates de Ca et Mg. Restent attachées les moules, les balanes, les bryozoaires. (<i>Photo 3.</i>) | Eprouvette totalement couverte d'hydrates de Ca et Mg. Restent arrachées les moules, les balanes, les bryozoaires. (<i>Photo 7.</i>) |
| 49 h | Détachement de particules d'oxyde de fer. | Détachement de particules d'oxyde de fer. |
| 50 h | Les croûtes d'oxyde de fer sont totalement soulevées mais il n'y a aucun détachement parce qu'elles sont retenues par les algues. | Les croûtes d'oxyde de fer sont totalement soulevées mais il n'y a aucun détachement parce qu'elles sont retenues par les algues. |
| Effet du lavage par eau courante en frottant doucement la surface métallique par de l'abrasif. | Ecaillage des hydrates et détachement des algues. Les balanes restent attachées. (<i>Photo 4.</i>) | Ecaillage des hydrates et détachement des algues. Les balanes restent attachées. (<i>Photo 8.</i>) |



▲ Photo 1



Photo 2 ▼

▲ Photo 3

Photo 4 ▼





▲ PHOTO 5



▲ PHOTO 7

PHOTO 6 ▼

PHOTO 8 ▼



RÉSUMÉ

On décrit des expériences et des études relatives à la corrosion marine même en rapport aux aspects biologiques.

On examine le comportement de beaucoup d'électrodes métalliques comme éléments de comparaison en eau de mer et l'emploi d'anodes de titanium platiné pour la protection cathodique.

L'on a aussi expérimenté la possibilité du défouling cathodique en établissant que pour sortir une certaine efficacité il faut disposer de densités de courant prohibitives pendant des temps très longs.

On décrit aussi des expériences au laboratoire et à la mer pour l'évaluation des peintures marines.

BIBLIOGRAPHIE

1. — H.H. UHLIG. — *Corrosion Handbook*. — John Wiley and Sons, Ed. 1948.
2. — T.A. BANFIELD. — *Corrosion Technology*, 5, 243-246, 1958.
3. — G.D. BENGOUGH, V.G. SHEPHEARD. — *Trans. of the Inst. of Naval Architects* 1943, 1-34.
4. — J.E. HARRIS, W.A. FORBES. — *Trans. of the Inst. of Naval Architects* 1946, 240-267.
5. — K.A. SPENCER. — *Chemistry and industry*, 25, 702-8, 1954.

— M. PETROCOKINO (France). — Il demande au Conférencier de bien vouloir préciser son jugement en ce qui concerne les électrodes de référence au chlorure d'argent.

RÉPONSE. — Ces électrodes sont parmi les meilleures à condition de les rendre moins fragiles et de veiller aux attaques biologiques toujours possibles en eau de mer.

6. — B. RACLOT. — *Corrosion-anticorrosion*, vol. 7, n° 10, octobre 1959, 342-54.

7. — H. RICHAUD. — *Corrosion-anticorrosion*, vol. 7, n° 9, septembre 1959, 322-4.

8. — H.S. PREISER, B.H. TYTELL. — *Corrosion*, 15, 596t-600t, novembre 1959.

9. — G. BOMBARA, D. GHERARDI. — *Metallurgia italiana*, vol. LI n° 10, 1959, 462-5.

10. — R. JUCHNIEWICZ. — *I Inter. Congr. on Metallic Corrosion*, London 1961, 368-73.

11. — B. RACLOT. — *Métaux*, vol. XXXIII, n° 391, 1958, 108-114.

12. — W.J. FRANCIS, H.S. PREISER, F.E. COOK. — *A.S.N.E. Journal*, August 1958, 401-21.

13. — D. GHERARDI, G. BOMBARA. — *Comp. rendus du Symp. Europ. sur les Inhibiteurs de corrosion*, 28 septembre, 1^{er} octobre 1960, 653-665.

14. — G.H. YOUNG, G.W. GERHARDT, W.K. SCHNEIDER. — *Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, 1943, 432-436.

15. — J.E. HARRIS. — *J. of the Iron and Steel Institute*, vol. CLIV, n° 2, 1946, 297P-333P.

16. — N.A. MILLER. — *Biol. Bull.*, vol. 90, 1946, 122-140.

17. — L. RIVOLA. — *Congrès F.A.T.I.P.E.C.*, Milano 1959, 999-1007.

18. — L. RIVOLA. — *Metall. Ital.*, vol. LII, 1960, n° 1, 15-18.

19. — F.E. COOK, H.S. PREISER, J.F. MILLS. — *Corrosion*, 11, 161t-181t, 1955.

DISCUSSIONS

— M. PETROCOKINO constate, d'autre part, que les recherches italiennes, tout comme celles poursuivies en France depuis une dizaine d'années, conduisent à une bonne concordance entre les mesures en laboratoire (sur échantillons) et les mesures à l'échelle réelle.

RÉPONSE. — M. TROYLI précise toutefois que l'on n'a pas réalisé beaucoup de mesures en vraie grandeur en Italie.



UBER DIE KORROSION EINIGER KUPFER-ZINK-LEGIERUNGEN IM MEERWASSER

VON DR. KLAUS HOFFMANN

LANGENBERG KUPFER- UND MESSINGWERKE
GMBH KOMMANDITGESELLSCHAFT
DEUTSCHLAND

In dieser Abhandlung soll über die Korrosion von Messingen, wie sie unter DIN 17 660 und 17 661 genormt sind, berichtet werden.

Es wurde die Einwirkung von natürlichem Meerwasser und künstlichem (DIN 50 907) auf

Ms 60 und Ms 60 (Muntz-Metall)
Ms 63 So Ms 60
Ms 63 Pb So Ms 60 K
Ms 72
Ms 85

in Dauer- und Wecheltauchversuchen beobachtet und metallographisch und chemisch untersucht.

Legierungen der linken Seite kommen mit Meerwasser in Form von Armaturen und Bootsbeschlägen, die der rechten Seite als Kondensatorböden direkt in Berührung. Über Legierungen für Kondensatorrohre und die daran beobachteten Korrosionserscheinungen ist in der Literatur schon sehr häufig und ausführlich berichtet worden.

Arten der an Messingen bevorzugt auftretenden Korrosion.

Durch die Einwirkung von Chloriden entstehen an Messingen als Oberflächenkorrosionen der Lochfrass und die sog. Entzinkung. Die gefürchtete Spannungsrisskorrosion ist in chloridhaltigen Lösungen bisher nur dann beobachtet worden, wenn gleichzeitig Ammoniumverbindungen vorlagen, etwa nach der Verwendung von Lötwasser auf der Basis Zinkchlorid + Ammoniumchlorid.

Spannungsriss-Korrosion.

Mit wenigen Ausnahmen tritt diese Erscheinung nur bei Legierungen auf und ist ausser an Messingen auch bei Eisen-, Magnesium, Aluminium- und anderen Legierungen bekannt und in den letzten Jahren auch an einer Reihe von Kunststoffarten beobachtet worden.

An kaltverformten Teilen, die durch Ziehen, Drücken oder Biegen hergestellt wurden, kann Rissbildung eintreten, wenn keine Entspannungsglühung vorausging

und ein chemisches Agens ausreichend Zeit hatte, die Oberfläche und den darunterliegenden Kornverband anzugreifen.

Die mannigfaltigen Theorien über Ursache und Voraussetzungen für das Auftreten dieser katastrophalen Korrosion sind nur zum Teil ausreichend, ihren Mechanismus zu erklären. Daneben sind rein empirische Mittel und Wege gesucht worden, das Auftreten dieser Korrosion zu verhindern.

Als auslösende Agentien für die Spannungskorrosion an Messing werden in der Literatur Ammoniak gasförmig oder in wässriger Lösung, sowie Ammonium- und Quecksilbersalzlösungen genannt. Auf letzteren baut sich eine genormte Prüfung auf Spannungsfreiheit auf.

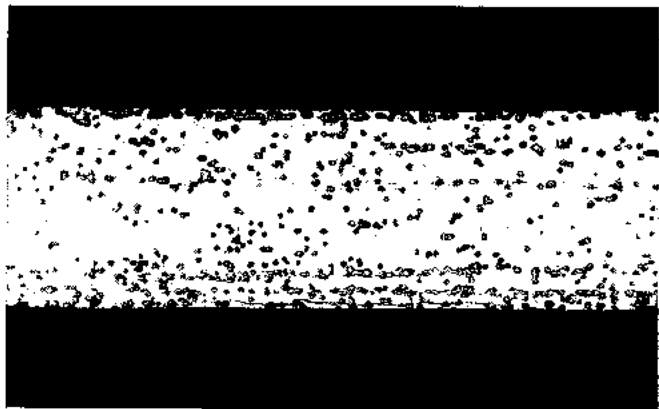
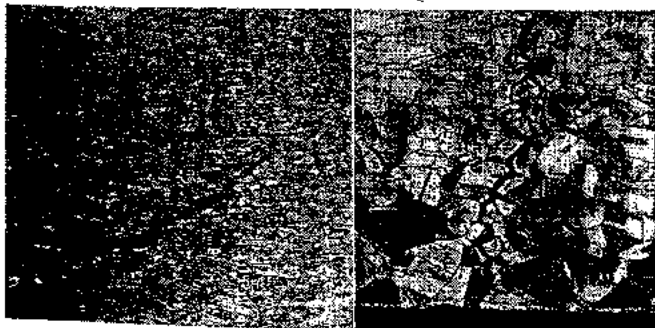
Auch schroffer Temperaturwechsel wird von einigen Autoren für die Auslösung eines Spannungsbruches verantwortlich gemacht, was sich in der englischen Bezeichnung « season cracking » ausdrückt.

Auf die Frage, ob durch die Einwirkung von Meerwasser auf Messing Spannungskorrosion ausgelöst werden kann, konnten wir keinen Literaturhinweis finden, so dass wir darüber einige Untersuchungen begonnen haben. E. VADERS (1) berichtet über die Korrosion einiger Kupfer-Zink-Legierungen in Seewasser, bezieht sich dabei jedoch nicht auf die handelsüblichen genormten Legierungen, sondern auf eine Anzahl selbsthergestellter Spezial-Legierungen.

Oberflächenkorrosion an Messingen.

Der Angriff korrodierender Agentien, insbesondere von Chloriden, erfolgt nur selten als gleichmässige Abtragung der Oberfläche. Häufiger treten Lochfrass und Entzinkungen auf.

Die Aufnahme zeigt die Oberfläche eines Drahtes aus Ms 63, der in einer üblichen Bichromat-Schwefel-



säure zu lange geätzt wurde. Zur Erzielung einer rauhen, griffligen Oberfläche wurde die dreifache der sonst üblichen Zeit getaucht, worauf diese pittings auf der Oberfläche entstanden.

Eine andere Lochfrassart ist die Pfropfenentzinkung. « Entzinkung » ist eine irreführende Bezeichnung, denn bekanntlich geht der Cu-Zn-Mischkristall in Lösung, aus der sich das edlere Kupfer in schwammiger Form auf dem Messing wieder abscheidet.

Beim Angriff von Meerwasser trat diese Korrosionsart bevorzugt auf. Häufig wird diese Entzinkung auch neben den inter- oder transkristallin verlaufenden Spannungsrissen beobachtet, wobei die entzinkten Zonen als Pfropfen unter der Oberfläche oder auch im Kern des Gefüges auftreten können.

Der korrosive Angriff von Meerwasser auf Messinge. Dauerlaufversuche.

Es wurden Proben der Legierungen Ms 60, So Ms 60 (Naval Brass) und So Ms 60 K in warmgewalztem Zustand verwendet. Sie wurden feingeschliffen, entfettet, gewogen und ihre Oberfläche ausgemessen.

Danach wurden sie in verschlossenen Erlenmeyerkolben in natürliches und künstliches Seewasser, sowie vergleichsweise in eine Reihe anderer Korrosionsmittel eingesetzt.

Das Verhältnis Probenfläche : Lösungsmenge war in jedem Falle besser als 1 : 10, wie laut DIN-Vorschrift 50 905 gefordert.

Da die Proben nicht frei in die Lösung eingehängt waren, sondern auf den Kolbenböden auflagern, wurde ihre Lage täglich verändert und die Lösungen durchgeschüttelt. Die Temperatur war die des Raumes, also 17-20°C.

Nach 35 Tagen entnahmen wir die Proben und entfernten die Korrosionsrückstände durch Waschen und leichtes Bürsten unter fließendem Wasser. Festhaftende Produkte lösten wir durch kurzzeitiges Tauchen in verdünnter HCl, von der das Grundmetall nicht angegriffen wird.

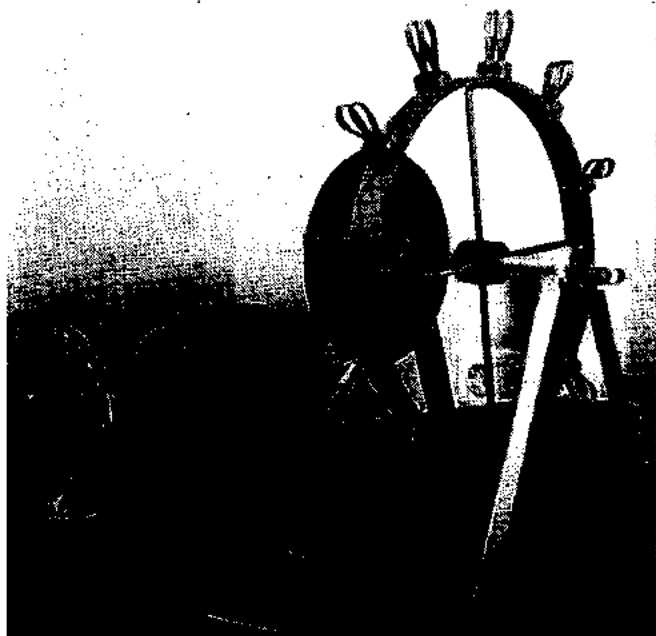
Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst :

KORROSIONSGESCHWINDIGKEIT, LINEARE KORROSIONSGESCHWINDIGKEIT UND KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT DER LEGIERUNGEN Ms 60, So Ms 60, So Ms 60 K

| PROBE No. | ANGRIFFS-MITTEL | Ms 60 | | | So Ms 60 | | | So Ms 60 K | | |
|-----------|--------------------------------------------------|--------------------|--------------|----------|--------------------|--------------|----------|--------------------|--------------|----------|
| | | v_K (g/qm × Tag) | v_L (mm/J) | B (J/mm) | v_K (g/qm × Tag) | v_L (mm/J) | B (J/mm) | v_K (g/qm × Tag) | v_L (mm/J) | B (J/mm) |
| 15 | Seewasser (DIN 50 907)..... | 1,68 | 0,073 | 13,7 | 0,25 | 0,011 | 91 | 0,40 | 0,017 | 59 |
| 16 | Nat. Seewasser.... | 0,53 | 0,023 | 43,3 | 0,291 | 0,013 | 77 | 0,0742 | 0,0032 | 312 |
| 1 | Conz. H ₂ SO ₄ 1,84.. | 8,9 | 0,386 | 2,59 | 10,0 | 0,434 | 2,30 | 4,60 | 0,212 | 4,71 |
| 2 | Conz. H ₂ SO ₄ 1,2.. | 1,18 | 0,0512 | 19,53 | 0,89 | 0,0387 | 25,85 | 1,25 | 0,0543 | 18,41 |
| 3 | 10 %ige HCl..... | 1,88 | 0,0816 | 12,24 | 2,96 | 0,129 | 7,75 | 0,92 | 0,0399 | 25,1 |
| 4 | 10 %ige H ₃ PO ₄ | 1,25 | 0,0543 | 18,4 | 2,27 | 0,0986 | 10,14 | 1,07 | 0,00738 | 135 |
| 5 | 10 %ige Essigsäure. | 1,95 | 0,0847 | 11,8 | 1,82 | 0,079 | 12,6 | 1,875 | 0,0814 | 12 |
| 6 | 5 %ige Weinsäure. | 1,12 | 0,0486 | 20,5 | 0,82 | 0,0356 | 28 | 0,37 | 0,0161 | 62 |
| 7 | 10 %ige NH ₄ OH... | 5,79 | 0,251 | 3,98 | 12,30 | 0,556 | 1,78 | 5,15 | 0,223 | 4,5 |
| 8 | 20 %ige NaOH.... | 0,18 | 0,0078 | 128 | 0,18 | 0,0078 | 128 | 0,22 | 0,0095 | 105 |
| 9 | 10 %ige NaCl.... | 0,18 | 0,0078 | 128 | 0,465 | 0,0199 | 50 | — | — | — |
| 10 | 20 %ige NaCl.... | 0,13 | 0,00564 | 177 | 0,38 | 0,0165 | 60 | 0,15 | 0,00651 | 153 |
| 11 | 10 %ige NaCl + 1 %ige Fe Cl ₃ | 26,96 | 1,17 | 0,85 | 8,85 | 0,384 | 2 | 5,66 | 0,246 | 4 |
| 12 | 5 %ige CaCl ₂ | 1,66 | 0,0721 | 13,9 | 0,12 | 0,0052 | 192 | — | — | — |
| 13 | 10 %ige CaCl ₂ | 0,203 | 0,00882 | 113 | 0,39 | 0,0169 | 59 | 0,29 | 0,0126 | 79,0 |
| 14 | 10 %iges Ammoniumchlorid..... | 1,72 | 0,0747 | 13 | 1,67 | 0,0725 | 13,7 | 0,19 | 0,00825 | 121 |

Wechseltauchversuche.

Diese unter DIN 50 907 genormte Prüfung haben wir in nachfolgend abgebildeter Apparatur ausgeführt.



Der Versuch ahmt die natürlichen Verhältnisse nach, wo das Metall abwechselnd durch Besprühen, Bespritzen oder Überspülen nass und wieder trocken wird.

Die Umlaufzeit einer Probe betrug 35 Minuten, davon 7 Minuten in Meerwasser. Zur völligen Trocknung vor dem Wiedereintauchen wurden die Proben mit einem Ventilator angeblasen, der gleichzeitig den Motor der Anlage kühlte. Die Probenform haben wir gemäss der unter DIN 50 908 genormten Schlaufenform gewählt, da die Auslösung von Spannungsrissen untersucht werden sollte.

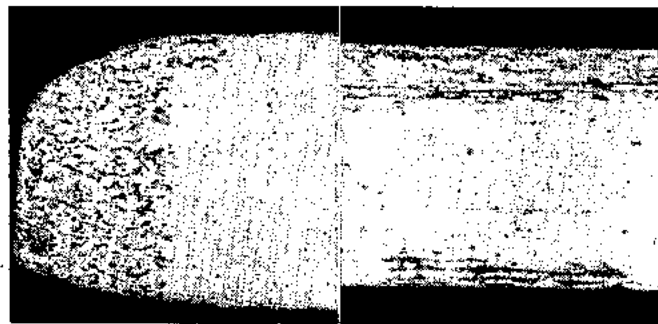
Die Enden der schlaufenförmig gebogenen Bandstücke waren in geschlitzten Kunststoffhaltern befestigt und tauchten im angegebenen Zeitabstand in ein Plastikbecken mit 10 Ltr. Meerwasser. Verdunstetes Wasser wurde täglich durch aqua dest. ergänzt. Die Temperatur betrug 17-20°C. Die Proben wurden aus 0,30 mm starken Messingbändern der Legierungen Ms 60, Ms 63, Ms 63 Pb, Ms 72 und Ms 85 als 150 x 10 mm Streifen gestanzt, entgratet und entfettet. Das Material war 1/4 hart, d.h. es hatte eine 5 %ige Kaltverformung durch Walzen erhalten. Dieser inneren Spannung wurde nun noch die äussere durch Biegung bzw. Zug überlagert. Der Versuch lief 1.500 Stunden, davon befanden sich die Proben 300 Stunden im Meerwasser. Nach achtwöchiger Versuchsdauer wurden mit der Lupe noch keine Spannungsrisse beobachtet. Die Proben der einzelnen Legierungen waren unterschiedlich stark mit Korrosionsprodukten bedeckt.

Auswertung der Wechseltauchversuche von Ms-Proben in Meerwasser.

1) Ms 60.

Äussere Beurteilung :

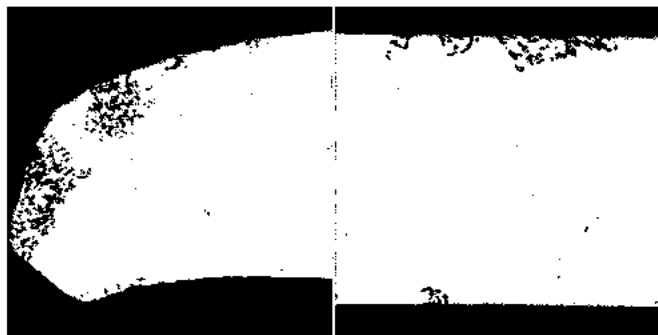
Knötchenartige, graublauere Korrosionsprodukte bevorzugt an den Kanten und auf der Druckseite der Proben. Grundmetall gut sichtbar.



Metallographischer Befund :

Selektive Schichtkorrosion, bis zu einem Drittel der Materialstärke wurde der β -Gefüge-Anteil stellenweise lagenartig entzinkt, Oberfläche glatt, ohne Anfrassungen.

2) Ms 63.



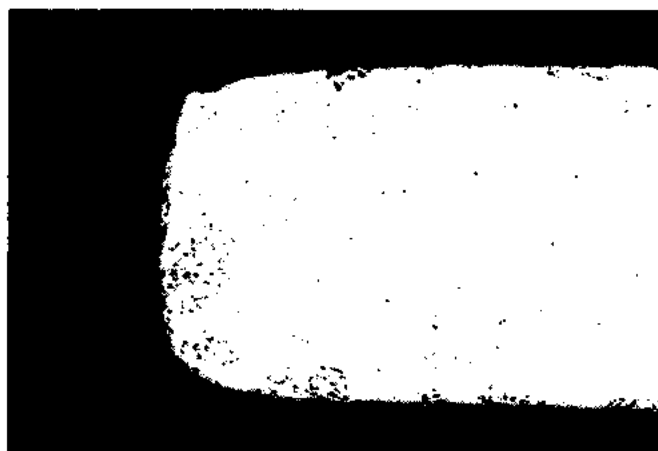
Äussere Beurteilung :

Schwacher, graublauer Belag, verstärkt an den Schnittkanten. Grundmetall noch sichtbar, braun verfärbt.

Metallographischer Befund :

Pfropfenartig entzinkte Stellen, starke Schnittkanten-Korrosion in Form von Entzinkung, Oberfläche glatt ohne Anfrassungen.

3) Ms 63 Pb.



Äussere Beurteilung :

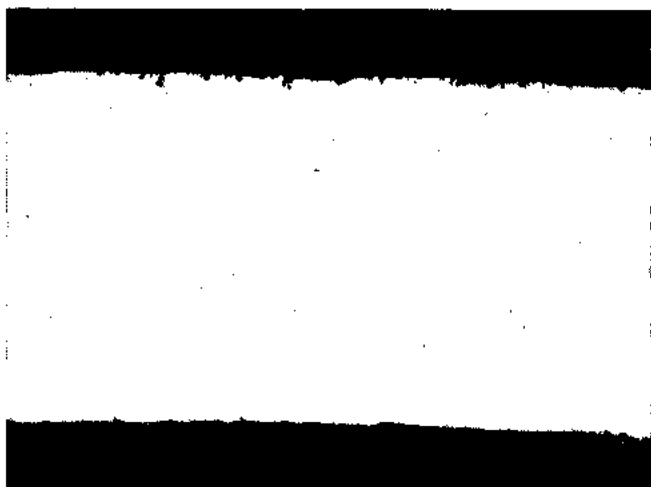
Schwacher, graublauer Belag, verstärkt an Schnitt-

kanten, Grundmetall noch sichtbar, Zugseite fast frei von Korrosionsprodukten.

Metallographische Beurteilung :

Viele pfropfenartig entzinkte Stellen, Oberfläche glatt ohne Anfressungen.

4) Ms 72.



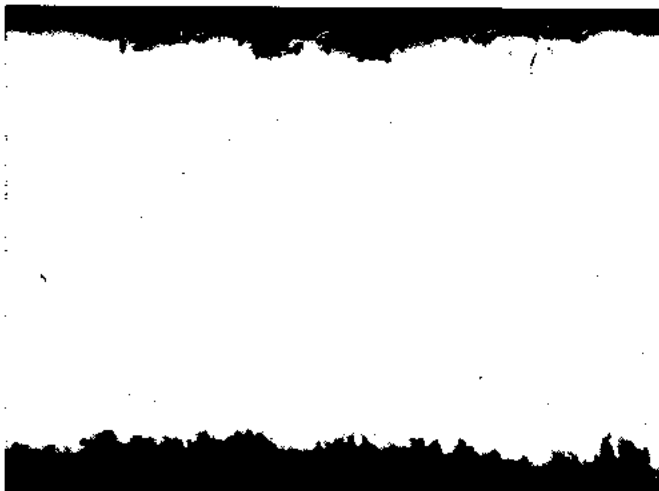
Äussere Beurteilung :

Patinablauer Belag, Grundmetall gerade noch sichtbar, Zugseite stärker bedeckt.

Metallographischer Befund :

Oberfläche zeigt schwache nadelstichartige Anfressungen in gleichmässiger Verteilung, wenige, schwach entzinkte Stellen.

5) Ms 85.



Äussere Beurteilung :

Starke patinablaue Deckschicht, Grundmetall nicht mehr sichtbar.

Metallographischer Befund :

Oberfläche zeigt starken kraterförmigen Lochfrass, keine Entzinkungen.

Feine interkristalline Anrisse längs der Korngrenzen unter der Oberfläche.

Die ebenmässige Korrosion wurde als Stärkenverminderung unter dem Mikroskop ausgewertet :

Ms 60, Ms 63 und Ms 63 Pb keine messbare Stärkenabnahme.

Ms 72, von 0,30 mm an 0,28 mm.

Ms 85, von 0,30 mm an 0,25 bis 0,28 mm.

Die wichtigsten Ergebnisse daraus sind also, dass je nach dem Legierungsverhältnis von Kupfer und Zink ein ganz verschiedenartiger Korrosionsverlauf erfolgt : im $\alpha + \beta$ -Gefüge wird der β -Anteil selektiv angegriffen ohne bedeutende Zerstörung der Oberfläche, im reinen α -Gefüge erfolgt stellenweise eine pfropfenartige Entzinkung ebenfalls ohne nennenswerten Angriff der Oberfläche, während mit abnehmendem Zn-Gehalt (Ms 85) ohne Entzinkung starke kraterartige Oberflächenkorrosion auftritt. In keinem Falle wurden Proben durch Spannungsrisse zerstört.

Chemische Untersuchungen der Korrosionsprodukte, die sich als voluminöser Niederschlag am Boden der Erlenmeyerkolben und des Meerwassertroges befanden, zeigten das interessante Ergebnis, dass Kupfer und Zink annähernd im Verhältnis ihrer Legierungsanteile abgetragen werden. Daraus wird geschlossen, dass bei dem Vorgang der sog. Entzinkung Kupfer und Zink in Lösung gehen und als schwerlösliche basische Chloride ausfallen. Nur ein geringer Anteil von Kupfer-Ionen kann sich auf dem unedleren Grundmetall wieder abscheiden und ruft so den beobachtbaren Effekt der « Entzinkung » hervor. Es ist denkbar, dass durch diese Art von Lokalelementbildung der weitere Korrosionsvorgang beschleunigt wird.

Zur Vermeidung oder Verminderung der Korrosion durch Salzwasser werden den Kupfer-Zink-Legierungen Zusätze einlegiert, die unter Sondermessingen genormt sind.

Schon die Bezeichnungen « Naval Brass », « Admiralty Brass » oder « Marine-Messing » weisen auf den Verwendungszweck hin und sollen die Widerstandsfähigkeit der Legierungen gegen Meerwasser ausdrücken.

Zusätze von Zinn, Aluminium u.a. verbessern trotz ihres unedleren Charakters den Korrosionsschutz der Oberfläche durch Ausbildung oxidischer Passivschichten und erschweren den Angriff auf die Korngrenzen.

Für Kondensatorböden werden hauptsächlich das sog. Muntz-Metall Ms 60, So Ms 60 (Naval Brass) verwendet. In Schiffskondensatoren kommen diese Metalle ständig mit dem Kühlmittel Seewasser in Berührung. Nach Auskunft von Herstellern und Technischen Überwachungsorganen beträgt die mittlere Lebensdauer eines Bodens etwa 15 Jahre, wonach das anfangs kräftig dimensionierte Metall auf eine statisch nicht mehr zulässige Stärke verringert worden ist. Fälle von rapider Korrosion sind wenig bekannt. Sie können nur dann auftreten, wenn zwischen Boden und Rohren ein beträchtlicher Potentialunterschied besteht, z.B. wenn Rohre aus einer Cu-Ni-Legierung in einen Messingboden eingewalzt wurden.

(1) Ztschr. « Metall », H.6, Juni 1962 und H.12, Dezember 1962.

PROTECTION CONTRE LA CORROSION PAR MÉTALLISATION EN MER ET EN CLIMAT MARIN

PAR MM. CAUCHETIER, MARTINEZ ET ORLOWSKI

La métallisation par projection au pistolet permet d'obtenir des recouvrements de tous métaux ou alliages, sur des surfaces métalliques ou non, en métaux nobles ou en métaux anodiques par rapport aux métaux ferreux, à savoir : zinc, aluminium, cadmium. Ce sont à l'heure actuelle, ces deux premiers métaux purs plutôt que leurs alliages, qui sont utilisés dans la protection contre la corrosion marine, le cadmium étant, la plupart du temps, éliminé à cause de son prix élevé.

Cette métallisation donnant une excellente protection contre la corrosion, on a voulu augmenter celle-ci en la jumelant avec de bonnes peintures, mais on s'est rapidement aperçu qu'il fallait choisir un système adéquat ainsi que l'ont montré les précédents conférenciers : MM. BOON et VLIÉGER.

Le zinc projeté étant obligatoirement poreux (ceci tenant au procédé de projection) faut-il colmater les pores si l'on veut peindre immédiatement après métallisation. Si l'on attend quelque temps, il peut y avoir obturation des pores par hydrocarbonation ou oxychloruration.

Faut-il ou ne faut-il pas, passer un wash-primer et encore quelle doit être la concentration de celui-ci? Une phosphatation aqueuse est-elle préférable? Ceci est encore controversé; mais nous croyons pour notre part qu'il y a une énorme importance si l'on choisit une peinture à base de pigments métalliques à proscrire tous ceux qui font couple avec le zinc; un chromate de zinc, une peinture à base de blanc ou de gris de zinc peut être appliquée sans danger, encore que la nature du liant doit être choisie pour éviter qu'elle soit trop vite absorbée par le revêtement. Une huile de lin styrénée paraît bonne.

En revanche, pour notre part, nous proscrivons les peintures à base de minium de plomb, de plommate de calcium par exemple.

Sur la nature des couches de finition, des glycérophthaliques ou des vinyliques ou des brais conviennent. Des essais sont en cours avec des époxy ou des polyuréthanes. Nous estimons que l'épaisseur du film doit être de 80 à 120 microns. Si l'on veut adjoindre des antifouling qui sont souvent à base de sels de cuivre ou de mercure, il faut les isoler du revêtement de zinc par une peinture neutre d'au moins 80 microns.

Encore faut-il ajouter que les éprouvettes sont généralement faites en laboratoire et bien faites, alors que celles exécutées sur chantier peuvent laisser à désirer à cause du temps de séchage des couches de peinture, de l'état hygrométrique de l'air, et ceci a une grande importance pour la tenue ultérieure des peintures.

Ce sont quelques résultats d'expérimentation in situ et d'applications industrielles que nous allons exposer.

Jusqu'à ces derniers temps, en France, c'est le zinc qui était surtout le plus employé, en climat marin ou en eau de mer. L'approvisionnement en fil d'aluminium de pureté plus élevée étant maintenant possible, de bons résultats sont aussi obtenus avec un revêtement

d'aluminium pur. S'il s'agit d'eau chaude, à des températures supérieures à 60°, l'aluminium est à conseiller, même pour l'eau de mer.

MÉTALLISATION DU ZINC.

Pour les ouvrages immergés et les coques de bateaux, le zinc possède, en outre, un pouvoir antifouling. C'est ainsi que des chalutiers, construits par un chantier de la région parisienne, métallisés au zinc et peints, représentaient au bout de cinq ans, une telle économie au point de vue entretien que le même armateur en commande de nouvelles unités et exige qu'elles soient protégées de la même façon. Ses confrères qui, jusque-là l'avaient plaisanté, suivent maintenant son exemple.

Des coques intérieures de waterballasts de sous-marins, métallisées au zinc sans peinture, ont été examinées dix ans après : elles ne présentaient aucune trace de corrosion; bien plus, lorsqu'elles furent nettoyées elles laissèrent apparaître la couche de zinc intacte.

La métallisation au zinc des carènes donnent également satisfaction; c'est le cas, par exemple, du remorqueur Lynx du Port de Dunkerque qui navigue en eau de mer et qui, avant métallisation au zinc, présentait des corrosions importantes. Six mois après la métallisation au zinc en 200 microns d'épaisseur, non recouverte de peinture, la coque était toujours en excellent état; il fut alors appliqué deux couches de peinture, plus une couche antifouling. Dix-huit mois après, la coque était toujours très belle et le zinc intact, la corrosion qui s'était formée avant la métallisation avait été stoppée.

Aux U.S.A. et en Grande-Bretagne, des coques de bateaux ont été métallisées au zinc avec succès, les frais d'entretien se trouvant en outre, réduits (1).

ESSAIS DE MÉTALLISATION AU ZINC SUR EPROUVETTES

Afin de suivre, sur éprouvettes, le comportement en eau de mer in situ d'un revêtement de zinc réalisé par projection au pistolet, une série d'essais a été entreprise en 1961, dans le port de Dunkerque près de l'écluse Watier.

Les divers modes de revêtements essayés ont été les suivants :

- métallisation au zinc, épaisseur 12/100;
- métallisation au zinc, épaisseur 12/100, colmatée par phosphatation aqueuse;
- métallisation au zinc, épaisseur 16/100;
- métallisation au zinc, épaisseur 16/100, colmatée par phosphatation aqueuse;

- métallisation au zinc, épaisseur 12/100 phosphatée à froid, suivie de 4 couches de peinture vinylique;
- métallisation au zinc, épaisseur 12/100, phosphatée à froid, suivie de 3 couches de peinture vinylique + 1 couche antifouling à base d'arséniate de cuivre.

Une série d'éprouvettes a été immergée dans la zone de marnage et une autre série a été immergée en eau profonde, cote 4,35, soit entre 5 et 10 mètres sous le niveau de la mer.

Ces deux séries d'éprouvettes ont été immergées en septembre 1961. Une première observation a été faite en février 1962, suivie d'une observation en octobre 1962, puis en mai 1963, et, enfin en janvier 1964.

On avait voulu ainsi, par des essais in situ, se rendre compte, non seulement de la tenue de la métallisation au zinc en zone totalement immergée et en zone de marnage, mais encore de l'influence d'une phosphatation à froid de la couche de zinc sur deux épaisseurs différentes. Le pouvoir antifouling du zinc, déjà connu et signalé notamment par M. ROMANOVSKY au Congrès de Bordeaux en 1962 (2), est en outre confirmé. Enfin, ces essais avaient également pour but de vérifier la bonne adhérence de la peinture vinylique sur la métallisation au zinc colmatée par phosphatation et la tenue de cette protection conjuguée à l'eau de mer en zone d'immersion et en zone de marnage.

Les résultats qui ont pu être observés se résument comme suit :

A. — *Métallisation au zinc, avec ou sans colmatage par phosphatation.*

Après 5 mois : Aucune remarque à faire, les revêtements sont intacts.

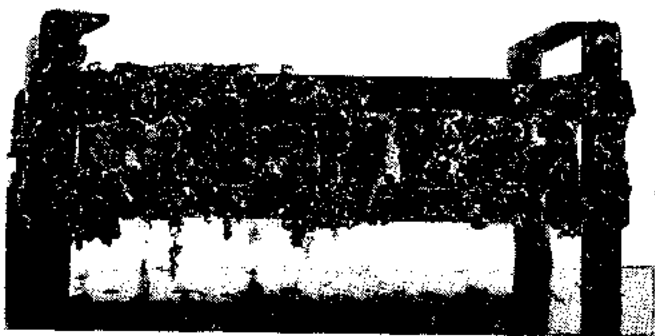


Photo 1. — Aspect des éprouvettes après vingt mois de corrosion marine en zone de marnage. De gauche à droite : 1^{re} et 2^e, éprouvettes métallisées au zinc en 12/100^e d'épaisseur, 4^e et 5^e, éprouvettes métallisées au zinc en 16/100^e d'épaisseur. 3^e, 6^e, 7^e et 8^e : éprouvettes métallisées au zinc en 12/100^e d'épaisseur avec divers systèmes de peinture vinylique.

Après 13 mois : Quelques petites balanes, très dispersées, apparaissent mais sans adhérence. Elles sont plus rares et moins développées sur zinc colmaté par phosphatation.

Après 20 mois : Pas de rouille. Développement des balanes ne recouvrant que très partiellement la surface des éprouvettes. A remarquer, une moindre adhérence et un moindre développement des balanes sur les éprouvettes zinguées et colmatées par phosphatation.

A noter également, ce qui est logique par l'appauvrissement en oxygène, que sur les éprouvettes mises en essai en eau profonde, il n'y a que quelques balanes en surface.

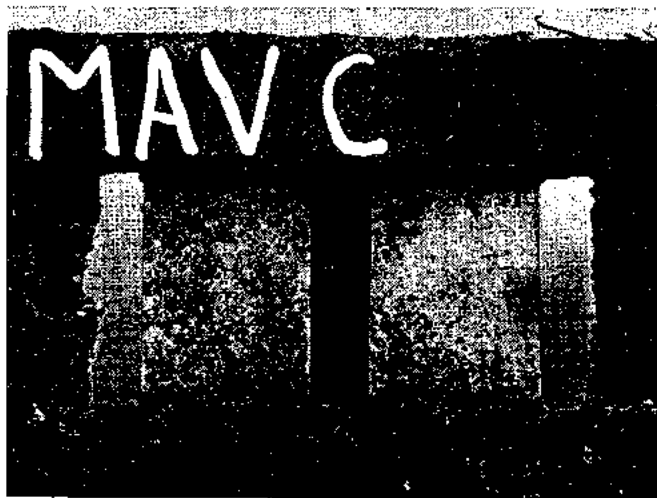


Photo 2. — Vue agrandie des éprouvettes 4 et 5 de la photo ci-dessus.

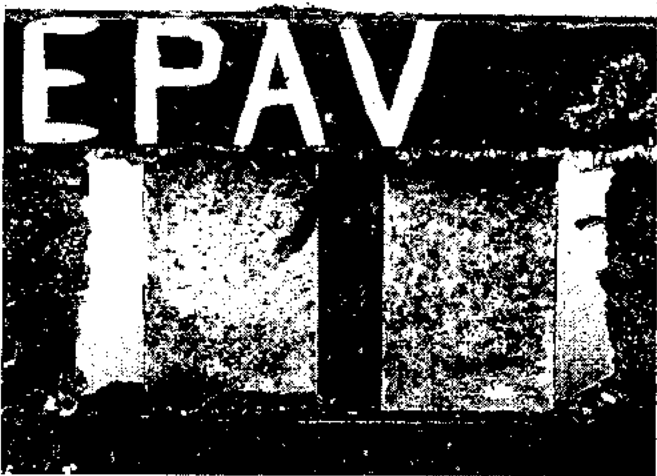


Photo 3. — Eprouvettes métallisées au zinc en 16/100^e d'épaisseur placées en eau profonde et correspondant aux éprouvettes 4 et 5 de la zone de marnage.



Photo 4. — Aspect des éprouvettes après vingt mois de corrosion marine en zone d'eau profonde. De gauche à droite : 1^{re} et 2^e, métallisation au zinc en 12/100^e d'épaisseur 4^e et 5^e métallisation au zinc en 16/100^e d'épaisseur. 3^e, 6^e, 7^e et 8^e : éprouvettes métallisées au zinc en 12/100^e d'épaisseur avec divers systèmes de peinture.

Après 28 mois : Toujours pas de rouille — à la surface, un dépôt de vase mélangée avec de l'oxychlorure de zinc et plus de balanes (observations faites en janvier).

B. — *Métallisation au zinc, épaisseur 12/100, revêtue de peinture vinylique sur colmatage par phosphatation ou wash-primer.*

On peut résumer comme suit les observations faites :

Après 5 mois : Apparition de balanes et d'algues en surface, quel que soit le traitement de liaison entre métallisation et peinture et qu'il y ait ou non une couche finale antifouling.



Photo 5. — Hauts-fourneaux d'Usinor à Dunkerque. Les blindages des hauts-fourneaux et les cheminées de cowpers de 75 mètres de hauteur sont métallisées à l'aluminium en 20/100^e d'épaisseur.

Après 13 mois : Développement des coquillages. Pas de différences appréciables entre les divers modes de traitement ou de revêtement.

Après 20 mois : Le dépôt de coquillages en zone de marnage (balanes) atteint 5 mm d'épaisseur et les résultats sont semblables sur tous les types de revêtements. En eau profonde, il y a beaucoup moins de coquillages. Dans tous les cas, sous le dépôt de coquillages ou d'algues, on retrouve la peinture intacte et pas de corrosion.

Après 28 mois : Le dépôt de coquillages en zone de marnage atteint un centimètre, avec développement de ceux-ci. Proportion de coquillages moindre en eau profonde, la peinture reste intacte et adhérente dans tous les cas.

METALLISATION AU ZINC APPLIQUEE A CERTAINS OUVRAGES PORTUAIRES DE DUNKERQUE.

En outre, de nombreux essais effectués sur les ouvrages métalliques du port de Dunkerque ont montré

le pouvoir antifouling présenté par le zinc utilisé soit sous forme de métallisation, soit sous forme de peinture riche en zinc.

Ces divers essais ont pour but de permettre de fixer un choix sur le système de protection contre la corrosion capable d'assurer le maintien en exploitation des portes aval de l'écluse WATIER pendant une durée de six ans.

Les conditions auxquelles sont soumis les produits de protection contre la corrosion appliqués sur les ouvrages métalliques du port de Dunkerque, sont extrêmement dures.

La corrosion est due à cinq facteurs principaux :

- 1) Corrosion due au milieu : eau de mer et embruns;
- 2) Corrosion due à l'existence de coquillages (balanes principalement);
- 3) Corrosion consécutive à l'abrasion des films protecteurs par l'eau de mer chargée de sable et de vase en suspension;
- 4) Corrosion due à l'aération différentielle des surfaces métalliques;
- 5) Corrosion consécutive à la destruction du film protecteur à la suite des chocs des navires sur les ouvrages.

Il est certain que, mis à part l'accident dû au choc, la destruction la plus rapide des films protecteurs est due principalement aux coquillages (balanes). Ces crustacés, présentant à leur base, des parties extrêmement tranchantes qui, pénétrant jusqu'à la tôle, provoquent la destruction du film protecteur. A ce jour, aucune des peintures utilisées (bitumineuse, aux brais epoxy, peintures vinyliques, peintures classiques) n'a donné d'excellents résultats.

Quelques essais de métallisation sur divers ouvrages au port de Dunkerque ayant donné satisfaction, il a été procédé à la métallisation de la porte amont de l'écluse WATIER, ouvrage métallique important dont la surface recouverte peut être estimée à 9 000 m².

La porte amont de l'écluse WATIER a été protégée en 1959 par une métallisation au zinc de 120 microns d'épaisseur, suivie d'une application de peintures vinyliques. Alors que la tenue du film de peinture est excellente sur la métallisation dans les parties émergées de la porte, on peut estimer que, dans la zone de marnage, la destruction de cette peinture était effective après un délai de 12 à 15 mois et qu'elle est totale à l'heure actuelle. Cette destruction est due principalement à l'action des crustacés (balanes) qui, fixés sur le film de peinture, ont entraîné sa destruction par formation de nombreuses cloques.

Il semble que s'il y a eu décollement du film de peinture vinylique sur les grandes surfaces planes de la porte amont de l'écluse WATIER, sous l'action coupante du bord des coquillages (balanes), cela soit dû à la tension du film, plus importante sur une grande surface que sur la petite surface des éprouvettes.

Malgré la disparition de cette peinture, la protection de la porte est toujours assurée grâce à la métallisation après plus de quatre ans d'immersion. Après examen de cette porte, il a été constaté :

- 1° Que la destruction de la peinture dans la zone de marnage est due principalement aux balanes;
- 2° Que la métallisation au zinc présente un pouvoir antifouling très satisfaisant et de longue durée en ce qui concerne les balanes.

Ce premier résultat a conduit à procéder à l'examen de différentes peintures qui, appliquées sur métallisation, seraient peu sensibles à l'action de ces crustacés.

Les essais actuellement poursuivis sur les vannes devraient permettre de fixer un choix sur le système de protection susceptible de résister aux conditions particulièrement dures que l'on rencontre sur les ouvrages métalliques du port de Dunkerque.

L'intérêt présenté par ces essais peut être résumé de la manière suivante :

- 1) Essais de métallisation et de peinture sur de grandes surfaces :
90 m² pour une vanne de l'écluse WATIER,
60 m² pour une vanne de l'écluse TRYSTRAM.
- 2) Essais de résistance à l'abrasion car le passage de l'eau à grande vitesse dans l'aqueduc soumet la vanne, et par conséquent le film protecteur, à une usure importante.
- 3) Conditions de travail extrêmement défavorables, car la vanne est tantôt immergée, tantôt à l'air libre.

I. — VANNES DE L'ECLUSE WATIER.

ESSAI n° 1 : Vanne aval n° 8 de l'écluse WATIER.

Sur cette vanne ont été appliquées deux couches de peinture silicatée à la poudre de zinc après sablage à blanc. Le cadre d'étanchéité a été traité dans les mêmes conditions. Cette peinture est constituée par de la poudre de zinc à laquelle on ajoute un liquide silicaté. L'application de ce produit qui ne présente aucune difficulté, se fait à la brosse, à raison de deux couches de 150 gr chacun au mètre carré. Il a été constaté un excellent accrochage du produit sur l'acier sablé.

Cette vanne a été mise en place en juin 1962. Une première visite, effectuée en juin 1963, a permis de vérifier le grand pouvoir antifouling de ce produit, car il n'a été relevé aucune trace de végétation ou de coquillages alors que le cadre en bois était totalement recouvert de végétation. Nous signalerons, à titre de comparaison, que la porte aval de l'écluse WATIER était, après six mois d'immersion, recouverte de balanes après avoir subi une application de trois couches de peintures vinyliques suivies d'une peinture antifouling à base d'arséniate de cuivre.

Examinée à nouveau le 6 novembre 1963, la vanne était recouverte par un certain nombre de balanes avec apparition de quelques petits points de corrosion de faible importance.

D'après ces examens, nous pouvons constater :

- Qu'après 12 mois d'immersion, le pouvoir antifouling du revêtement inorganique au zinc silicaté a été excellent;
- Qu'après 18 mois d'immersion, les balanes se sont développées entraînant quelques piqûres peu nombreuses; ces crustacés, bien que vivants, se détachent facilement du revêtement et ne provoquent pas le « cloquage » du film protecteur;
- Que, malgré ces quelques petits points de corrosion, la protection de la vanne est satisfaisante.

Un nouvel examen de cette installation aura lieu dans le courant du mois de juin 1964 après deux ans d'immersion.

A ces quelques observations, nous ajouterons que cette peinture présente l'avantage de sécher très rapidement, ce qui nous permettra d'effectuer des retouches sur les parties défectueuses, sans qu'il soit nécessaire de mettre à sec l'ouvrage à traiter.

Un autre essai est en cours.

ESSAI n° 2 : Vanne aval n° 7 de l'écluse WATIER.

Sur cette vanne ont été réalisés les travaux de protection suivants :

- Métallisation au zinc, épaisseur 200 microns après sablage à blanc;
- Application de quatre couches de peinture à base de Néoprène autovulcanisant, à raison de 250 gr par m² et par couche.

Malgré les conditions d'application — ces travaux ont été réalisés en décembre 1963 — l'accrochage du

film protecteur sur la métallisation semble tout à fait satisfaisant.

Cette vanne a été mise en place en janvier 1964 et subira un premier examen en juin 1964.

II. — VANNES DE L'ECLUSE TRYSTRAM :

ESSAI n° 3 : Vanne aval de l'écluse TRYSTRAM.

Sur cette vanne ont été réalisés les travaux de protection suivants :

- Métallisation au zinc, épaisseur 150 microns, après sablage à blanc;
- Application de deux couches de peinture au zinc silicaté.

Cette vanne a été mise en place le 17 août 1963. Visitée le 21 janvier 1964, il a été constaté l'excellent état du film de protection sur lequel n'apparaissait aucune trace de coquillage ou de végétation. La mesure du potentiel par rapport à l'électrode de référence Cu/SO₄ a donné les résultats suivants : 1 300 mV côté mer, et 1 000 mV côté sas. Il y a lieu de préciser cependant que les bajoyers et les portes d'écluse TRYSTRAM sont protégés cathodiquement.

ESSAI n° 4 : Vanne aval de l'écluse TRYSTRAM.

Sur cette vanne, les travaux suivants sont en cours d'exécution :

- Métallisation au zinc de l'ensemble de la vanne, 180 microns;
- Application sur une face seulement de deux couches de produit bitumineux Epoxy, à raison de 150 microns par couche, environ;
- Application sur l'autre face de quatre couches de peinture à base de Néoprène;
- Application sur la suspensoir de deux couches de peinture au zinc silicaté.

Cette vanne a été mise en place dans le courant du mois de février 1964.

A la suite des essais actuellement en cours sur éprouvettes et ouvrages métalliques du port de Dunkerque, il semble que la corrosion de ces ouvrages est due principalement à la prolifération des crustacés (balanes) sur les surfaces protégées. En effet, dans toutes les expériences et essais qui ont été réalisés, il a été constaté que la destruction du film protecteur était due aux balanes, soit à la suite d'une attaque mécanique (poinçonnage du film), soit à la suite d'une attaque chimique (acidité due aux crustacés — il a été mesuré des P H de l'ordre de 6).

Ces expériences ont également démontré le pouvoir antifouling du zinc, qu'il soit utilisé sous forme de métallisation ou sous forme de peinture. On peut évaluer de 18 à 24 mois la durée moyenne de ce pouvoir antifouling pour une métallisation, et à 12 mois pour une peinture au zinc.

Il y a lieu de préciser que ces chiffres sont valables dans le cas particulier du port de Dunkerque, et que ces valeurs peuvent varier suivant les conditions du lieu d'expérimentation choisi.

Etant donné le pouvoir antifouling de ce revêtement de zinc, il serait intéressant de pouvoir le renouveler par une élimination des dépôts et sels de zinc qui se forment à la surface. Peut-être un nettoyage à la brosse métallique de la surface métallisée avec ou sans application d'une solution aqueuse de phosphatation serait-il suffisant puisqu'il semble que la phosphatation aqueuse après métallisation retarde la formation d'oxychlorure de zinc.

N.B.

Les essais réalisés sur les différents ouvrages du port de Dunkerque ont fait depuis l'objet des observations suivantes :

ESSAI n° 2. — Vanne aval n° 7 de l'écluse Watier.

Après quinze jours d'immersion nous avons constaté la formation de nombreuses cloques sur le revêtement à base de caoutchouc synthétique avec attaque du zinc par le liquide formé sous les cloques (P H de l'ordre de 4 à 5).

Après six mois d'immersion nous estimons que le revêtement est entièrement détruit.

Il est certain que le manque de renseignements des fournisseurs sur la composition des peintures proposées est à l'origine de certaines expériences malheureuses. En effet, après avoir constaté les dégâts, le fournisseur de cette peinture nous a signalé la présence de litharge, de peroxyde de plomb et de carbon-black dans son produit.

ESSAI n° 3. — Vanne aval de l'écluse Trystram.

Après quatorze mois d'immersion nous avons constaté que la vanne est dépourvue de toute salissure (pouvoir antifouling du zinc), alors que les coquillages (balanes, moules, etc.) et les salissures envahissent la chambre de vanne en béton (le poids de coquillages et salissures peut être estimé de 20 à 30 kg au m²).

ESSAI n° 4. — Vanne aval de l'écluse Trystram.

Après six mois d'immersion nous avons constaté :

1) Formation de cloques sur les faces amont et aval de la vanne (peinture bitumineuse à base de résines époxydiques et peinture à base de caoutchouc synthétique). Développement très important des coquillages (épaisseur uniforme de 5 à 6 cm).

2) Par contre la suspenle traitée à l'aide d'une peinture au zinc silicaté était dépourvue de toute salissure.

Des essais de peinture au zinc silicaté réalisés sur deux autres vannes donnent après six mois d'immersion des résultats identiques à ceux signalés aux essais n° 3 et n° 4.

METALLISATION A L'ALUMINIUM.

Quant au revêtement d'aluminium, en Angleterre, et pour des ouvrages émergés soumis à l'atmosphère marine, il est beaucoup plus employé qu'en France. Nous citerons ici une application toute particulière d'un revêtement d'aluminium par projection au pistolet : après des essais de plusieurs années faits dans

l'est de la France avec succès, il fut décidé de protéger par métallisation à l'aluminium en 300 microns d'épaisseur, les blindages de hauts-fourneaux situés au bord de la mer, ou même refroidis par arrosage à l'eau de mer. Après deux années d'expérience sur celui qui est refroidi par une nappe d'eau de mer, on peut dire que la métallisation à l'aluminium est parfaitement intacte et qu'aucune corrosion n'est apparue, et cependant l'application fut faite dans des conditions très défectueuses, le haut-fourneau en marche, et il fallut procéder partie par partie, celle en cours de métallisation étant protégée contre l'arrosage. On peut voir à proximité du blindage, sur des parties non arrosées, des dépôts de sel de 2 cm d'épaisseur, ce qui prouve surabondamment la corrosivité de l'atmosphère environnante.

Un phénomène curieux d'ailleurs se présente à peu près sur tous ces blindages qu'ils soient arrosés à l'eau naturelle ou salée. Sur une zone circulaire d'environ 2 mètres de hauteur, un peu au-dessus des boîtes de refroidissement, apparaissent au début du fonctionnement et dans les six premiers mois et alors que le revêtement a pris une couleur brunâtre, comme des pustules qui crèvent ensuite. Dans l'intérieur de ces pustules crevées, apparaît le revêtement d'aluminium intact sous une couche blanchâtre. Le phénomène se stabilise ensuite : lorsqu'on examine les écailles provenant de ces pustules on aperçoit une sorte de dépôt atteignant parfois le millimètre d'épaisseur (alors que l'épaisseur d'aluminium déposé ne dépassait 0,3 à 0,4 mm). Il s'agit vraisemblablement de tartre qui s'était déposé sur le revêtement métallique et qui, par suite sans doute de variation de température de la paroi aux moments de la coulée et de la charge, n'a pu suivre les variations de la dilatation de blindage.

Ces différents exemples nous paraissent montrer que des revêtements de zinc ou d'aluminium par projection au pistolet peuvent être actuellement envisagés dans le cas de protection contre la corrosion marine.

BIBLIOGRAPHIE

1. — Communication de MANLEY H. CLARK, au Congrès de Birmingham, 1958.
2. — *Corrosion et Anticorrosion*, juillet-août 1962, p. 267-269.



MAINTENANCE PAINTS FOR THE PROTECTION OF SHIPS' HULLS

BY E.E. WHITE

BRITISH IRON AND STEEL RESEARCH ASSOCIATION
ENGLAND

SUMMARY

One of the researches recently undertaken by the British Iron & Steel Research Association has been an investigation to formulate an economical protective paint for outer-bottom plates of sea-going vessels, having first-class properties, that would dry more quickly, and therefore be more suitable for maintenance purposes than the original paints developed by BISRA (1) (2).

In this research, small panels of mild steel (ship-plate quality) were immersed from a raft in the Menai Straits at Caernarvon, North Wales. In order to produce a range of surface conditions for subsequent painting, four different methods of preparation were selected, each giving a different proportion of millscale and rust. The specimens were hand wire-brushed immediately before the application of the protective. The initial painting schemes consisted of two coats of a normal protective paint followed by a single coat of an anti-fouling paint. After six months' immersion, the specimens were given a single coat of one of four maintenance paints and one coat of anti-fouling. This process was repeated after a further immersion of six months and again after another six months. A few trials were made on small sea-going craft.

One of the maintenance paints has proved to be far superior to the others. It is comparable in protective value with those of the normal paints used, and its physical properties are such as to render it more suitable for use where rapid application and drying are essential.

The tests again confirmed conclusions reached in earlier experiments of the superiority of one of the normal paints both in its protective properties and in the retention of surface smoothness. Confirmation was also obtained of the good behaviour of bottom paints when applied over pickled surfaces that had been weathered for a long time and thoroughly wire-brushed before painting.

INTRODUCTION

During the past 15 years, a number of protective paints have been developed by a Joint Technical Panel of the British Iron and Steel Research Association, mainly for application to new construction in dry dock. They have proved effective and successful in Great Britain; some of these protectives are being made and used commercially, either with or without slight modifications by the manufacturers. It was felt, however, that there was need for a paint that could combine first-class protective properties with a shorter drying period, say less than 4 hours, and thus be suitable for maintenance

purposes in dry dock. An investigation was commenced, therefore, with the object of formulating an economical protective having these properties.

Four types of paint were selected for the tests (see Table I), two being regarded as possible quick drying media of low cost and two representing media used in previous experiments, namely:

| COMPOSITION No. | MEDIUM | PIGMENT |
|-----------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 665 M | Calcium rosinate and tar..... | Spanish red oxide and talc. |
| 666 M | Water gas pitch and coumarone resin..... | |
| 667 M | Modified phenol-formaldehyde resin/linseed-tung stand oil... | Basic lead sulphate, Spanish red oxide, barytes and talc. |
| 668 M | Congo-ester pentaerythritol/linseed-tung stand oil..... | |

EXPERIMENTAL PROGRAMME

Tests were made on 96 specimens of normal ship-quality mild steel plate, 15 in. × 10 in. × 1/4 in. (38.1 cm. × 25.4 cm. × 0.635 cm.) with the edges and corners slightly rounded. These were divided into four batches (see fig. 1), each having a different method of surface preparation so as to produce surfaces carrying different proportions of millscale and rust, as follows:

- A. - Much millscale; slight rust.
- B. - Little millscale; slight rust.
- C. - No millscale; slight rust.
- D. - No millscale; heavy rust.

Blast-cleaning was used in the tests described below but it was intended merely to obtain the above conditions and not to compare it with other methods of surface preparation. These four conditions were obtained as follows:

- A. - Much millscale; slight rust.

The specimens, in the original as-rolled condition, were grit-blasted through a special grid, which masked 90 % of the area; the remaining 10 % consisted of circular holes through which the grit was able to remove the millscale from the steel. After blasting, the specimens were exposed outdoors for ten days. The amount of millscale left on the steel after the final wire-brushing

(1) First Report of Joint Technical Panel N/P2, BISRA, 1950.

(2) Sixth Report of the Corrosion Committee, I.S.I. Special Report No. 66, 1959, pp. 127-138.

averaged 69 %, but the figure varied considerably for individual faces, the overall range being 88 %-20 %.

B. - Little millscale; slight rust.

These specimens were grit-blasted through the same grid as specimens A and were then exposed to the weather until they had shed roughly half their millscale. The exposure conditions were more corrosive than those in A, and eight days weathering proved sufficient. On the average, 30 % of the millscale was left on the specimens, with a range of 60 % — 10 % on any one face.

C. - No millscale; slight rust.

The millscale was completely removed by pickling, and the specimens were then exposed for ten days,

contemporaneously with specimens A, so as to develop a light film of rust.

D. - No millscale; heavy rust.

These specimens were taken from a batch that had been pickled and the exposed outdoors for 2 3/4 years.

Each of these four batches was divided into two batches of twelve, and every specimen was given a final light wire-brushing by hand immediately before painting. Twelve specimens of each batch were coated with one initial scheme and twelve with the other. The two selected schemes were Nos. 173 and 655 (see Table II), both of which had performed well in earlier tests and in service. The same anti-fouling paint was applied over both initial schemes (see Table II).

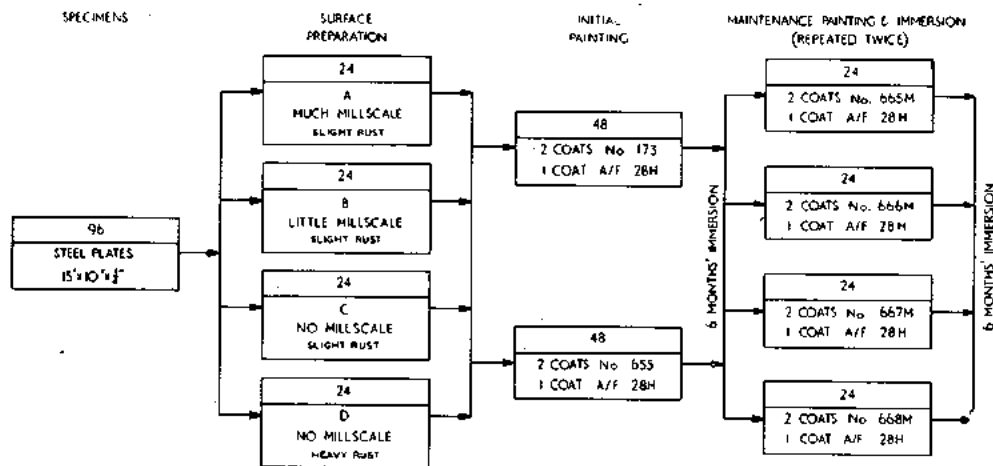


Fig. 1. — Experimental programme.

Both the initial and the maintenance paintings were done under cover on shore at Caernarvon. All were brush-applied by two professional painters and the schedule was arranged so as to minimise the effects of any personal difference between them. For the initial painting, two coats of protective paint were applied with an interval of three days between them. Then after drying overnight, the anti-fouling paint was applied and, within four hours, the specimens were immersed from the raft moored in the Menai Strait at Caernarvon.

After six months' immersion, the specimens were brought ashore, being stored in a tank full of sea-water until required for repainting. They were scrubbed with hard brooms both on the raft and again on the shore. It was arranged that the specimens required for painting on the following day were rinsed in fresh water and hung indoors overnight. A single coat of the appropriate maintenance paint was applied, followed by a coat of anti-fouling paint on the next day. Within four hours the specimens were returned to the storage tank and kept there until the last of them had been recoated. All were then re-immersed from the raft.

The same procedure was adopted after another six months' immersion and again after a further six months.

INSPECTION

A distinction was always made between the central area of each face and the border area near the edges of the specimens. The border area was taken to be 1 in. (2.54 cm.) wide at the long vertical sides and bottom edge and 1 1/2 in. (3.81 cm.) at the top edge, corresponding to a total of 50 in.² (322.58 cm²). The central area was therefore 12 1/2 in. x 8 in. (31.75 cm. x 20.32 cm.) or 100 in.² (645.16 cm²).

The specimens were inspected at intervals of about eight weeks. They were lifted out of the water and, after examination, re-immersed before they had been allowed to dry completely. Inspection was concentrated on the central area and separate assessments were made for the front and back of each specimen.

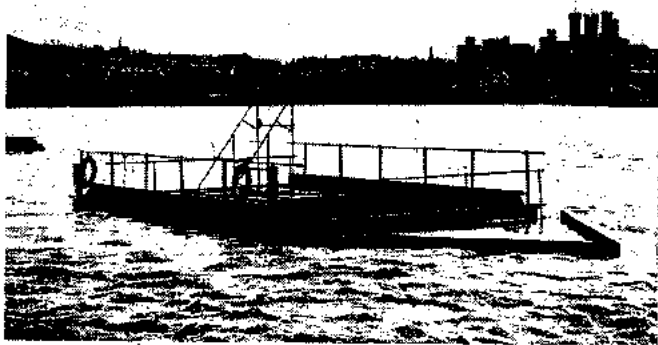


Fig. 2. — The Caernarvon raft.

The protective properties of the paint were recorded in terms of cracking, chalking, blistering, flaking and rusting. Cracking and chalking were given as either slight or heavy, and the rest as the total percentage of the central area affected by each. The degree of fouling was recorded as light, moderate or heavy for each of the following organisms: Slime, weed, shell, hydroid and miscellaneous fouling.

A thorough inspection was made ashore on the clean dry specimens at the end of each intermediate period of six months.

A final detailed inspection was made in the laboratory after the whole experiment had been completed. For this, the central area of each face was sub-divided into six equal parts, each of the twelve sub-areas being inspected individually and average figures being calculated for all of them. The border areas were inspected separately.

The number of pits and depth of pitting on each face were recorded at this inspection. In addition, an assessment was made of the surface roughness, since this has a marked effect on the frictional resistance shown by a ship passing through the water. Four arbitrary standards of roughness were chosen (see fig. 3).

DISCUSSION OF RESULTS

The main results of the investigation are shown in figures 4 (non-intact paint), 5 (rusting of basis steel) and 6 (final surface roughness). Although surface preparation was not a primary object of study, the same

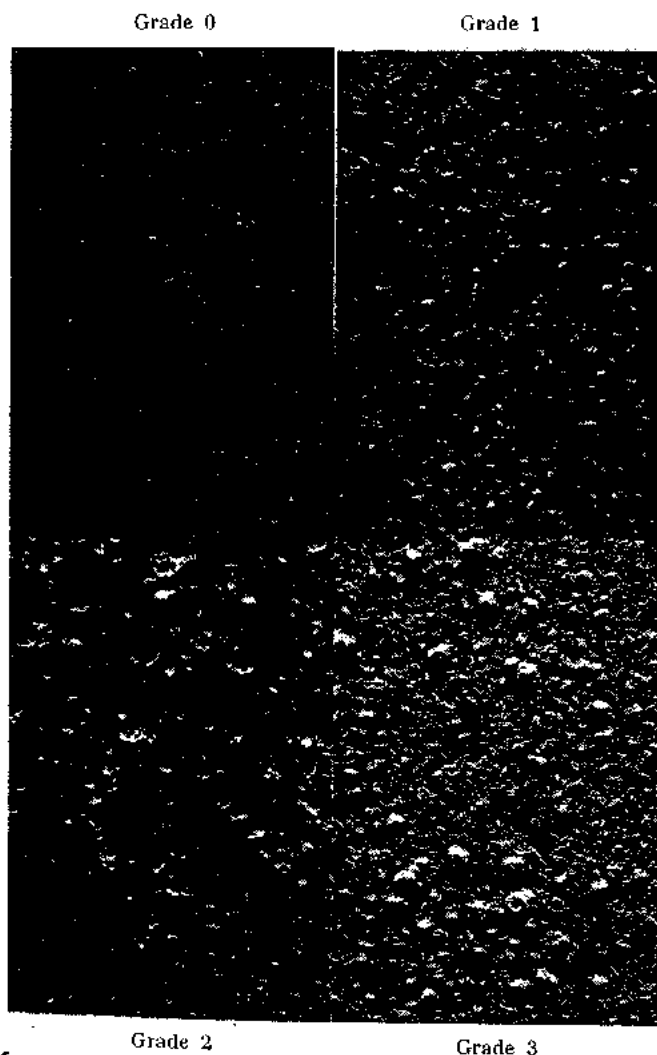


Fig. 3. — Standards of surface roughness (actual size).

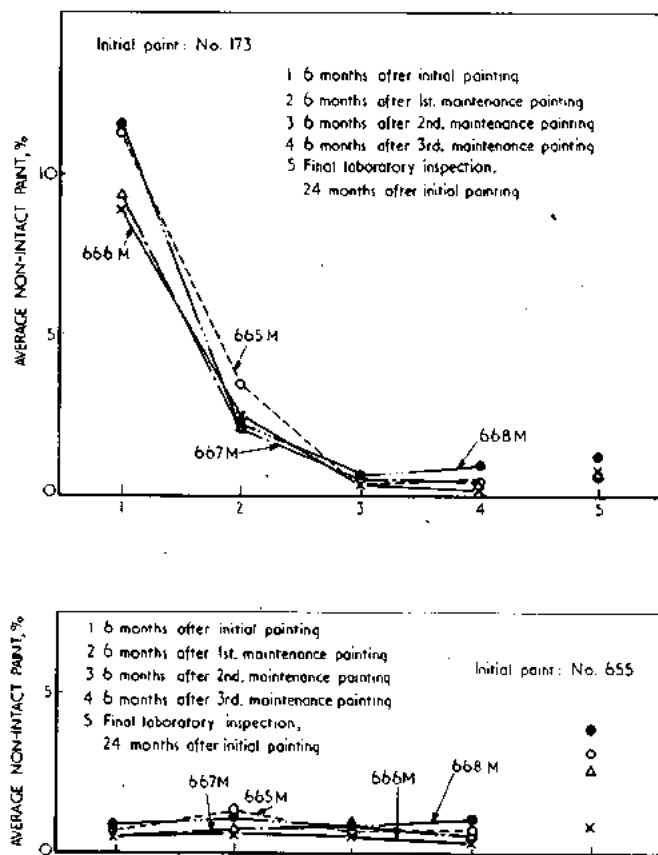


Fig. 4. — Condition of painting schemes: non-intact paint

data, classified in respect of the initial surface condition of the steel, are shown in figures 7, 8 and 9.

It is evident from figure 5 that maintenance paint No. 666 M behaved well. The average rusting of the basis steel for specimens that were coated with it decreased with time.

| INITIAL PAINT No. | AVERAGE RUST % 6 MONTHS AFTER : | | | |
|-------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Initial Painting | 1st Repaint- ing | 2nd Repaint- ing | 3rd Repaint- ing |
| 173 | 1.8 | 0.7 | 0.1 | 0.05 |
| 655 | 0.05 | 0.3 | 0.1 | 0.05 |

Further, it is evident from figures 6 and 11 that No. 666 M generally produced the smoothest surfaces at the end of the test.

The poorest of the paints was No. 668 M.

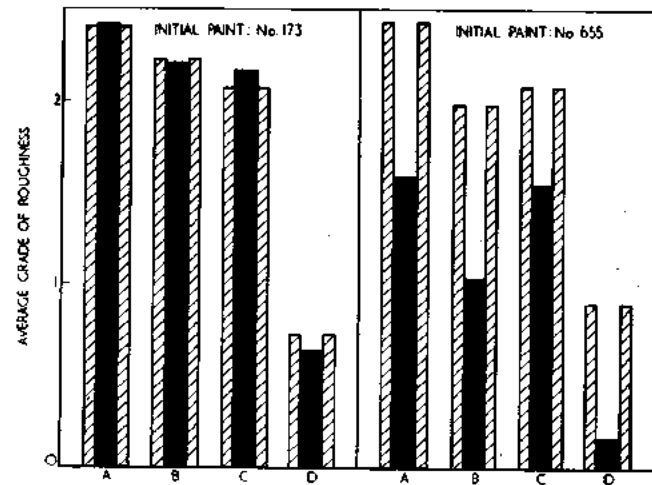
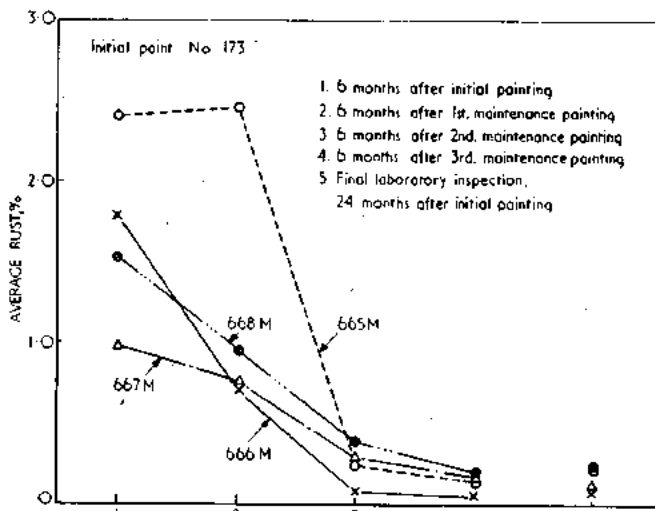


FIG. 6. — Condition of painting schemes: Final surface roughness. The inner bars relate to the central area and the outer bars to the border area.

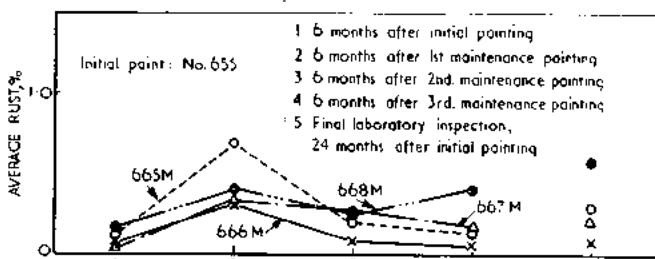


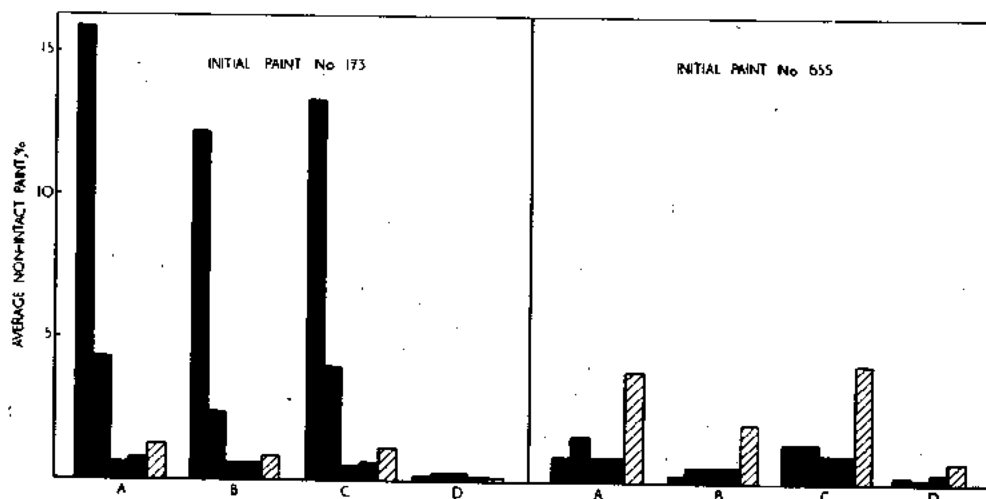
FIG. 5. — Condition of painting schemes: Rusting of basis steel.

Although it was not intended to compare different methods of surface preparation, it is interesting to note (fig. 8) that the painting scheme performed best when applied over specimens that had been pickled and then

exposed for a long time before wire-brushing. This agrees with results reported earlier (1) that good performance is given by painting over completely de-scaled but rusted surfaces, providing the steel is thoroughly wire-brushed before painting.

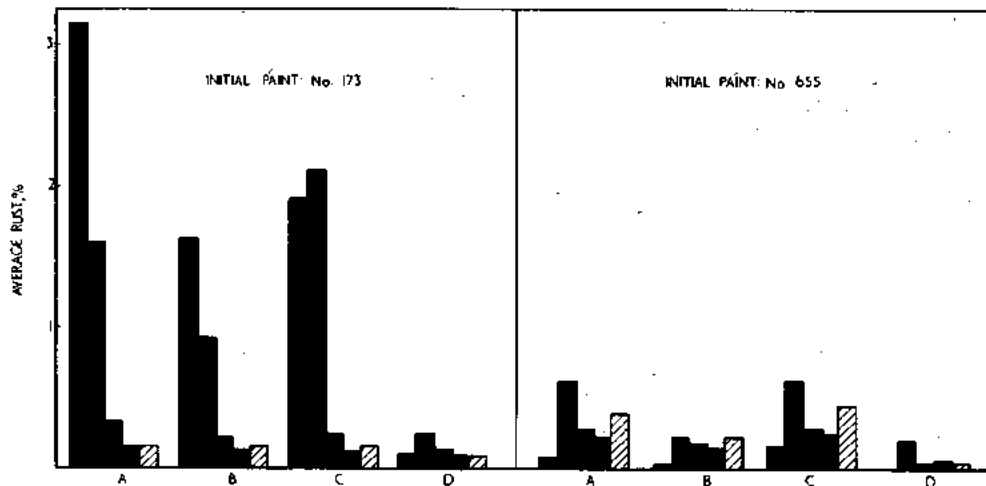
All the experimental results (fig. 4 to 9) show that each of the maintenance paints behaved better when applied over protective paint No. 655 than over No. 173, particularly with respect to surface smoothness. This is in line with numerous earlier observations of the relative merits of these two paints. Figures 10, 11 and 12, which were taken after the final laboratory inspection, illustrate the above points.

(1) J. C. HUDSON, J. F. STANNERS and A. G. B. MILLER. "The Surface Preparation of Ship-plate (Outer Bottom Plating) for Painting". Trans. Roy. Instn. Naval Architects, 1959, 101, 185-214.



Surface preparation.

FIG. 7. — Paint performance analysed by initial surface preparation: Non-intact paint. For details of surface preparations A), B), C), D), see text, page 113. The solid bars relate to inspections ashore after 6, 12, 18 and 24 months' immersion and the hatched bars to the final laboratory inspection after 24 months.



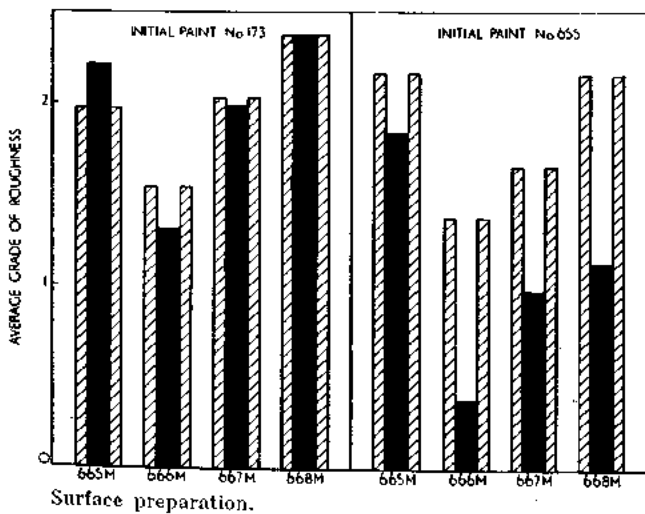
Surface preparation.

FIG. 8. — Paint performance analysed by initial surface preparation : rusting of basis steel. For details of surface preparations A), B), C), D), see text, page 113. The solid bars relate to inspections ashore after 6, 12, 18 and 24 months immersion, and the hatched bars to the final laboratory inspection after 24 months.

At the final laboratory inspection it was found that little pitting had occurred during the tests and pits were recorded on only 37 of the 1152 sub-areas. The deepest single pit was 50 mils (1.27 mm.) deep. All specimens that had been (a) painted with maintenance paint No. 666 M, or (b) having surface condition D — pickled and weathered 2 3/4 years — were entirely free from pitting, except for three pits up to 21 mils (0.53 mm.) deep in an area that had suffered mechanical damage.

SERVICE TRIALS ON SMALL DOCK YARD CRAFT

With the kind collaboration of the Director of Dockyards, service trials of maintenance paint No. 666 M were made on the bottoms of four small naval vessels. Comparison was made with "Admar", a modification



Surface preparation.

FIG. 9. — Paint performance analysed by initial surface preparation: final surface roughness. For details of surface preparation A), B), C), D), see text, page 113. The inner bars relate to the central area and the outer bars to the border area.

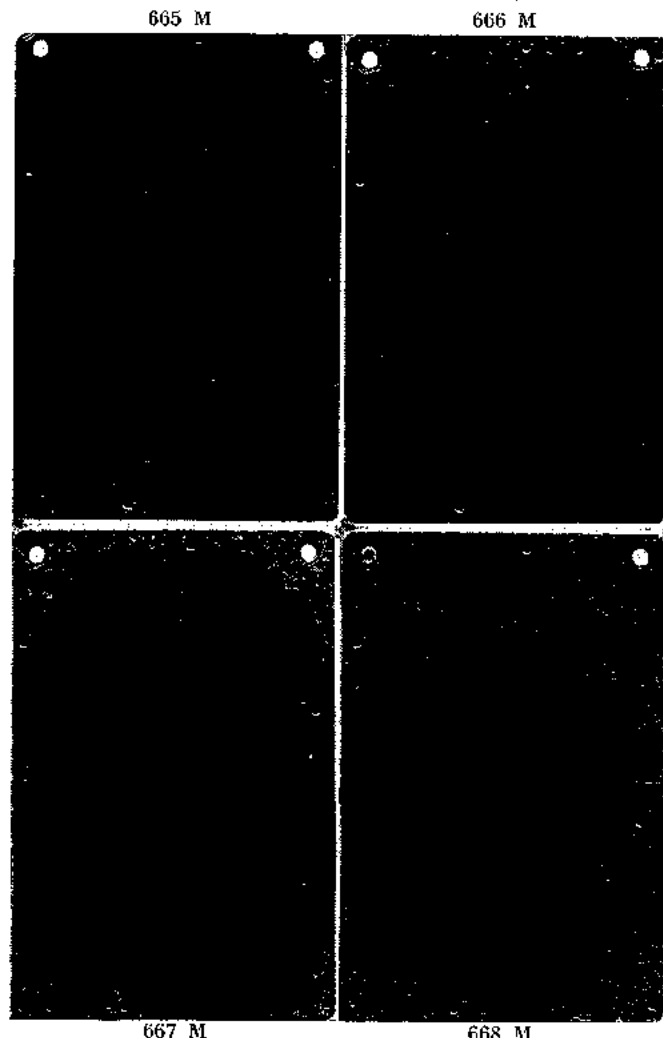
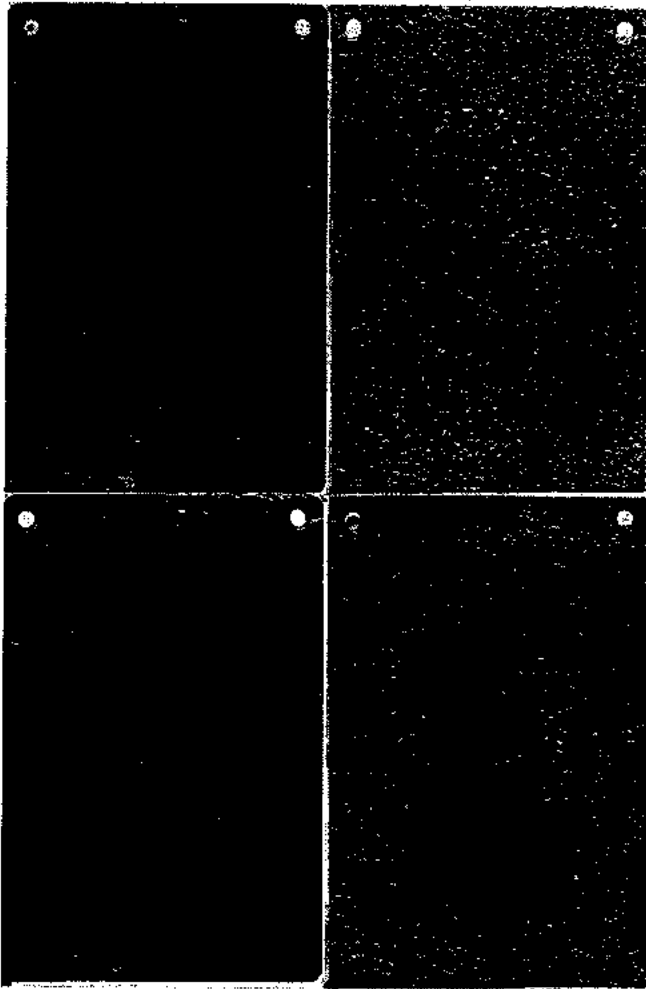


FIG. 10. — Comparison of maintenance paints. Final appearance after test ($\times 0.3$) surface preparation D: Pickled and weathered 2 3/4 years. Initial paint: No. 655.

Initial paint: No. 173

D) Pickled and weathered 2 3/4 years. 666 M. A) Descaled 10 % and weathered 10 days. 668 M.

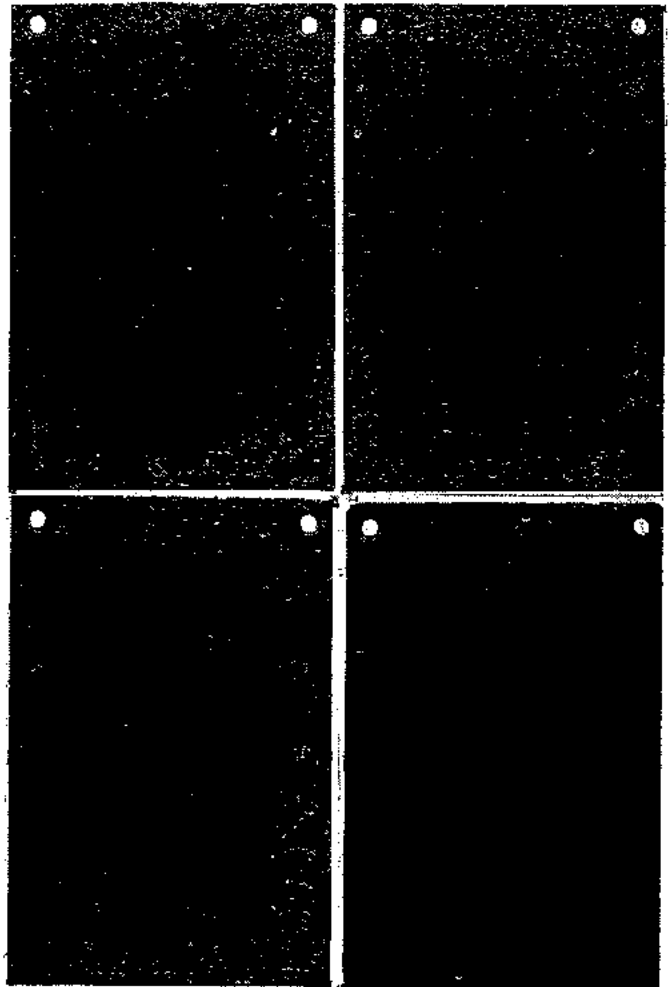


D) Pickled and weathered 2 3/4 years. 666 M. C) Pickled and weathered 10 days. 668 M.

Initial paint: No. 655

Fig. 11. — The best and worst painting schemes: final appearance after test. ($\times 0.3$)

A) Descaled 10% and weathered 10 days B) Descaled 50 % and weathered 8 days



C) Pickled and weathered 10 days D) Pickled and weathered 2 3/4 years

Fig. 12. — Comparison of initial surface preparations: final appearance after test. ($\times 0.3$). Initial protective paint No. 655; Maintenance composition No. 666 M.

of paint No. 173 used generally as a protective on the outer bottoms of such craft.

In all cases, after appropriate surface preparation, the bottom was quartered with No. 666 M and Admar. The number of coats of each applied depended on the condition of the old paint and the method of surface preparation used, but was the same for both paints under test. An extra coat was given to boot-topping area and a final coat of "Pocoptic" anti-fouling paint was applied over the whole bottom.

A general comment was that "in comparison with Admar, No. 666 M was of lower viscosity, application by brush was easier, and the coverage was greater". The recorded coverage of No. 666 M varied from 28 to 63 sq. yd./gallon (5.15 — 11.6 m²/litre) and averaged 50 sq. yd./gallon (9.2 m²/litre). The corresponding figures for Admar were — a range 23 to 57 sq. yd./gallon (4.2 — 10.5 m²/litre), average 40 sq. yd./gallon (7.35 m²/litre).

The drying properties were reported to be :

| COMPOSITION | AVERAGE DRYING TIME. HOURS | |
|-------------|----------------------------|----------|
| | Surface Dry | Hard Dry |
| 666 M | 1.9 | 3.4 |
| Admar | 2.9 | 4.4 |

The results of the trials showed that paint No. 666 M was roughly equal to Admar in protective properties but that it had considerable advantage with respect of drying time and slightly better working properties. The can stability results showed that its storage properties are at least as good as those of paint No. 173, which is substantially equivalent to Admar.

CONCLUSIONS

The two main conclusions that have been drawn from this research are:

1. No. 666 M was by far the best of the four maintenance paints tested (1).

2. No. 666 M is comparable in protective properties with No. 173 („Admar”) and its physical properties render it more suitable for use where rapid application is essential. It is recommended that quartering trials be conducted with No. 666 M on the bottom of merchant ships.

Results of previous tests have been confirmed that No. 655 is better with regard to protective properties and retention of surface smoothness than No. 173. Furthermore the results confirm the good behaviour of bottom paints when applied over pickled surfaces that have been weathered for a long time and wire-brushed before painting.

(1) Laboratory measurements of water-uptake made by Miss D.M. BRASHER and A.H. KINGSBURY (*Journal of Applied Chemistry*, 1954, 4, 62-72. "Electrical Measurements in the Study of Immersed Paint Coatings on Metal") point to the same conclusions.

DISCUSSIONS

— Mr. J. P. PAGE. — I should like to ask to Mr. White some further informations about the roughness measurements, for instance, which type of roughness-gauge was used?

REPLY. — No type.

TABLE I
FORMULATIONS OF MAINTENANCE PAINTS

| CONSTITUENT | PER CENT BY WEIGHT | | | | | | | |
|------------------------------------------|--------------------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|
| | No. 665 M | | No. 666 M | | No. 667 M | | No. 668 M | |
| <i>Pigment:</i> | | | | | | | | |
| Spanish red oxide | 19.0 | | 23.7 | | 7.1 | | 7.1 | |
| Basic lead sulphate | — | | — | | 20.3 | | 20.3 | |
| Barytes | — | | — | | 14.2 | | 14.3 | |
| Talc | 19.0 | 38.0 | 23.7 | 47.4 | 7.1 | 48.7 | 7.1 | 48.8 |
| <i>Medium:</i> | | | | | | | | |
| Calcium rosinate | 17.0 | | — | | — | | — | |
| Hardman's tar | 5.5 | | — | | — | | — | |
| Water gas pitch | — | | 14.6 | | — | | — | |
| Coumarone resin A 120 | — | | 14.6 | | — | | — | |
| Linseed stand oil | — | | — | | 4.1 | | 4.1 | |
| Tung oil | — | | — | | 4.1 | | 4.1 | |
| Modified phenol-formaldehyde resin | — | | — | | 12.2 | | — | |
| Congo-ester pentaerythritol | — | 22.5 | — | 29.2 | — | 20.4 | 12.1 | 20.3 |
| <i>Driers:</i> | | | | | | | | |
| Lead linoleate | — | | — | | 2.0 | | 2.0 | |
| Manganese linoleate | 15.1 | 15.1 | — | 0.0 | 0.5 | 2.5 | 0.5 | 2.5 |
| <i>Thinners:</i> | | | | | | | | |
| Xylol | 24.4 | | — | | — | | — | |
| Naphtha | — | | 23.4 | | 8.1 | | 8.1 | |
| White spirit | — | 24.4 | — | 23.4 | 20.3 | 28.4 | 20.3 | 28.4 |
| TOTAL | 100.0 | | 100.0 | | 100.0 | | 100.0 | |
| Physical Properties | See Table IV | | | | | | | |

(1) *Preparation of media.*

665 M. Rosinate, tar and linoleate heated to 140°C. Cooled to 100°C. xylol added. Filtered through muslin after standing overnight.

666 M. Resin and pitch fluxed together at 150°C., then thinned with naphtha.

667 M. As 655 (see Table II).

668 M. Linseed oil and ester heated to 220°C. and held for 10 mins. Tung oil added. Held for long string; thinners and driers added.

(2) *Metal contents of driers.*

665 M. Mn 8 %.

667 M. Not recorded.

668 M. Pb 16 %, Mn 6 %.

TABLE II
FORMULATIONS OF ORIGINAL
PROTECTIVE PAINTS

| CONSTITUENT | PER CENT BY WEIGHT | | | |
|---------------------------------------------------|--------------------|-------|---------|-------|
| | No. 173 | | No. 655 | |
| <i>Pigment:</i> | | | | |
| Basic lead sulphate. | 23.3 | | 18.8 | |
| White lead | 11.7 | | — | |
| Aluminium, non lea- fing | — | | 14.6 | |
| Burntisland red | 11.7 | | 9.5 | |
| Barytes | 11.7 | 58.4 | 9.5 | 52.4 |
| <i>Medium (1):</i> | | | | |
| Linseed stand oil . . . | 12.3 | | 7.6 | |
| Tung oil | — | | 7.6 | |
| Modified phenol formaldehyde resin . . . | 6.2 | 18.5 | 7.6 | 22.8 |
| <i>Driers (2):</i> | | | | |
| Lead naphthenate . . . | 1.06 | | 0.27 | |
| Manganese naphthenate | 0.02 | 1.1 | 0.08 | 0.4 |
| <i>Thinners:</i> | | | | |
| Refined naphtha | 10.3 | | 5.5 | |
| White spirit | 11.8 | 22.1 | 19.1 | 24.6 |
| TOTAL | | 100.1 | | 100.2 |
| <i>Physical Properties</i> See Table IV | | | | |

TABLE III
FORMULATION OF ANTI-FOULING
PAINT AF 28 H

| CONSTITUENT | PER CENT BY WEIGHT | |
|---------------------------------------------------|-----------------------|--------------|
| | | |
| <i>Pigment:</i> | | |
| Red iron oxide | 20.8 | |
| Mercuric oxide | 5.7 | |
| Cuprous oxide | 22.7 | 49.2 |
| <i>Medium:</i> | | |
| Linseed stand oil (60 poise). | 2.6 | |
| Modified phenol-formalde- hyde resin | 1.3 | |
| Rosin | 18.4 | 22.3 |
| <i>Driers:</i> | | |
| Lead naphthenate, 24 % Pb | 0.04 | |
| Cobalt naphthenate, 6 % Co | 0.01 | 0.1 |
| <i>Thinners:</i> | | |
| Naphtha | 15.3 | |
| White spirit | 13.1 | 28.4 |
| TOTAL | | 100.0 |
| <i>Physical properties</i> | | See Table IV |

Preparation.
(i) Heat stand oil to 220°C, add resin, raise temperature to 240°C, hold to clear spot, thin at 180° — 200°C, add driers.
(ii) Ball mill 3 hrs to dissolve rosin plus 16 hrs for paint.

(1) *Preparation of media.*
No. 173. Oil heated to 200°C. and resin added. When resin dissolved, solution raised to 240°C. and held for clear bead. Thinners and driers added after cooling to 150°C.
No. 655. Oil heated with half the resin to 280°C. and held for long string. Remaining resin added and dissolved at 210°C. Tung oil added and held at 240°C. to a long string. Thinners and driers added after cooling to 180°C.

(2) *Metal contents of driers.*
No. 173 : Pb 24 %, Mn 8 %.
No. 655 : Pb 15 %, Mn 6 %.

TABLE IV
PHYSICAL PROPERTIES OF PROTECTIVE PAINTS

| | ORIGINAL PAINTING | | MAINTENANCE PAINTING | | | | ALL PAINT- INGS |
|--------------------------------------------------|----------------------|------|-------------------------|-------|-------|-------|-----------------------|
| | 173 | 655 | 665 M. | 666 M | 667 M | 668 M | 28 H |
| Weight per gallon. lb. | 17.7 | 13.6 | 13.8 | 15.6 | 15.5 | 14.6 | 15.3 |
| Weight per litre. Kg. | 1.77 | 1.36 | 1.38 | 1.56 | 1.55 | 1.46 | 1.53 |
| Pigment/vehicle ratio by weight (1) | 3.6 | 2.0 | 1.1 | 1.6 | 2.1 | 2.2 | 2.2 |
| Total volatile matter. % by weight | 23 | 28 | 26 | 24 | 28 | 27 | 28.5 |
| S.G. of volatile matter | 0.80 | 0.79 | 0.86 | 0.93 | 0.82 | 0.80 | 0.82 |
| Efflux time (2). Secs. | 25 | 24 | 25 | 39 | 20 | 19 | 50 |

(1) The figures are necessarily approximate, since they vary accordingly as to whether the drier solids are included with the binder or with the pigment.

(2) First 50 ml. from a full Ford No. 4 cup at 70°F. (21°C).

APPLYING PROTECTIVE EPOXY COATINGS TO SUBMERGED METAL, WOOD, AND CONCRETE STRUCTURES

BY ROBERT M. JORDA

SHELL DEVELOPMENT COMPANY,
U.S.A.

ABSTRACT

A new method for arresting corrosion and ocean water deterioration of submerged metal, wood, and concrete structures has been developed and has now had extensive and successful field use. A special mixture of a polyamide cured epoxy blended with a filler material is applied to wet or submerged marine structures in place and sets in a hard sheath on the surface of the structure. The sheath provides a barrier against further deterioration of the structure through attack by dissolved solids in sea water and appears to reduce fouling by marine organisms.

The compound is effective because it contains an excess of a particular polyamide curing agent over the amount required just to cure the epoxy resin. While the coating is curing after application, the free excess molecules of the polyamide curing agent migrate

selectively toward the wet surfaces and displace the water molecules because the affinity of the polyamide molecules to the surface is greater than that of water to the surface. This achieves the end result of a cured epoxy coating onto a chemically dried surface.

After extensive laboratory tests to develop the proper ratio of polyamide to epoxy, a series of field tests was made; inspection of test coatings after about four years of exposure shows that the protective coating has not deteriorated. A long protective life with this technique is therefore expected. The compound has been extensively used in protecting a wide variety of maritime and industrial immersed structures throughout the world, and its application is now considered to be a practical maintenance procedure.

INTRODUCTION

One of the most difficult problems encountered by corrosion engineers has been that of preventing or arresting corrosion in the splash-zone areas of metal maritime structures.¹ Corrosion above the splash zone can normally be controlled effectively and economically by protective paint coatings, and damaged coating can easily be replaced through conventional application procedures. In the area below the splash zone, which is submerged and where the oxygen content of the water is low, protection can usually be accomplished in a practical manner by the application of coatings prior to the installation of the structure and (or) by the use of sacrificial anodes (cathodic protection). The splash-zone area, however, presents a number of problems which have prevented or limited the use of such methods. Since cathodic protection is effective only under submerged conditions, it is of little value in areas which are subjected alternately to wet and dry conditions. The conventional protective coatings applied in the splash-zone area before the structure is set in place are subject to damage by boats, floating debris, and marine organisms, and the corrosion engineer is sooner or later faced with the problem of preventing failure of the structure from corrosion which starts at the points where the coating is damaged. In the past the only effective method of arresting

corrosion in the splash-zone area of structures in place consisted of using caissons or other temporary enclosures to provide the dry environment required for recoating. Even under ideal conditions, the original investment for the enclosing device, together with the cost of the materials, is quite high; furthermore, when the geometry of the structure is complicated by braces, crossbars, and other structural irregularities, the cost of installing caissons becomes prohibitive.

These conditions prompted the undertaking of a research program with the objective of developing a protective coating which could be applied in a practical manner to wet, already corroded surfaces, including those which were continuously submerged and subject to heavy wave action. Initial considerations suggested that the coating would have to fulfill three conditions: (1) It should be capable of displacing water from the surface of the structure to provide a water-free interface between the coating and the substrate. (2) It should be capable of solidifying under water, above the water level and water spray, and in the presence of wave actions. (3) It should be amenable to application both to simple and to complex structural configurations without the use of caissons or other enclosures.

LABORATORY TESTS

In a series of laboratory tests, numerous commercial and experimental coating materials of many different types were applied to the corroded section of a 1/2-inch-diameter plain carbon steel pipe immersed in a simulated splash-zone bath of ocean water. The test apparatus consisted of a 4000-milliliter glass beaker

(containing 3 000 milliliters of ocean water) to which three vertically positioned air dispersion tubes with fritted discs were fastened 120° apart (*fig. 1*). The fritted discs were positioned 3 inches off bottom, facing the center of the beaker; continuous streams of air flowing at the rate of 3 liters per minute through each

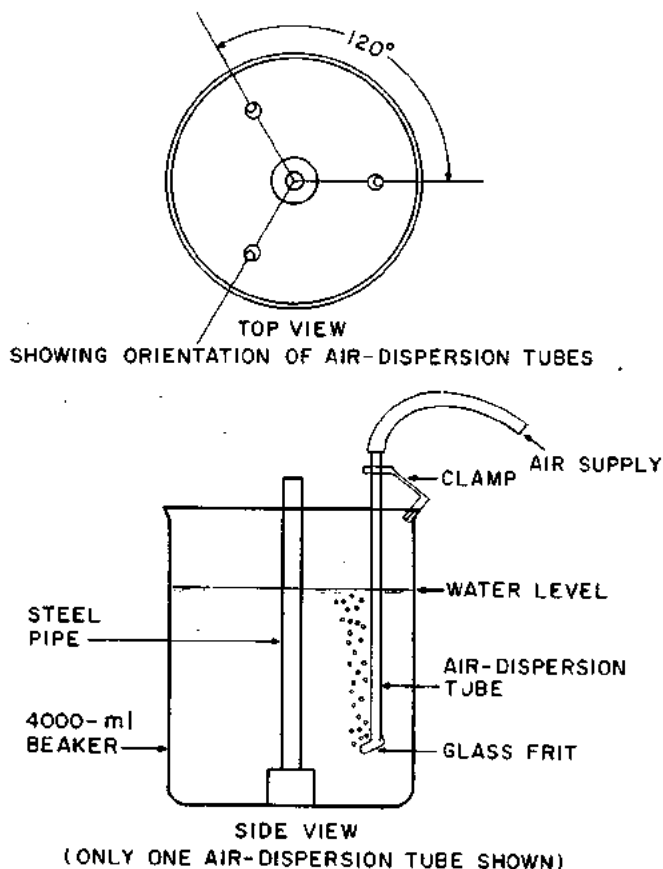


Fig. 1. — The test apparatus.

dispersion tube agitated the water so that the top 1 to 2 inches was in a continuous state of froth and churn. Air bubbles leaving the top surface of the water created a fine continuous mist which sprayed water in many directions to a level about 3 or 4 inches above the water. The 1/2-inch-diameter, 12-inch-long pipe, mounted on a pedestal in the center of the beaker, was exposed to the churn and spray environment for 1 month. During this time it became covered with corrosion products and was severely deformed by pits, especially in the churn-and-spray area. The pipe was removed from the tank after a month of exposure, and the corrosion products were cleaned from the pipe by wire-brushing the area about 2 pipe diameters above and below the water level. The pipe was returned to the beaker, and the test coating was applied to the cleaned surface over an area extending about 1 1/2 pipe diameters above and below the water level. During the application of the coating, all metal surfaces to be coated were wet, and continuous tank agitation maintained the most severe conditions. Those coatings which could be applied under these conditions were observed for a period of 6 to 8 weeks, after which the pipe section was removed and the coating was examined for adherence. After the coating was removed, the metal surface was examined to ascertain the degree of protection afforded by the coating.

LABORATORY TEST RESULTS

Three groups of compounds were tested: (1) proprietary epoxy cements, (2) proprietary compounds of varied chemical nature, and (3) epoxy resins with

just enough curing agent to cause proper curing. None of the proprietary compounds provided protection, principally because they became spongy and porous in the presence of water (if they adhered at all), permitting the steel to become wet and to corrode beneath the coating. Only a few compounds were found to be capable of solidifying in salt water. Some epoxy resins with filler materials and either diethylene triamine or various polyamide curing agents in just the proper amount required to cure the epoxy resin solidified under the test conditions but did not bond to the metal and could easily be peeled away. In a few cases, however, a reasonably good degree of corrosion protection was achieved for a short time (that is, about 3 or 4 weeks) because of a shrink-fit of the coating. Little progress was being made in the series of experiments except to ascertain that all materials tested were unsatisfactory for splash-zone or underwater application and were incapable of providing the necessary degree of corrosion protection.

An accident during the testing program contributed to the success of the laboratory tests. An epoxy resin and a polyamide curing agent had been hastily mixed to repair a broken glass condenser near the splash-zone apparatus. During this process, a portion of the mixture accidentally fell into a pail of waste salt water. When the pail was emptied several days later, the epoxy resin had cured, and the extremely hard coating which it had formed on the bottom of the pail could only be removed with a hammer and

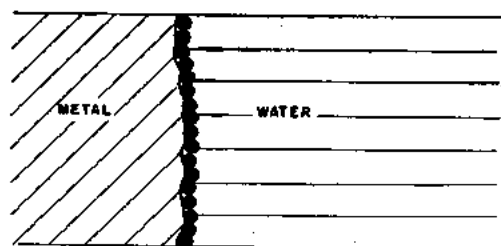


Fig. 2a. — The original water-wet surface. (Black circles represent water molecules.)

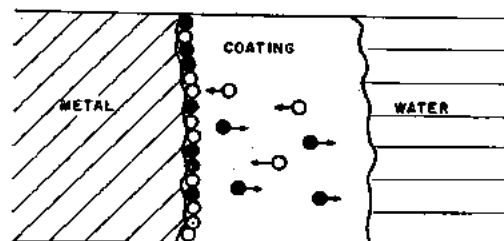


Fig. 2b. — The drying agent (white particles) replacing the water molecules (black particles) on the metal surface.

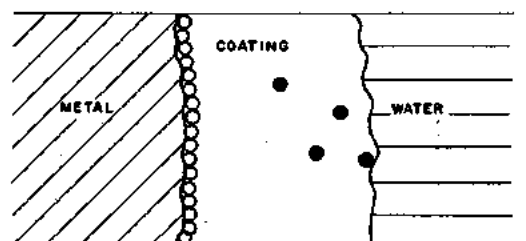


Fig. 2c. — The metal surface completely covered with the drying agent.

chisel.² This accident led to an examination of what might have caused the particular epoxy and polyamide mixture to adhere so strongly to the bottom of the water-filled metal pail. The water-replacing properties of amines and amides are well known, and it was theorized that in our hasty mixing of the epoxy resin and the polyamide curing agent to repair the condenser, an excess of the curing agent over the amount required just to provide a necessary cure had perhaps inadvertently been used. Experiments were then made with mixtures of the epoxy resin and both insufficient and excessive amounts of the polyamide curing agent. It was discovered that mixtures containing an excess of the curing agent would indeed displace water, adhere to the metal under water, and completely polymerize to provide a dry coating even under submerged conditions (fig. 2). Further tests showed that a variety of inert fillers could be employed (talc, barite, asbestos) as long as an excess of polyamide was used. Laboratory tests also showed that best adhesion and corrosion protection could be achieved if the amount of polyamide used was about 15-50 percent in excess of the stoichiometric amounts (fig. 3). The choice of filler material did not appear to be critical, and an experimental system consisting of two components — (1) the epoxy resin with suitable filler material and a pigment and (2) the curing agent with suitable filler material and a pigment — was developed. For the initial studies, one component was colored yellow and the other blue, so that uniform mixing could be recognized when an even green color was achieved. A green end-color was also desirable because some investigators had found that many types of marine slimes do not grow as profusely on green or bluish-green surfaces as on surfaces of other colors. This type of mixture had a pot life of about 2 hours at 65°F and solidified sufficiently to prevent removal in about 18 hours. The

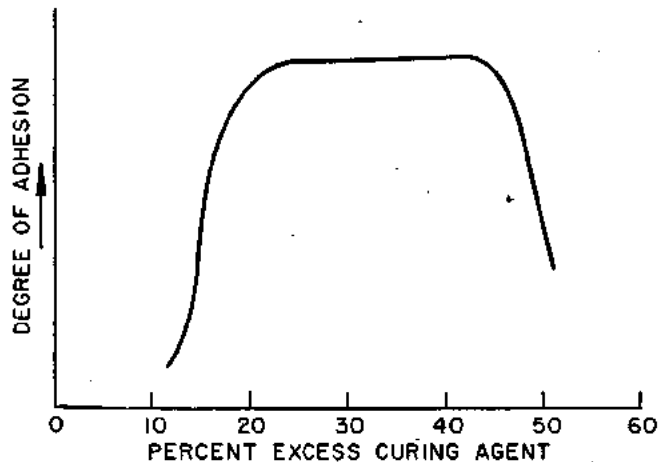


FIG. 3. — The relationship between adhesion to a wet steel surface and the amount of polyamide curing agent in excess of the amount required just to cure the epoxy.

pot life increased severalfold at 33°F, and a curing time of 4 days was required at this lower temperature. The pot life and curing time are temperature-dependent and follow the rather well-known behavior of polyamide-cured epoxies.

FIELD TESTING

Further confirmation by laboratory experiments led to plans for field tests. An initial field test was

made on a small well jacket located about 2 miles offshore in 8 feet of water. Structural members of the jacket had been attacked by splash-zone corrosion, and the location appeared to be suitable for the test. The well jacket consisted of six 12 3/4-inch-diameter

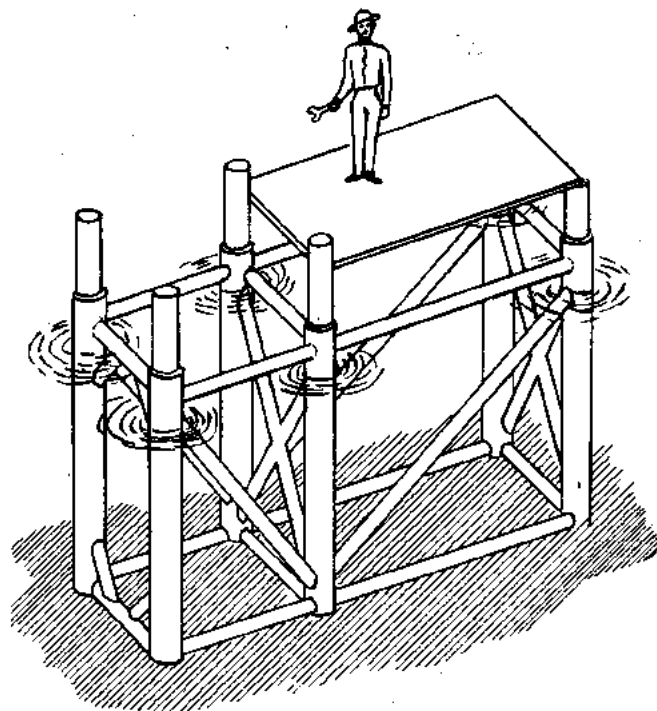


FIG. 4. — The well structure on which initial field test was made.

vertical legs and miscellaneous horizontal and diagonal bracing (fig. 4). Some pitting as deep as 1/4 inch was noted, and marine fouling as well as patches of corrosion products covered most of the metal in the splash-zone region. The corrosion products and marine fouling were removed from one vertical leg by manual scraping and wire-brushing an area about 2 feet above and below the low-tide water level, after which the epoxy-polyamide compound was mixed and applied to the manually cleaned surfaces of the well jacket by buttering the material on by hand. No difficulty was encountered in applying the material, and the plastic barrier was fully set in about 24 hours. Severe wave action from an ensuing storm did not disrupt or remove the coating.

This coating has been examined after 4 years of exposure, and it is still intact and providing corrosion protection. Although the performance of the material was satisfactory, the test showed that for practical purposes, wire-brushing and scraping was too slow a method for removing the rust, scale, barnacles, and other marine growths from the metal surfaces. A second test was proposed on a production platform of a larger structure and different design, located about 1 mile off the Texas coast in 40 feet of water, where wave conditions are normally more severe. The principal supporting members of this structure are 24-inch-diameter vertical legs. One leg was selected for testing; it had originally been covered with a glass cloth, but the covering had deteriorated, and protection from corrosion was required.

The production platform leg was sandblasted with ordinary sandblasting equipment over its entire exposed

surface and for a distance of about 3 feet above and below the low-tide water level. No difficulty was encountered under water except, of course, that the sandblast gun had to be secured to the structure with a rope line to prevent propulsion of the gun through the water. The epoxy-polyamide mixture was prepared and was applied to the surface by hand without difficulty. It set into a durable sheath capable of protecting the leg against further corrosion. After 4 years of service, this application was examined, and the plastic was found to be covered by a frail marine growth of a somewhat slimy nature. This marine growth was easily removed with steel wool to permit closer examination of the underlying surface. The coating itself was found to be in excellent condition and was intact except for one small area which had been damaged by a loading barge. There was no evidence of underfilm corrosion, and repairs were made to the damaged area. Severe marine fouling was noted above and below the area coated with the epoxy-polyamide material. Since these uncoated areas had also been cleaned of marine growth at the time of application of the coating 4 years previously, a direct comparison could be made of rates of marine growth on the coated and uncoated surfaces.

Although immediate widespread use of this material in offshore oil production or in other marine installations had not been anticipated, the information that this compound was available led to numerous inquiries, and trial batches of the material were distributed throughout the United States and, to a lesser extent, overseas. As a result, the compound was field-tested under many conditions at a rapid rate. Laboratory tests, such as those which evaluated the adhesion and corrosion protection properties of this material on steel, were repeated with wood, concrete, and aluminum and showed that good adhesion, good drying of the substrate by the polyamide, and good protection against deterioration were afforded. Successful field applications have included protection of wood pilings, protection of both steel and aluminum immersed structures, and repairs to concrete or cement-lined runoff ditches such as those which could not be shut down for drying because they were part of a process stream. In one instance, cracks in prestressed concrete foundations for a highway crossing over a river had permitted water to attack the steel portions of the prestressed concrete structure. These cracks were easily sealed with the material.

One of the largest commercial applications was made on the splashzone and submerged area of a large drilling island off the coast of Long Beach, California.³ This island, about 75 feet in diameter, is enclosed in 1/2-inch-thick steel sheets driven into fill on the ocean bed. This circular cell was filled with sand, rocks, and gravel, and a concrete prepack was poured around the inside perimeter to buttress the island. After the structure had been in service for about 10 years, corrosion engineers ascertained that the average atmospheric corrosion was tolerable, but that a corrosion rate of almost 40 mils per year was occurring in the splash zone. It was obvious that protection was needed if the island was to be in service for many more years. Erecting caissons around the island and pumping the annulus free of water to apply a protective coating did not appear feasible. Another alternative considered was jacketing with a corrosion-resistant metal sheathing. This would require forming metal sheaths to the contour of the steel sheets, spraying the sheaths with a 50-percent butyl rubber mastic, and then fastening these sheaths to the island structure with air-rammed stainless steel bullets. The cost was estimated at \$10 a square foot. Finally, the epoxy-polyamide coating was selected and was applied to the steel sheets at a total cost (surface

preparation, labor, materials) of \$3.50 per square foot. The surface was prepared by scraping and sandblasting, and the material was applied by skin divers to the underwater portions of the structure. A layer 1/8 to 1/4 inch thick was applied, and because of its thixotropic character the compound was not removed by wave action before it had cured.

FRESH-WATER APPLICATION

The formulations for the epoxy-polyamide coating were found to bond the surfaces in salt and brackish water with little difficulty, and the cured coating afforded excellent protection against these waters; however, when the coating was applied under fresh water (water suitable for drinking), the outer surface of coating was damaged to a depth of about 1/32 to 1/16 inch, depending on the degree of turbulence. The damage, resulting from leaching out of the polyamide by the fresh water, reduced the effective thickness of the coating and detracted from its appearance. This is compensated for by applying a coating about 1/16 inch thicker than would be required in brackish or salt water.

MARINE GROWTH

Numerous field observations indicate that the coating discourages the profuse accumulation of marine growth on its surface. Wood borers such as the teredo do not appear to attack the coating, and such marine growths as barnacles apparently prefer other surfaces for heavy growth. Heavy encrustation by marine organisms has not yet been observed on the coating in any application. This property has not been fully investigated, and further studies must be made to ascertain whether this is a function of the smooth surface of the coating or of the chemical composition of the material itself.

APPLICATION PROCEDURES

For application it is recommended that the surface be prepared by sandblasting, since field trials have shown that a structurally sound surface is required if good adhesion is to be obtained. No difficulty has been encountered in sandblasting under water with conventional equipment for the blast serves to clear a path for the sand-air mixture. Sandblasting has been done on the hulls of vessels while they were

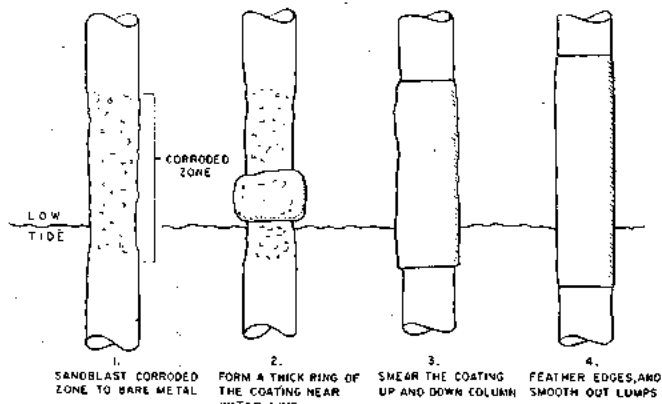


FIG. 5. — The steps in manual application of the EPR splash-zone coating.

afloat, and, as mentioned previously, the principal requirement is that the sandblast hose and nozzle be lashed to a nearby support so that they can be handled easily and will not propel themselves through the water. The area which can be sandblasted is smaller under completely submerged conditions than in air because of confining water pressures. The only essential equipment components are (1) rubber gloves to protect the applicator's hands, (2) suitable flotation and protection equipment such as a skin diver's wet suit and a life jacket, and (3) a life line to secure the applicator to the structure. This type clothing provides warmth as well as protection against barnacles and other hazards. Best results are obtained by first applying a heavy layer of coating material just above the water level and then smearing the coating up and down by applying additional quantities of material and working it into place (fig. 5). In order to prevent the layer from sliding off vertical surfaces, particularly from completely submerged areas, the material must



Fig. 6. — Applying the compound to a structure.



Fig. 7. — Applying the compound to a structure at a depth of 50 feet below the water.

be held in place until it grips the substrate (fig. 6 and 7). This gripping action takes place in a matter of 10 or 20 seconds in waters of 65° to 75°F. The coating material should then be smeared over the surface until a uniform thickness of 1/8 to 1/4 inch is achieved. As a final step the edges of the coating should be feathered.

A technique known as the « girdle application » has also been developed. It involves applying the coating material with a trowel or similar device to canvas or any other strong fabric in a convenient working area on a work boat or platform. The coated impregnated fabric is then wrapped around or laid up against the surface it is to protect. As the supported coating is applied it should be slowly worked by hand or a roller to ensure uniform contact with the underlying surface. Adjacent strips should overlap to provide complete coverage. When the girdle technique is used on cylindrical structures, the supported coating is tied or strapped in place until it hardens. This technique speeds up application and makes it easier to achieve the desired thickness, and, depending upon the choice of fabric, may provide additional abrasion-resistant qualities. The rubber gloves must be kept wet during use to prevent their adhering to the coating material. The coating has in many instances been applied with bare hands. Although no cases of skin irritation have occurred, this technique is discouraged because frequent or prolonged contact with uncured epoxy resins and curing agents may cause skin irritation.

CONCLUSIONS

On the basis of theoretical laboratory considerations supported by laboratory and field tests, it can be concluded that some mixtures of epoxy resins and polyamides will provide protection in the splash-zone and submerged portions at existing immersed structures. Some specific conclusions have been reached :

- 1) The primary mixtures suitable for application to wet or submerged steel, wood, concrete, and aluminum structures are certain epoxies cured by appropriate polyamides with suitable fillers in such a manner that the excess of polyamide over the amount required to just cure the epoxy is in the range of 15-50 percent; 4
- 2) The protective compound is effective because an excess of the polyamide curing agent over the amount required to cure the epoxy resin provides a preferential bonding ability over water onto metal such as steel and aluminum and onto nonmetallic materials such as concrete and wood;
- 3) The protective compound is easily applied on existing structures in the presence of wave action and appears to be economically attractive.

REFERENCES

1. — Offshore Platform Shows Corrosion Rate of Carbon Steel in Gulf of Mexico Exposure. *Corrosion*, Vol. 15, No. 8, p. 103 (1959), August.
2. — Painting Under Water (A PORTFOLIO). *Fortune*, Vol. 66, No. 4, p. 127 (1962), October.
3. — Splash-Zone coating Protects Corroder Steel Piling. *Materials Protection*, Vol. 2, No. 10, p. 81 (1963), October.
4. — Shell Chemical Company, New York City, New York. Technical Bulletin, SC: 63-50, *Protection of Splash-Zone Areas of Existing Marine Structures with EPON (R) Resin/Polyamide Coating* (1963).

DISCUSSIONS

— Mr. FINK (Danemark). — Asks the delay to be observed between taking of the rust and the application of a special epoxy coating.

REPLY. — Mr. JORDA answers, stating that in hot water, hard corrosions are observed for only 24 h. A new submarine sanding is necessary. Normally the delay of waiting must not exceed 15 mn.

APERÇU SUR L'EXPLOITATION PÉTROLIÈRE OFF SHORE

PAR R. SOREL ET A. MAURIN-LARCADE

FRANCE

PREMIÈRE PARTIE

11. — GÉNÉRALITÉS

On ne peut dire que l'Exploitation Pétrolière en mer, ou « Off-Shore » pour employer la terminologie américaine courante, soit une nouveauté, puisque les premiers travaux aquatiques ont été réalisés il y a une trentaine d'années. La nouveauté réside essentiellement dans le développement spectaculaire de telles recherches au cours des dernières années, par suite, non seulement de l'augmentation du nombre des projets, mais aussi de la hardiesse croissante de ceux-ci.

Etant donné l'exploitation intensive des réserves pétrolières d'une part, et de l'absence de découverte révolutionnaire en matière de prospection d'autre part, la localisation de nouvelles structures terrestres susceptibles de présenter un intérêt pétrolier devient de plus en plus ardue, donc onéreuse.

En effet, la raréfaction des grandes structures facilement accessibles conduit les pétroliers à :

- Forer de plus en plus profondément ;
- S'attaquer à des structures d'importance plus modeste ;
- Entreprendre des forages de très haute technicité ;
- Rechercher des pièges stratigraphiques, pour lesquels l'espérance de découverte est plus faible.

Le coût des recherches terrestres tendant à augmenter, il était normal que le prospecteur se tourne vers les océans, dont la superficie, ne l'oublions pas, est plus de deux fois supérieure à celle des terres émergées.

Il faut aussi, pour certains pays dont la FRANCE, voir dans le développement des recherches Off-Shore l'espoir de trouver des sources d'approvisionnement plus proches et moins sensibles aux phénomènes politico-économiques.

Bien sûr, dans l'état actuel des choses, on peut penser qu'une partie seulement des 360 millions de kilomètres carrés maritimes est accessible, mais, quand on mesure les progrès techniques considérables accomplis en quelques années, il n'est pas utopique de penser que dans quelques décennies, bien réduites seront les zones inaccessibles. Le rejet des limites sera d'ailleurs peut-être grandement encouragé par le fait que l'absence de juridiction applicable à la haute mer (au-delà du plateau continental) permettrait une exploitation affranchie de « royalties », dont le montant croissant incite à rechercher des approvisionnements locaux ou apatrides.

12. — LES TECHNIQUES OFF-SHORE

Les moyens employés pour les recherches en mer sont divers et nous allons simplement en rappeler certains principes afin d'être en mesure de circonscrire les problèmes qui nous préoccupent ici. Les forages étant le prélude inévitable de l'exploitation, il est indispensable de connaître la façon dont ceux-ci peuvent être exécutés.

121. — LE FORAGE

Les forages en mer sont réalisés à l'aide d'engins que l'on peut, d'une façon générale, rattacher aux trois catégories suivantes :

- Installations fixes ;
- Installations semi-fixes ;
- Installations mobiles.

Il est à noter que, dans tous les cas, le matériel de forage proprement dit diffère très peu du matériel employé à terre et qu'en définitive, actuellement, un appareil de forage off-shore n'est ni plus ni moins qu'un appareil conventionnel installé sur un support aquatique. Précisons également que, jusqu'à présent, l'appareil de forage proprement dit est toujours placé à l'air libre, largement au-dessus du niveau de la mer, de manière à être suffisamment à l'abri des embruns.

1211. — Installations fixes.

L'appareil de forage est disposé sur une plate-forme, le plus souvent métallique et préfabriquée, prenant appui de façon permanente et définitive sur le fond de la mer (fig. 1, 2 et 3). Ce procédé est utilisé couramment jusqu'à des profondeurs d'eau de l'ordre de cinquante mètres.

Sauf par très faibles fonds, ce type d'installation est rarement employé pour les forages d'exploration et est principalement réservé aux forages de développement. Dans certains cas, seul le derrick et les organes nécessaires à la rotation et au levage sont placés sur la plate-forme, de dimensions réduites, le reste de l'installation étant disposé sur une barge flottante spécialisée appelée tender.

Les colonnes de tubage arrivent jusqu'à la plate-forme et les têtes des puits productifs sont installées sur celle-ci, l'exploitation s'effectuant pratiquement de manière conventionnelle.

Il est généralement foré à partir d'une même plate-forme plusieurs trous, en déviation, souvent de l'ordre d'une douzaine, parfois jusqu'à une cinquantaine, de manière à réduire le nombre des plates-formes nécessaires à l'exploitation d'un champ.

1212. — Installations semi-fixes.

L'installation flotte pour le transfert d'un emplacement à un autre et s'immobilise, par appui au fond, pour forer. Le caisson assurant la flottabilité est, soit coulé au fond pour le forage (engins submersibles) (fig. 5), soit émergé, l'appui au fond s'effectuant à l'aide de jambes télescopiques (plates-formes auto-élevatrices) (fig. 4).

Les premiers ne s'utilisent guère dans des fonds dépassant une quarantaine de mètres tandis que certains des seconds peuvent travailler dans des fonds de 75 mètres.

Comme dans le cas des plates-formes fixes les installations semi-fixes se font avec ou sans tender, et le derrick

INSTALLATION DE FORAGE EN MER
 PLATE-FORME FIXE EN POSITION DE TRAVAIL.

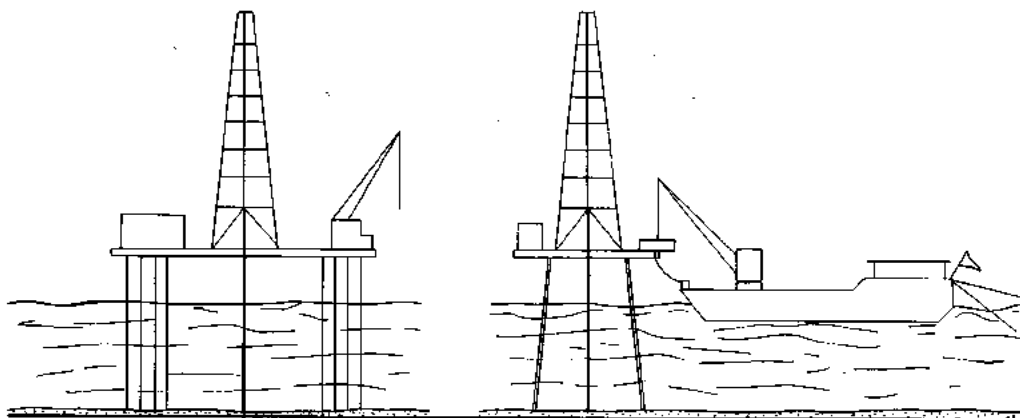


FIG. 1. — Plate-forme autonome.

FIG. 2. — Plate-forme avec tender auxiliaire.

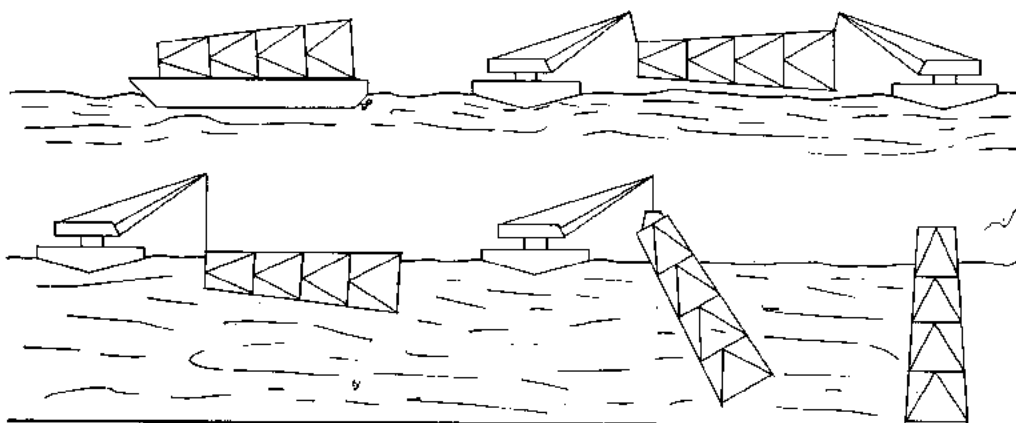


FIG. 3. — Exemple de moullage.

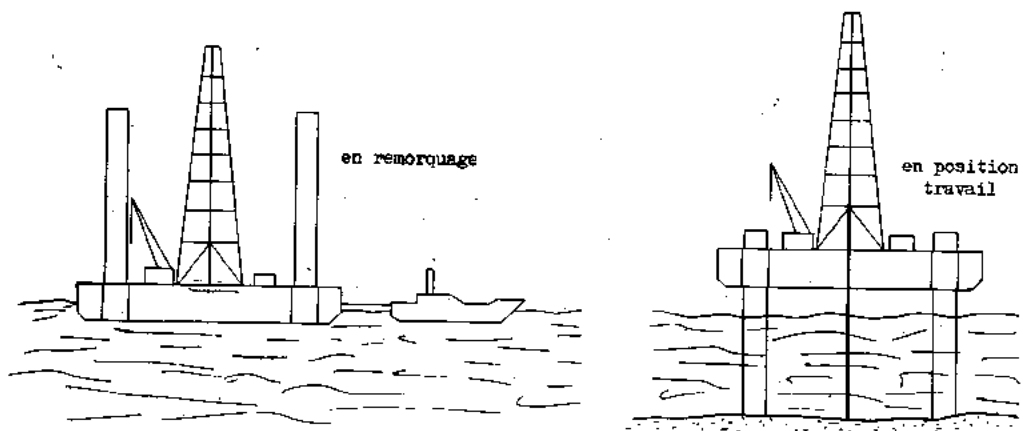


FIG. 4. — Plate-forme auto-élevatrice.

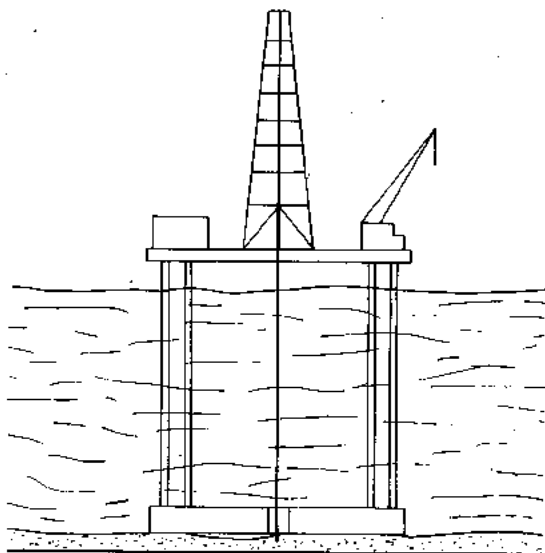


FIG. 5. — Plate-forme à coffre submersible.

se déplace sur la plate-forme, pour permettre le forage de plusieurs trous sans déplacement de l'engin.

En général les têtes de puits sont placées au-dessus du niveau de la mer sur des plates-formes fixes construites ou mouillées après la découverte.

1213. — Installations mobiles.

Il s'agit d'engins ne prenant plus appui au fond pour forer et dont la coque porteuse flotte soit en surface, soit en immersion, ce qui la rend moins sensible à la houle (fig. 6). Ces installations sont utilisées dans des fonds dépassant soixante-dix mètres et sont susceptibles d'opérer par de très grands fonds. Les colonnes de tubage s'arrêtent à la tête de puits et l'installation de forage est reliée à celle-ci de manière suffisamment flexible. Les déplacements du flotteur sont limités soit par des ancres et des ancrages à tension réglable, soit par « ancrage dynamique », c'est-à-dire à l'aide de petits propulseurs asservis par radar, sonar et ordinateur.

Les têtes des puits forés à l'aide d'installations mobiles sont toujours immergées et indépendantes, l'engin étant déplacé pour le forage de chaque trou.

La tête de puits peut reposer au fond de la mer ou sur une substructure immergée dont la plate-forme se trouve située à une cote normalement accessible aux plongeurs, c'est-à-dire vers 60 mètres dans l'état actuel — très provisoire d'ailleurs — de la technique.

122. — LA PRODUCTION

Nous venons de voir que les têtes des puits productifs pouvaient être, soit émergées sur des plates-formes, soit immergées, sur plates-formes ou au fond de la mer.

Lorsqu'elles sont émergées, elles sont manœuvrées de manière conventionnelle. Immergées, elles doivent être opérées soit par plongeurs si elles ne sont pas trop profondes, soit télécommandées ou manœuvrées par des robots guidés par T. V.

L'effluent des puits est évacué par des conduites généralement posées au fond de la mer ou, exceptionnellement, flottant en immersion. L'évacuation se fait soit vers la côte si celle-ci n'est pas très éloignée, ou vers une station de stockage et de traitement construite sur plate-forme dans le cas contraire. Du stockage la production du champ est évacuée vers la côte, soit par pipe-

line immergé sur le fond, soit directement par pétroliers.

Une station aquatique de production aménagée sur plates-formes fixes peut comprendre les diverses sections suivantes :

- Une plate-forme portant les têtes de puits ou les arrivées des conduites venant des têtes immergées.
- Une plate-forme portant les moyens de stockage et d'expédition ;
- Une plate-forme portant la station de traitement (deshydratation, stabilisation) ;
- Une plate-forme « auxiliaire » (force motrice, atelier, magasin) ;
- Une plate-forme réservée à l'habitation du personnel.

Cette répartition en plates-formes reliées par des passerelles est dictée par des considérations de sécurité mais, étant donné le coût des plates-formes en eaux profondes, leur nombre est souvent plus réduit, certaines sections étant juxtaposées ou superposées sur une même plate-forme.

123. — LES PROBLÈMES DE CORROSION

L'exploitation pétrolière off-shore ne place pas le spécialiste de l'anti-corrosion devant des problèmes fondamentalement nouveaux. Sa particularité réside plutôt dans le rassemblement de tous les cas possibles de corrosion en milieu marin auxquels s'ajoutent les cas propres à l'extraction pétrolière : réseaux complexes de conduites, tubages s'enfonçant très profondément dans le sol, présence d'effluents variables et parfois fort agressifs.

Nous allons donc nous borner à mentionner les quelques points qui, à notre avis, méritent une attention toute particulière :

1231. — Les installations de forages mobiles ou semi-mobiles.

Quel que soit le type de l'installation, il est important, lors de sa construction, de penser à l'anti-corrosion car :

- Elle représente un investissement considérable dont il faut non seulement éviter la réforme prématurée,

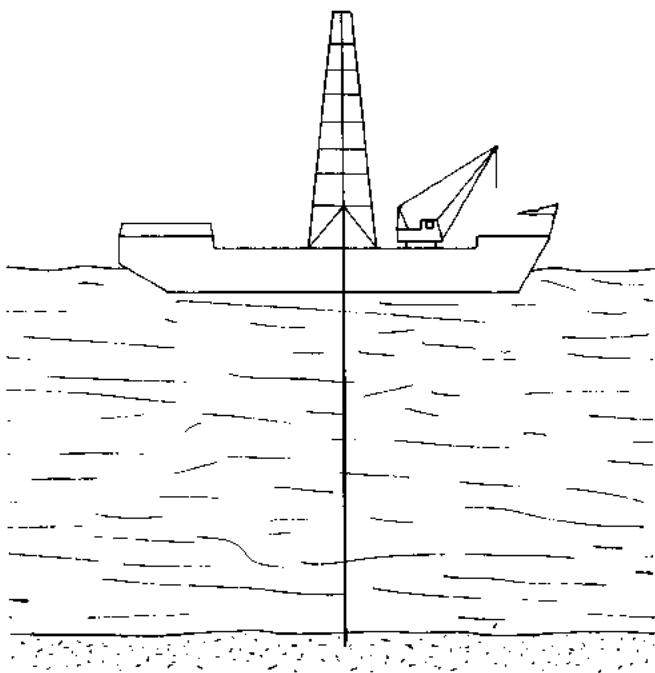


FIG. 6. — Bateaux de forage.

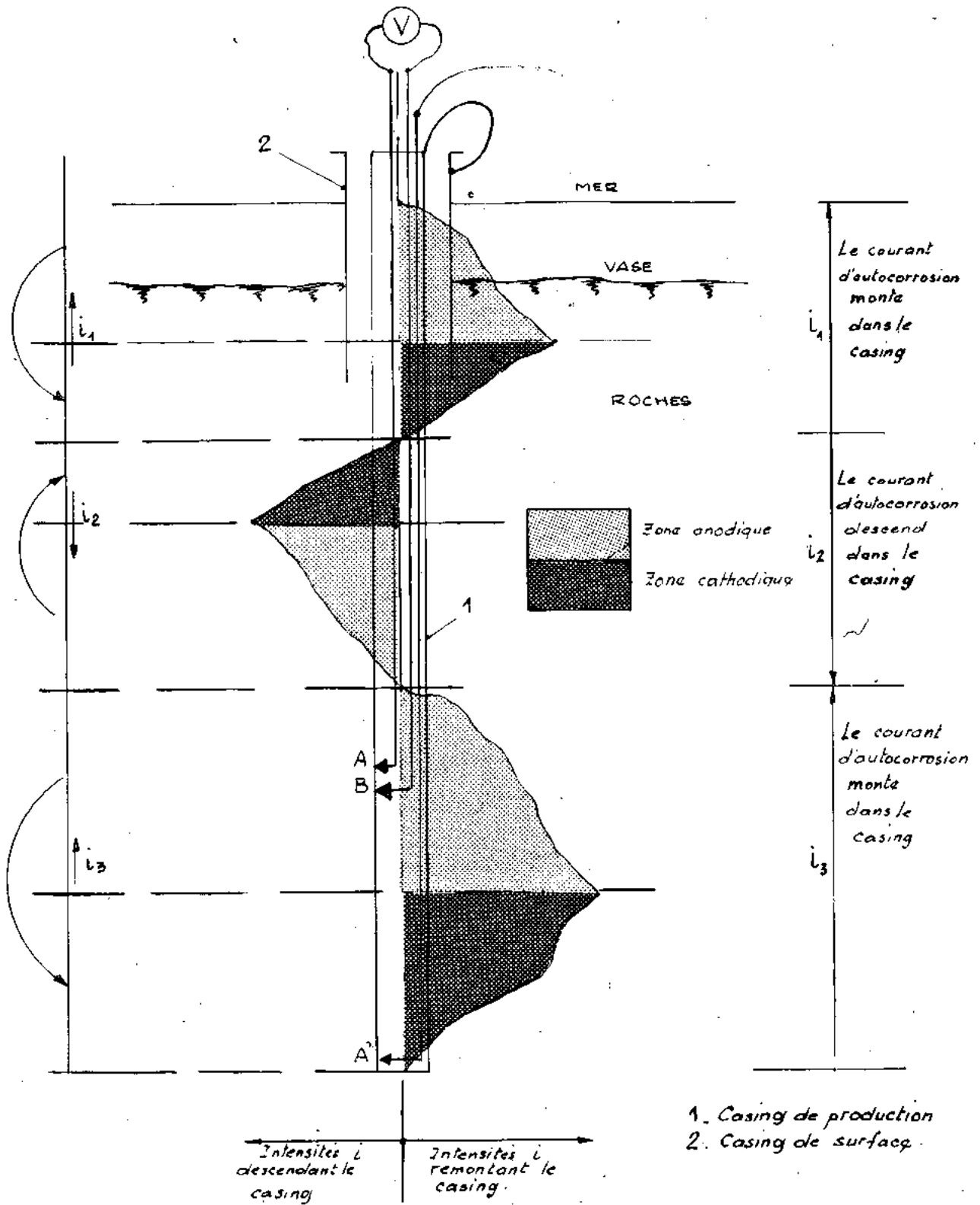


FIG. 21 a. — Schéma des échanges des courants d'autocorrosion.

- mais réduire les périodes d'inactivité pour entretien ou réparation ;
- Son carénage est difficile car sa forme et ses dimensions s'accommodent mal des bassins ou docks habituels ;
 - Elle peut opérer dans des régions dénuées de moyens adéquats de carénage et son transfert dans une base adaptée est, étant données ses mauvaises qualités nautiques, toujours long et onéreux.

1232. — Les plates-formes de production.

Les plates-formes fixes de production représentent un élément capital non seulement par leur coût, mais aussi par les conséquences qui pourraient résulter de leur mise hors d'usage, puisqu'une des caractéristiques de l'exploitation off-shore est la concentration. Ainsi, l'avarie d'une plate-forme peut interrompre la production de plusieurs dizaines de puits ou interdire l'évacuation de la production de tout un champ.

Les conséquences d'une avarie peuvent être considérablement aggravées lorsque les conditions atmosphériques sont suffisamment mauvaises pour interdire l'accès des bateaux ou hélicoptères aux plates-formes, et c'est précisément par gros temps que les installations sont les plus sollicitées et sujettes aux détériorations.

Il faudra protéger non seulement la structure elle-même, principalement dans la zone de marnage, mais aussi tous les matériels et accessoires qu'elle supporte.

1233. — Les puits.

Le coût d'un puits off-shore est fonction de bien des facteurs, mais l'on peut dire qu'il est de l'ordre de plusieurs millions de francs. Il est donc fondamental d'assurer sa pérennité durant toute la vie du champ, c'est-à-dire, en moyenne, vingt ans.

Il faut assurer non seulement la protection de la tête du puits, mais aussi celle des tubages, principalement celui de production, pour les raisons suivantes :

- Une avarie entraînant une déperdition de fluide peut,

plus facilement qu'à terre, prendre une tournure catastrophique ;

- La réparation d'un puits exige l'utilisation de moyens dits « de servicing » dont le coût de mise en œuvre est considérable.

Là encore, on ne peut donner de chiffres précis, mais l'ordre de grandeur d'une intervention est le demi-million de francs et peut être considérablement augmenté s'il faut faire venir l'engin d'une région éloignée. D'ailleurs, les avaries de tubage sont généralement tellement graves que, même pour les puits terrestres, leur protection contre la corrosion est en voie d'extension.

1234. — Les conduites.

La nécessité de se prémunir contre la corrosion est évidente même si les conséquences d'une avarie sont, dans leur cas, moins importantes, grâce à la mise en place de moyens de sécurité pouvant fermer automatiquement le puits en cas de chute de pression anormale dans la conduite. Toutefois, il est de très nombreuses régions où des fuites de pétrole brut, même de moyenne importance, peuvent avoir des conséquences graves, ne serait-ce qu'au point de vue balnéaire ou piscicole.

Il n'est pas possible dans le cadre de cet exposé d'entrer dans le détail de toutes les raisons qui militent en faveur du maintien des installations en parfait état, par réduction notamment de la corrosion. A titre d'exemple, disons qu'une plate-forme calculée dans les hypothèses « cinquantenaires » ou même « centenaires » aura peut-être un jour à supporter des conditions exceptionnelles de vent ou de houle, amenuisant considérablement les coefficients de sécurité et aussi — l'expérience l'a montré — des accostages quelque peu brutaux, qu'un affaiblissement local pourrait rendre très dangereux.

Etant donné le coût des installations et des conséquences possibles d'une avarie, il est important d'éviter les aléas dus à une corrosion non contrôlée, et y faillir serait un manquement aux Règles de l'Art.

DEUXIÈME PARTIE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PROTECTION CATHODIQUE D'UN PUIT DE PÉTROLE « OFF SHORE »

A. — PROTECTION CATHODIQUE DU TUBAGE

2.1. — Quel est le comportement électro-chimique d'un tubage ?

A l'intérieur d'un casing, on peut descendre un dispositif particulier comportant 2 touches AB entre lesquelles on mesure une *d.d.p.* (microvolt) permettant de calculer, connaissant la résistance longitudinale du tube, le courant d'autocorrosion (couples de Volta) parcourant la section délimitée par les points A et B.

On connaît ainsi le sens de la circulation du courant dans le pipe et son intensité.

En reportant en abscisses par exemple (*fig. 21 a*) les intensités relevées, les pentes positives de gauche à droite (par convention) correspondent aux zones cathodiques du casing, les pentes négatives de droite à gauche correspondent aux zones anodiques du casing.

Un tel diagramme met en évidence l'existence de macro-couples de corrosion (ici au nombre de 3) sur toute la hauteur du forage.

En outre, des micro-couples se manifesteront sur toute la surface en contact avec la terre, d'autant plus à redouter que la zone est plus anodique.

Cet exposé liminaire suppose que l'on a toutes facilités pour transporter et mettre en œuvre jusqu'au puits off-shore du matériel de mesure délicat, insensible aux embruns.

Il n'est pas toujours possible d'effectuer de telles

micro-mesures, comme à terre, ni de vérifier par la même méthode, après réalisation de la protection cathodique, que non seulement les couples sont polarisés, mais que, de plus, l'atténuation du courant mesuré, toujours de même sens, de bas en haut, est suffisant pour produire la protection cathodique.

Il faut, dans la pratique, considérer qu'un tubage protégé cathodiquement n'est pas une « longue ligne résistante » mais une longue ligne polarisable et user d'autres méthodes plus pratiques que nous décrirons plus loin.

A cet égard, la figure 21 b indique en 21 b', ce que n'est pas un forage protégé, en 21 b'' ce qu'il est réellement. Un forage protégé cathodiquement est une « longue ligne polarisable. »

2.1.1. — Approche théorique du problème de protection cathodique et conclusions à en tirer.

Seule la longue ligne résistante est accessible au calcul a priori, si l'on connaît par exemple le profil des résistivités sur toute la hauteur du forage.

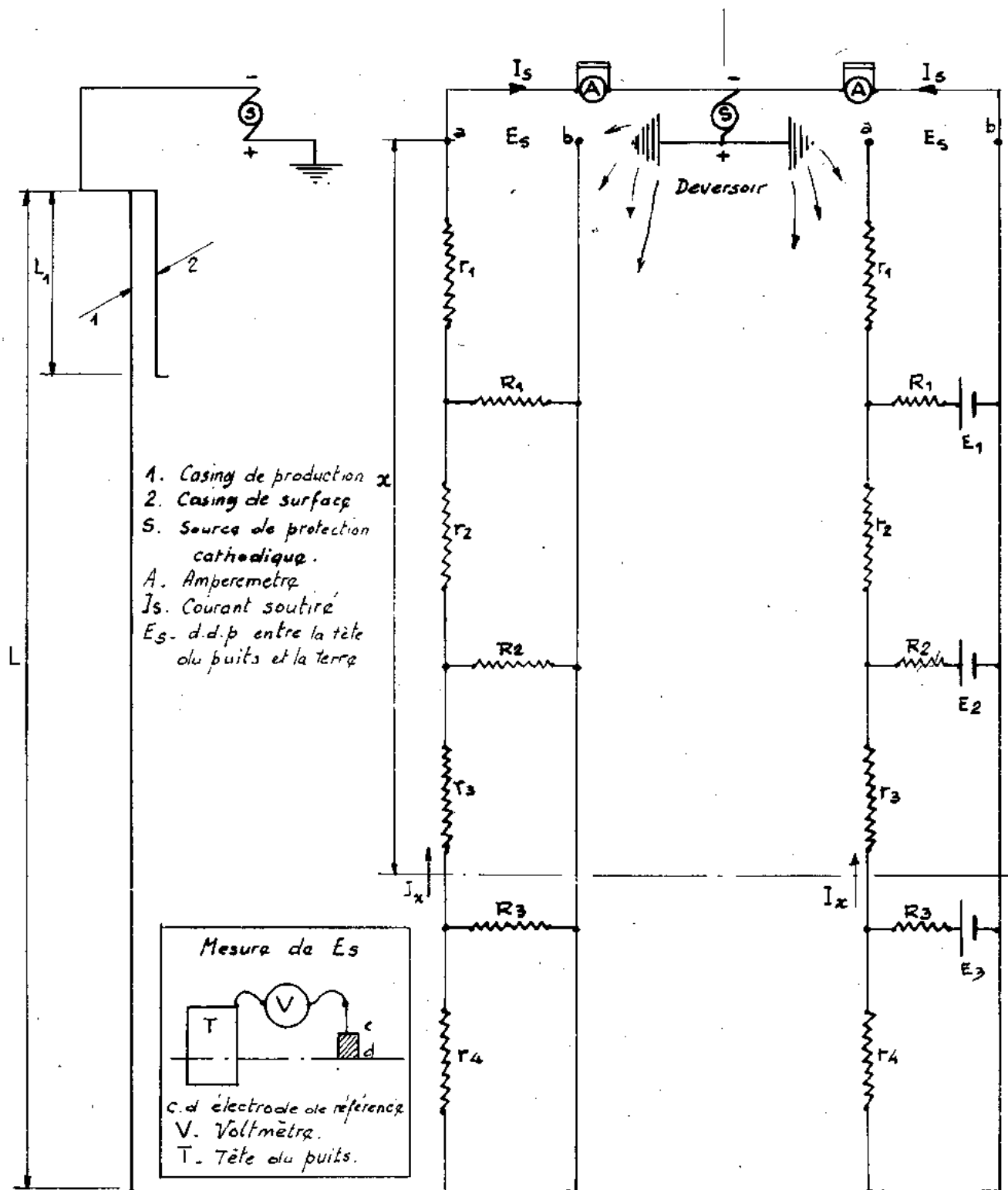
Sans insister sur le calcul et en disant seulement que du fait de l'absence de revêtement entre le casing et le terrain on peut simplifier les données en admettant une variation logarithmique de l'atténuation du courant I , le long du casing, on obtiendra, par exemple la figure 21 c où sont reportées les atténuations des termes.

I_0 = courant de soutirage.

FIG. 21 b

FIG. 21 b'

FIG. 21 b''



"Longue ligne résistante (21b'), longue ligne polarisable (21b'')

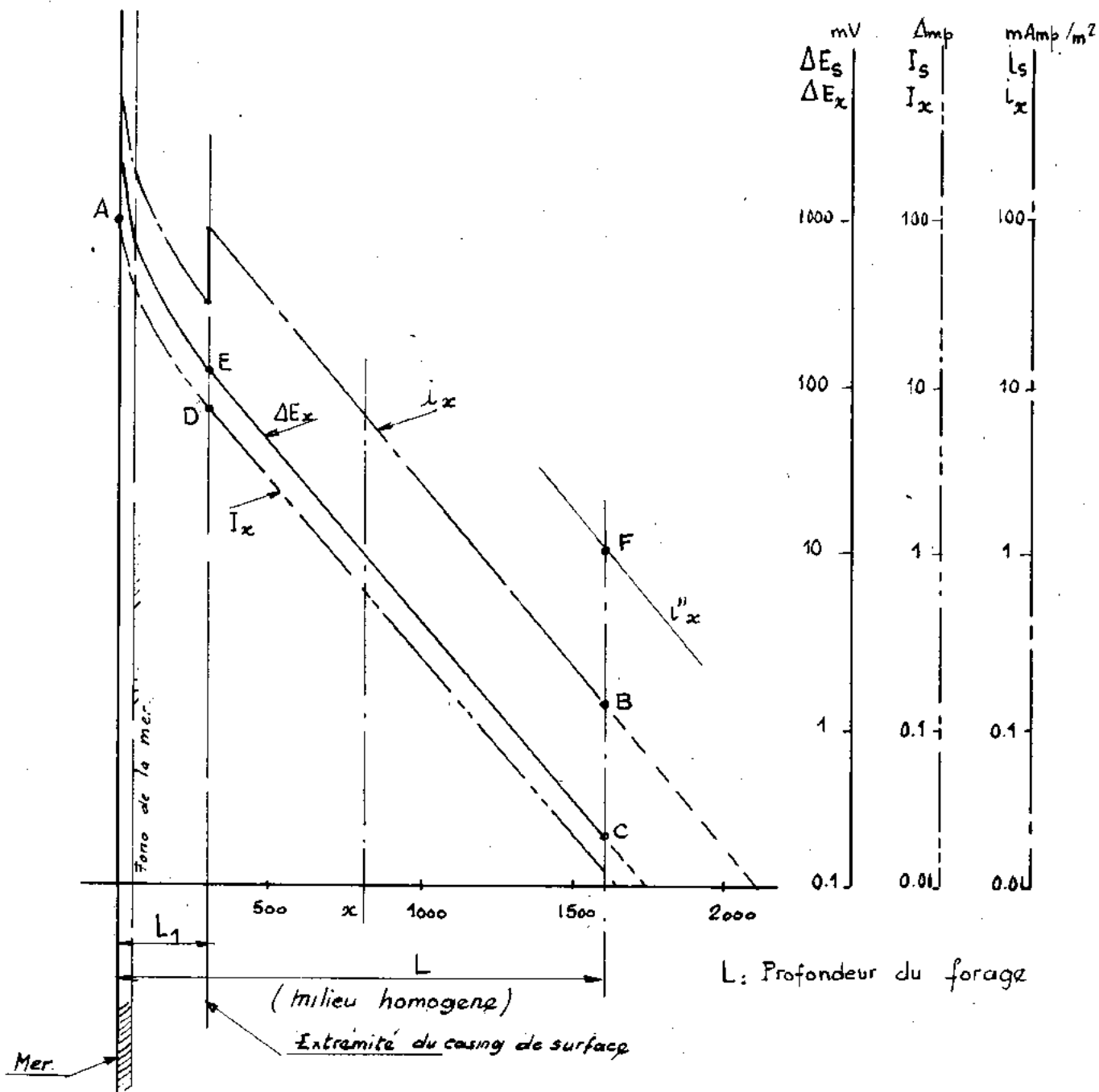


FIG. 21 c. — Atténuations théoriques le long d'un puits off-shore considéré comme une longue ligne résultante.

i_s = densité de courant acceptée par le forage par unité de surface.

$\Delta E_s = E_s - E'$, E' étant la d.d.p. lue au voltmètre V de la figure 2 pour $I_s = 0$ (en l'absence de protection cathodique).

ΔE_s est l'abaissement de potentiel subi par le forage, au point A, du fait de l'action du soutirage de courant.

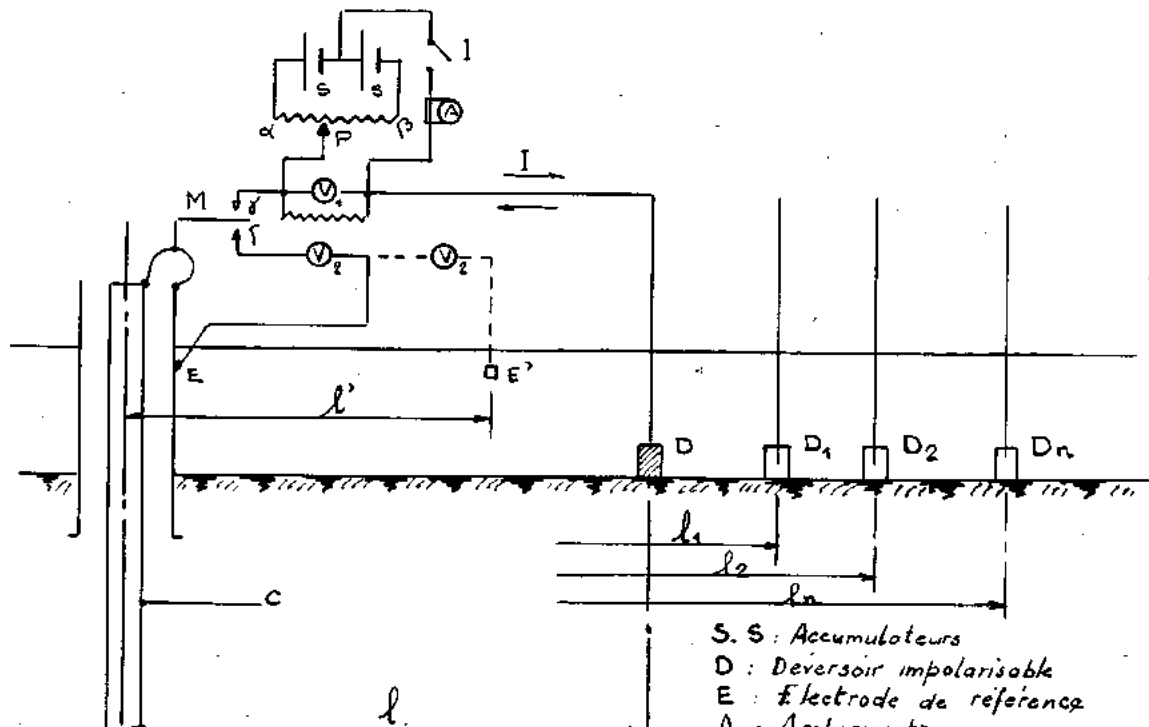
La figure 21 c nous montre qu'en ne considérant que l'aspect théorique de la question, pour un courant I_s de 100 A (point A) la densité de courant de protection (point B) n'est que de l'ordre de 0,15 mA/m² à l'extré-

mité inférieure du casing; l'abaissement de potentiel correspondant (point C) n'est que de 0,15 mV.

On remarquera que la casing de forage ne ramène que 10 A (point D) pour $I_s = 100$ A et que l'abaissement de potentiel correspondant (point E) n'est que de 100 mV environ.

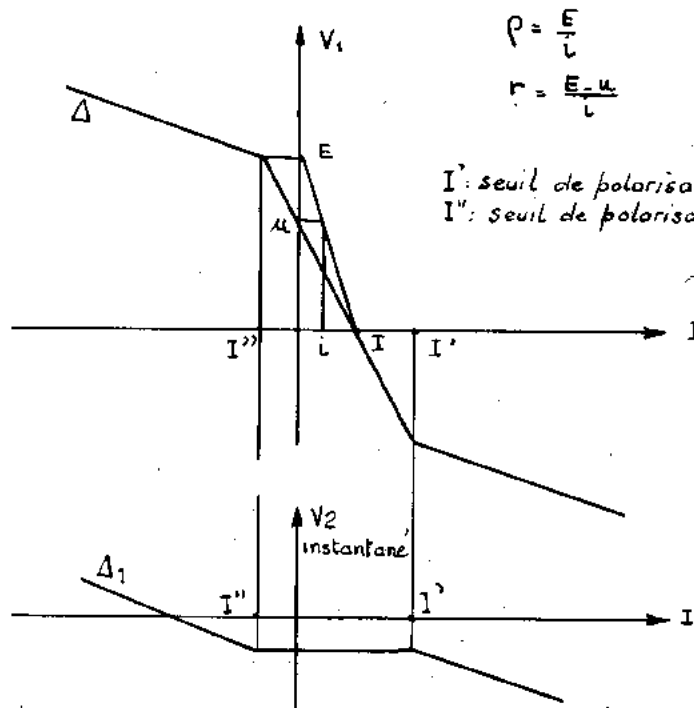
Si, comme il est prévisible, il faut disposer de l'ordre de $i_a = 1,0$ mA/m² à la cote 1 600 m (point F) (1)

(1) Cas d'une roche de résistivité particulièrement élevée.



- S. S. : Accumulateurs
- D : Déversoir impolarisable
- E : Electrode de référence
- A : Amperemètre
- V₁ : Voltmètre
- V₂ : Voltmètre électronique
- P : résistance fixe.

Nota: La position de l'électrode de référence E ou E' n'est pas indifférente (voir chap. VI)



$$\rho = \frac{E}{l}$$

$$r = \frac{E - U}{l}$$

I' : seuil de polarisation cathodique
 I'' : seuil de polarisation anodique.

Fig. 22 a — Emplacement logique des anodes ou des déversoirs.

c'est donc de quelque 60 A dont il faudra disposer pour protéger le tube de production et de l'ordre de plusieurs centaines d'ampères pour protéger l'ensemble dont la partie supérieure est immergée.

Etant donné qu'en pratique un tel puits peut ne requérir que 10 à 20 A au maximum pour être protégé réellement, on voit que l'on fait fausse route en assimilant le forage à une longue ligne résistante. Il faut l'assimiler à une longue ligne polarisable.

2.1.2. — Approche pratique du problème.

On part des données suivantes :

2.1.2.1. — Une fois la protection cathodique en service, l'anode du système, émettant le courant protecteur doit être assez éloignée du casing pour « le voir » en totalité, c'est-à-dire que le courant émis doit se diluer assez pour porter jusqu'à l'extrémité inférieure du forage. On notera que ces anodes sont, par commodité, immergées sur le fond.

Il y a donc lieu avant d'effectuer le moindre essai de déterminer à partir de l'axe du casing la circonférence de rayon minimum selon laquelle les anodes ou les déversoirs seront implantés.

2.1.2.2. — Il existe sur le casing des zones anodiques et des zones cathodiques.

En réalisant la polarisation anodique du casing on mettra en évidence l'intensité du courant de polarisation pour lequel tout le casing est devenu anodique et, inversement en réalisant la polarisation cathodique, on mettra en évidence l'intensité de polarisation pour laquelle tout le casing est devenu cathodique (courbes de polarisation à relever).

On opérera comme suit :

2.2. — Détermination du seuil de protection cathodique et détermination du rayon de la circonférence de mise en place des anodes ou déversoirs.

Il y a lieu d'obtenir que la totalité du casing soit affecté par la protection cathodique, ce qui ne sera possible que si l'anode ou le déversoir est assez éloigné du casing.

Lorsque cette condition est réalisée, à partir de cette distance l (fig. 22 a) et en supposant que le débit I_s est suffisant pour polariser cathodiquement toute la surface du casing, l'abaissement de potentiel en tête du puits demeurera constant pour I_s constant, quelle que soit la position du déversoir ou de l'anode.

Dans la réalité, les opérations 2 121 et 2 122 sont effectuées simultanément de la manière suivante :

On immerge à la mer un déversoir métallique impolarisable à une distance l de l'axe du casing en pratiquant le montage de la figure 22 a. Ce montage a l'avantage de permettre le relevé de 2 courbes de polarisation du casing, différentes, comme nous le verrons plus loin.

Les opérations effectuées pour l'éloignement l du déversoir D seront faites également pour les distances l_1, l_2, \dots, l_n .

Si le manipulateur M étant en γ on relève pour chaque position du potentiomètre P entre α et β les valeurs de l'ampèremètre A et du voltmètre V_B , on relève une caractéristique du genre de celle de A qui permettra d'étudier le couple casing (C), électrode impolarisable (D) en déterminant les caractéristiques E, U, r, i, ρ de l'expression classique d'un couple de volta :

$$U = E - ri = \rho i$$

Les cassures ou les inflexions correspondent à I' et I'', c'est-à-dire :

I' le courant pour lequel le casing est en totalité anodique,

I'' le courant pour lequel le casing est entièrement cathodique,

risquent de ne pas être très nettes.

Pour confirmer les valeurs I' et I'' ou plus exactement la valeur I', la seule qui réellement nous intéresse, on relève les lectures de l'ampèremètre A et du voltmètre V, puis on abaisse le manipulateur M en δ et on lit V_2 (1). Nous verrons plus loin la position à donner à l'électrode de référence B. Ces relevés peuvent être enregistrés, ce qui est plus commode.

Si le seuil de protection cathodique ou le seuil de protection anodique ne sont pas atteints, le casing demeure non polarisé et la valeur V_2 sera constante quelle que soit la position de P entre α et β et quel que soit le courant débité.

La polarisation V_2 n'est sensible (et fugitive) que si les polarisations anodiques et cathodiques sont dépassées.

Par des essais successifs, on tracera ainsi pour les distances l_1, l_2, \dots, l_n , les caractéristiques A et A₁ donnant I' et I'' ou plus simplement I' seulement.

On pourra considérer :

D'une part que l'on connaît le « seuil de protection cathodique » lorsque, passant de la distance l_n à la distance l_{n+1} , la valeur I' demeure constante.

D'autre part que la distance l_n convenable est bien atteinte pour le même critère.

2.3. — Détermination de la valeur du courant de protection cathodique nécessaire et suffisant pour assurer l'immunité de la totalité de la longueur des casings.

Le fait que la totalité du casing soit cathodique pour un courant de soutirage I' donne l'assurance que ce courant I' est nécessaire et suffisant pour que l'immunité du métal soit obtenue.

En prenant une marge de 20 % pour tenir compte des changements de résistivité de l'eau de mer et en adoptant donc 1.2 I' le problème est résolu.

On doit désirer cependant confirmer par des mesures directes ou tout autre considération la validité de ce résultat. Ces mesures sont nécessaires du fait que la méthode préconisée ne donne une probabilité de réussite totale que pour 70 à 80 % de cas.

2.3.1. — Mesures directes.

On doit noter, à propos de la figure 21 a que les mesures pratiquées entre A et B, de l'ordre du microvolt sont assez aléatoires du fait que le puits peut être plein de boues conductrices.

On conçoit par contre qu'il soit possible de n'établir qu'un seul contact A', ramené en surface, pour lequel l'erreur du potentiel de contact sera négligeable vis-à-vis de la d.d.p. mesurée si on mesure par exemple (fig. 23 a) la d.d.p. entre le point A' et l'électrode de référence E' de la figure 22 a.

En l'absence de protection cathodique :

— La mesure $(V_A' - V_B)$ de la figure 23 a est liée à l'existence des couples de corrosion de la figure 21 A ;
— Les mesures $(V_E - V_A')$, et $(V_E' - V_A')$ sont peu différentes.

Les mesures $(V_B - V_B)$, $(V_E' - V_B)$ situent la position électrochimique du métal à l'extrémité supérieure du puits.

En particulier $(V_E' - V_B) - (V_E' - V_A') = (V_A' - V_B)$.
Lorsqu'on réalise la protection cathodique on pourra noter expérimentalement que $|(V_E' - V_B)| < |(V_A' - V_B)|$ du fait du champ électrique de protection.

Au delà de la cote I', $(V_E' - V_B)$ demeure constant ; pour $I_s =$ constante.

En considérant que le puits est protégé cathodiquement :

(1) On doit opérer avec rapidité.

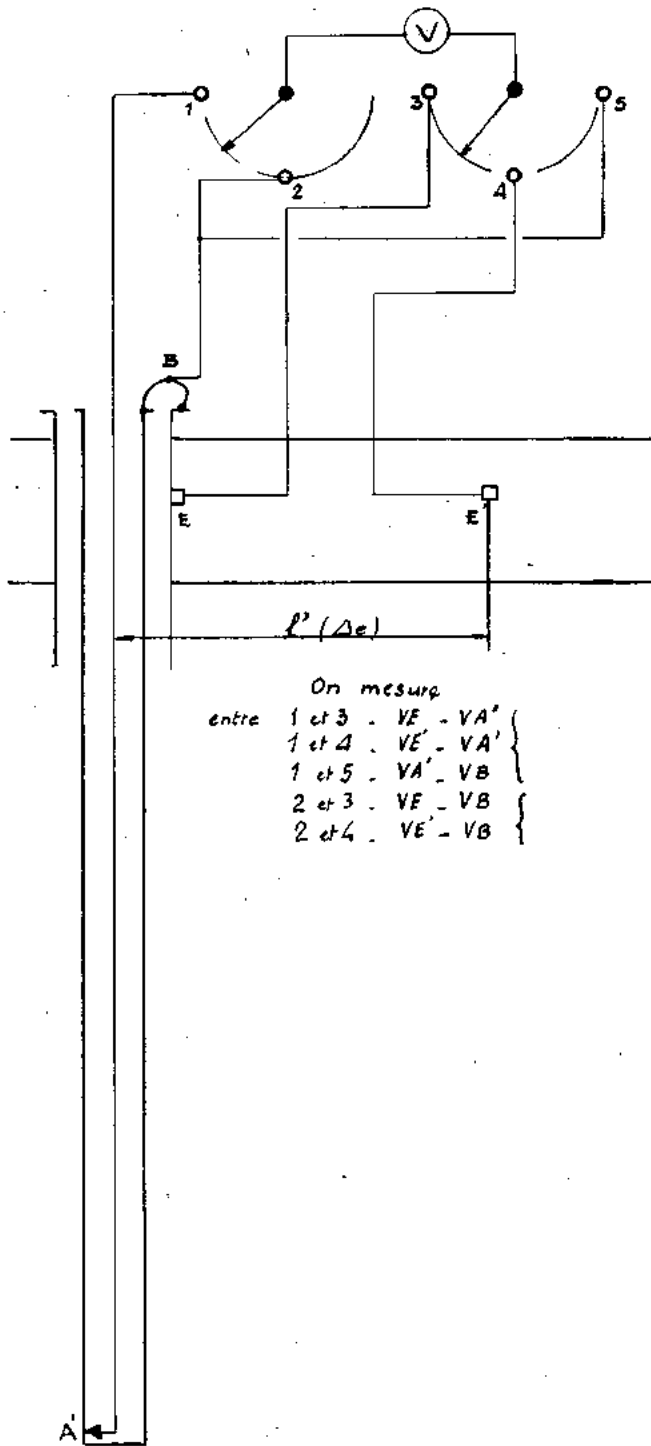


FIG. 23 a. — E et E' sont des électrodes de référence identiques.

Si on appelle ΔE_s l'abaissement de potentiel en B, et ΔE_0 l'abaissement de potentiel en A', on a : $V_{A1} - V_B = \Delta E_s - \Delta E_0$
 $\Delta E_s = VE - VB$
 ou : $\Delta E_s \neq VB - E'$ du fait de la petitesse du champ électrique.
 Il est donc possible de calculer ΔE_0 ou de le mesurer.

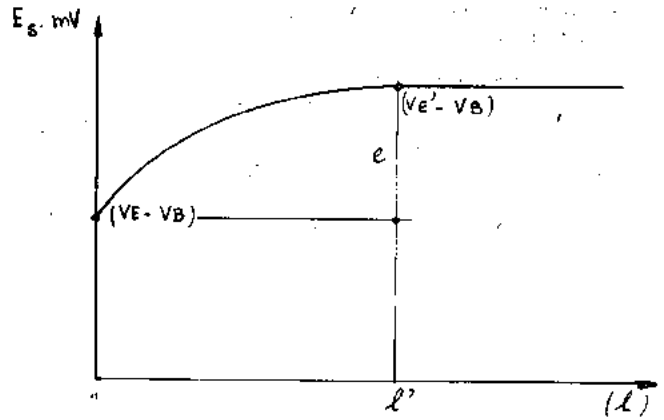


FIG. 23 b

$$VA' - VB = (VE - VB) - \Delta E_0$$

$$\Delta E_0 = (VE - VB) - (VA' - VB) = VE - VA'$$

En conclusion, l'électrode de référence E sera disposée en E', la cote l' étant fixée par le diagramme relevé selon la figure 23 b.

2.3.2. — Données pratiques.

On admettra que la protection cathodique est efficace sur la totalité du casing si :

$$750 < (V_E - V_A) < 850 \text{ mV AU MINIMUM}$$

après polarisation du système.

On doit mesurer au minimum pour $(V_A - V_B)$ une valeur de 1 000 à 1 200 mV pour un casing off-shore.

En pratique l'atténuation moyenne de la tension $(V_A - V_B)$ est de l'ordre de 100 mV par km en début de protection et de l'ordre de 30 mV par km après polarisation.

2.4. — Mesures directes et déductions.

En admettant qu'il ne soit pas possible d'installer une sonde au point A' de la figure 23 b), on connaît les valeurs :

$$\Delta E_s = (V_E - V_B) - V'$$

V' est la valeur $(V_E - V_B)$ pour $I_s = 0$

I_s le courant de soutirage.

ΔE_s est l'abaissement de potentiel en B, du fait de la protection cathodique.

$\Delta E_s, I_s$ sont les données du problème à l'extrémité supérieure du casing.

On a, en revenant à l'atténuation simplement exponentielle (cas général) et en notant :

ρ la résistivité du milieu en ohms.m

r la résistance longitudinale du tube par mètre linéaire ohm/m.

R la résistance transversale unitaire du tube en contact avec le terrain ohms/m.

$$R = \frac{l}{\pi \text{Log}_e \frac{4}{d}} \text{ et on pose } a = \sqrt{\frac{\rho}{R}} \text{ en m}^{-1}$$

d le diamètre extérieure du tube en mètre ;

l la longueur de la conduite en mètre ;

I_s l'intensité de soutirage en ampères ;

i_0 la densité de courant minimum requise pour assurer la protection du fond du puits ;

I_0 l'intensité de courant de soutirage du premier mètre de tube, au fond, à partir de l'extrémité, I_0 et i_0 ont la même valeur numérique ;

ΔE_0 l'abaissement de potentiel du casing de production à son extrémité inférieure ;

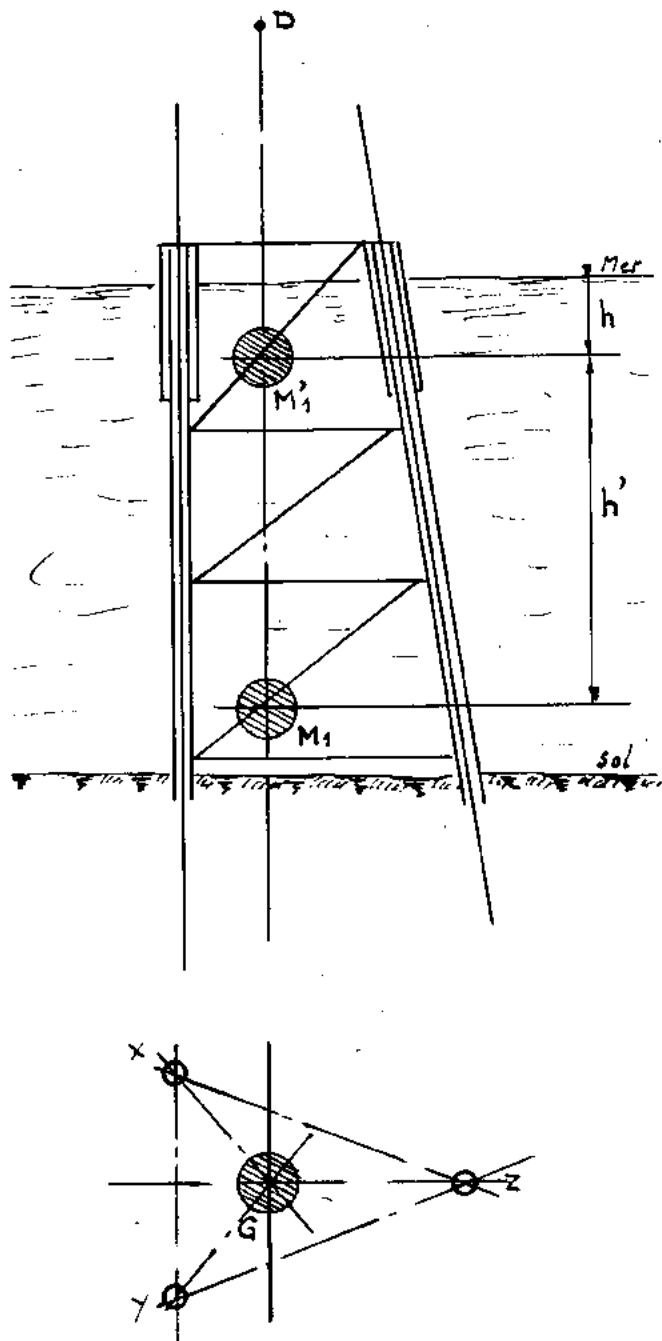


FIG. 25 a. — Protection de la plate-forme seule.

ΔE_s , l'abaissement de potentiel du casing de production à son extrémité supérieure.

On montre que :

$$\Delta E_s = \Delta E_0 \operatorname{ch}(al) + \frac{r}{a} I_0 \operatorname{sh}(al)$$

$$I_s = \frac{a}{r} \Delta E_0 \operatorname{sh}(al) + I_0 \operatorname{ch}(al)$$

et en tenant compte de la condition $\Delta E_0 = R_i I_0 = R I_0$, il vient :

$$\frac{\Delta E_s}{\Delta E_0} = \operatorname{ch}(al) + \frac{r}{aR} \operatorname{sh}(al) = \operatorname{ch}(al) - \sqrt{rR} \operatorname{sh}(al)$$

on connaît R.

On détermine R en fonction de la pondération des résultats du carottage établissant le profil des résistivités, on connaît ΔE_s , on peut calculer ΔE_0 qui doit être de l'ordre de 250 à 300 mV ; on n'obtiendra par cette méthode que des ordres de grandeur. Il conviendra donc, si on ne dispose que de cette méthode de contrôle de « surprotéger » la tête du puits à 1 200 mV par exemple.

2.5. — Protection cathodique de l'ensemble du puits - casing et plate-forme.

Nous représentons à la figure 25 a le cas de protection d'une installation fixe. La protection envisagée, par anodes réactives en zinc, aluminium ou magnésium, selon le cas, est la plus rustique, la plus commode car elle se passe de l'aide d'une source de courant.

Cette protection correspond au cas où la plate-forme est en attente des opérations de forage.

On doit distinguer deux cas :

2.5.1. — Forage effectué au travers d'un tube guide.

C'est le cas de la figure 25 b. Si on protège cathodiquement le tube de forage et la plate-forme, il est bon de séparer électriquement les deux circuits grâce à un isolement schématisé à la figure 25 c.

On égalisera par exemple les potentiels à l'aide du dispositif de la figure 25 b mais ce montage n'est réalisable que si la plate-forme est importante et comporte une source de courant. On peut, dans ce cas, du reste, pratiquer la protection par soutirage de courant sur déversoirs.

Dans le cas contraire on se trouve ramené au cas du forage réalisé au travers d'une pile verticale.

2.5.2. — Forage effectué au travers d'une pile verticale.

La disposition générale des anodes de la figure 25 b sera conservée mais on ignore tout de la répartition de la charge de protection affectée à chaque groupe d'anodes.

Le poids d'anodes mis en service devra, intentionnellement être considérablement majoré.

Ce n'est qu'après 2 ou 3 ans d'exploitation que l'on pourra ajuster les dimensions des différentes anodes en service au service qu'elles assurent réellement.

2.6. — Cas de la liaison avec un réseau de collecte.

Il s'agit souvent d'un réseau de liaison inextricable et la protection sera en général très difficile à obtenir car les exigences de l'Ingénieur d'Anticorrosion en fait de revêtements isolants ne seront pas obtenues.

On ne peut donc donner de règles générales en la matière. Le savoir faire de chacun devra se manifester.

2.7. — Protections diverses.

2.7.1. — Zone de marnage.

Une fourrure en Monel est souvent utilisée, mais on peut envisager des solutions moins coûteuses telles que les résines epoxy applicables sous l'eau, ou une simple fourrure en acier très épaisse.

2.7.2. — Protection contre l'aération différentielle.

Elles risquent de se produire entre les piles d'ancrage enfoncées dans le sous-sol et les jaquettes qui sont ensuite enfilées sur les piles, laissant un intervalle où l'eau de mer ne se renouvelle pas.

Si l'on écarte l'injection de ciment ou de produits liquides se plastifiant, on peut songer à faire intervenir les inhibiteurs.

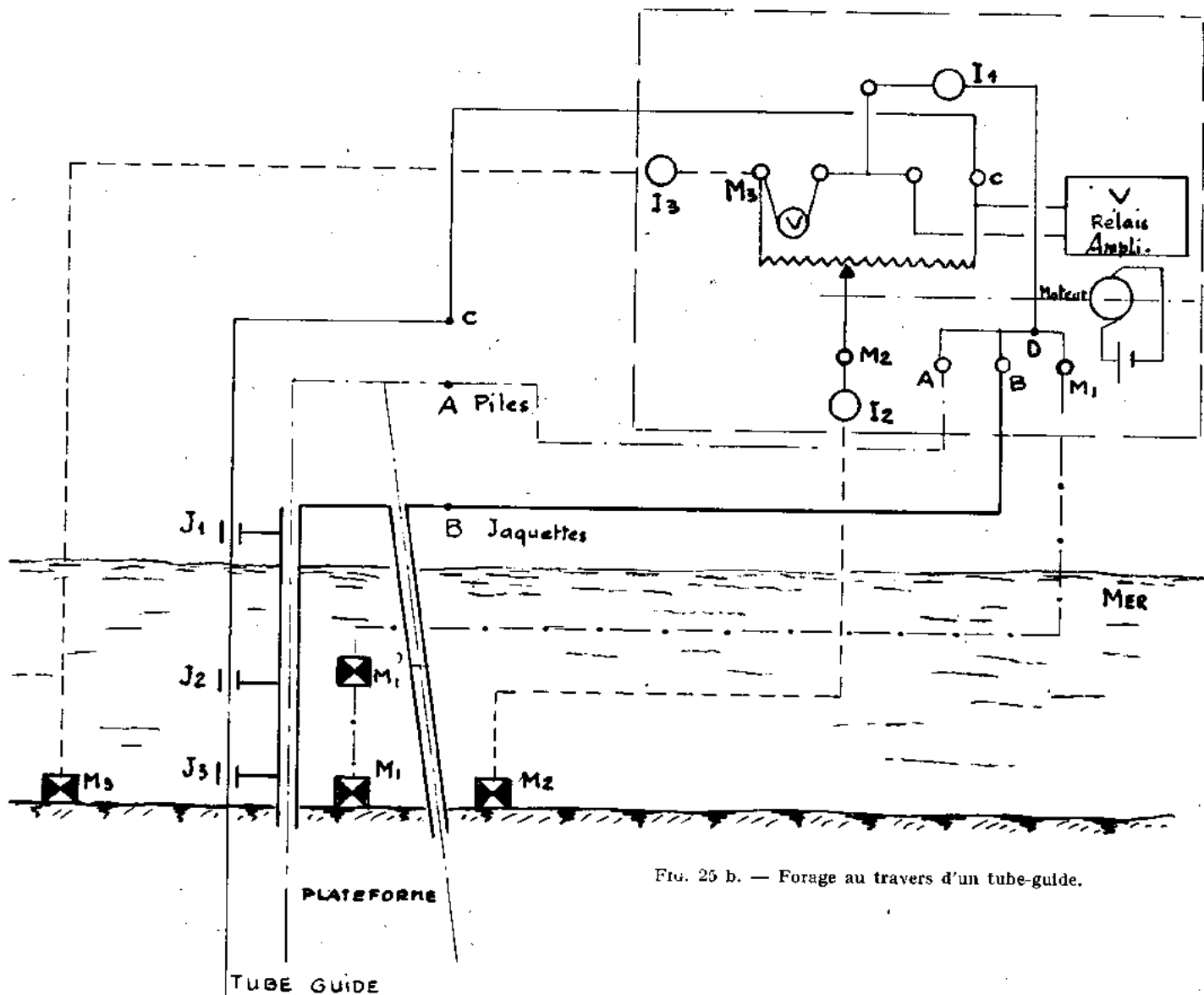


FIG. 25 b. — Forage au travers d'un tube-guide.

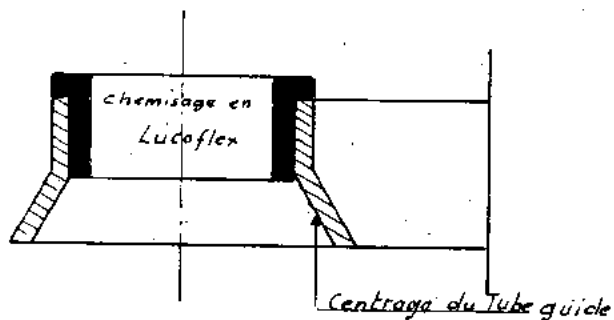


FIG. 25 c. — Isolement entre tube guide et casing de forage.

2.7.3. — Peintures.

Les superstructures sont peintes, au-dessus de la zone de marnage; on peut songer à peindre les structures immergées, ce qui réduit la densité de la protection cathodique.

Il semble qu'une bonne solution soit celle des peintures au silicate de zinc, la protection cathodique par anodes en zinc est alors recommandée.

2.7.4. — Métallisation.

Les échelles, mains courantes, caillebotis sont galvanisés à chaud ou schoopés.

2.7.5. — Protections diverses.

Il sera fait appel aux bandes plastiques utilisées en insertion entre les surfaces jointives rapportées lors de la finition de l'ouvrage pour éviter l'aération différentielle en atmosphère marine.

CONCLUSION

Nous avons tenté de résumer ce qui peut être fait pour protéger les installations de forage off-shore contre la corrosion.

Nous n'avons pas parlé de l'aspect économique de la question, voulant nous borner à l'aspect technique du problème.

Il va de soi que pour de telles installations, ce seront les considérations économiques et géographiques qui seront l'objet des premiers soins de l'auteur du projet.

Il demeurera fort peu de degré de liberté pour agir

et dans ce cas, le bon sens plus que la technicité sera l'atout-maitre.

En tout cas, la rusticité s'imposera, nous n'en sommes pas encore au temps où des générateurs thermoioniques pourront fournir la source de courant dont nous avons parlé au paragraphe 251.

On peut dire que, jusqu'à nouvel ordre, la protection cathodique des installations off-shore est du domaine des anodes réactives.

DISCUSSIONS

— M. HEUZÉ demande en combien de temps la courbe $E = f(t)$ est enregistrée ?

RÉPONSE. — En 2 heures ; exploration de + 2 V à - 2 V.

— M. PAILLASSA s'inquiète de la valeur de l'électrode de référence à grande profondeur.

RÉPONSE. — M. MAURIN pense que les électrodes de référence sont valables, surtout avec sa méthode, jusqu'à de très grandes profondeurs.

— M. HEUZÉ précise qu'avec ces grands ouvrages immergés, les gradients locaux de potentiel sont de quelques millivolts et que l'électrode de référence peut être placée en surface. On peut même ne pas effectuer de coupures de courant au moment des mesures de potentiels. Le critère de $E = - 850$ mV n'est pas lui non plus, absolu.

— Dr. MAY asks if a great variation of current is necessary when the depth increases and up to wich depth the cathodic protection is worth.

RÉPONSE. — M. MAURIN dit ne pas posséder, malheureusement, beaucoup de statistiques, mais croit que son expérience avec 1 500 m peut être étendue à 4 000 m.



COPPER-NICKEL ALLOYS FOR SERVICE IN SEA WATER

BY T. P. MAY ⁽¹⁾ AND B. A. WELDON ⁽²⁾

THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY

Copper and nickel form a continuous series of solid solution alloys. Both metals are known for their corrosion resistance. When used in combination, certain of their alloys can provide useful resistance to corrosion



Fig. 1. — Aerial View of the Laboratory at Harbor Island.

by sea water. The more commonly used compositions contain 10, 30 or 63-70 % nickel and are generally modified with appropriate amounts of iron, manganese and sometimes other metals. For brevity in this paper, the alloys containing 63-70 % nickel such as the "Monel" alloy 400



Fig. 2. — Typical Growths of Fouling Organisms on Test Specimens at Harbor Island.

will be called nickel-copper. The other two shall be identified here as 90-10 and 70-30 copper-nickel.

The corrosion behaviour of these alloys in sea water is dependent on service conditions. The results of previous investigations are well known and will be mentioned briefly. Recent laboratory studies and service experiences further demonstrate circumstances in which these materials may be used to advantage and some where they may be subject to aggressive corrosion.

Much of the data in this paper was derived from experiments at the Harbor Island (Kure Beach) Corrosion Laboratory of The International Nickel Company, Inc. This laboratory (fig. 1) is located on a small island on the coast of North Carolina. It is protected from

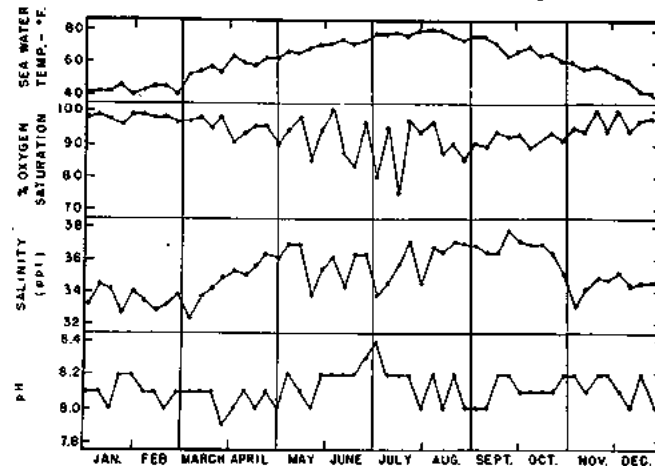


Fig. 3. — Hydrology of Sea Water in 1963 at the Harbor Island Corrosion Laboratory.

severe ocean storms by the island of Wrightsville Beach. It is on the shore of a channel, between Harbor Island and Wrightsville Beach, in which the sea water changes regularly with the tides. The average tide range is approximately 3.5 feet. The maximum water velocity during tide changes is less than one foot per second. The sea water in this channel generally has the same salinity, oxygen content and pH as observed in the open oceans. (Figure 3). Oxygen ranges from 72 to 100 % based on the records of the American Public Health Association (1) on oxygen solubility in sea

(1) Manager, Harbor Island (Kure Beach) Corrosion Laboratory, The International Nickel Company, Inc., Wrightsville Beach, N. C.

(2) Development Officer, Development and Research Department, International Nickel Company Limited, London, S.W.1.

* Registered Trade Mark.

water. Most corrosion tests at this laboratory are conducted in the seawater at ambient temperature which ranges from 40 to 85° F.

Marine fouling organisms are active from very early the year until late September. They include most common varieties, such as barnacles, oysters, tunicates, filamentous and encrusting bryozoa, algae, etc. Typical growths on surfaces which are not anti-fouling are illustrated in figure 2.

The corrosion behavior of materials when exposed to normal tidal flow is determined by attaching specimens to racks with glazed porcelain insulators. These racks are

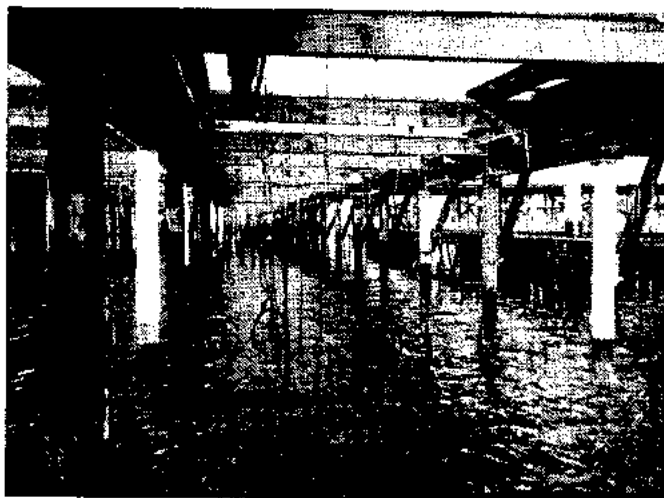


FIG. 4. — Suspensions of Test Racks Under Wharf.

suspended below low tide by Nylon rope from the wharf in front of the laboratory (figure 4.) Specimens are also similarly suspended at mean tide level so that they may be alternately wet and dry as the tide changes.

For intermediate velocities, generally about two feet per second but in some instances as high as five feet per second, sea water is pumped into the upper end of a long sea water trough that extends around the wharf structure for a distance of approximately 400 feet (fig. 5). This trough has a uniform inclination to provide the same water velocity from one end to the other. This

incline is made steeper when higher velocities up to about five ft. per sec. are desired.

For the evaluation of the corrosion behavior of materials at still higher velocities or under special conditions such as might include galvanic effects, special devices are employed. These devices will be described along with description of the performance of the materials under the special conditions.

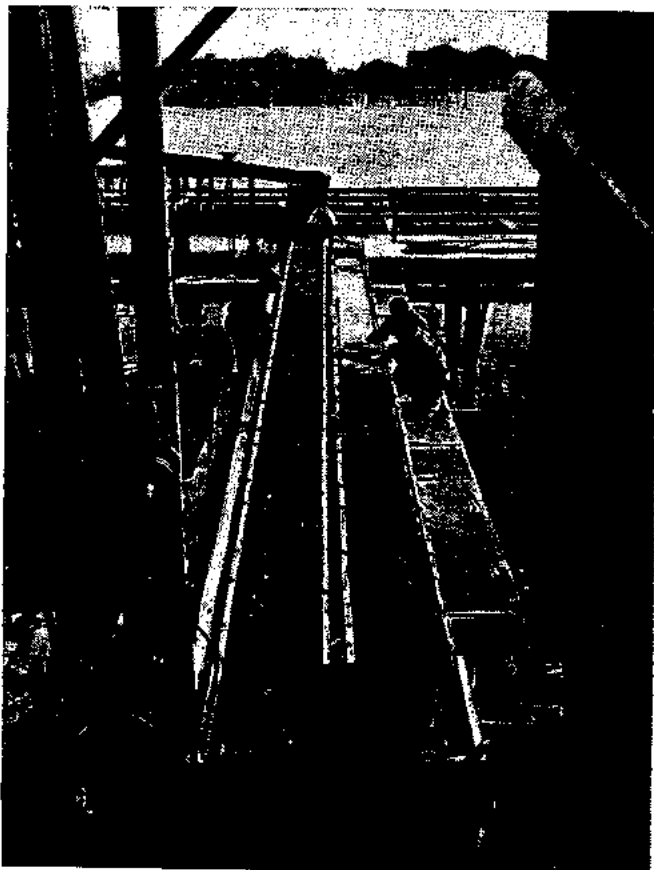


FIG. 5. — Trough for exposing specimens to sea water at velocities of 2 to 5 ft. per second.

IMMERSION IN QUIET AND LOW VELOCITY SEA WATER

When copper is continuously immersed in sea water that is moving less than one foot per second, it has been observed to corrode at rates varying from 0.3 mils per year (MPY) to 3.3, with an average rate of 1.6 MPY. This usually provides enough copper ions on the surface to prevent fouling of its surface. The corrosion is quite general and uniform over the entire surface with little tendency toward pitting or crevice corrosion. At the other extreme of this series of alloys, nickel tends to be quite passive. It has exhibited average corrosion rates ranging from 0.3 to 1.0 MPY (2). However, it quickly becomes fouled by marine organisms and then suffers severe crevice corrosion where the organisms are attached or in other crevices that may exist on its surfaces as a result of fabrication or design. In one test of three years duration, the depth of pitting was 92 mils.

The 90-10 (1.5 % Fe) and 70-30 (0.5 % Fe) copper-nickel alloys are quite resistant to pitting in quiet sea

water, while their average corrosion rates are quite low (3), being in the order of 0.1 to 0.5 MPY. In sea water moving at 0-2 fps., 70-30 with no iron corrodes about 0.3 MPY and with 0.2-1.0 % iron about 0.1 MPY (4). The 90-10 copper-nickel alloy with 0.8 % iron corrodes at a rate of about 0.6 MPY in quiet sea water (5). Since the addition of nickel to copper at these levels reduces the corrosion rate substantially below that of copper, fouling by marine organisms may occur but not to an intense degree. In fact in one exposure test of a series of copper-nickel alloys, no fouling occurred on specimens that contained up to 45 % nickel (6).

The alloys containing about 60-70 % nickel will become fouled as readily as will nickel. Their average corrosion rates are in the order of 0.8 MPY or less, but pitting under the attached fouling organisms can be very severe. In one test of 330 days' duration, the average of the ten deepest pits on a specimen measuring

12"×12" was 7 mils; but the maximum depth of pitting was 66 mils.

These observations demonstrate quite clearly that the 90-10 and 70-30 copper-nickel alloys have excellent resistance to corrosion in quiet sea water; whereas nickel and the nickel-copper may be limited in their uses in quiet sea water because of their susceptibility to pitting.

Experiments have shown that the corrosion of all these materials, especially the pitting and crevice corrosion of nickel and "Monel" alloy, 400 can be virtually eliminated by the application of cathodic protection. Two tests of six and twelve months' duration (7), respectively, indicated corrosion of nickel to be reduced more than 90 %, copper 75 % and "Monel" alloy 400 (65 Ni, .3 C, 2.0 Mn, 2.5 Fe, .5 Si) over 95 % when the applied cathodic current was sufficient to polarize them

CORROSION OF THE COPPER-NICKEL ALLOYS IN SEA WATER AT MODERATE VELOCITIES (UP TO 15 fps.)

While the corrosion resistance of the 90-10 and 70-30 copper-nickel alloys is excellent in quiet sea water, the greatest interest lies in their performance at velocities which are encountered in piping and heat exchangers aboard ships and in land-based power stations and chemical plants that use sea water in their processes.

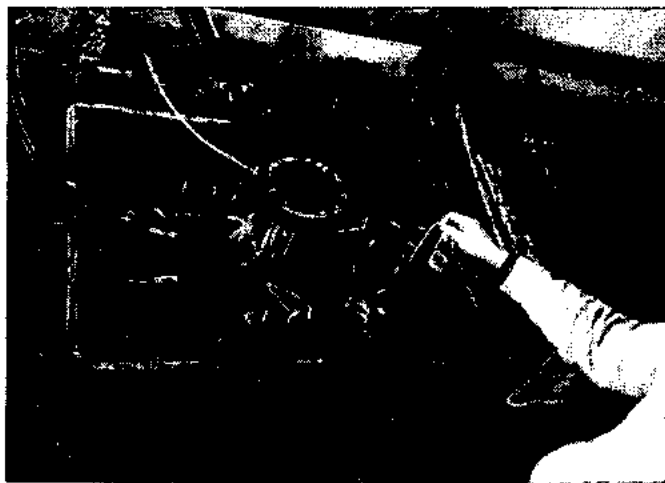


Fig. 6. — Modified B.N.F.M.R.A. Jet test apparatus for water velocity of 15 fps.

In these applications the nominal sea water velocity may be anywhere from 5 to 12 fps. through the piping or heat exchanger tubes. Under such conditions these un-modified alloys are subject to severe impingement corrosion, especially in areas where turbulence develops velocities much higher than those calculated from the volume of water flowing through the pipes or tubes.

Early research by the British Non-Ferrous Metals Research Association (8, 9) revealed the beneficial effects of iron and manganese additions to these alloys in improving their resistance to impingement attack in flowing sea water. Iron in amounts of 0.3 to 1.0 % in 70-30 copper-nickel alloy greatly increased the resistance to corrosion in moving aerated sea water; whereas iron contents greater than 1 % increased the tendency of this alloy to suffer local pitting (9). The addition of 1.3 to 2.0 % iron to 90-10 copper-nickel was necessary for

about 600 to 800 millivolts vs. saturated calomel reference electrode. The 90-10 and 70-30 copper-nickel alloys respond similarly to cathodic protection currents. In complex structures where these materials may be bonded to relatively large areas of more active metals or alloys, e.g., mild steel, they may be completely protected from corrosion; but, of course, under these conditions they will be readily fouled by marine organisms.

At sea water velocities of 2-3 fps., nickel and the copper-nickel alloys corrode in the manner described above for their exposure in quiet sea water. The incidence of fouling is much less, largely because of the water velocity. The corrosion rate of copper, however, is substantially increased, especially on leading edges, where the attack may reach more than 50 MPY; but on surfaces away from the leading edge, the rate is in the order of 2 to 4 MPY.

good resistance to impingement attack. This resistance is of the same order noted for the 70-30 (0.3-1.0 % Fe) alloy (9). Independent laboratory studies in a synthetic sea water solution by TRACY and HUNGERFORD (10) confirmed these findings. They also showed that addition of 1 % iron to copper had no effect, and iron additions up to 2 % had little beneficial effect on the 95-5 copper-nickel alloy.

The results of numerous tests in clean, untreated sea water at Kure Beach, N. C. confirmed these findings for the 70-30 and 90-10 copper-nickel alloys (4, 5). Many of the comparative tests were conducted in an apparatus quite similar to that described by MAY and STACPOOLE (11). This device (fig. 6) at Harbor Island provides a mixing chamber or header from which aerated sea water is distributed to a number of nozzles from which jet streams of sea water impinge separately upon

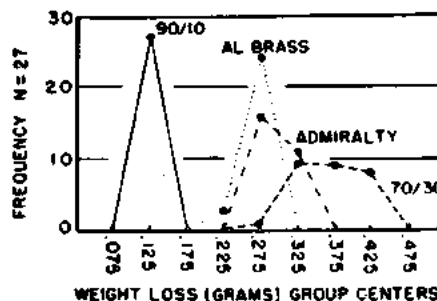


Fig. 7. — Statistical comparison of impingement data from B.N.F.M.R.A. jet tests.

test specimens at 90° to their surfaces while immersed in sea water. Since the apparatus was developed during the research of the British Non-Ferrous Metals Research Association, it is sometimes referred to as the BNFMR or British jet test apparatus.

To determine the reliability of the data obtained with this apparatus, twenty-seven specimens (1 1/2" × 3 1/2") each of 90-10 (1.5 % Fe), 70-30 (0.5 % Fe), aluminum brass (2 % Al) and Admiralty brass were simultaneously tested. In figure 7 each point represents the number of specimens that corroded at the given depth plus or minus 0.0005 inch, for example, all twenty-seven specimens of 90-10 alloy corroded in the jet area to a

depth of 0.001 ± 0.0005 ". Of the twenty-seven specimens of 70-30, the depth of impingement attack was 0.002 inch on seventeen specimens, 0.003 inch for seven specimens and 0.004 inch for the remaining three. A similar statistical pattern was noted in the results obtained with aluminum brass and admiralty brass. This

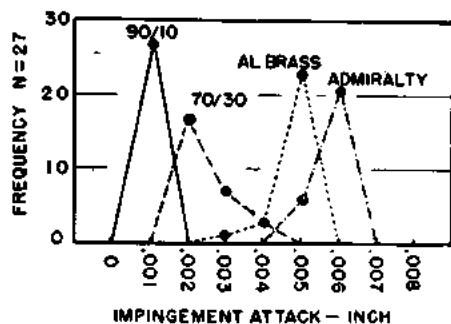


FIG. 8. — Statistical comparison of weight loss data from B.N.F.M.R.A. jet tests.

statistical distribution is further illustrated in figure 8 by the weight losses of these specimens where each point represents the number of specimens that lost the indicated weight plus or minus 0.025. Thus 24 specimens of aluminum brass lost 0.275 ± 0.025 , and the weight loss of the remaining three was between 0.201 and 0.249 gms. These data and other results in similar cali-

RESISTANCE TO CORROSION ATTACK AT VERY HIGH VELOCITIES

The recent activity and high interest level in the design of high speed hydrofoil vessels have revealed the need for materials that have good corrosion resistance in sea water operating under varying conditions of operation. These vessels may operate at speeds up to 135 feet per second (90 miles per hour) and will be idle in quiet water for relatively long periods of time. The service requires good corrosion resistance in quiet water when the vessels are tied up and resistance to impingement attack and to cavitation-erosion when the

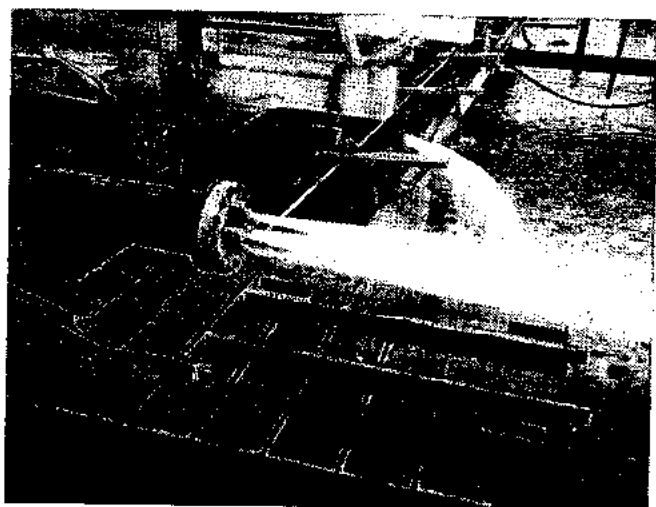


FIG. 9. — High velocity jet apparatus for water velocity of 140 fps.

bration tests would indicate the desirability of exposing each material in multiples of ten to provide a good statistical basis for this type of data.

The results to be obtained with this test method will depend not only on the nature of the alloys to be tested but also on the condition of the water, including temperature and degree of aeration. It is generally necessary to compare materials in each test, especially when using clean sea water at ambient conditions without recirculation. Typical data from such a comparative test are given in Table I, where the beneficial effect of iron in 90-10 and 70-30 alloys is obvious both in over-all weight loss and depth of attack in the impingement zone. It is also noted that the 95-5 copper-nickel with 1.4 % iron is less resistant to corrosion than the other compositions in this test. This behavior of these alloys in the jet test has been verified by their performance in many industrial and marine applications.

It should also be noted in Table I that the addition of aluminum provided additional resistance to impingement attack of the 70-30 copper-nickel. A very limited number of other tests would indicate this modification of the copper-nickel alloys to be worthy of further investigation.

"Monel" and nickel are passive in the turbulent region of the jet stream and suffer no impingement attack. The water on surrounding areas is also sufficiently well aerated and turbulent to maintain a passive condition except at points of contact with the holder where crevice corrosion occasionally may occur. At the other extreme of this family of alloys, copper will suffer considerable impingement attack.

vessels are under way. The velocities encountered in the operation of these vessels is in the same order of magnitude as that encountered at the periphery of the rotors in many centrifugal pumps. The first mentioned service is likely to require very high-strength materials, both wrought and cast; whereas the latter service, of course, will be directed toward cast alloys.

For evaluating resistance of materials to impingement attack at these high velocities, a series of nozzles

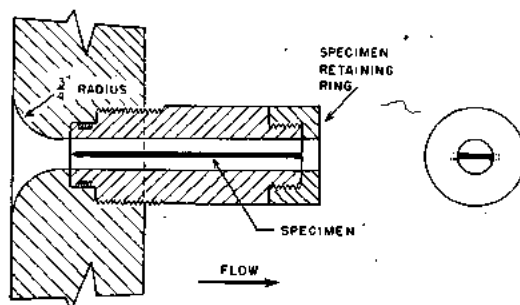


FIG. 10. — Cross section of nozzles in high velocity jet apparatus of figure 9.

at the end of high pressure sea water lines provides a means for obtaining these velocities. At Harbor Island sea water pumps provide sea water at pressures from 90 to 120 psi to these specially designed nozzles (fig. 9). As illustrated in figure 10, each nozzle is slotted to retain a test specimen in the center of the nozzle in such a way that the jet stream passes over and parallel to

the surface of the specimen. The specimen is retained in place by an appropriate cap. By using specimens of identical dimensions, measuring $1/16'' \times 3/4'' \times 3 1/2''$ with a 45° chisel-point leading edge, the apparatus provides a means for comparing their resistance to the impingement corrosion at these high tangential velocities. Specimens are exposed for an arbitrary 30-day period and then examined for extent of impingement attack as would be revealed by the condition of the specimen and its weight loss.

The appearance after such a 30-day test of 70-30 and 90-10 copper-nickels and medium carbon steel is illus-

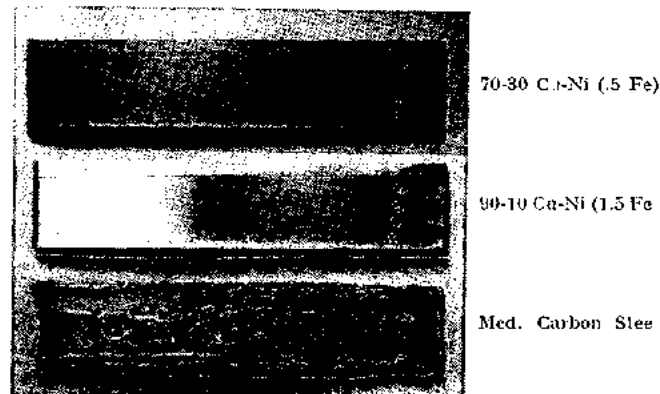


Fig. 11. — Appearance of 70-30 (0.5 % Fe), 90-10 (1.5 %) and medium carbon steel after 30-day test in high velocity jet apparatus.

trated in figure 11. It is to be noted that the two copper-nickel alloys at the top have suffered some impingement corrosion except in the areas along their edges, where the specimens were held in the nozzles. In sharp contrast to the behavior of these copper-nickel alloys, medium carbon steel, shown at the bottom, suffers extremely severe damage. Typical results of corrosion tests are summarized in Table II for a number of copper-nickel alloys, along with results with gunmetal or "G" bronze and medium carbon steel for compa-

parison. In experiments completed to date, this test method until recently indicated that materials might be divided into two groups. The first group contains materials that suffer negligible corrosion at these high speeds. Among them are titanium and many stainless alloys, such as the stainless steels, the nickel-chromium-iron alloys, such as "Inconel*" alloy 718, and the nickel-copper alloys. Materials in the second group suffer either severe impingement attack or in time severe cavitation-erosion. The copper-nickel alloys containing 10 and 30 % nickel suffer impingement attack; whereas the ordinary steels and low alloy steels will suffer severe cavitation-erosion. In the case of medium carbon steel, these data indicate that temperature has a decided influence on the extent of attack. The influence of temperature on the behavior of the copper-nickel alloys has not yet been fully investigated but the results on 70-30 copper-nickel (0.5 % Fe) indicate that the temperature may also have a strong effect on the corrosion of these alloys.

Of the materials in Table II, it will be noted that nickel, "Monel" alloy 400 and Monel alloy K-500 suffer negligible attack. The ordinary 70-30 and 90-10 copper-nickels suffer considerably more damage, this being in the order of about 100 times that noted on nickel and the "Monel" alloys. The corrosion rates noted on the carbon steels are several times that observed on the copper-nickels. Other experiments have indicated that low alloy-high strength steels will suffer corrosion of the same order noted here for the medium carbon steel. A recent evaluation of 70-30 copper-nickel with 5.0 % iron has indicated that its resistance to corrosion under these test conditions is intermediate between the two extremes first mentioned. Experiments with this alloy in the lower velocity BNFMR jet apparatus indicated that it has good resistance to impingement attack at the lower velocities but under those conditions would suffer pitting, a susceptibility which was first noted by BAILEY (9). At this higher velocity, however, it appears to be quite free from the pitting to which it is susceptible in lower velocity sea water.

(*) Registered Trade Mark.

GALVANIC POTENTIALS AND POLARIZATION IN FLOWING SEA WATER

The positions of metals and alloys in the galvanic series as determined in flowing sea water are of considerable interest because they will provide a means of determining the direction in which galvanic current will flow when structures or assemblies of dissimilar metals and alloys are exposed to direct contact with sea water. In galvanic couples the more electronegative material usually suffers galvanic corrosion and corrosion of electropositive material frequently is reduced. The exact value of the galvanic potential of a metal or alloy may be affected by the sea water velocity and temperature as well as dissolved oxygen and salinity. However, for a simple basis of comparison, the galvanic potentials of a number of materials have been measured in sea water at ambient temperature at Harbor Island through the use of a test cell which is illustrated in figure 12. This is composed of a hard rubber body in which are cut two parallel windows on opposite sides of the cell. Test specimens are placed in the windows and pressed against the faces of the hard rubber cell so as to provide a sea water channel which measures $1/4'' \times 1''$. Sea water is pumped through this channel at a constant velocity. The galvanic potential of the test material is determined

through the use of a small saturated calomel reference electrode and a conventional laboratory potentiometer. The galvanic potentials of the metals and alloys of interest in this paper are presented in Table III, along with potentials which have been observed on a number of other materials. Apparently sea water temperature has little effect on the galvanic potential of 90-10 and 70-30 copper-nickels. Copper is the most active member of this series; whereas nickel and "Monel" alloy 400 are the most noble. In general 90-10 cupro-nickel is approximately 20 to 50 millivolts more active than 70-30 cupro-nickel. These alloys in turn are over 100 millivolts more active than nickel and in the order of 100 millivolts more noble than copper. It would be expected, therefore, that copper would suffer slight galvanic corrosion when in contact with other materials in this series of copper-nickel alloys. All of the materials in this family of alloys are more noble than mild steel and the cast irons but are more active than graphite and platinum.

While the galvanic series of metals and alloys indicates the direction in which galvanic current will flow in a galvanic couple, it does not indicate the intensity

in which galvanic current can develop in any given couple. Experience has indicated that galvanic couples in sea water will generate current which will cause little polarization of the anode material. The galvanic corrosion in such couples generally is largely controlled by the degree of polarization suffered by the cathode material. It has been of interest, therefore, to determine the nature of the cathodic polarization of these materials in flowing sea water. In order to do this, a series of cells such as the one illustrated in figure 12, are fitted with identical specimens to which cathodic currents can be externally applied while the specimens

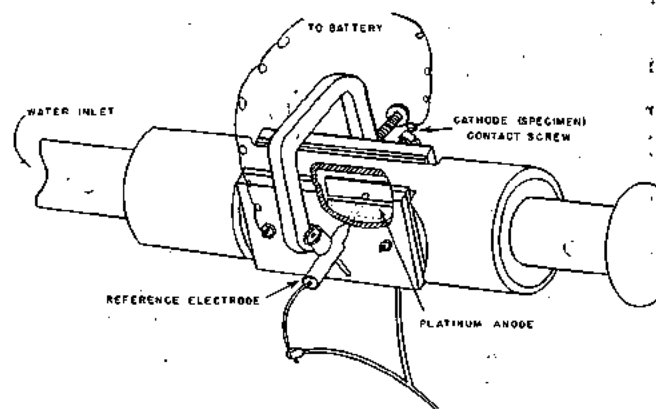


FIG. 12. — Cell for Measuring Galvanic potentials and polarization of metals and alloys in flowing sea water.

are exposed to a constant flow of sea water over a period of time. Figure 13 illustrates the assembly of galvanic cells that have been used for this purpose. Each cell is equipped with a flow meter and appropriate valve for adjusting and maintaining the flow of sea water at a constant value. The cathodic current is applied by placing a test specimen in one window of the cell and a platinum anode in the other window as illustrated in figure 12. Direct current is then applied by means of a battery or appropriate rectifier operating on 110 volts-60 cycle input. The galvanic potential, which is developed in each one of these cells, is determined at regular intervals over a period of time. After this period, which may range from one week to three months, the steady potentials are plotted against the applied constant



FIG. 13. — Arrangement of cells for galvanic studies.

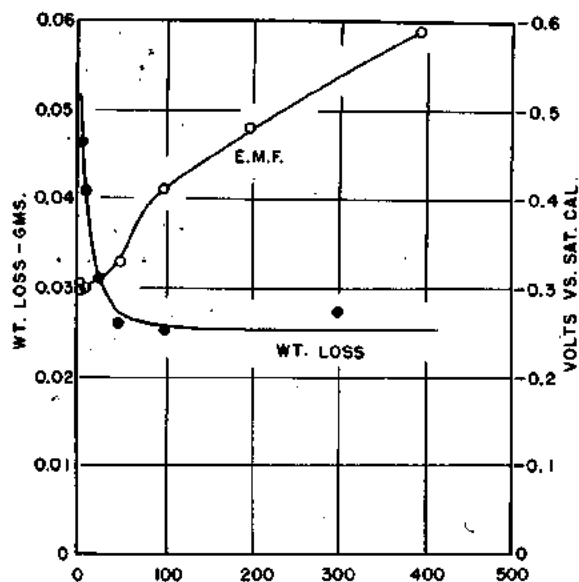


FIG. 14. — Effect of applied cathodic current on potential and weight loss of copper in flowing sea water.

currents. In the same test, weight losses of the specimens are determined so that the influence of cathodic currents on the corrosion can be ascertained.

Figures 14-17 present the cathodic polarization curves for copper, 90-10 (1.5 Fe), 70-30 (0.5 Fe) copper-nickels and nickel. They also indicate the weight loss versus applied current density during the test period, which in these studies extended over a period of four to ten days.

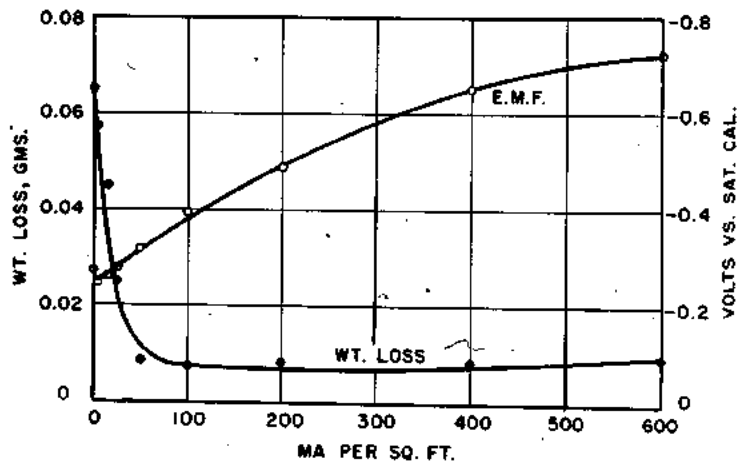


FIG. 15. — Effect of applied cathodic current on potential and weight loss of 90-10 copper-nickel in flowing sea water.

In similar measurements of the polarization of "Monel" alloy 400, the potential versus applied current was rather erratic. The application of a constant current density of 40 milliamperes per square foot of surface caused a polarization of about 400 millivolts to over 500 mv. The application of 180 milliamperes per square foot increased this polarization about 100 more millivolts, and over 200 milliamperes per square foot were necessary to raise the potential above 1,000 millivolts. The weight losses on identical "Monel" specimens in these several tests were so small and the test run was

so short (a few milligrams on 2.875 sq. in. of surface) that the influence of increasing applied current was not determined. Presumably long-term tests would be necessary to establish this relationship as was done for "Monel" in quiet sea water (7).

These experiments indicate the ease with which the nickel-containing members of this family of materials may be polarized in flowing sea water. The difference in ease of polarization of 90-10 and 70-30 copper-nickel alloys, however, is not sufficiently different from that of copper to expect a large difference in their performance

as aggressive cathodes in galvanic couples when compared with copper. "Monel" alloy 400 would be a more potent cathode. The comparative ease of polarizing 90-10 copper-nickel and copper has been previously described by STEWART and LAQUE (7). They showed that, when cast iron valves are used in salt water piping systems of copper and of 90-10 copper-nickel, the galvanic corrosion of the valves is slightly greater in the systems of copper piping. Other implications from these observations will be described in several engineering applications.

CORROSION CONSIDERATIONS IN SALT WATER PIPING AND HEAT EXCHANGERS

The resistance to corrosion that has been described has made 70-30 and 90-10 copper-nickel alloys very useful for salt water systems aboard ship and in land-based coastal power stations. The water velocities that are usually involved pose no problem for these alloys. Their applications, however, have led to several rather interesting features of corrosion.

Compatibility in Piping.

On occasion engineers have encountered the need to employ both 70-30 and 90-10 copper-nickel alloys in the same piping systems. Since many installations of this nature involve welded joints, it was necessary to

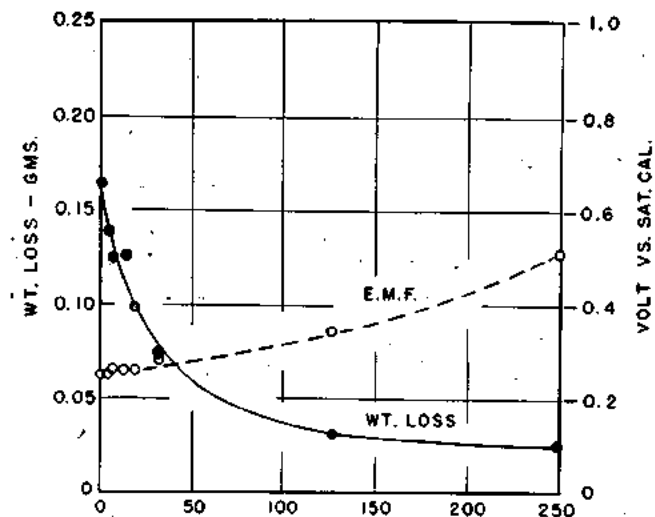


Fig. 16. — Effect of applied cathodic current on potential and weight loss of 70-30 copper-nickel (0.5 Fe) in flowing sea water.

determine what, if any, galvanic corrosion effects would be encountered when these two alloys are joined. Their galvanic potentials show that 70-30 is the more noble alloy and should be protected at the expense of the 90-10 alloy. The small difference in potential would indicate that this galvanic effect is small.

A laboratory test was designed to evaluate this effect when equal areas of the two alloys were welded together and exposed to sea water at high velocity. A plate of 70-30 (.5 Fe) was welded to one of 90-10 (1.5 Fe) by metal arc welding with 90-10 (1.7 Fe) electrodes. This welded plate was then cut into a circular disc and machined to 1/4" thick by 5" diameter. For comparative purposes a similar welded disc was pre-

pared with two halves of 90-10 copper-nickel (1.5 Fe) welded with 90-10 copper-nickel (1.7 Fe) electrode. These discs were mounted with appropriate insulation on the lower ends of vertical rotating spindles. The test specimens were then rotated while immersed in a tank through which sea water flowed continuously. The test arrangement is illustrated in figures 18 and 19. In this test, which has been described in detail elsewhere (14), the water velocity varies from a minimum near the center of the disc to a maximum at its periphery. The discs were rotated at approximately 1170 RPM for a 60-day period, after which they were examined for extent of attack both by loss of weight and thickness. With a 5" diameter the peripheral speed was 25.5 feet per second.

Figure 20 illustrates the condition of the disc composed of 90-10 and 70-30 plates after a 60-day test period. During this period, the over-all weight loss indicated an average corrosion rate of 7 MPY. Comparative discs composed entirely of 90-10 exhibited the corrosion rates of 6 to 8 MPY. The original machine marks were still visible on all specimens. These observations clearly show that piping of the two copper-nickel alloys can be used in sea water service without undue concern for galvanic corrosion. However, 90-10 welding electrode preferably should not be used for joining 70-30 piping. This caution is advisable for, although the galvanic potential difference between the two alloys is in the order of only 20 milli-

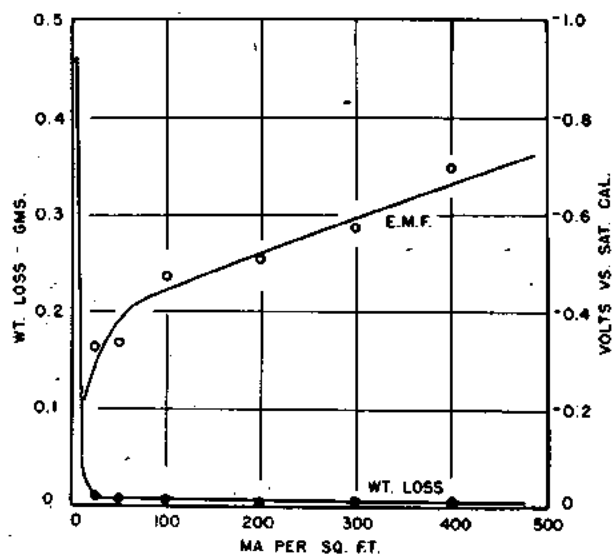


Fig. 17. — Effect of applied cathodic current on potential and weight loss of nickel in flowing sea water.

volts, the unfavorable large cathode to anode area ratio conceivably could result in corrosion of the welds of 90-10 when used on the 70-30 materials.

Cladding of 90-10 on 70-30 Copper-Nickel.

Another advantage to be gained from the galvanic potential difference between 90-10 and 70-30 copper-nickel alloys has been found in the design and fabrication of heat exchangers which are commonly called Type "B" coolers by ship operators in the United States. These consist of flat strut tubes which are fabricated by copper brazing from strip about 2" in width and .020" in thickness. Sea water passes over the tubes under very turbulent conditions to cool lubricating oil inside the tubes. Because of the severe turbulence, these originally were coated with a lead-tin alloy. However, it was impossible to realize much more than 30 to 50 days' service. Failures due to impingement attack occurred most frequently on the surfaces that had become enriched with copper during the brazing operation. This damage could be controlled by use of zinc anodes, but their rapid consumption rates required a frequent and impractical replacement schedule.

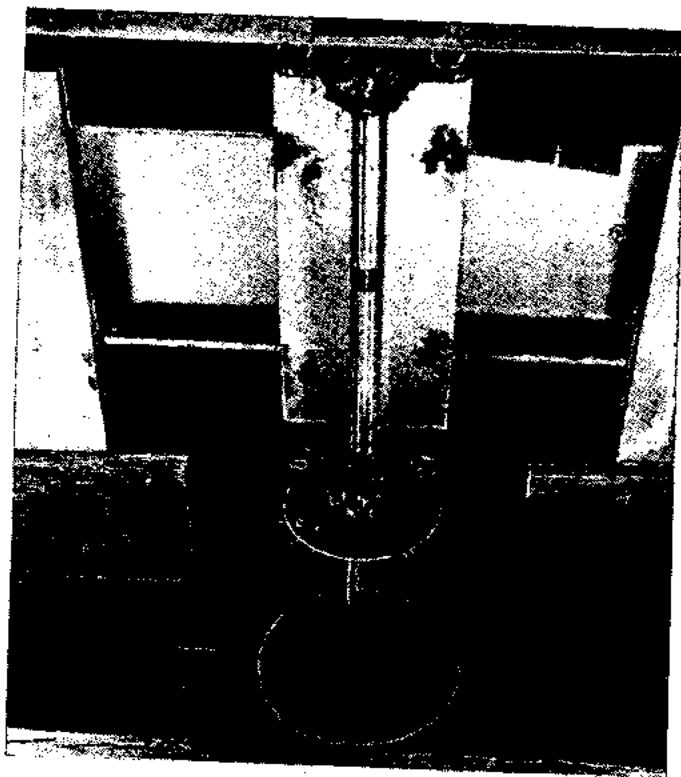


Fig. 18. — Disc type specimen rotating on end of vertical spindle in tank through which sea water is flowing.

In order to make this type of cooler attractive, it was necessary to provide a 25-fold improvement in service life. To achieve this goal advantage has been taken of the galvanic potential differences between 90-30 and 70-30 copper-nickels (15). As previously noted, both have excellent resistance to impingement attack; and the galvanic potential of 90-10 is 20 to 50 millivolts more active than 70-30. 70-30 copper-nickel strip clad with 90-10 copper-nickel to one-third of the total strip thickness has solved this problem. As the 90-10 corrodes away and exposes 70-30, it provides an adequate

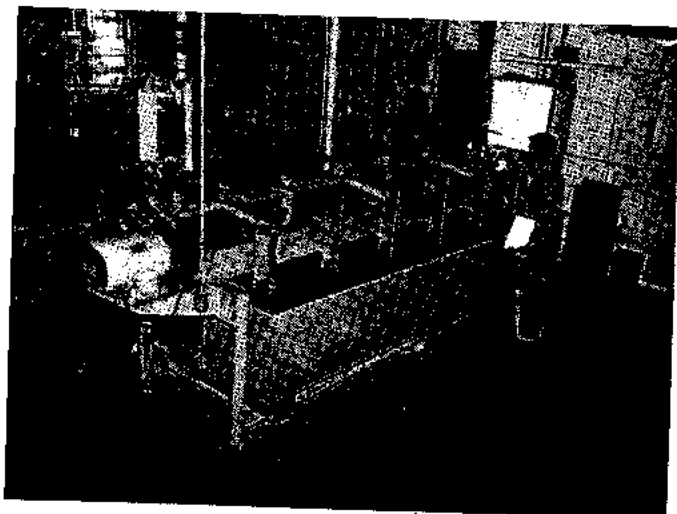


Fig. 19. — General view of arrangement for six rotating spindles in tank of flowing sea water.

degree of galvanic protection to the 70-30 without itself suffering severe galvanic corrosion. It also does not cause as severe galvanic corrosion where the copper brazing is in close contact with it due to the smaller galvanic potential difference between 90-10 and the copper. With this clad material, type "B" coolers have remained in excellent condition after more than two years of service without zinc galvanic anodes, a sharp contrast with the 30-day life previously experienced with tinned 70-30 copper-nickel coolers.

Materials for Water Boxes of Heat Exchangers.

The 90-10 (1.5 % Fe) and 70-30 (0.5 Fe) copper-nickel alloys are usually specified for tubes and often for tube sheets of heat exchangers that are designed for sea water velocities above seven or eight feet per second. The choice of alloy for water boxes of these heat exchan-

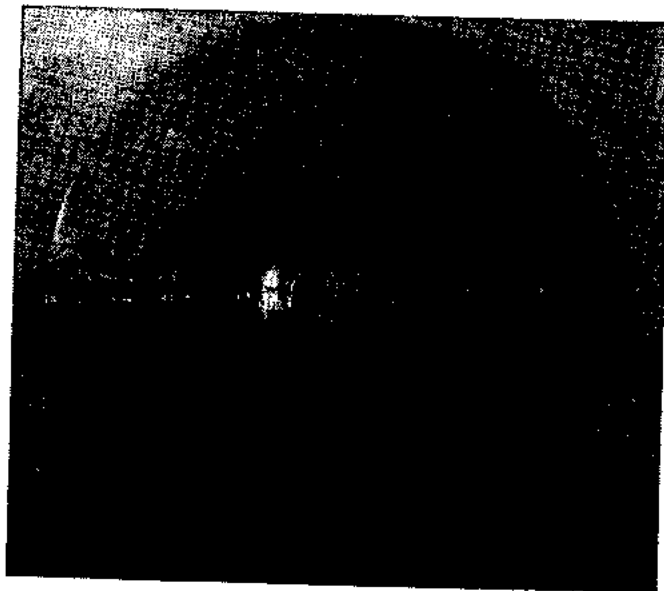


Fig. 20. — Disc after rotation test, 70-30 (0.5 Fe) welded with 90-10 (1.7 Fe) to 90-10 (1.5 Fe), 60 days in sea water at peripheral speed = 25 fps.

gers involves important galvanic considerations. Steel is about 0.3 volt more active than the copper-nickel alloys and will suffer considerable galvanic corrosion while providing cathodic protection to the tube sheet and inlet ends of the tubes. Coatings on the steel are not adequate. Small areas at faults in the coatings will suffer intensified galvanic corrosion because of the unfavorable cathode to anode area ratio thus established. Cathodic protection through use of zinc anodes can eliminate this corrosion but will require the undesirable anode replacement schedules.

Initially, water boxes of cast iron will be anodic to copper-nickel alloys; but after some corrosion occurs they will become covered with graphite corrosion product, which can be decidedly more noble (16) than the tubes and tube sheet (Table III). This reversal in relative position of the galvanic potentials may cause severe attack on the tubes and tube sheets. Cathodic

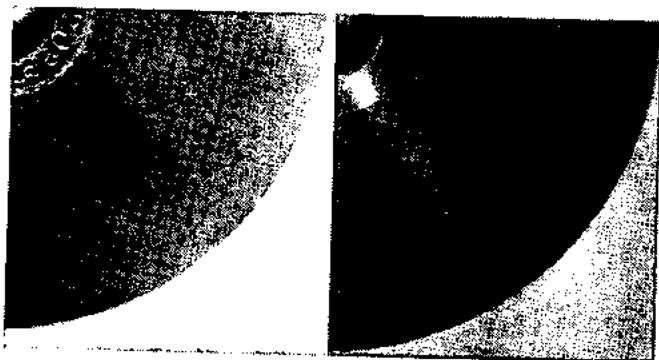


Fig. 21. — 70-30 copper-nickel (0.5 Fe) discs with 70-30 welds after 60-day rotation test - left, 0.59 fe in weld; right, 6.25 fe in weld of 70-30.

protection or a coating on the water box is required to avoid this damage. Neither remedy is fully satisfactory. The coatings can be torn loose by the turbulent water and cause plugging of the tubes.

The effects of graphitization of cast iron can be sharply reduced through the use of the austenitic "Ni-Resist*" Ductile Cast Iron D-2B alloy for the water boxes. This alloy has a galvanic potential that is much closer to that of the copper-nickels and, hence, would not normally suffer very severe galvanic corrosion. MAY, MASON and ABBOTT (17) have shown that, with a 70-30 copper-nickel to cast iron area ratio of 1.32:1, the corrosion of austenitic cast iron is less than one-fourth that of gray cast iron.

Another solution to this galvanic problem has been to use copper-nickel cladding on the internal surfaces of fabricated steel water boxes. In one instance (18) 70-30 copper-nickel cladding on steel has been effectively used with the water boxes on a 70-30 copper-nickel condenser of a large power plant in California. In considering problems that might develop in fabricating these water boxes, it was necessary to explore effects that might result from iron dilution of the welds. The rotating disc apparatus in figures 18 and 19 was used to test welded 70-30 copper-nickel discs on which welds were made with 70-30 electrodes which contained iron in amounts ranging from 0.59 to 6.25%. These were then subjected to the 60-day rotation test, after which they apparently had suffered no galvanic corrosion of any consequence. In fact, the welds with 6.25% Fe appeared to be slightly better than the basis metal plate

itself. The final condition of specimens with .59 iron and 6.25 iron in the welds is illustrated in figure 21. The excellent performance of these welds has been confirmed by the actual performance in the installation described by TODHUNTER (18).

Nickel-copper Alloys for Water Boxes.

Nickel-copper alloys have been considered for water boxes in heat exchangers with 70-30 copper-nickel tubes and tube sheets in some instances where ferrous water boxes were not acceptable. However, because of the noble galvanic potential of the nickel-copper alloys, the water boxes have been "solder wiped" to avoid the adverse galvanic corrosion of tubes and tube sheets.

Experiments in the BNFMRA jet test apparatus (fig. 6) have served to characterize the galvanic effects that develop when bare "Monel" alloy 400 and solder-wiped "Monel" alloy 400 are used for water boxes with 70-30 (0.5 Fe) copper-nickel tubes and tube sheets. In this test a small area of approximately 0.25 inch diameter is exposed to high velocity sea water from the jet and the remaining surface of the specimen is exposed to relatively quiet sea water. Films of corrosion product do not develop in the jet on copper-base alloys but they do on the surrounding surface in quiet water. If this filmed surface away from the jet is substantially more noble than the bare surface in the jet region, the resulting galvanic corrosion in the jet area is likely to increase as this external area is increased by using either larger jet test specimens or by coupling the usual jet specimen with larger and larger pieces of the same alloy through a low resistance wire and immersing them in the sea water alongside the test specimen. In a similar manner the galvanic coupling of jet specimens to more noble materials away from the jet should cause more intense impingement attack in the jet region.

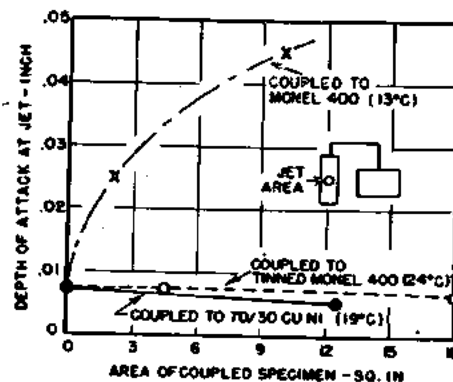


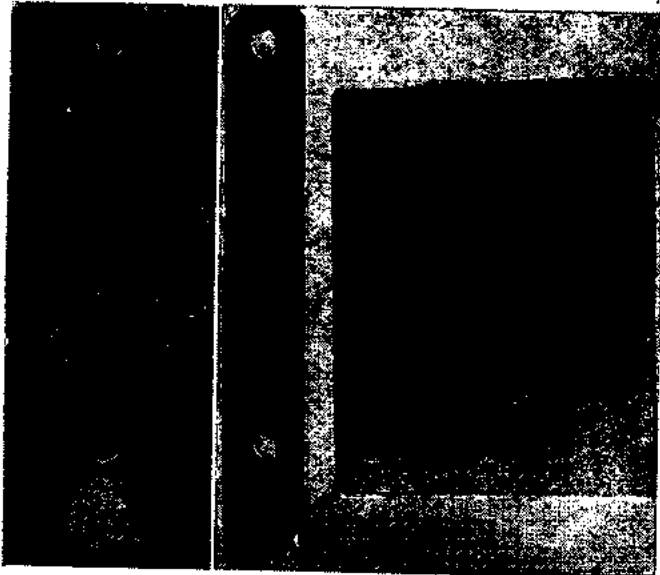
Fig. 22. — Galvanic effects of bare and solder-wiped "Monel" alloy 400 on the resistance of 70-30 (0.41% Fe) cupronickel to impingement attack in sea water.

A few exploratory experiments were conducted in order to determine whether real difference would develop in the galvanic effects caused by the bare and solder-wiped "Monel" alloy 400. The results are in need of statistical evaluation by the development of data from multiple simultaneous exposure tests, but so far the results are not unexpected. Conventional jet test specimens measuring $1\frac{1}{2} \times 3\frac{1}{2}$ " were exposed alone in the normal fashion and galvanically coupled to increasingly larger immersed areas of 70-30 copper-nickel outside of the jet. The couplings were accomplished with short lengths of insulated low resistance wire which

*Registered Trade Mark.

were soldered to the specimens; after which the soldered joints were coated with an organic sealant. This experimental arrangement is illustrated in figure 6 and graphically in the inset on figure 22.

A large area of 70-30 copper-nickel outside of the jet area does not increase the depth of attack. The substitution of bare "Monel" alloy 400 as the external electrode in this couple causes increasingly greater depth of attack as the area of the "Monel" specimen is increased. For example, coupling a standard jet specimen of 70-30 copper-nickel with a "Monel" alloy 400 specimen of 10 square inches causes a six-fold increase in the depth of attack. Coupling of a standard 70-30 copper-nickel jet specimen to a "Monel" alloy 400 which has been tinned with a 50-50 lead-tin solder causes no increase in the depth of attack even when the tinned "Monel" alloy 400 surface is as large as 18 square inches (fig. 22.) Appearance of these jet specimens after test further illustrates the great difference in the galvanic effects (fig. 23 and 24).

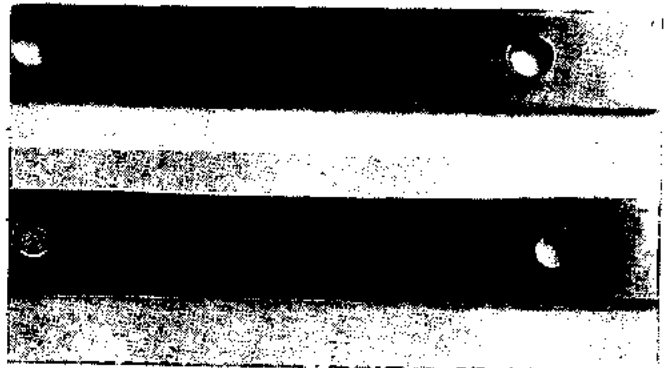


a) Not coupled. b) Coupled to 10 sq. in. "Monel" alloy 400.

FIG. 23. — Galvanic effect of coupling "Monel" alloy 400 to 70-30 (.41 Fe) copper-nickel in sea water jet for 28 days at 15 fps., 13°C.

The galvanic potentials of these copper-nickel alloys, "Monel" alloy 400 and solder (Table III) would predict the observed behavior in these experiments. On the other hand extrapolation of the data to the conditions that prevail in actual heat exchangers requires a consideration of the relative areas of the materials in contact with sea water in the water boxes. Nevertheless, experiments with experimental tube bundles of 70-30 copper-nickel like the one in figure 25 using bare and solder-wiped "Monel" alloy 400 water boxes have verified the conclusions drawn from these jet tests. 70-30 copper-nickel tubes and tube sheets in contact with "Monel" water boxes have suffered considerable corrosion, whereas those in contact with tinned "Monel" water boxes have shown no evidence of any galvanic corrosion. The galvanic corrosion with bare "Monel" alloy 400 water boxes has been eliminated through the use of zinc anodes in the water boxes of companion heat exchangers.

a) Not coupled.



b) Coupled to 18 sq. in. solder wiped "Monel" 400.

FIG. 24. — Galvanic effect of coupling 60-40 Pb-Sn solder-wiped "Monel" alloy to 70-30 (.41Fe) copper-nickel in sea water jet for 28 days at 15 fps., 24°C.

Valves and 90-10 Copper-Nickel Piping.

Valves with "M" and "G" bronze are frequently used without galvanic corrosion problems in 90-10 copper-nickel piping systems. The galvanic potentials of these bronzes are very close to that of the copper-nickel alloys and the corrosion of 90-10 in the BNFMR jet test should not be aggravated by galvanic coupling with either of these bronzes or with cast 90-10 copper-nickel alloy. The results of jet tests with galvanic coupling are summarized in Table IV. The lack of galvanic corrosion is evident in that the depth of attack in the impingement area did not vary over 0.002 inch in the test that was extended to a total of 56 days (twice the time in the other tests reported in this paper).

In certain applications some consideration is being given to valve bodies and fittings of aluminum-bronze, nickel-aluminum-iron bronze and aluminum-manganese-nickel-iron bronze. The galvanic behavior of these alloys is not yet sufficiently defined to warrant a detailed discussion until further experiments are completed. The aluminum bronzes may be susceptible to de-aluminumification (19), and the other bronzes appear to be adversely affected during brazing processes that would be involved in piping assemblies. The relationship

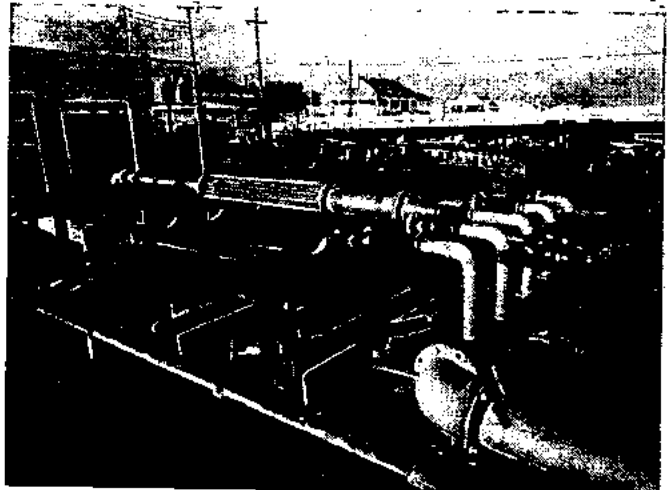


FIG. 25. — Experimental tube bundle and water box for evaluating corrosion effects in sea water

between heat treatment of these bronzes and their galvanic behavior has not been clearly defined.

Most grades of stainless steel are susceptible to pitting and crevice corrosion, but the higher alloy content the better has been their resistance to this attack. One of these compositions (19-21 Cr, 28-30 Ni, 3.5-4.5 Cu, 2.5-3 Mo, 1.5 max. Si, 0.7 Mn, 0.07 C, bal. Fe), commonly called alloy 20 stainless steel, has excellent resistance to this localized attack in sea water. Its use as a valve material in certain chemical service, especially for sulfuric acid, has been well established. Its resistance to corrosion in sea water has prompted a service test to determine if any undesirable galvanic effects would develop when alloy 20 valves are used in 90-10 copper-nickel alloy sea water piping. Four 1 1/2" alloy 20 valves with flanges were placed between two 1 1/2" 90-10 (1.5 Fe) pipe sections. Two valves were in a line with a velocity of < .01 ft. per second, one insulated from the pipe and one electrically bonded. The other two were similarly installed without insulating in a line with a velocity of 3.7 ft. per second (fig. 26). After two years in this service, the adjoining pipe sections were examined and their weight losses determined.

Before this service test the valves had been in sea water service for four to six years, and after this test (total of six to eight years of service) they were in nearly perfect condition. Only slight crevice corrosion had occurred on a flange face. A comparison of the copper-nickel piping after two years revealed evidence of galva-

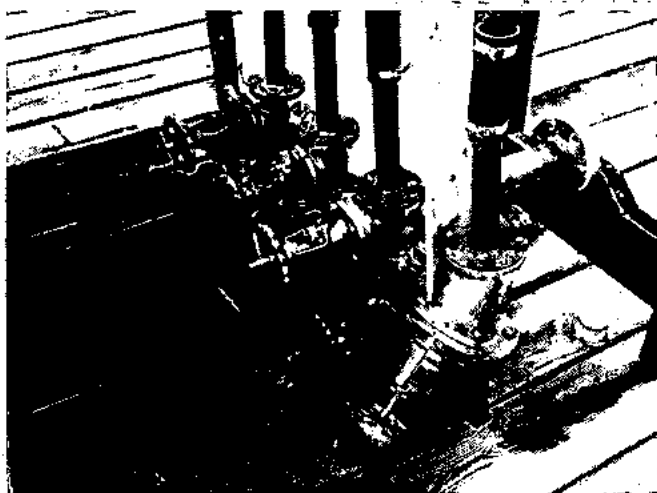


FIG. 26. — Installation of alloy "20" valves in 90-10 copper-Nickel sea water discharge pipes.

nic corrosion. The weight losses of the galvanically coupled pipe sections was 3.2 times the weight losses of the insulated sections. Final surface condition is shown in figure 27 of the inlet pipe and flange of 90-10 that had been coupled to an alloy 20 valve. Since the stainless steel alloy 20 is distinctly more noble than 90-10 copper-nickel (— 150 mv. for alloy 20 vs. — 290 mv. for 90-10), the galvanic effects are in the expected direction. It would appear, therefore, that, until contradictory evidence is obtained, the combination of alloy 20 valves in copper-nickel pipe systems should be avoided, especially in critical pipe systems.

Copper and Nickel Alloys in Sea Water Pumps.

Because of its good resistance to impingement attack, the cast "Monel" alloy 505 (64 Ni, 29 Cu, .08 C, .80 Mn; 2.00 Fe, .008 S, 4.00 Si) has performed well as an impeller

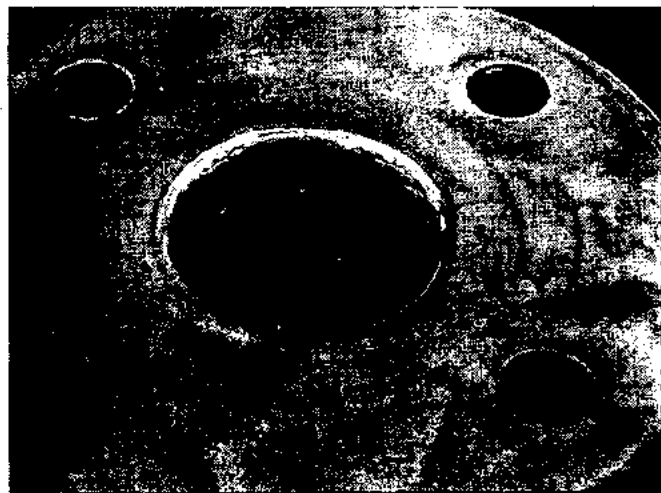


FIG. 27. — 90-10 copper-nickel inlet flange and pipe section after two years' service in contact with alloy 20 valve at 3.7 ft. per second.

material in sea water service, providing the service does not involve cavitating conditions as may occur with a suction pressure that is too low or when an impeller is not properly designed. These impellers are frequently used in bronze centrifugal pumps without causing excessive galvanic corrosion of the casing. There has been a history of short service life of bronze wear rings when



FIG. 28. — Bronze wear rings after two months in centrifugal sea water pump with bronze casing and "Monel" alloy 505 impeller and K-500 shaft.

used in bronze centrifugal pumps with "Monel" alloy 505 impellers and "Monel" alloy K-500 (65.0 Ni, 0.15C, .60 Mn, 1.00 Fe, .005 S, .15 Si, 29.5 Cu, .50 Ti, 2.80 Al) pump shafts. These pumps operate at 3550 RPM to provide 450 gallons of sea water per minute to special test installations at the Harbor Island laboratory. In service with this combination bronze wear rings require replacement within less than 60 days. The condition of bronze rings is illustrated in figure 28 after the pump had been in sea water service for two months. "Monel" alloys K-500 and 505 are quite similar to "Monel" alloy 400 in their galvanic behavior and, hence, would be expected to intensity corrosion on the bronze rings.

A number of materials have been tested as wear rings in these pumps, including "Monel" alloys 400 and 505, 70-30 (0.5 Fe) copper-nickel and plastic. The change in dimensions due to wear and corrosion are given in Table V. The best combination has been "Monel" alloy 400 impeller rings running against "Monel" alloy 505 casing rings that have indicated a total loss in clearance of only 0.0017 inch in 23 months. In contrast the bronze to bronze combination lost over ten times as much in clearance (0.020 inch) in less than six months. Plastic rings have been relatively poor. The 70-30 copper-nickel is better than the bronzes but has not performed

EFFECTS OF POLLUTION AND WATER TREATMENT ON CORROSION

Chlorination.

Chlorine is regularly used in sea water at the intakes of land-based power plants to control fouling growths in the sea water piping. Some operators inject chlorine on an intermittent schedule and others on a continuous one. F. L. LAQUE (20) has shown that chlorination in proper concentrations does not cause an increase in the corrosion of 70-30 copper-nickel piping. The "Monel" alloys and 90-10 copper-nickel are not adversely affected under similar operating conditions.

Other Water Treatments.

Occasionally special chemicals may be deliberately added to sea water for special purposes. The effects of these treatments on corrosion will be specific, and each treatment must be treated separately. As one example,

With scale



Scale removed

FIG. 29. — Surface condition of 90-10 (1.5 % Fe) Condenser Tube after exposure for nine years to treated sea water in electric power plant on Tampa Bay, Florida (before and after removal of scale).

as well as the "Monel" alloys. More recently the precipitation hardened stainless steel type 17-4 PH (16.5 Cr, 4 Ni, 4 Cu, .15-.45 Cb plus Ta, 1.0 Si, .03 S, .04 P, 1.00 Mn, .07 C) has been installed as wear rings in one of these pumps and has shown no sign of wear or corrosion during its service of 17 months to date.

The peripheral speed of these pump impellers is of the same order as the velocities that are employed in the high speed jet test apparatus of figure 9. According to the impingement data obtained, 70-30 (0.5 % Fe) copper-nickel alloy would be expected to suffer impingement damage when used as wear rings, impellers and casings of high speed centrifugal pumps. This has been confirmed with the operation of another pump of 70-30 construction, which had the composition : 67.1 Cu, 30 Ni, 1.22 Mn, .48 Si, .63 Cb, .43 Fe, < .06 Zn, .004 Pb, .014 Al, < .06 Ti, .005 P, .004 S, < .012 Sn. This alloy has impingement resistance properties that are similar to the wrought 70-30 (0.5 Fe) which has been discussed previously. During sea water service of about eleven months, the impeller has exhibited evidence of considerable impingement attack. The limited data for 70-30 (5.0 % Fe) in the high velocity jet tests (Table II) would indicate a cast 70-30 alloy of similar iron content may be useful in this service.

at an electric generating plant near Tampa, Florida, the Tampa Bay water is reputed to be free from pollution; but to control a severe slime condition, the steam condensers were flooded at regular intervals over a six-year period with a solution of copper sulfate and later with an arsenic compound. The treating schedule has not been clearly described, but service during a nine-year period resulted in the formation of thick scales which are entirely unlike the thin film of corrosion products that adheres to 90-10 copper-nickel condenser tubes when performing in normally clean sea water service.

During the plant operation, sea water passed through 90-10 (1.5 % Fe) tubes at a calculated velocity of six ft. per second. After nine years in this service, a tube was removed and cut for examination. A few small green nodules at scattered points revealed sites where pitting was active. The remaining surface was covered by a thick, rough brown scale shown in figure 29. These deposits were carefully removed to reveal pits under each green mound. A simple experiment indicates that the pitting was a result of local galvanic cell action between the scaled surface and small bare surfaces where the scale was chipped or broken away, perhaps by shell fragments that might be carried along with the water. For this experiment a wire was soldered to the end of a small length of the split tube, which was then carefully coated with an insulating paint over its entire scaled surface so as to leave exposed only one pit. A wire was also attached to a second similar section of the split tube about four inches long. All active pits on this piece were carefully coated with the same paint so as to leave exposed only the surfaces with intact scale. These pieces were then immersed in flowing sea water and their galvanic potentials measured at frequent intervals over a period of twenty-four hours. The bare pitted area had a galvanic potential of — 225 mv. vs. saturated calomel, which was about 60 millivolts more active than the scaled specimen (— 165 mv.). Upon electrically coupling these two specimens through a low resistance microammeter, they generated a current of about 25 microamperes. The area of the exposed pit was estimated at .04 sq. in. and the scaled surface at 6.25 sq.

in. The corrosion current in that pit, therefore, was of the order of 0.6 milliampere per square inch — a very sizable anodic current density.

To further explore the effects of scales on 90-10 copper-nickel, a second experiment with three specimens in sea water was initiated. The first specimen was cleaned and exposed with a bare surface. The second was carefully shielded with a tight wrapping of fine filter paper. This was exposed in sea water at 200°F for ten days to develop a scale of salts, and it was then exposed along with the first two specimens. Wires had previously been attached to each specimen to provide a contact for potential measurements which were made with a laboratory potentiometer and a saturated calomel reference electrode.

The potentials were measured at several intervals during a nine-day period and are plotted in figure 30. As in the previous experiment, the shielded surfaces were approximately 60 mv. more noble than the bare surface. Accordingly, it would be reasonable to conclude that any operating condition that could promote the formation of scales over the tube surfaces not only reduce heat transfer but can cause localized pitting as noted in the Tampa, Florida condenser tubes.

Sea Water Polluted by Sulfides.

As in the treatment of corrosion by treated sea water, corrosion in polluted sea water will largely depend upon the nature of the pollutant. In some harbors and estuarine waters, pollution may occur because of specific effluents from chemical processing plants. It frequently may be due to untreated sewage or to decaying organic materials. In the last two instances the specific chemical that affects the corrosivity of sea water is hydrogen sulfide.

Several years ago a steam electric generating station in the harbor at Havana, Cuba began to encounter many failures of copper alloy condenser tubes, including in succession Admiralty brass, aluminum brass, 90-10 and

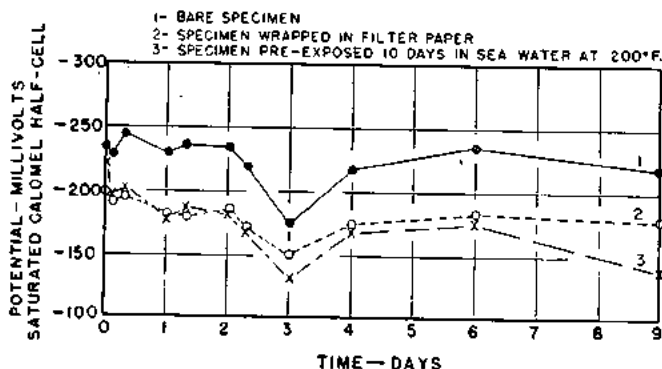


FIG. 30. — Galvanic potentials of 90-10 (1.5 Fe) copper-nickel alloy in flowing sea water (bare alloy, shielded alloy and scaled alloy).

70-30 copper-nickels. The tube failures generally were characterized by thick films of black copper sulfide corrosion products. This damage was caused by harbor water that was polluted by untreated sewage being discharged into the harbor near the power plant. A series of tests were conducted by exposing racks or spools holding small circular specimens of many metals and alloys. All copper-base alloys were severely corroded during 12-month exposure tests: copper — 28 MPY, 90-10 Cu-Ni — 25 MPY, 70-30 Cu-Ni — 12 MPY, "Monel" alloy 400 — 6 MPY (.022" pits in one yr.), nickel — 8 MPY (.034" pits in nine mos.).

A laboratory test under controlled conditions was conducted at Harbor Island. One set of tubes, 1/2" diameter by 6" long, were exposed to clean sea water flowing through them at 7.5 ft. per sec. for 64 days. A similar set of tubes were exposed for the same period to sea water containing 4 parts per million (PPM) of added hydrogen sulfide and flowing at 7.5 ft. per second.

When the test was terminated, a black film, approximately 1/8" thick, was noted on the surfaces of all specimens exposed to the water containing hydrogen sulfide. The specimens were cleaned to remove all corrosion products and weighed. Corrosion rates are given in Table VI. It is noted that all materials suffered severe corrosion in the polluted water, whereas the copper-nickel alloys and bronzes exhibited low corrosion rates in clean sea water.

This form of corrosion by sulfide pollution was observed under another set of circumstances. A fleet of fishing vessels operating out of Gloucester, Massachusetts was fitted with "Monel" alloy K-500 propeller shafts, which normally give excellent performance in such service. These vessels went to sea each morning and returned at night. Their "catch" of fish was delivered to a processing plant as they were moored alongside overnight. Severe pitting developed on the propeller shafts, which was traced to pollution of sea water from refuse that was dumped into the harbor under the fishing boats. As this decayed hydrogen sulfide was released to pollute the harbor water and corrode the propeller shafts, this nightly exposure for 12 to 16 hours out of every 24 was sufficient to cause high corrosion rates and pitting on the "Monel" alloy K-500 shafts.

Investigations of these problems of sulfide pollution suggested the use of titanium or Hastelloy "C" alloy (2.50 Co, 15.5 Cr, 16.0 Mo, 4 W, 5.5 Fe, 1.0 Mn, .08 C, bal. Ni) for the condenser tubes in Havana Harbor and "Ni-o-nel" (*) alloy 825 (41.8 Ni, .03 C, .65 Mn, 30.0 Fe, .007 S, .35 Si, 1.80 Cu, 21.5 Cr, .15 Al, .90 Ti, 3.0 Mo) for the boat shafting. "Ni-o-nel" alloy 825 shafting was installed as a trial in one fishing boat in Gloucester and was still in an uncorroded condition when inspected two years later.

SUMMARY

A general discussion has been presented on the corrosion of copper, nickel and copper-nickel alloys in sea water. While not comprehensive, it has touched on the effects of various factors such as velocity, galvanic relationships and pollution. Corrosion experience with regard to useful applications of these alloys and to their limitations have been reviewed. Certain items worthy of new research have been mentioned.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge the help of their associates on the staff of the Harbor Island (Kure Beach) Laboratory at Wrightsville Beach, North Carolina in conducting many of the experiments described in this paper.

(*) Registered Trade Mark.

TABLE I

RESULTS OF CORROSION TESTS AT KURE BEACH WITH CLEAN SEA WATER IN BNFMRA JET TEST APPARATUS (*)

| Cu-Ni Alloy | MAX. DEPT OF ATTACK | WT. LOSS | COMPOSITION % | | | | | | | |
|----------------------------|---------------------|----------|---------------|------|------|------|------|------|-------|------|
| | | | Cu | Ni | Fe | Al | Zn | Mn | Si | P |
| | — inch | gms. | | | | | | | | |
| 95-5 (1.4 Fe)..... | .006 | 0.414 | 92.9 | 5.12 | 1.41 | — | — | 0.55 | — | 0.04 |
| 90-10 (0.7 Fe)..... | .007 | .220 | 89.1 | 9.84 | 0.71 | — | 0.20 | 0.19 | — | — |
| 90-10 (1.5 Fe)..... | .005 | .176 | 88.4 | 9.6 | 1.51 | — | — | 0.46 | — | — |
| 70-30 (.06 Fe)..... | .006 | .313 | 69.1 | 30.3 | 0.06 | — | 0.15 | 0.48 | — | — |
| 70-30 (0.5 Fe)..... | .004 | .093 | 68.9 | 30.2 | 0.47 | — | — | 0.45 | — | — |
| 70-30 (0.6 Fe, 1.24 Al)... | .000 | .085 | 67.6 | 29.9 | 0.59 | 1.24 | — | 0.60 | 0.009 | — |

(*) Test Conditions : Jet velocity = 15 ft. per sec.
 Air added = 2-4% by volume.
 Duration of test = 28 days.
 Average Sea Water Temperature = 26° C.

TABLE II

CORROSION RATES OF MATERIALS SUBJECTED TO IMPINGEMENT BY HIGH VELOCITY SEA WATER

| MATERIAL | TEMPERATURE | SEA WATER VELOCITY (1) | CORROSION RATE |
|------------------------------|-------------|------------------------|----------------|
| | °C | ft. per sec. | mils per yr. |
| Nickel 200 (2)..... | 27 | 132 | 0.5 |
| "Monel" alloy 400 (3)..... | 11 | 141 | 0.4 |
| "Monel" alloy K-500 (4)..... | 11 | 141 | 0.4 |
| 70-30 Cu-Ni (0.5 % Fe)..... | 11 | 141 | 48. |
| 70-30 Cu-Ni (0.5 % Fe)..... | 17 | 137 | 54. |
| 70-30 Cu-Ni (0.5 % Fe)..... | 24 | 136 | 55. |
| 70-30 Cu-Ni (0.5 % Fe)..... | 26 | 117 | 76. |
| 70-30 Cu-Ni (5.0 % Fe)..... | 26 | 117 | 7.0 |
| "G" Bronze (5)..... | 28 | 138 | 43. |
| 90-10 Cu-Ni (1.5 % Fe)..... | 18 | 128 | 34. |
| Med. Carbon steel.. | 10 | 142 | 120. |
| Med. Carbon steel.. | 17 | 137 | 180. |
| Med. Carbon steel.. | 27 | 133 | 310. |

(1) Water velocity affected by tide level and efficiency of pumps during course of investigations.

(2) Nickel 200 = 99.43 Ni, .05 Cu, .05 Si, .25 Mn, .005 S, .03 C.

(3) "Monel" alloy 400 = 63-70 Ni, balance Cu, .03 max. C, 2.00 max. Mn, 2.50 max. Fe, .024 max. S, .50 max. Si.

(4) "Monel" alloy K-500 = 63.0-70.0 Ni, balance Cu, 2.00-4.00 Al, 0.25-1.00 Ti, 0.25 max. C, 1.50 max. Mn, 2.00 max. Fe, 0.01 max. S, 1.00 max. Si.

(5) "G" bronze = 88 Cu, 10 Sn, 2 Zn.

TABLE III

GALVANIC POTENTIALS OF NICKEL, COPPER AND OTHER ALLOYS IN FLOWING SEA WATER (VELOCITY — 13 FT. PER SEC. EXCEPT WHERE NOTED)

| METAL OR ALLOY | TEMPERATURE | VOLT VS. SAT'D. CALOMEL |
|-------------------------------|-------------|-------------------------|
| | °C | |
| Zinc..... | 26 | -1.03 |
| Mild steel..... | 24 | 0.61 |
| Gray cast iron..... | 24 | .61 |
| Austenitic Cast Iron (2)..... | 14 | .47 |
| Copper..... | 24 | .36 |
| Admiralty brass..... | 24.6 | .36 |
| Gunmetal..... | 24 | .31 |
| Aluminium brass..... | 24.6 | .29 |
| Admiralty brass..... | 11.9 | .30 (1) |
| Lead-Tin Solder (50-50)..... | 17 | .28 |
| 90-10 Cu-Ni (1.4 Fe)..... | 6 | .24 |
| 90-10 Cu-Ni (1.4 Fe)..... | 17 | .29 |
| 90-10 Cu-Ni (1.5 Fe)..... | 24 | .22 |
| 70-30 Cu-Ni (.51 Fe)..... | 6 | .22 |
| 70-30 Cu-Ni (.51 Fe)..... | 17 | .24 |
| 70-30 Cu-Ni (.51 Fe)..... | 26.7 | .20 |
| "Monel" (*) alloy 400..... | 22 | .11 |
| Nickel 200..... | 25 | .10 (1) |
| Titanium..... | 27 | — .10 |
| Graphite..... | 24 | + .25 |
| Platinum..... | 18 | .26 (1) |

(1) Sea water velocity = 7.8 ft. per sec.

(2) "Ni-Resist" Ductile (*) Cast Iron Type D-2 (3.0 C, 1.5-3 Si, 7-1.25 Mn, 18-22 Ni, 1.75-2.75 Cr).

(*) Registered Trade Mark.

TABLE V

CHANGE IN DIMENSIONS OF WEAR RINGS IN CENTRIFUGAL
SEA WATER PUMPS (3 550 RPM, 450 GPM, BRONZE
CASING, MONEL ALLOY 505 IMPELLER)

| Casing Ring | | Impeller Ring | | Total Change in Clearance | Operating Time Months |
|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Material | Inch Lost Per Month | Material | Inch Lost Per Month | | |
| Bronze | .0067 | Bronze | .013 | inch | 1.9-6.2 |
| "Monel" alloy 400 | .0047 | "Monel" alloy 400 | .0012 | .020 | 5.6 |
| "Monel" alloy 505 | .0005 | "Monel" alloy 400 | .0012 | .006 | 4.5-23 |
| Plastic | .0075 | "Monel" alloy 400 | .0005 | .0017 | 4.3 |
| 70-30 Cu-Ni | .0049 | 70-30 Cu-Ni | .0050 | .008 | 4 |
| Pb-Sn bronze | .010 | 70-30 Cu-Ni | .0043 | .0099 | 7.1 |
| "Monel" alloy 400 | .0025 | 70-30 Cu-Ni | .0105 | .0143 | 2 |
| | | | | .0130 | |

TABLE IV

GALVANIC EFFECTS ON RESULTS OF BNFMR
JET TESTS OF 90-10 COPPER-NICKEL
(56 days, 15 f.p.s., 3 % air added,
28°C, jet specimens 1 1/2" x 3 1/2")

| COUPLED ALLOY AWAY FROM JET | | CORROSION OF JET SPECIMEN | | |
|--------------------------------|---------|------------------------------|---------------------------------|--------------|
| MATERIAL | AREA | WT. LOSS | DEPTH OF AT- TACK INCH | AVER- AGE |
| | sq. in. | gm. | | |
| Wrought 90-10 (1) | 0 | .306 | .0030 | |
| Wrought 90-10 (1) | 0.58 | .281 | .0025 | |
| Wrought 90-10 (1) | 2.2 | .306 | .0033 | |
| Wrought 90-10 (1) | 8.3 | .321 | .0026 | |
| Wrought 90-10 (1) | 18 | .308 | .0025 | .0028 |
| Cast 90-10 (2) | 0.77 | .307 | .0032 | |
| Cast 90-10 (2) | 2.6 | .282 | .0024 | |
| Cast 90-10 (2) | 8.1 | .305 | .0040 | .0032 |
| "M" Bronze (3) | 0.76 | .344 | .0026 | |
| "M" Bronze (3) | 2.5 | .369 | .0029 | |
| "M" Bronze (3) | 9.0 | .366 | .0025 | |
| "M" Bronze (3) | 19.6 | .366 | .0016 | .0024 |
| "G" Bronze (4) | 0.76 | .234 | .0017 | |
| "G" Bronze (4) | 2.5 | .319 | .0019 | |
| "G" Bronze (4) | 9.0 | .341 | .0018 | |
| "G" Bronze (4) | 19.6 | .315 | .0021 | .0019 |
| Average | | .317 | .0022 | |

(1) Wrought 90-10 = 88.06 Cu, .10 Zn, 1.36 Fe, 9.98 Ni, .50 Mn, Pb < .02.

(2) Cast 90-10 = 86.05 Cu, 12 Ni, 1.05 Fe, 0.77 Mn, 0.13 Si.

(3) "M" Bronze = 88 Cu, 6 Sn, 4 Zn, 1.5 Pb, .75 Ni (nominal).

(4) "G" Bronze = 88 Cu, 10 Sn, 2 Zn (nominal).

TABLE VI

CORROSION OF CONDENSER TUBES
IN POLLUTED AND CLEAN SEA WATER

Velocity — 7.5 FPS
Duration = 64 days

| TUBE ALLOY | CORROSION RATES - MPY | |
|--------------------|-----------------------|-------------------------------------------|
| | CLEAN S.W. | POLLUTED S.W. (3 PPM H ₂ S) |
| 90-10 Cu-Ni | 3 | 34 |
| 70-30 Cu-Ni | 5 | 26 |
| 2 % Al Brass | 3 | 22 |
| 6 % Al Bronze | 5 | 21 |
| As Admiralty Brass | 3 | 35 |
| Phos. Copper | 14 | 105 |

REFERENCES

1. — *Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes*, 10th Edition, table 16, p. 254. Published by the American Public Health Association, Inc.
2. — H. H. UHLIG. *Corrosion Handbook*, p. 407, John Wiley and Sons, New York, 1948.
3. — *Ibid.*, pp. 393 and 399.
4. — F. L. LAQUE and J. F. MASON, Jr. "The Behavior of Iron Modified 70-30 Cupro-Nickel Alloy in Some Petroleum-Industry Environments", *Amer. Petroleum Inst.*, 30 M (III), 103-119 (1950).
5. — W. C. STEWART and F. L. LAQUE. "Corrosion Resisting Characteristics of Iron Modified 90-10 Cupro Nickel Alloy", *Corrosion*, 8, 259-277 (1952).
6. — F. L. LAQUE. "The Behavior of Nickel-Copper Alloys in Sea Water", *J. Amer. Naval Engrs.*, 53 (No. 1), p. 29 (February 1941).
7. — T. P. MAY and H. A. HUMBLE. "Effectiveness of Cathodic Currents in Reducing Crevice Corrosion and Pitting of Several Materials in Sea Water", *Corrosion*, 8, 50-56 (1952).
8. — British Non-Ferrous Metals Research Association, "Effect of Minor Constituents (Iron and Manganese)", B.N.F.M.R.A. Rept. D31, 1939.

9. — G. L. BAILEY. "Copper-Nickel-Iron Alloys Resistant to Sea-Water Corrosion", *J. Inst. Metals*, 79, 243-292 (1951).

10. — A. W. TRACY and R. L. HUNGERFORD. "The Effect of the Iron Content of Cupro-Nickel on Its Corrosion Resistance in Sea Water", *Proc. A.S.T.M.*, 45, 591-617 (1945).

11. — R. MAY and R. W. DEVERE STAGPOOLE. "The Jet Impingement Apparatus for the Assessment of Corrosion by Moving Sea Water", *J. Inst. Metals*, 77, 331-344 (1950).

12. — P. T. GILBERT and F. L. LAQUE. "Jet Impingement Tests", *Jour. Electrochemical Society*, 101, 448-455 (1954).

13. — Unpublished discussions, Meeting of the Sea Horse Institute, Wrightsville Beach, N. C., June 4-8, 1963.

14. — F. L. LAQUE. "Theoretical Studies and Laboratory Techniques in Sea Water Corrosion Testing Evaluation", *Corrosion*, 13, 303t-314t (1957).

15. — J. W. GODFREY. "Clad Alloy Metal for Corrosion Resistance and Heat Exchanger Made Therefrom", U. S. Patent 3,053,511, September 11, 1962.

16. — W. A. WESLEY, H. R. COPSON and F. L. LAQUE. "Some Consequences of Graphitic Corrosion of Cast Iron", *Metals and Alloys*, December 1936.

17. — T. P. MAY, J. F. MASON, Jr. and W. K. ABBOTT. "Austenitic Nickel Cast Irons in the Petroleum Industry", *Materials Protection*, 1, 40-56 (1962).

18. — H. A. TODHUNTER. "Sea Water Exposure of 70-30 Cupro-Nickel Surface Condensers", *Corrosion*, 16, 226t-228t (1960).

19. — B. UPTON. "The Corrosion Resistance in Sea Water of Medium Strength Aluminum Bronzes", 2nd International Congress on Metallic Corrosion, Extended Abstracts, 64-65 (March 11, 1963), New York.

20. — F. L. LAQUE. Discussion of Paper by V. B. VOLKENING, "Corrosion of Steel Pipe by Chlorinated Seawater at Various Velocities", *Corrosion*, 6, 128 (1950).

DISCUSSIONS

Mr. G.P. SMEDLEY. — Stated that many Owners of merchant ships found that repair and replacement costs of seawater piping were major items. The paper is most useful as it contains valuable guidance on material selection and practises to minimise service failures due to the various form of corrosion.

In some cases unfavourable experience had led Ship Owners to restrict average seawater velocities through aluminium brass and 90-10 copper-nickel alloy pipes and tubes to about 8 ft/sec. This was equivalent to a velocity head of about one foot, a severe limitation. It appeared therefore that there was scope for the development of superior materials which would withstand higher seawater velocities thereby reducing the sizes of the pipes and the costs.

Although it may be beyond the scope of the paper, the Authors did not refer to austenitic stainless steel pipe for seawater services in ships. Would they give their views on the possible use of such steel?

A number of engine builders considered that somewhat higher average seawater velocities could be used for the design of large bore pipes than for condenser tubes. Do the Authors agree? if so could they give any indication of the order of the average velocities for the two cases assuming the use of pipes and tubes of the 90-10 Copper-nickel alloy?

REPLY. — On the subject of stainless steel, type 316 pipe was used some years ago to handle firstly de-ionized water and subsequently sea water. Some troubles were experienced with stress-corrosion cracking in the latter case.

More recent experience in the U.S.A. has shown that in certain types of service and with proper installation and maintenance type 316 stainless steel tubes can be used in sea water but as a rule we consider their use is best restricted to inland water.

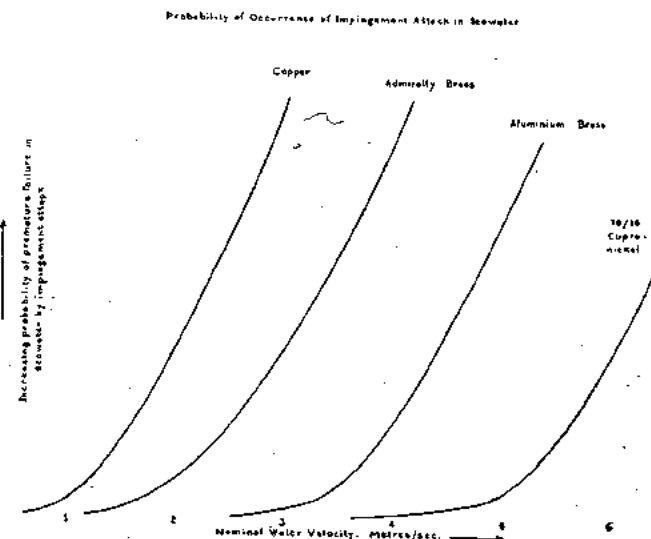
Referring to permissible water velocities in 90/10 cupro-nickel pipes the actual value depends on a number of factors including pipe size, the presence of bends and their radii, and the type of fittings installed in the system.

— Dr P.T. GILBERT. — I should like to comment on the results of jet impingement tests given by Dr May. The slide shown appeared to indicate that average depths of attack in these tests were about 0.001 - 0.002 in. for the 90/10 and 70/30 cupro-nickel alloys, 0.005 in. for aluminium brass and 0.006 in. for Admiralty brass. When this test is carried out in laboratories in the United Kingdom, using the same type of apparatus and similar testing conditions, it is normal to obtain, with clean seawater, virtually no attack on the resistant materials such as the cupro-nickels and aluminium brass and much deeper attack on the less resistant materials such as Admiralty brass. The difference is probably attributable to the recirculation of a limited volume of water in the British tests as compared with once-through flow at Harbor Island, a matter discussed in a paper by GILBERT and LAQUE (*J. Electrochem. Soc.* 1954, 101, 448). It is somewhat surprising that results correlating well with practical experience should be obtained with recirculating water, but an advantage of testing in this way seems to be that when comparing different alloys it is much easier to obtain significant

results when depths of attack vary from nil to a high figure (such as, say, 0.1 in.), than when the results for all materials fall within the very narrow range of about 0.001 - 0.006 in.

The contribution to the discussion by Mr. Smedley contained the surprising statement that in some quarters the maximum nominal water speed in salt water pipelines is considered to be about 8 ft./sec., for any of the normally used copper alloys. Many pipelines are giving good service on board ship in resistant materials such as aluminium brass or 90/10 cupro-nickel with the nominal velocity at this or a higher figure.

The nominal velocity is not the only, or perhaps even the most important, factor to be taken into account in considering the possibility of the occurrence of impingement attack, or corrosion-erosion, in salt water pipelines. The design and construction of the system is all important since the most severe conditions occur where local turbulence is generated at sharp bends, misaligned flanges, partly opened valves, etc. Despite the deviations from optimum flow conditions that inevitably occur in practice, I cannot recall a single instance of failure by impingement attack of a salt water pipeline of either aluminium brass or 90/10 cupro-nickel in marine service. I suggest that taking a broad view of experience over the whole marine field, representing good and bad design and construction, and the whole range of pipe sizes and shapes, it would be possible to represent the behaviour of the various copper alloys by the diagram shown in Fig. 1 which relates probability of premature failure by impingement attack, to design water velocity.



INFLUENCE DES « WASH-PRIMERS » ET AUTRES TRAITEMENTS DE SURFACE SUR LE COMPORTEMENT DES PEINTURES SOUMISES A L'EAU DE MER ET A L'ATMOSPHERE MARINE

PAR S. MIL

Ingénieur Technicien A.I.T.C. Sy.

A.B.E.M.
BELGIQUE

L'étude des problèmes posés par la protection des coques de navires et des constructions métalliques immergées dans l'eau de mer ou subissant l'action de l'atmosphère marine figure, depuis 1954, au programme général des travaux de la Commission de Corrosion de l'Association Belge pour l'Etude, l'Essai et l'Emploi des Matériaux ABEM IV (1).

Les divers essais entrepris par cette Commission dans le domaine de la corrosion marine ont essentiellement pour objet :

— L'examen comparatif des divers types de revêtements préconisés pour la protection des constructions navales ;

— L'examen des méthodes de préparation des surfaces métalliques ainsi que des conditions particulières d'application des peintures ou autres revêtements utilisables pour la protection de l'acier contre la corrosion marine.

On sait, en particulier, que les délais assez longs qui séparent généralement le moment de la préparation des surfaces à peindre de celui de l'application définitive du système protecteur favorisent l'apparition de la rouille sur les surfaces métalliques décapées et sont incompatibles avec l'efficacité ultérieure de la protection.

Pour faciliter ces opérations, on a suggéré, entre autres, l'emploi de « wash-primers », produits basés sur les propriétés décapantes et passivantes de l'acide phosphorique (2).

La présente communication concerne les résultats des études de l'ABEM IV sur l'emploi, en milieu marin, des inhibiteurs de rouille et des « wash-primers » préconisés pour la protection des surfaces métalliques immédiatement après leur décapage.

Ces recherches comportent les aspects suivants :

1° Influence de la préparation des surfaces sur le comportement des peintures marines (essais témoins) ;

2° Influence de la préparation des surfaces sur le comportement des « wash-primers » et inhibiteurs de rouille ;

3° Examen comparatif de l'efficacité des divers « wash-primers » et inhibiteurs ;

4° Influence d'un délai d'attente entre l'application des « wash-primers » et celle de la peinture.

Parmi les différentes préparations de surface envisagées, seules ont été retenues celles qui sont utilisées couramment : sablage ordinaire, sablage humide, décapage à la flamme, décapage acide, grenailage ; certains essais ont, d'autre part, été effectués sur fonds soit décalaminés par oxydation naturelle, soit préparés sommairement par broissage manuel ordinaire de tôles brutes.

Les essais sont conduits en double exemplaire sur des éprouvettes peintes exposées, à Ostende d'une part en immersion continue dans les eaux du chenal du port, et d'autre part, en station atmosphérique située à front de mer.

A. Essais en immersion totale.

L'emplacement du radeau expérimental destiné à l'exposition des éprouvettes en immersion prolongée a été déterminé en tenant compte de plusieurs conditions :

— La composition et le mouvement de l'eau assez voisins de ceux que l'on rencontre en mer ;

— La reproductibilité des essais, le niveau d'immersion restant le même quelle que soit la hauteur des marées ;

— Les dimensions du radeau, suffisantes pour permettre l'immersion simultanée de plusieurs centaines d'éprouvettes métalliques ;

— L'accès commode lors des inspections des essais ;

— La possibilité de surveillance de l'installation.

Ce radeau (photographie n° 1) est ancré dans le chenal du port d'Ostende, et peut supporter 360 éprouvettes.

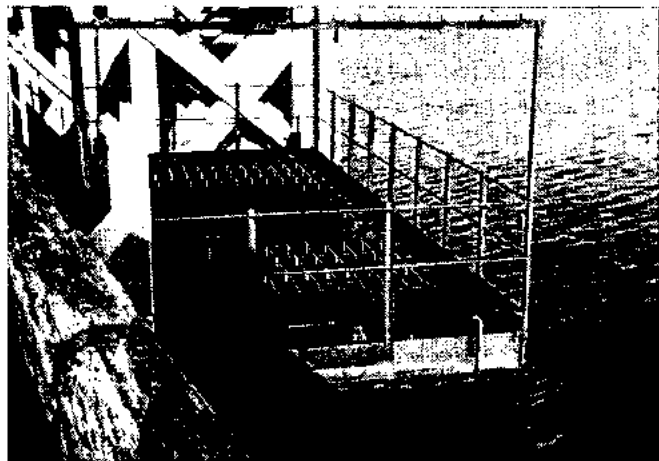


FIG. 1. — Radeau expérimental d'immersion totale des éprouvettes, ancré dans le chenal du port d'Ostende. — Capacité : 360 éprouvettes.

Les éprouvettes métalliques, constituées par des tôles de la nuance acier naval de dimensions $300 \times 250 \times 6$ mm (photographie n° 2), ont subi les différentes préparations et traitements de surface déterminés par la nature des essais et ont ensuite été recouvertes de deux couches de peinture anticorrosive (épaisseur moyenne pour les 2 couches : 90-100 microns) et d'une couche de peinture anti-salissures, constituant le système de protection type, défini dans l'annexe 2.

Après une durée d'immersion continue de 17 mois,

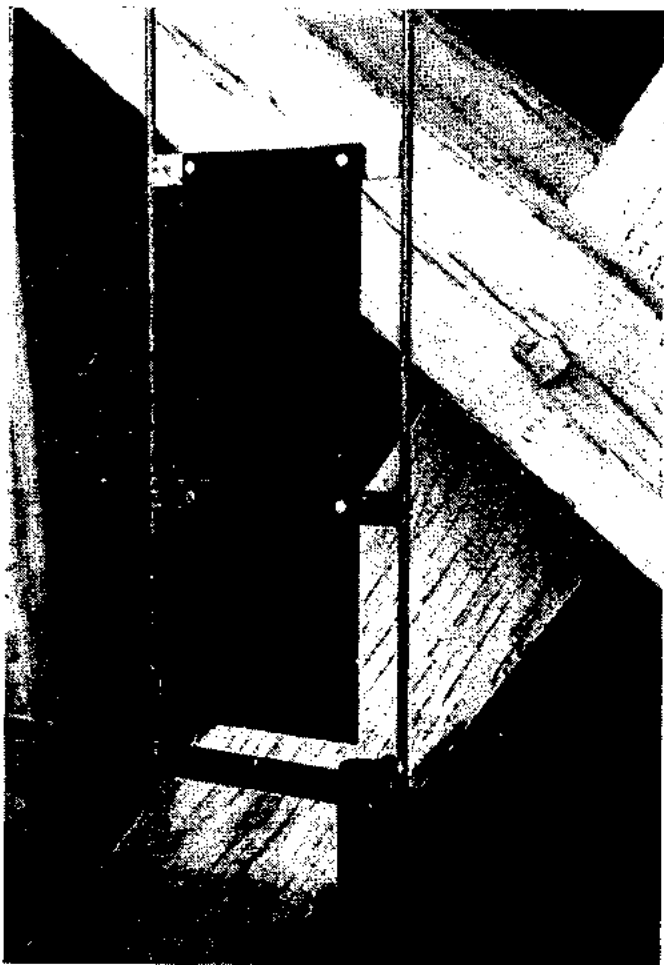


Fig. 2. — Eprouvettes utilisées pour les essais en immersion totale. Dimensions : 300 × 250 × 6 mm. Dispositif de fixation au radeau.

les éprouvettes ont été examinées sous l'angle de la corrosion et des autres altérations.

Les résultats principaux de ces observations sont repris ci-après.

1° Influence de l'état de surface avant peinture.

Ce groupe d'essais ne concerne que le système de protection type appliqué sur des éprouvettes ayant subi les préparations de surface précisées dans le tableau I.

TABLEAU I.

| PRÉPARATION DE LA SURFACE | CORROSION | FIGURES PROFONDEUR |
|-----------------------------------|-----------|--------------------|
| | % | mm |
| Sablage humide..... | Traces | Absence |
| Sablage sec..... | 0,30 | 0,2 |
| Grenailage..... | 0,05 | 0,2 |
| Décapage au chalumeau... | 0,56 | 0,2 |
| Décapage acide..... | 1,30 | 0,2 — 1 |
| Oxydation naturelle complète..... | 1,50 | 0,1 — 0,5 |
| Tôle brute..... | 2,50 | 0,1 — 0,5 |

Les pourcentages de corrosion sont estimés visuellement par comparaison avec l'échelle étalon créée par l'ABEM IV (3).

Il résulte de l'examen du tableau I que l'influence de la préparation des surfaces métalliques sur la tenue des peintures soumises à l'immersion dans les eaux du port d'Ostende est très marquée; les meilleures performances sont observées dans les cas où la surface du métal est préparée par abrasion (sablage, grenailage) ou encore décapée au chalumeau. Il convient de noter que l'application des peintures sur les éprouvettes décapées au chalumeau, a été effectuée lorsque celles-ci étaient encore chaudes.

Comme pour les phénomènes de corrosion en surface, l'importance des altérations en profondeur (piqûres) dépend de l'état de surface avant peinture; les cas les plus défavorables sont ceux du décapage acide, de l'oxydation naturelle et des éprouvettes n'ayant subi qu'un broissage manuel (tôles brutes). On note, de plus, l'absence des piqûres dans le cas du sablage humide.

2° Etude de l'influence de l'état des surfaces avant l'application des wash-primers.

Deux wash-primers furent appliqués sur des éprouvettes décapées au chalumeau ou décalaminées soit par oxydation naturelle, sablage ou grenailage. Les éprouvettes furent ensuite recouvertes du système de protection type.

TABLEAU II

| PRÉPARATION DE LA SURFACE | WASH-PRIMER N° 1 | | WASH-PRIMER N° 4 | |
|----------------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| | CORROSION | FIGURES PROFONDEUR | CORROSION | FIGURES PROFONDEUR |
| | % | mm | % | mm |
| Sablage humide..... | 0,10 | < 0,5 | 1,00 | 0,5 |
| Sablage sec..... | 0,20 | Absence | 0,22 | < 0,2 |
| Grenailage..... | 0,15 | Absence | 0,30 | 0,5 — 1 |
| Décapage au chalumeau..... | 0,16 | < 0,5 | 0,27 | < 0,5 |
| Oxydation naturelle..... | 0,37 | Absence | 5,00 | < 0,2 |

Les résultats de cette étude (tableau II) montrent que l'action bénéfique des wash-primers n° 1 et n° 4 est surtout apparue dans le cas du décapage au chalumeau; l'indice de corrosion comparé à celui des éprou-

vettes témoins (ne comportant pas de wash-primers, tableau I) est de 2 à 3 fois moins élevé; par contre, on observe une accentuation des piqûres par rapport aux éprouvettes témoins correspondantes.

On constate, d'autre part, l'avantage très net du wash-primer n° 1 sur le wash-primer n° 4 aussi bien au point de vue protection contre la corrosion en surface que contre les altérations en profondeur dont on note l'absence dans les cas du sablage sec, du grenailage et de l'oxydation naturelle.

On peut affirmer que le comportement du système-type a été déterminé simultanément par l'état de la surface du métal et la nature du revêtement inhibiteur appliqué en sous-couche.

3° Examen comparatif de l'efficacité des wash-primers et inhibiteurs.

Dans cette série, différents wash-primers et un inhibiteur ont été appliqués sur des éprouvettes sablées et ensuite recouvertes du système-type.

TABLEAU III

| WASH-PRIMER OU INHIBITEUR | CORROSION | PIQUES PROFONDEUR |
|------------------------------------|-----------|----------------------|
| | % | mm |
| Wash-primer n° 1 | 0,05 | 0,5 |
| Wash-primer n° 2 | 0,50 | 0,5 — 2 |
| Wash-primer n° 3 | 0,25 | 0,5 — 2 |
| Wash-primer n° 4 | 0,35 | 0,5 |
| Wash-primer n° 5 | 0,12 | 0,5 — 2 |
| Wash-primer n° 6 | 0,10 | 0,2 — 1 |
| Wash-primer n° 8 | env. | Absence. |
| | 0,05 | |
| Wash-primer n° 9 | 0,20 | 0,2 — 1 |
| Wash-primer n° 10 | 0,10 | 0,1 — 0,5 |
| Inhibiteur n° 2 | 0,47 | 2,5 |
| Essai témoin (sans wash-primer) | 0,30 | 0,2 |

La répartition de ces produits est la suivante :
2 wash-primers fabriqués spécialement pour la Commission n° 4 selon des spécifications bien établies ;

- 6 wash-primers de compositions commerciales ;
- 1 inhibiteur spécial agissant par passivation phosphatante à froid.

Les caractères généraux de ces différents produits figurent dans l'annexe 1.

La confrontation des résultats de corrosion du tableau III établit que dans le cas du système de protection type appliqué sur l'acier préparé par un sablage sec, les wash-primers nos 1, 3, 5, 6, 8, 9 et 10 appliqués en sous-couche ont conféré au métal une protection supplémentaire en immersion marine prolongée ; l'avantage est surtout marqué par l'emploi des wash-primers n° 8 et n° 1.

Toutefois, malgré leurs propriétés inhibitrices certaines, les wash-primers faisant l'objet de cette étude ont donné lieu — à l'exception du n° 8 — à des altérations en profondeur plus prononcées que celles constatées sur les éprouvettes témoins (ne comportant pas de wash-primer).

Le recours aux différents wash-primers ne peut donc être envisagé avec succès qu'après une connaissance suffisante de leurs propriétés inhibitrices.

En particulier, les essais ont montré la tenue remarquable du wash-primer n° 8 sur l'acier sablé protégé par le système de peintures type exposé dans les eaux du port d'Ostende.

4° Influence d'un délai d'attente entre l'application des « wash-primers » et celle de la peinture.

Le but de ces essais est de déterminer le délai acceptable entre l'application des wash-primers et de la première couche de peinture anti-corrosive.

Seize éprouvettes sablées furent recouvertes de deux wash-primers (n° 1 et n° 4) et exposées soit sous abri, soit à l'air libre pendant huit et trente-jours en présence de huit éprouvettes témoins sablées (non recouvertes de wash-primers).

Passé ce temps d'exposition, les éprouvettes furent recouvertes du système de peinture type et immergées.

TABLEAU IV

| NATURE DE L'ESSAI EN IMMERSION CONTINUE | DÉLAI D'ATTENTE : 8 JOURS | | | | DÉLAI D'ATTENTE : 30 JOURS | | | |
|-----------------------------------------------|---------------------------|-------------------|---------------|-------------------|----------------------------|-------------------|---------------|-------------------|
| | ENTREPOSAGE | | | | ENTREPOSAGE | | | |
| | SOUS ABRI | | A L'AIR LIBRE | | SOUS ABRI | | A L'AIR LIBRE | |
| | CORROSION | PIQUES PROFONDEUR | CORROSION | PIQUES PROFONDEUR | CORROSION | PIQUES PROFONDEUR | CORROSION | PIQUES PROFONDEUR |
| | % | mm | % | mm | % | mm | % | mm |
| Témoin (sans wash-primer.) | 1,25 | 0,2-1 | 0,55 | Absence | 1,32 | Absence | 3,0 | Absence |
| Wash-primer n° 1 | 0,95 | < 0,5 | 0,50 | 1,5 | 0,80 | 0,2 | 0,30 | 2-5 |
| Wash-primer n° 4 | 1,05 | 1 | 1,70 | 1,5 | 1,25 | 1-2 | 1,50 | 0,5-1 |

L'examen des résultats du tableau IV fait apparaître, en fonction des conditions d'application, une différence très nette du comportement du système-type selon que celui-ci comprend ou ne comprend pas de sous-couche de l'un des wash-primers n° 1 ou n° 4. En effet, si l'acier protégé par peinture semble être très sensible à la corrosion suite à une prolongation du délai d'attente entre la préparation de surface et la mise en peinture, l'action des wash-primers recouvrant les surfaces métalliques sablées semble éliminer ces influences défavorables : les taux de corrosion observés restent indépendants des conditions d'application précitées (délai d'attente prolongé entre

l'application des wash-primers et la mise en peinture définitive ; conditions ambiantes du lieu de mise en peinture), le wash-primer n° 1 montrant des qualités supérieures à celles du wash-primer n° 4.

Par contre, et surtout pour le wash-primer n° 1, les piqures sont assez développées et atteignent parfois une profondeur de 5 mm après 17 mois de séjour des éprouvettes dans les eaux du port d'Ostende.

Bien que les wash-primers développent une action bénéfique certaine en immersion marine prolongée, et particulièrement en ce qui concerne l'influence des conditions défavorables pouvant accompagner la mise en

peinture, leur utilisation, dans certains cas, expose le système protecteur à une corrosion localisée très intense dont le développement devient le siège d'altérations de l'acier sur une fraction assez importante de son épaisseur initiale.

B) Essais de corrosion en atmosphère marine.

Réalisée sensiblement sur le même thème que les essais en immersion totale, cette étude a été conduite dans une station expérimentale située à front de mer, à environ 20 mètres de l'estacade Est du port d'Ostende (photographie n° 3).



Fig. 3. — Station atmosphérique située à front de mer, à environ 20 mètres de l'estacade Est du port d'Ostende. Les éprouvettes sont inclinées à 45° et exposées à l'action des embruns.

Les essais, d'une durée de 106 mois, ont été effectués en double sur des éprouvettes en acier doux Thomas inclinées à 45° sur la verticale et directement soumises aux embruns.

Le type d'éprouvette, de dimensions 400 × 300 × 2 mm (photographie n° 4), correspond à celui adopté par le « Corrosion Committee » de la B.I.S.R.A.

Les systèmes protecteurs ont comporté :

— Une préparation de surface ;



Fig. 4. — Epreuves d'essais atmosphériques. Dimensions : 400 × 300 × 2 mm. Mode de fixation sur châssis portant les cadres orientables.

— Un traitement de surface, sauf pour les essais témoins ;

— Deux couches de l'une des peintures antirouille I, II, III ou IV ;

— Une couche de finition identique pour tous les essais (voir annexe 2).

L'épaisseur initiale des systèmes avait été comprise entre 120 et 190 microns.

1° Influence de la préparation et du traitement des surfaces avant l'application des peintures.

L'incidence de trois procédés de préparation des surfaces de l'acier sur le comportement du système protecteur a été étudiée dans divers cas de traitements par les wash-primers par phosphatation ou par passivation phosphatante (caractères de ces produits : définis dans l'annexe 1).

Le système protecteur avait comporté 2 couches de peinture I recouvertes d'une couche de la peinture de finition commune à tous les essais.

Le tableau V décrit les essais de ce groupe.

TABLEAU V

| PRÉPARATION DES SURFACES | TRAITEMENT DES SURFACES | CORROSION | ÉPAISSEUR MOYENNE |
|---------------------------|--------------------------------|-----------|-------------------|
| | | % | microns |
| Sablage sec | Wash-primer n° 1 | 0,06 | 160 |
| Sablage sec | Wash-primer n° 4 | 0,21 | 165 |
| Sablage sec | Passivation phosphatante | 0,15 | 146 |
| Sablage sec | Essai témoin | 0,22 | 160 |
| Décapage acide | Wash-primer n° 1 | 0,17 | 148 |
| Décapage acide | Wash-primer n° 4 | 0,70 | 138 |
| Décapage acide | Passivation phosphatante | 0,08 | 153 |
| Décapage acide | Phosphatation légère | 0,07 | 170 |
| Décapage acide | Phosphatation profonde | 0,06 | 152 |
| Décapage acide | Essai témoin | 2,60 | 168 |
| Oxydation naturelle | Wash-primer n° 1 | 9,40 | Non mesurée. |
| Oxydation naturelle | Wash-primer n° 4 | 3,25 | Non mesurée. |
| Oxydation naturelle | Passivation phosphatante | 0,48 | Non mesurée. |
| Oxydation naturelle | Inhibiteur commercial | 1,13 | Non mesurée. |
| Oxydation naturelle | Essai témoin | 0,32 | Non mesurée. |

Après 106 mois d'exposition en atmosphère marine, les résultats observés sur les éprouvettes témoins (sans wash-primer) ont montré :

1° L'avantage d'une préparation de surface par sablage ;
2° Un comportement assez satisfaisant par le recours à l'oxydation naturelle ;

3° Le désavantage très net d'une préparation de surface par décapage acide.

Ces trois procédés de préparation des surfaces combinés aux divers traitements mis en œuvre avant le peinturage définitif du matériel conduisent à une amélioration très marquée de la protection conférée à l'acier dans les cas ci-après :

- Sablage sec et wash-primer n° 1 ;
- Décapage acide et wash-primer n° 1 ;
- Décapage acide suivi de phosphatation légère ou de phosphatation profonde (avantage plus marqué dans ce dernier cas).

Dans le cas de l'oxydation naturelle, le recours aux traitements de surface précédents semble à déconseiller.

2° Influence de la composition des peintures sur le comportement des wash-primers.

Ce groupe d'essais avait pour objet d'étudier l'efficacité des wash-primers en fonction de la nature des couches des peintures subséquentes.

Quatre types de peintures antirouille ont été appliqués en deux couches sur trois wash-primers types. Le système protecteur avait, en outre, comporté la couche de finition identique pour l'ensemble des essais.

La préparation de surface a consisté en un sablage sec. Les observations recueillies après 106 mois d'essais sont reprises dans le tableau VI.

TABLEAU VI

| COMPOSITION DU SYSTÈME PROTECTEUR | CORROSION | ÉPAISSEUR MOYENNE |
|---------------------------------------------------------------|-----------|-------------------|
| | % | microns |
| Wash-primer n° 1 ; peinture I ; finition..... | 0,06 | 160 |
| Wash-primer n° 1 ; peinture II ; finition..... | 0,07 | 160 |
| Wash-primer n° 1 ; peinture III ; finition..... | 0,10 | 117 |
| Wash-primer n° 1 ; peinture IV ; finition..... | 0,17 | 162 |
| Wash-primer n° 2 ; peinture I ; finition..... | 0,23 | 183 |
| Wash-primer n° 2 ; peinture II ; finition..... | 1,27 | 138 |
| Wash-primer n° 2 ; peinture III ; finition..... | 0,42 | 117 |
| Wash-primer n° 2 ; peinture IV ; finition..... | 12,5 | 145 |
| Wash-primer n° 4 ; peinture I ; finition..... | 0,19 | 165 |
| Wash-primer n° 4 ; peinture II ; finition..... | 0,68 | 130 |
| Wash-primer n° 4 ; peinture III ; finition..... | 0,22 | 125 |
| Wash-primer n° 4 ; peinture IV ; finition..... | 0,92 | 162 |
| Aucun Wash-primer ; peinture I ; finition (essai témoin)..... | 0,40 | 130 |

L'examen de ces résultats fait apparaître l'action inhibitrice certaine du wash-primer n° 1 développée à divers degrés selon la nature des peintures subséquentes, compte tenu des qualités intrinsèques de celles-ci (indépendamment du type de wash-primer intervenant dans les essais, le classement des peintures s'établit de la manière suivante : I, III, II, IV par ordre de qualités anticorrosives décroissantes).

Par ailleurs, le wash-primer n° 1 montre les propriétés les plus favorables comparativement aux wash-primers n° 2 et n° 4 ; on note une incompatibilité très marquée de ces deux derniers produits avec la peinture IV et à un degré moindre avec la peinture II.

Ces essais montrent la sensibilité des wash-primers aux couches ultérieures des peintures protectrices soumises à l'atmosphère marine du port d'Ostende ; le bon comportement des systèmes comportant des wash-primers serait conditionné, entre autres, par un choix judicieux de ces produits fondé sur leur compatibilité avec les couches des peintures dont ils seront recouverts.

3° Examen comparatif de l'efficacité des wash-primers et inhibiteurs.

Dans cette étude, on a fait varier un seul facteur : la nature des wash-primers dans le but de comparer leur comportement respectif.

Les wash-primers ou inhibiteurs commerciaux furent appliqués sur des éprouvettes sablées et recouvertes de deux couches de peinture anticorrosive I et d'une couche de la peinture de finition (caractères définis en annexe 2).

Le tableau VII ci-après résume la situation des essais après 106 mois d'exposition dans la station atmosphérique d'Ostende.

Bien que l'épaisseur des pellicules recouvrant les éprouvettes témoins ne représente environ que les 80 %

de l'épaisseur des revêtements comportant l'un des traitements de surface étudiés, il est permis d'affirmer, à l'examen du tableau VII, que les wash-primers et autres inhibiteurs ont amélioré les performances de la peinture anticorrosive I.

TABLEAU VII

| TRAITEMENT DES SURFACES | CORROSION | ÉPAISSEUR |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| | % | microns |
| Wash-primer n° 1..... | 0,06 | 160 |
| Wash-primer n° 2..... | 0,23 | 183 |
| Wash-primer n° 3..... | 0,12 | 170 |
| Wash-primer n° 4..... | 0,21 | 165 |
| Wash-primer n° 5..... | 0,05 | 155 |
| Wash-primer n° 6..... | 0,07 | 165 |
| Inhibiteur n° 7..... | 0,10 | 165 |
| Wash-primer n° 10..... | 0,07 | 155 |
| Passivation phosphatante..... | 0,15 | 145 |
| Essai témoin (ne comportant aucun des traitements ci-dessus)..... | 0,40 | 130 |

Les wash-primers n°s 1, 5, 6 et 10 se sont montrés particulièrement efficaces ; pour la même durée des essais, l'inhibiteur n° 7, le wash-primer n° 3 et la passivation phosphatante ont présenté un avantage très sensible.

Il semble découler de cet examen comparatif que, dans le cas de la protection de l'acier sablé, les propriétés anticorrosives des peintures seraient en relation avec la nature des traitements de surface utilisés avant leur

application ; il est bien établi, d'autre part, que le recours à ces traitements de surface conduit à une amélioration certaine des qualités de protection des peintures soumises à l'action agressive de l'atmosphère marine caractérisant le port d'Ostende.

4° Influence d'un délai d'attente entre l'application des wash-primers et celle de la peinture.

Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes sablées à sec, puis traitées — à l'exception des témoins — par les wash-primers n° 1 ou n° 4, ensuite entreposées respectivement pendant 8 et 30 jours soit sous abri soit à l'air libre, et finalement recouvertes du système comportant la peinture I.

Consignés dans le tableau VIII, les résultats des essais poursuivis pendant 106 mois indiquent :

TABLEAU VIII

| NATURE DE L'ESSAI ATMOSPHERIQUE | DÉLAI D'ATTENTE : 8 JOURS | | | | DÉLAI D'ATTENTE : 30 JOURS | | | |
|---------------------------------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | ENTREPOSAGE | | | | ENTREPOSAGE | | | |
| | SOUS ABRÍ | | AIR LIBRE | | SOUS ABRÍ | | AIR LIBRE | |
| | Corrosion | Epaisseur | Corrosion | Epaisseur | Corrosion | Epaisseur | Corrosion | Epaisseur |
| | % | microns | % | microns | % | microns | % | microns |
| Essai témoin..... | 0,27 | 160 | 1,30 | 187 | 12,5 | 163 | 10,0 | 143 |
| Wash-primer n° 1.. | 0,07 | 178 | 0,11 | 178 | 0,13 | 154 | 0,55 | 130 |
| Wash-primer n° 4.. | 0,22 | 185 | 0,45 | 162 | 1,00 | 144 | 4,0 | 130 |

a) Pour les éprouvettes témoins : l'influence défavorable d'un entreposage prolongé aussi bien sous abri qu'à l'air libre. En particulier, si le délai d'attente de 8 jours entre le sablage et la mise en peinture est porté à 30 jours, la corrosion atteint une intensité au moins 5 à 10 fois plus conséquente. De plus, seule une prolongation des délais d'attente semble déterminer la gravité de la corrosion, le mode d'entreposage n'influant que pour des délais relativement réduits, de l'ordre de 8 jours ; dans ce dernier cas, l'entreposage sous abri est de loin le plus indiqué.

b) Pour le wash-primer n° 1 : l'atténuation très marquée des effets constatés par les essais témoins, d'un délai prolongé d'attente entre le sablage (opération immédiatement suivie de l'application du wash-primer) et la mise en peinture définitive ; les résultats sont très favorables dans les cas d'entreposage sous abri et à l'air libre. Toutefois, malgré l'efficacité inhibitrice très développée du wash-primer n° 1, un entreposage prolongé s'avère nuisible au comportement ultérieur de la peinture anticorrosive.

c) Pour le wash-primer n° 4 : un comportement très influencé par les délais d'application et le mode d'entreposage. Toutes conditions égales, on observe une attaque plus importante que dans le cas du wash-primer n° 1, la protection conférée à l'acier étant toutefois supérieure à celle des essais témoins.

En résumé :

— Un délai d'attente prolongé entre la préparation de surface par sablage et l'application de la peinture est préjudiciable au bon comportement du système protecteur, aussi bien dans le cas de l'entreposage sous abri que lorsqu'il se fait à l'air libre ;

— Le traitement au moyen de wash-primers, immédiatement après sablage, a pour conséquence particulière de retarder, dans une mesure variable suivant leurs valeurs inhibitrices et le délai d'attente avant l'application de la peinture, l'apparition des premières amorces de corrosion du matériel protégé.

CONCLUSIONS

Les essais de différents systèmes de peintures anticorrosives par immersion totale en eau de mer et par exposition atmosphérique marine ont permis d'établir, dans diverses conditions, le comportement des wash-primers et autres traitements de surface ainsi que de constater leurs propriétés inhibitrices des phénomènes de corrosion.

Il apparaît que l'utilisation de ces procédés d'inhibition dans le domaine de la protection des constructions métalliques immergées et des superstructures des navires ou des installations côtières soit cependant soumise à certaines conditions restrictives telles :

1° La compatibilité des wash-primers et inhibiteurs avec l'état des surfaces métalliques sur lesquelles ces produits seront appliqués ainsi qu'avec les couches subséquentes des peintures anticorrosives ;

2° Le respect des délais d'application de ces peintures anticorrosives.

D'autre part, il s'est avéré que la valeur intrinsèque des revêtements obtenus par ces traitements de surface peut être fort compromise dans le cas de l'immersion prolongée en eau de mer : à côté de leurs propriétés inhibitrices, certains wash-primers ont présenté le défaut d'accélérer localement les processus de corrosion, provoquant des altérations importantes du métal en profondeur.

Le choix judicieux d'un procédé efficace d'inhibition doit par conséquent, en plus des facteurs déjà mentionnés, tenir compte de la nature des sollicitations externes auxquelles le système de protection par peintures sera destiné.

En conclusion, cette étude a permis de définir et de préciser certaines conditions d'utilisation des wash-primers et inhibiteurs de rouille dans la lutte contre la corrosion marine.

RÉFÉRENCES

1. — Rapport d'activité de la Commission IV de l'A.B.E.M. au cours de l'exercice 1954. II. Rapport Technique.

D. BERMANE. — *Bulletin ATIPIC* n° 3, décembre 1951, p. 1-2.

2. — F. CHEVASSUS. — *Peint. Pigm. Vernis*.

V. 29, n° 8, 1953, p. 630-635.

3. — CH. FONTANA. — Communication au 3^e Congrès de la Fédération Européenne de la Corrosion, Bruxelles, juin 1963.

Rapport d'activité de la Commission IV de l'A.B.E.M. au cours de l'exercice 1963. — II. Rapport Technique.

ANNEXE I

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES WASH-PRIMERS ET INHIBITEURS

| NATURE | NOM COMMERCIAL, PROCÉDÉ OU COMPOSITION |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Wash-primer n° 1 | MIL/P/15 328 Wash-primer. |
| Wash-primer n° 2 | 526/199 Wash-primer. |
| Wash-primer n° 3 | 526/315 Wash-primer. |
| Wash-primer n° 4 | I.S.150 — XE 5220. |
| Wash-primer n° 5 | I.S.151 |
| Wash-primer n° 6 | Acroprimer. |
| Inhibiteur n° 7 | 40 261. |
| Wash-primer n° 8 | 70 071 — 70 072. |
| Wash-primer n° 9 | 60 009 — 60 010. |
| Wash-primer n° 10 | — |
| Inhibiteur commercial | G.C. |
| Passivation phosphatante | L.M.S. Panel Wash. |
| (inhibiteur n° 2). | Acide phosphorique 21,8 %. |
| | Eau 18,7 %. |
| | Alcool 60,5 %. |
| Phosphatation légère | Phosphate acide de zinc ; accélérateur nitrate-nitrite. Acidité : 43,8 cm ³ N/10 par 10 cm ² de bain. Température de travail 70-75° C. Poids du revêtement par phosphatation 4,5 g/m ² . |
| Phosphatation profonde | Phosphate acide de zinc ; accélérateur nitrate. Acidité totale : 27,7 cm ³ N/10 par 10 cm ² de bain. Fer : 0,09 %. Température de travail 80-85° C. Poids du revêtement par phosphatation : 10,4 g/m ² . |

ANNEXE 2

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES PEINTURES ANTIROUILLE ET DE FINITION

A. — ESSAIS EN IMMERSION

Peinture anticorrosive. — Sulfate basique de plomb, oxyde de fer, sulfate de baryum, poudre d'aluminium, colophane estérifiée, standolie de lin, huile de bois de Chine (Vernis type K2).

Peinture antisalissures. — Oxyde cuivreux, oxyde de mercure, oxyde de fer synthétique, vernis type K2, colophane en sol. naphta.

Système de protection type. . . . 2 couches de peinture anticorrosive + 1 couche de peinture antisalissures.

B. — ESSAIS ATMOSPHERIQUES

Peinture anticorrosive I. — Chromate de zinc, oxyde de titane (anatase), oxyde de zinc, terre de Siègne, Abstestine.
Résine glycérophtalique à 62 % huile de lin.
Matières auxiliaires.

Peinture anticorrosive II. — Minium de plomb 33-34 %
PbO₂, huile de lin crue.
Matières auxiliaires.

Peinture anticorrosive III. — Minium de plomb à 33 %
de PbO₂.
Oxyde de fer à 95 % FeO₂₃.
Abstestine-Micromica.
Résine glycérophtalique à 52 % huile de lin.

Peinture anticorrosive IV. — Chromate de zinc, oxyde de fer synthétique.
Oxyde de zinc.
Standolie de lin, résine bitumineuse, résine phénolique.

Peinture de finition. — Titanate de plomb, standolie de lin.

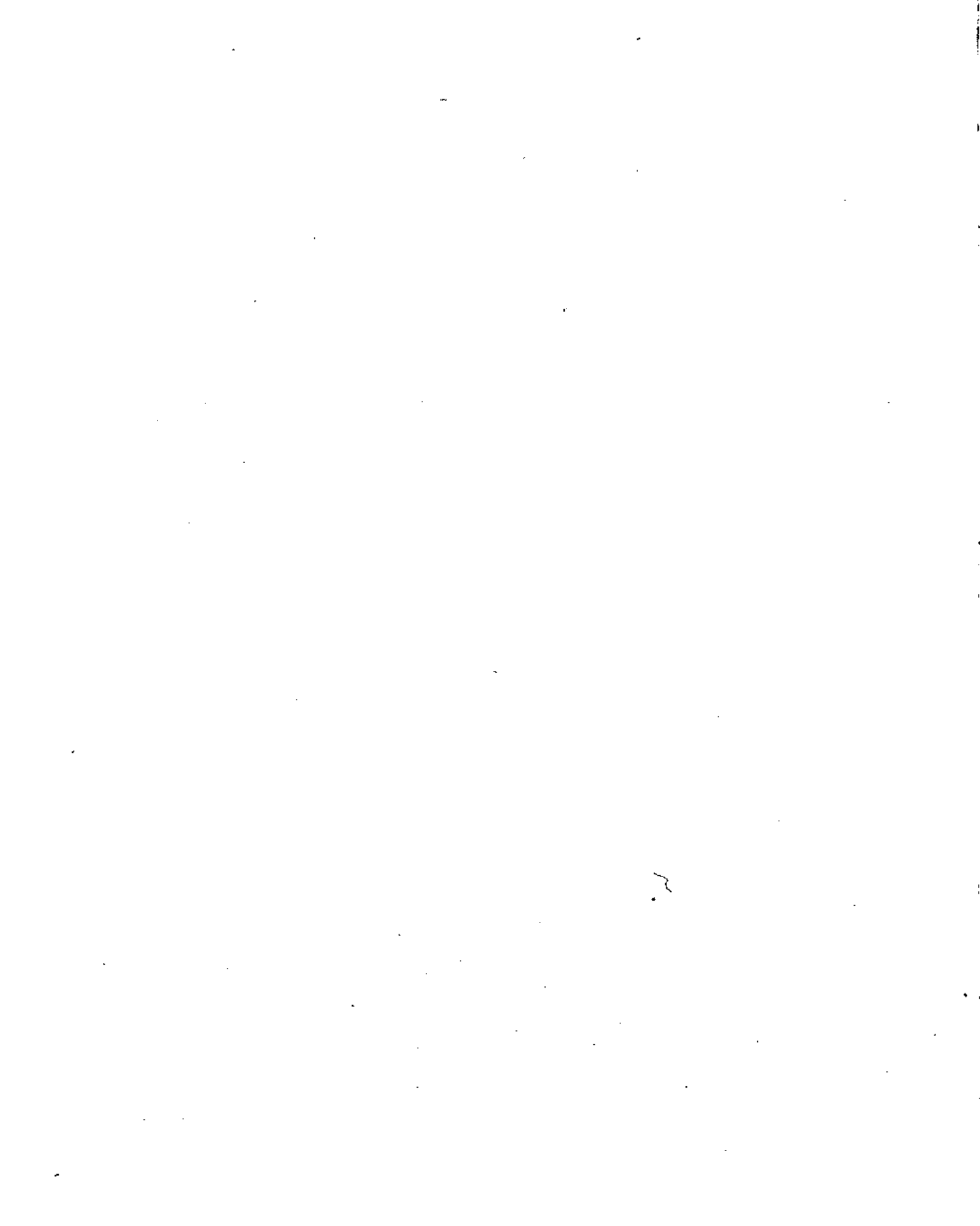
Systèmes de protection. — 2 couches des peintures I ou II ou III ou IV + 1 couche de peinture de finition.

DISCUSSIONS

— Mr. Mac CLEASTER (U.K.) asks the lecturer if testures have been conducted with primers of zinc powder foundation.

RÉPONSE. — Mr. MIL répond en observant que les peintures à base de zinc ne faisaient pas partie du programme d'essais qui vient d'être exposé, mais il croit savoir qu'ils ont été effectivement entrepris depuis, mais simplement en atmosphère marine et non en tant que primers.

tures à base de zinc ne faisaient pas partie du programme d'essais qui vient d'être exposé, mais il croit savoir qu'ils ont été effectivement entrepris depuis, mais simplement en atmosphère marine et non en tant que primers.



MÉCANISME DE LA CORROSION DES ACIERS DANS DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE SODIUM ET DANS L'EAU DE MER

PAR EUGÈNE HERZOG, LASZLO BÄCKER ET ANTONIO MIGUEL VALERO

SOCIÉTÉ DES ACIERIES DE POMPEY
FRANCE

L'eau de mer est un milieu complexe et agit sur les matériaux métalliques autrement qu'une solution de chlorure de sodium, de même concentration. Au cours des essais de laboratoire, l'acier doux non allié s'attaque environ 2 à 3 fois plus dans une solution de NaCl à 3 % que dans l'eau de mer, soit naturelle, soit reconstituée par un mélange de sels.

Pour des études de base, il faut cependant connaître d'abord l'action particulière de NaCl. Nous avons donc retenu cette solution pour un travail de principe sur la nature des produits de corrosion formés sur les aciers à 13 % de Cr, 18 % de Cr et 8 % de Ni. Nous allons traiter dans la première partie de cet exposé l'action de ce réactif sur ces alliages, dont les états de surfaces ont été préparés, soit mécaniquement, soit chimiquement.

Les différences sont considérables et montrent l'importance de la nature de rouilles et de leur composition sur les phénomènes de corrosion.

Le rôle de la rouille sera soumis ensuite à un examen plus attentif dans la deuxième partie de ce travail, au moyen de méthodes électrochimiques :

- a) Par modèles de piles ;
- b) Par les tracés de courbes de polarisation.

Nous verrons, tant avec l'acier non allié, qu'avec les aciers alliés, que la rouille joue un rôle complexe :

- a) Effet d'écran contre l'arrivée de l'oxygène aux surfaces métalliques ;
- b) Effet de cathode, d'accepteur d'électrons ;
- c) Effet de dépolarisant.

L'action polarisante des ions de magnésium, connue depuis longue date sera cette fois-ci étudiée au moyen de méthodes de polarisation, qui recourent bien les anciens travaux effectués par essais de piles et directs.

Un dernier chapitre sera enfin consacré aux observations recueillies au cours d'essais à l'air salin et par immersion dans l'eau de mer.

1. — Corrosion d'aciers inoxydables dans des solutions de chlorure de sodium.

L'emploi des solutions de chlorure de sodium est fréquemment retenu pour étudier des phénomènes de base de la corrosion dans l'eau de mer ou dans une atmosphère saline. Ceci s'explique par le fait que c'est bien ce composé qui représente le constituant le plus important de l'eau de mer, de plus, la corrosion « par piqûres » est plus facilement obtenue à l'aide de ce réactif.

Nous avons cherché à connaître le mécanisme de la corrosion dans cette solution et avons consacré une attention particulière à la nature et à la composition des produits de corrosion formés. A notre connaissance, cette question n'a pas été beaucoup développée, toutefois, nous verrons qu'elle est susceptible d'apporter des arguments intéressants pour l'interprétation de la cinétique d'attaque.

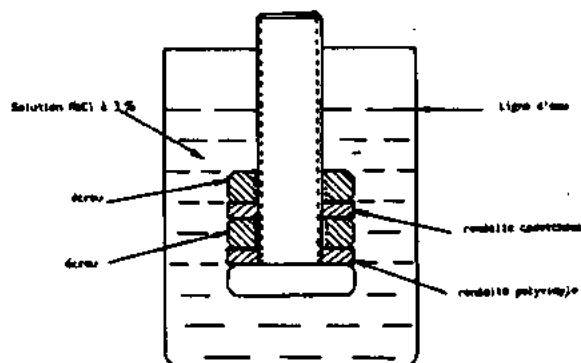


Fig. 1

Il est connu que les aciers inoxydables de types 18 % Cr - 8 % Ni et 13 % Cr, s'attaquent lentement dans des solutions stagnantes de chlorure de sodium. Les conditions d'aération agissent sensiblement sur la vitesse et la répartition de l'attaque (ligne d'eau, surfaces en contact avec des corps isolants, etc.). Cherchant à créer ces dissymétries, causes d'attaques localisées, nous avons utilisé pour nos essais un assemblage spécial, constitué d'un boulon, d'écrous et de rondelles en matière plastique (joints) que nous illustrons sur la figure 1. Dans le tableau 1 est indiquée la composition des aciers étudiés qui contiennent deux teneurs en soufre : une de l'ordre de < 0,010 % correspondant aux teneurs normales, l'autre de 0,25 %, cette addition devant faciliter l'usinage de ces aciers.

| | C | Mn | Si | P | S | Ni | Cr | Mo | Traitement |
|-----|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------------------|
| N°1 | 0,115 | 0,43 | 0,30 | 0,014 | 0,007 | 0,15 | 12,84 | | Non 950°C |
| N°2 | 0,10 | 1,00 | 0,425 | 0,020 | 0,225 | 0,14 | 13,69 | 0,24 | Non 950°C |
| N°3 | 0,05 | 1,12 | 0,27 | 0,016 | 0,006 | 10,20 | 16,11 | | Trempe eau 1150°C |
| N°4 | 0,075 | 1,26 | 0,47 | 0,022 | 0,244 | 9,70 | 16,62 | | Trempe eau 1150°C |

TABEAU 1. — Composition chimique et traitements thermiques des aciers étudiés

Ces aciers ont été étudiés soit à l'état usiné et poli à l'émeri N° 500 A, soit après un traitement de passivation effectué de la manière suivante : après dégraissage à l'acétone, les échantillons ont été trempés d'abord à l'acide nitrique concentré (40° Bé) à la température ambiante pendant 5 minutes, ensuite dans une solution de $K_2Cr_2O_7$ à 3 % à la température d'ébullition de celle-ci pendant 30 minutes.

| Acier N° | Potentiels en mV (E _{H₂}) | | Perte de Poids | | Durée de la dépassivation (cath. 3 mA/cm ²) en minutes |
|----------|------------------------------------------------|-------------------|----------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| | avant passivation | après passivation | non passivé | passivé | |
| 1 | - 60 | + 140 | 0,605 | 0,281 | 2,90 |
| 2 | - 90 | - 50 | 1,185 | 0,560 | 1,48 |
| 3 | + 20 | + 410 | 0,166 | 0,148 | 5,60 |
| 4 | + 15 | + 370 | 0,228 | 0,150 | 4,90 |

TABLEAU 2. — L'effet de la passivation sur le potentiel et la perte de poids (NaCl à 3 %). Durée nécessaire à la dépassivation cathodique.

Le tableau 2 indique la variation du potentiel des aciers passivés par rapport aux échantillons polis. On observe un décalage notable du potentiel vers les valeurs positives, pouvant atteindre 300-400 mV. La variation du potentiel en fonction du temps est représentée également sur la figure 2. Pour comparer et éprouver la stabilité des états de surface ainsi créés, nous avons déter-

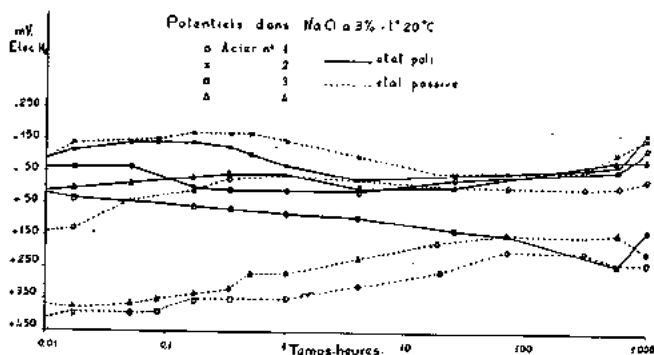


FIG. 2

miné la durée nécessaire de leur destruction par chargement électrolyse cathodique dans une solution d'acide sulfurique 16 N, avec une densité de courant de 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (tableau 2).

Par ailleurs, nous avons vérifié qu'à l'état passivé, la réaction cathodique ($\text{H} + \text{O}_2$) est très réduite. Ainsi, une pile constituée entre l'acier N° 3 poli et l'acier doux (fig. 3) donne un débit de 0,140 mA/cm² dans une solution

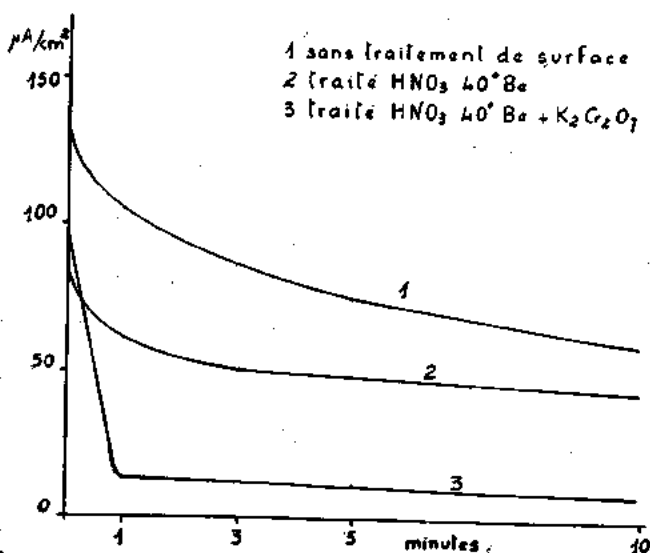


FIG. 3

non agitée de NaCl à 3 %, alors qu'après traitement à l'acide nitrique ce débit n'est que de 0,040 mA/cm². L'efficacité du traitement de passivation est encore améliorée par le traitement dans une solution bouillante de K₂Cr₂O₇, le courant se trouve alors réduit à 0,010 mA/cm².

Les tracés des courbes de polarisation montrent (fig. 4) que les courants de corrosion sont diminués presque de moitié dans le cas de l'acier N° 1 à l'état passivé par comparaison à l'état poli. Les pertes de poids effectives ont, en effet, accusé des écarts du même ordre. Par contre, les pentes anodiques ne sont guère modifiées (40° contre 42°), indiquant ainsi que le phénomène dominant est bien la réaction cathodique. La présence du soufre provoque partout le décalage du potentiel vers les valeurs négatives, représentant l'influence de cet élément sur la dépassivation du métal.

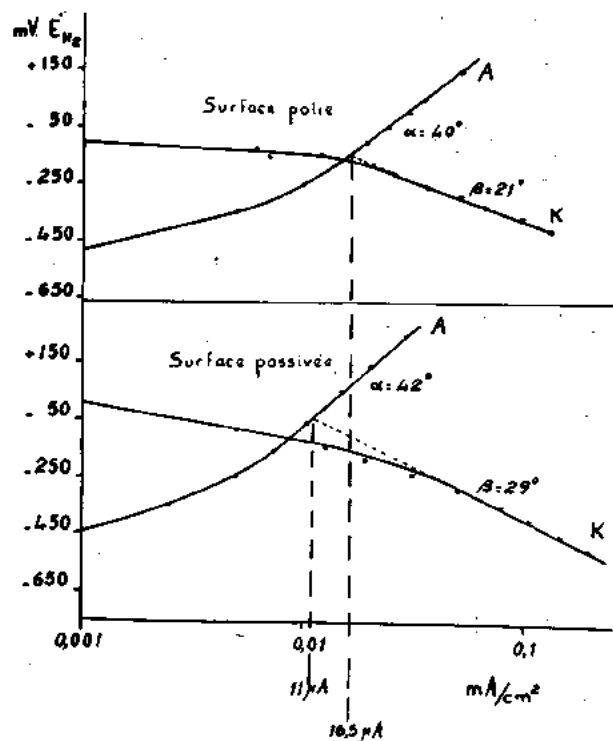


FIG. 4

En étudiant le mécanisme de la corrosion, nous avons cherché à connaître en premier lieu la composition chimique des produits de corrosion formés après une immersion de 300 jours dans une solution de NaCl à 3 % à la température ambiante. Deux sortes de produits ont été très facilement séparés, notamment :

- Produits détachés de la surface, tombés au fond du récipient ;
- Produits adhérents, récupérés sur les filets, autour des joints, etc.

Compte tenu de l'hydratation de ces produits et de la présence d'autres composés, nous avons exprimé les résultats d'analyse sous forme de rapports Cr/Fe, Ni/Fe, et Mn/Fe que nous groupons dans le tableau 3.

Le résultat de ces analyses montre que les rouilles détachées et tombées au fond du récipient ne renferment que peu de chrome aussi bien avec que sans traitement de passivation. Par contre, il existe une grande différence en ce qui concerne la composition de la rouille adhérente selon l'état de surface initial de l'échantillon : sans passivation, le rapport Cr/Fe de la rouille adhérente corres-

| Acier N° | Etat | Rouille | Cr/Fe | Ni/Fe | Mn/Fe |
|-------------|-------------|---------|-------|-------|---------|
| 1 | Acier | - | 0,149 | - | 0,009 |
| | non passivé | a | 0,059 | - | 0,00061 |
| | | b | 0,162 | - | 0,0030 |
| | passivé | a | 0,010 | - | 0,0096 |
| | | b | 0,006 | - | 0,0015 |
| | 2 | Acier | - | 0,163 | - |
| non passivé | | a | 0,061 | - | 0,00796 |
| | | b | 0,124 | - | 0,0118 |
| passivé | | a | 0,024 | - | 0,0063 |
| | | b | 0,107 | - | 0,00466 |
| 3 | | Acier | - | 0,259 | 0,146 |
| | non passivé | a | 0,091 | 0,066 | 0,0227 |
| | | b | 0,256 | 0,076 | 0,0100 |
| | passivé | a | 0,025 | 0,126 | 0,0192 |
| | | b | 0,030 | 0,017 | <0,0001 |
| | 4 | Acier | - | 0,234 | 0,137 |
| non passivé | | a | 0,099 | 0,137 | 0,0333 |
| | | b | 0,178 | 0,024 | 0,0123 |
| passivé | | a | 0,020 | 0,141 | 0,0252 |
| | | b | 0,064 | 0,025 | 0,0068 |

TABLEAU 3. — Variation des rapports Cr/Fe, Ni/Fe et Mn/Fe dans les produits de corrosion.

pond à celui du métal même, tandis qu'après passivation, elle ne renferme pratiquement pas de cet élément.

Le comportement du nickel et du manganèse est tout à fait différent de celui du chrome : ces éléments ne participent pas à la formation de la couche adhérente ; par contre, dans le produit récupéré au fond du récipient, les rapports Mn/Fe et Ni/Fe correspondent à ceux de l'acier.

A la lumière de ces constatations, nous proposons l'interprétation suivante :

Sans traitement de passivation, la dissolution du métal semble être homogène et les ions de chrome sont bloqués dans la première couche de rouille, adhérente à la surface, où le pH est moins élevé (≤ 7).

Notons que la présence du chrome dans les oxydes de fer hydratés de type $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ α et γ provoque la variation des paramètres, notamment le rétrécissement de la maille. Contrairement au chrome, les ions de Ni, Mn et en partie les ions de Fe, traversent cette première couche et se précipitent aux endroits plus éloignés de la solution qui est légèrement alcaline (pH $> 7,5$), sous forme d'oxydes hydratés.

Par contre, au cours du traitement de surface chimique, il se forme une couche riche en chrome sur le métal qui provoque la passivation plus ou moins complète de la surface. Au cours de l'essai de corrosion, cette couche protectrice réduit d'une part la vitesse de corrosion, d'autre part limite très nettement la mise en solution du chrome. La dissolution du fer, du nickel et du manganèse serait donc préférentielle. Etant donné que les ions de nickel et de manganèse ne tendent pas à précipiter à la surface où le pH est neutre ou légèrement acide (≤ 7), la rouille qui adhère sera donc constituée essentiellement d'oxydes de fer hydratés non substitués. Ces derniers sont apparemment moins actifs que les oxydes de fer substitués au chrome.

L'enrichissement superficiel en chrome, obtenu par les traitements de passivation a été d'ailleurs vérifié par des essais simples en étudiant la variation du rapport Cr/Fe des solutions après attaque à l'acide nitrique. Le tableau 4, qui illustre les résultats, montre bien qu'au cours de la dissolution, c'est le fer qui passe en solution de façon préférentielle, le rapport Cr/Fe étant beaucoup plus petit que dans le métal.

| Acier | Rapport Cr/Fe | |
|-------|---------------|------------------|
| | dans le métal | dans la solution |
| 1* | 0,157 | 0,0125 |
| 3* | 0,257 | 0,0250 |
| 1* | 0,157 | 0,0626 |
| 2* | 0,257 | 0,0250 |

* attaque à chaud + attaque à froid

TABLEAU 4. — Variation du rapport Cr/Fe dans les aciers et dans les solutions d'attaque de l'acide nitrique à 15 %.

Ces résultats semblent confirmer qu'au cours du traitement de passivation, ainsi que pendant le processus de l'attaque, les différents éléments de l'alliage se comportent de manière différente et contribuent ainsi à la formation de différentes rouilles, douées d'actions différentes.

Les mesures de potentiel confirment le rôle activant des rouilles, notamment des dépôts riches en chrome, ainsi que les essais de pile que nous avons constitués entre plaquettes rouillées et non rouillées (tableau 5). L'acier N° 3 par exemple à l'état poli est la cathode, tandis que ce même acier, recouvert d'oxydes joue le rôle d'anode.

| PILE | | 30' | 1* | 5' | 10' | 20' | 30' | 1h | |
|----------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| Acier N°1 Poli | Acier N°1 rouillé | 0,43 | 0,10 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | mA |
| Acier N°2 Poli | Acier N°2 rouillé | 1,00 | 0,18 | 0,10 | 0,09 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | mA |

TABLEAU 5. — Variation de l'intensité de courant en fonction du temps.

Le phénomène de la « corrosion par piqûres » de ces nuances d'acier pourrait s'expliquer par la possibilité d'un appauvrissement local en chrome du métal (facilité éventuellement par des microségrégations), où ce manque permet de créer une zone anodique. L'attaque se poursuit et s'accroît donc sous la couche de rouille formée qui joue ainsi le rôle d'une cathode.

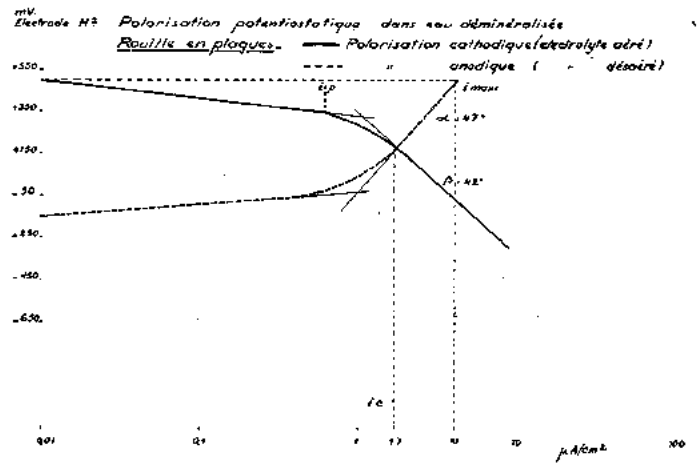
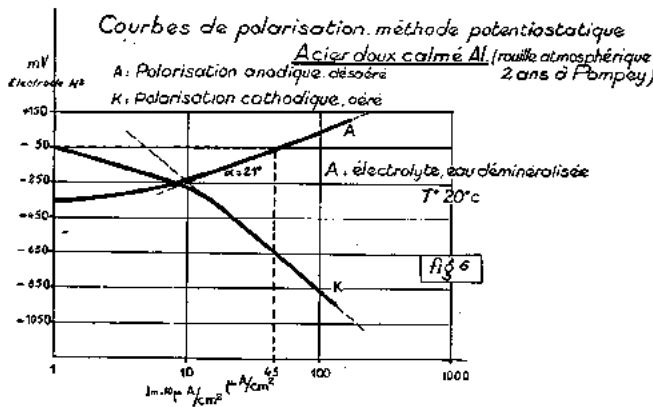
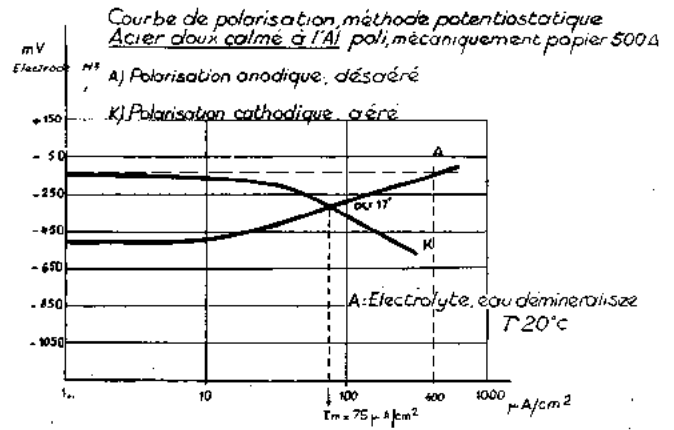
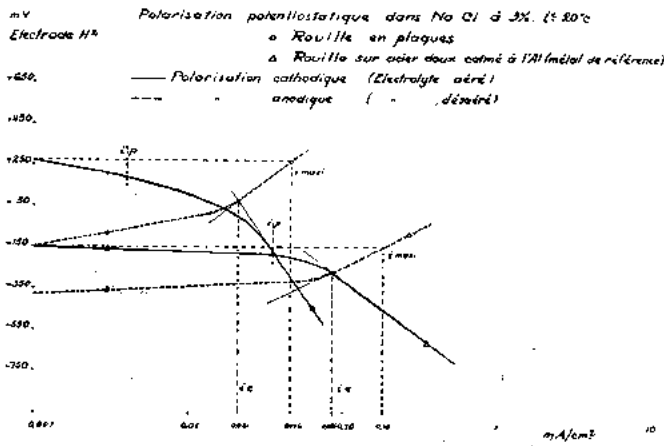
2. — Action de la rouille.

L'action de la rouille a été vérifiée en absence de chrome également à l'aide des courbes de polarisation et par les modèles de piles.

2.1. — Courbes de polarisation.

Les dépôts de rouille adhérente modifient les tracés de polarisation. Nous représentons sur la figure 5 les résultats obtenus avec l'acier doux non allié dans une solution de NaCl à 3 %. La pente anodique est modifiée, elle est de 28° au lieu de 7°, que nous avons mesurée sur l'acier doux poli non rouillé.

Cette tendance à la « passivation » se vérifie, en prenant comme exemple une plaquette rouillée pendant 2 ans, dans une atmosphère industrielle, immergée dans l'eau déminéralisée (fig. 6). La pente anodique est de 21° alors que l'acier nu ne donne que 17° dans ce milieu exempt d'ions Cl⁻ que nous présentons sur la figure 7. Le courant de polarisation cathodique, mesuré par la tangente de la courbe cathodique, est réduit à 10 $\mu A/cm^2$ contre 30 $\mu A/cm^2$ sans dépôt de rouille. Enfin les courants de corrosion sont également réduits de moitié environ par comparaison aux surfaces non rouillées (45 $\mu A/cm^2$ contre 70 $\mu A/cm^2$). Toutes ces observations montrent que la rouille ralentit la diffusion de l'oxygène à la surface métallique sous-jacente.



Les courbes de polarisation (fig. 5, 8) effectuées sur des électrodes de rouilles massives dans l'eau pure et dans une solution de NaCl à 3% montrent une pente anodique forte ($> 42^\circ$), une polarisation cathodique réduite, à dégagement d' H_2 facilité.

L'électrode rouille/fer montre évidemment une allure mixte, mais avec un effet dominant du dépôt.

Sur la figure 9, nous remarquons qu'en l'absence d'oxygène, le dépôt de rouille donne un courant de corrosion de $17 \mu A/cm^2$ contre 10, pour l'acier nu dans les mêmes conditions.

Ceci confirme bien la diminution de la surtension d' H_2 en présence des oxydes de fer hydratés et de la faculté accrue de progression lente de l'attaque en l'absence d'air, par dégagement d' H_2 .

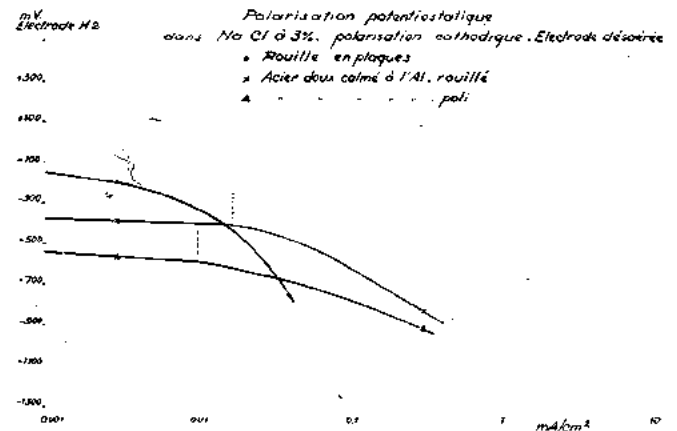
2.2. — Etudes des modèles de piles.

2.2.1. — Piles entre la rouille et l'acier non allié.

Nous avons constitué ces piles selon deux techniques :

- En prenant une anode en acier de référence non allié et la rouille massive en plaques comme cathode ;
- En prenant une anode en acier de référence non allié et une plaquette du même acier recouvert d'une couche de rouille de 0,10/0,30 mm d'épaisseur comme cathode. Cette électrode mixte a été préparée par corrosion dans l'eau douce à $35^\circ C$ pendant 1 mois, par immersions et émersions alternées.

Après une première mesure du potentiel des élec-



trodes avant la mise en route de la pile, nous l'avons fait débiter pendant 24 heures ; ensuite nous avons agité l'électrolyte pendant 1 heure et finalement nous avons chauffé l'électrolyte pour étudier la variation du débit en fonction de la température. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

| PILES | Potentiel avant débit | Débit stabilisé au bout de 24 h | Débit stabilisé à 1 h d'agitation | Débit en fonction de la température | Potentiels en mV après stabilisation de la pile | | | |
|------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|------|------|
| | | | | | 30° | 15° | 30° | 1 h |
| Acier doux | - 610mV | | | 30°C 0,11 mA 50°C 0,17 mA 60°C 0,22 mA | -740 | -750 | -750 | -750 |
| Plaque - rouille | - 280mV | 0,10 mA | 0,06 mA | | -560 | -530 | -510 | -500 |
| acier doux | - 700mV | | | 20°C 0,15 mA 30°C 0,18 mA 50°C 0,30 mA | -730 | -730 | -730 | -730 |
| Rouille sur acier doux | - 330mV | 0,15 mA | 0,22 mA | 60°C 0,35 mA | -680 | -620 | -610 | -600 |

TABLEAU 6. — Variation du potentiel et du débit dans une solution de NaCl à 3 % en fonction du temps et de la température (Acier doux poli contre rouille compacte et acier recouvert de rouille).

2.2.2. — Piles entre la rouille et les aciers alliés.

Nous avons représenté sur la figure 10 les résultats obtenus entre anodes en aciers à 4 % Cr et 1 % Al, 13 % Cr et 9 % Ni et cathodes en rouille massive. Les courbes montrent que les courants diminuent avec la teneur en Cr ou en Ni par polarisation anodique.

Avec la cathode mixte, en acier non allié recouvert de rouille contre aciers alliés polis, il se confirme que l'effet cathodique de la rouille persiste même en présence de 4 % Cr, 1 % Al, 9 % Ni, 12 % Al dans l'acier de l'anode (fig. 11).

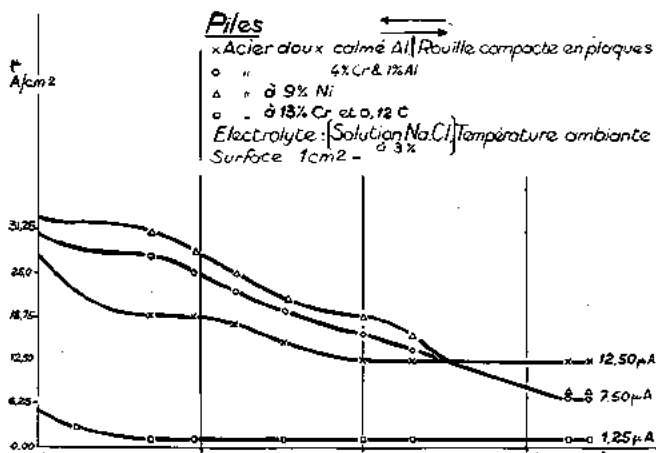


FIG. 10

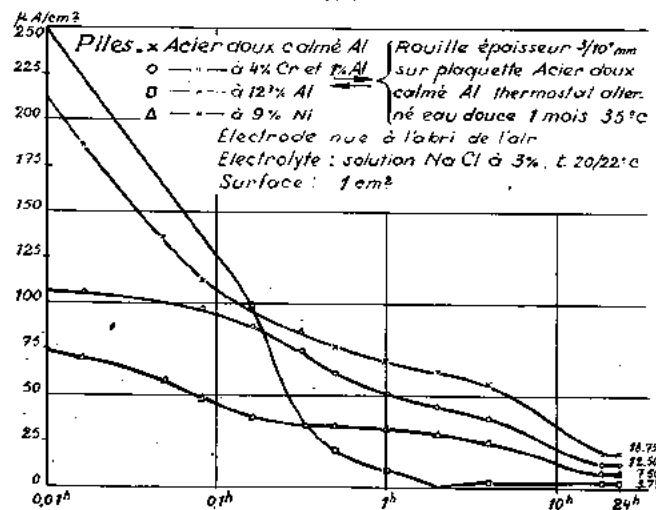


FIG. 11

Les débits diminuent, bien entendu, avec la concentration en éléments protecteurs de l'anode. L'influence de l'accroissement de la température est également sensible, Δi par 10° C est d'environ 25 à 30 % dans l'intervalle de 30 à 60° C.

Ceci est à souligner, car à l'état nu l'acier non allié fonctionne comme anode envers tous les aciers cités et en particulier celui à 13 % de Cr.

2.3. — Influence de la composition des rouilles.

Nous nous sommes demandés si les rouilles formées sur différents aciers pouvaient exercer des effets différents. Désirant éliminer pour plus de simplicité le rôle des ions Cl^- et Na^+ , nous avons pris de l'eau pure comme électrolyte. Les cathodes ont été choisies parmi des plaquettes d'acier rouillées à l'air industriel de Pompey, pendant 2 ans. Les anodes étant en acier non allié, leur polarisation anodique restait comparable. Les courants tracés sur la figure 12 en fonction du temps montrent un classement net. En effet, le maximum est enregistré par une cathode rouillée en acier non allié, puis l'ordre de classement suit en décroissant la richesse de l'alliage : 2 % Cr + 1 % Al ; 7 % Cr + 1 % Al et 12 % Al.

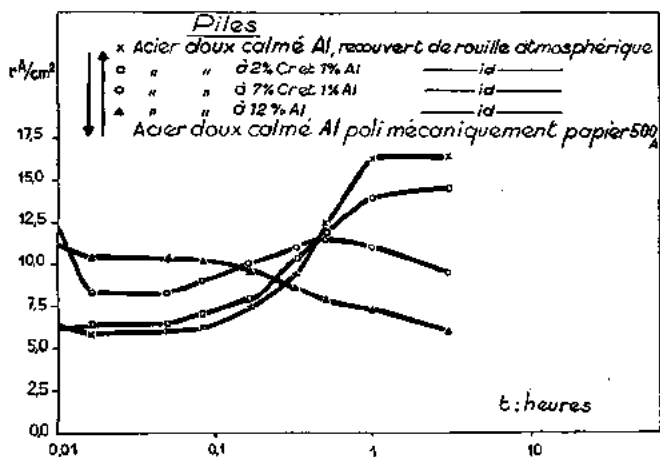


FIG. 12

Si le couple acier allié contre non allié se superposait à une action de la rouille, les paliers et niveaux initiaux des débits auraient dû se superposer en sens inverse, le couple de référence acier non allié rouillé/acier nu devant se situer en dernier lieu, au plus bas niveau. En partant de forces électromotrices au départ plus élevées, la polarisation cathodique des différentes rouilles intervient et impose un classement propre surtout aux dépôts de différentes rouilles.

3. — Comparaison de l'eau de mer et d'une solution de NaCl à 3 %.

Avec le développement des méthodes potentiostatiques et cinétiques, nous nous sommes proposé de les utiliser pour l'étude rapide des phénomènes analysés jusqu'à présent par des méthodes lentes ; directes par observations élémentaires (perte, gain de poids, dépôts visibles, adhérences, couleur, analyse, répartition des attaques) et par des mesures indirectes (π , f.é.m., i) au moyen de modèles de piles ou de potentiels d'électrodes.

Rappelons que pour la « cinétique », l'évolution de l'attaque avec le temps, les facteurs principaux connus sont les suivants :

Polarisation ou activation de couples formés :

1. Par les différences de la teneur en oxygène ;
2. Par les produits de la corrosion, soit activateurs : rouille, sulfures, susceptibles de constituer des cathodes avec le fer, soit protecteurs : dépôts de carbonates, de Mg, de Ca, de silice.

Dans ce chapitre, nous tenterons de préciser ces facteurs, en traitant les sujets évoqués dans l'ordre suivant :

- a) Comparaison de courbes de polarisation d'aciers non alliés et alliés dans une solution de NaCl à 3 % et dans l'eau de mer artificielle ;
- b) Couples créés par les différences de la teneur en O₂ dans les mêmes milieux.

Nous savons que l'état de surface intervient dans l'évolution de ces phénomènes. En revenant également à des travaux antérieurs nous donnerons quelques exemples sur les conséquences de traitements par des milieux oxydants, acide nitrique et bichromate, en relation avec les éléments d'addition habituels « anti-corrosifs » à l'acier : chrome, nickel, aluminium.

L'analyse chimique globale, celle par rayons X, permettent de compléter les renseignements recueillis par les méthodes évoquées, et sont souvent d'un grand secours.

Sur les figures, nous avons tracé le potentiel en ordonnées, le log i en abscisses. Chaque graphique comporte deux parties (fig. 13), la première horizontale suivie d'une inflexion, positive pour les tracés anodiques à potentiel d'O₂ (positif par rapport à la valeur du début), négative, dont le potentiel répond à la réaction cathodique, à dégagement d'H₂. La partie précédant la brisure est relative à un courant de polarisation, ne répondant pas à la loi de FARADAY. Par contre, la droite après la brisure répond à la relation $e = a + b \log i$, dite de TAFEL obéit à cette loi. En examinant les courbes de l'acier doux, puis celles d'aciers alliés dans les deux solutions à comparer on constate par les courbes anodiques qu'elles agissent de manière comparable. En effet, les pentes des droites des courbes anodiques en milieu désaéré sont les mêmes, ou diffèrent très légèrement de 1 à 2°.

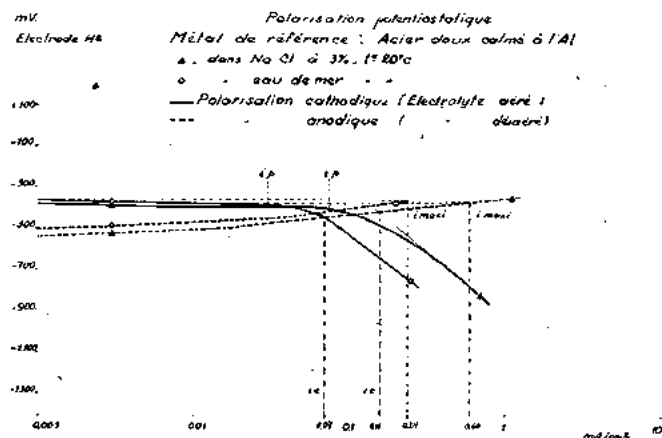


FIG. 13

L'accord entre ces deux modes opératoires, potentiostatique, et potentiocinétique (avec $\Delta V/dt = 50 \text{ mV/mm}$) est satisfaisant. Ces courbes sont de 6 à 7,5° pour les aciers non alliés dans les deux solutions. La présence de 0,3 % Cu et 0,12 % P se traduit par un gain de + 1,5° environ.

C'est bien l'addition de chrome qui modifie sensiblement la pente qui atteint avec 13 % de Cr, 40°. Cette tendance est déjà fort sensible avec 4 % Cr qui élèvent

la pente à 12/15°. Parmi les additions les plus connues celles de Ni et d'Al agissent dans le même sens mais dans une mesure bien moindre (fig. 14).

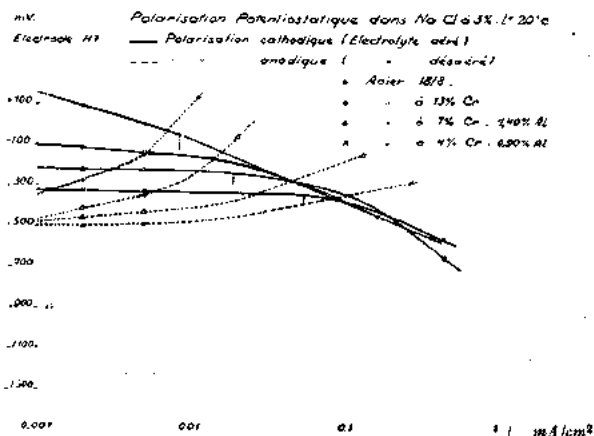


FIG. 14

La pente anodique peut être la mesure de la tendance à la passivation qui se caractérise par un potentiel d'environ - 0,1 à - 0,0 V (H₂).

Nous voyons que des courants appliqués très faibles de 10 $\mu\text{A/cm}^2$ suffisent pour atteindre ces potentiels en présence de 13 % Cr dans NaCl à 3 %, alors qu'il faut 10³ fois plus de courant avec 4 % Cr et 10⁵ fois plus sans addition.

Par contre, les différences entre les deux milieux d'attaque ressortent mieux sur les courbes de polarisation cathodique.

Ces tracés sont, rappelons-le, obtenus en milieu constamment saturé d'O₂, ils comportent deux branches :

- a) La première, à faible pente pratiquement horizontale, correspond à la formation d'hydrogène qui se combine à l'oxygène dissous dans la solution ;
- b) La seconde avec une pente plus accusée, due au dégagement d'H₂ moléculaire, en relation avec la décomposition électrolytique de la solution.

Entre ces deux branches se trouve une zone intermédiaire, dont l'étendue et la courbure varient, elle répond vraisemblablement à un stade de coexistence de l'H₂ de la réaction H + O₂ et le début du dégagement d'H₂ moléculaire. Comme ce dernier est fonction du temps et du potentiel imposé, nous prenons par prudence la tangente à la droite a) comme terme de comparaison par le courant dit de polarisation cathodique et

| ACIER | NaCl à 3 % | | Eau de mer |
|----------------------|------------------|-------------------|------------|
| | potentiostatique | potentiocinétique | |
| doux de référence | 6,25 | 6 | 7,5 |
| rouillé | 28 | | |
| 0,3 % Cu et 0,12 % P | 7,5 | 8,5 | 9 |
| 4 % Cr 1 % Al | 12 | 13 | 15 |
| 5 % Cr 0,5 % Ni | | | 13,5 |
| 7 % Cr 1 % Al | 20,5 | | |
| 18 % Cr 8 % Ni | 47 | 48 | |
| 13 % Cr | 45 | 44,5 | 43 |
| 9 % Ni | 14 | | |
| 12 % Al | 23 | 21 | 25 |

TABLEAU 7. — Pentes anodiques en milieu désaéré.

| ACIER | Courant de corrosion | | Courant maximal de corrosion | |
|-------------------------------|------------------------------------|------------|------------------------------------|------------|
| | i_c en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | | i_m en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | |
| | NaCl à 3% | Eau de mer | NaCl à 3% | Eau de mer |
| Acier doux non allié | 160 | 70 | 600 | 300 |
| Acier doux 0,3% Cr - 0,15% P | | 70 | | 200 |
| Acier doux non allié, rouillé | 65 | | 180 | |
| 4% Cr - 1% Al | 100 | 35 | 150 | 70 |
| 5% Cr - 0,5% Ni | | 40 | | 85 |
| 7% Cr - 1% Al | 76 | | 82 | |
| 13% Cr | 16 | 12 | 15 | 15 |
| 18% Cr - 8% Ni | 7,2 | | 12 | |
| 1% Ni | 76 | | 85 | |
| 12% Al | 70 | 32 | 70 | 40 |
| Pt | 5,2 | | 7 | |
| Rouille (plaque) | 31 | | 46 | |

TABLEAU 8. — Solution NaCl à 3% - Eau de mer. Courants de corrosion - Méthode potentiostatique. Courant en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

supposons que la formation d' H_2 moléculaire demeure faible dans cette zone où la réaction $\text{H} + \text{O}_2$ domine.

Bien entendu, l'intersection de a) et b) pourrait également être prise comme base de comparaison, mais l'incertitude due à la présence d' H_2 , les proportions relatives d' H et H_2 par décomposition électrolytique, nous semblent justifier ce choix, peut-être arbitraire.

Si nous examinons la partie horizontale, avant la brisure, c'est dans la solution de NaCl à 3% qu'elle est plus étendue. Avec l'acier doux étalon, ce courant de polarisation atteint $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ alors que dans l'eau de mer il est seulement de $35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le rapport est donc $> 2,0$.

Dans les tableaux 7, 8 et 9, nous avons donné quelques exemples avec des aciers au Cr. Il en résulte que plus les aciers sont alliés, plus les courants de polarisation diminuent avant le dégagement d' H_2 . Cet écart entre les deux solutions se maintient toujours, mais tend à s'annuler pour les fortes teneurs en chrome (18% Cr — 8% Ni).

| ACIER | Tangente | | Intersection | |
|-------------------------------|-----------|------------|--------------|------------|
| | NaCl à 3% | Eau de mer | NaCl à 3% | Eau de mer |
| Acier doux non allié | 70 | 28 | 160 | 98 |
| Acier doux 0,3% Cr - 0,15% P | | 30 | | 98 |
| Acier doux non allié, rouillé | 75 | | 60 | |
| 4% Cr - 1% Al | 48 | 19 | 100 | 73 |
| 5% Cr - 0,5% Ni | | 18 | | 73 |
| 7% Cr - 1% Al | 16 | | 78 | |
| 13% Cr | 10 | 6,5 | 23 | 14 |
| 18% Cr - 8% Ni | 6,5 | | 9,5 | |
| 9% Ni | 53 | | 80 | |
| 12% Al | 40 | 25 | 90 | 76 |
| Pt | 8 | | 8 | |
| Rouille (plaque) | 10 | | 22 | |

TABLEAU 9. — Solution NaCl à 3% - Eau de mer. Méthode potentiostatique. Polarisation cathodique (solution aérée). Courant en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.2. — Courant de corrosion.

Deux cas sont à considérer, le premier où les réactions anodiques et cathodiques sont d'importance égale, $i_a = i_c$ soit le point d'intersection des deux droites de TAFEL; le second où l'on admet un courant à différence de teneur en O_2 en traçant l'intersection du potentiel d'aération d'une électrode bien aérée avec la droite anodique, mais obtenue dans le même milieu désaéré.

Pour les aciers non ou peu alliés, les différences entre les deux milieux d'attaque se retrouvent encore avec un coefficient de NaCl/eau de mer > 2 . Cet écart s'amenuise pour l'acier à 13% Cr.

3.3. — Couples par différence de la teneur en oxygène (Piles Evans).

Les paliers des débits dans une solution de NaCl à 3% sont 2,5 fois supérieurs à ceux dans l'eau de mer. Cet écart se retrouve avec les différents aciers utilisés non alliés, et alliés au Cr, Al, Ni, comme le mettent en évidence les figures 15, 16.

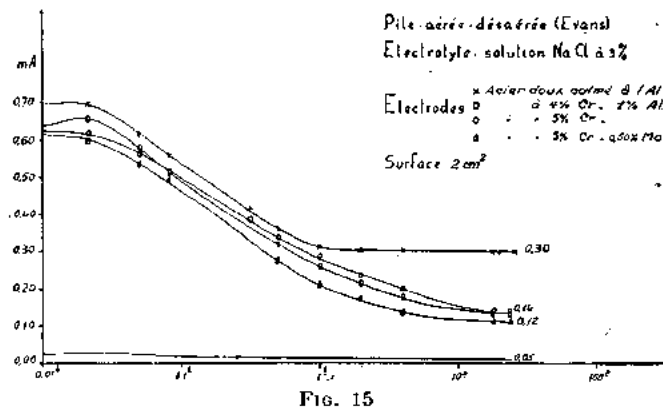


FIG. 15

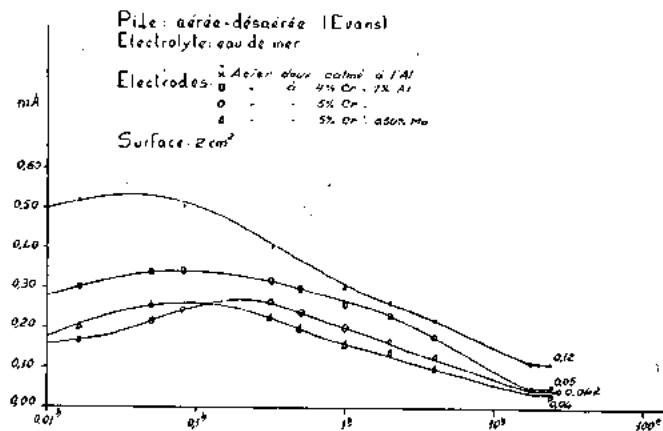


FIG. 16

3.4. — Conclusions.

Dans les conditions d'aération à la pression atmosphérique :

- La présence d'ions Mg^{++} dans l'eau de mer réduit l'attaque de la solution de NaCl de moitié, par polarisation cathodique. Cette action est mise en évidence surtout pour les aciers non alliés, ou moyennement alliés au Cr, Ni, Al, elle ne se retrouve plus avec les aciers passifs (13% Cr/18,8 Al).
- Le classement de différents aciers peut se faire par les méthodes potentiostatiques et potentiocinétiques, par comparaison :
 - Pentes anodiques (en milieu désaéré);
 - Courants cathodiques de polarisation;
 - Courants de corrosion, courants i_c , i_m en faisant intervenir l'aération du compartiment cathodique.

4. — Corrosion d'acier dans l'eau de mer naturelle et à l'atmosphère marine.

La corrosion réellement observée dans l'eau de mer naturelle et à l'air marin est le résultat d'une multitude de facteurs qui sont très difficilement reproduits au laboratoire. Le taux de salinité, l'aération, la température, le milieu biochimique, etc., ont une influence prononcée sur les phénomènes de corrosion et les possibilités d'essai

de laboratoire sont généralement insuffisantes pour les reconstituer, d'où la nécessité des essais réels. Toutefois, il existe une assez bonne corrélation entre les essais naturels et de laboratoire quand il faut procéder à une étude comparative et établir un classement parmi plusieurs nuances d'acier. D'une façon générale, on peut conclure que le classement reste toujours identique sous certaines réserves de facteurs particuliers assurant les conditions essentielles, tandis que les valeurs absolues subissent des modifications très importantes. Dans le tableau 10, nous présentons par exemple une comparaison entre les résultats obtenus sans et avec traitement de passivation sur les 4 nuances d'aciers alliés en prenant l'acier N° 3 comme référence (1). On voit que le classement reste toujours le même, toutefois, les rapports sont modifiés

d'une façon considérable. L'influence des éléments d'addition ressort très nettement avec la sévérité des conditions d'essai. La vitesse de corrosion d'un acier doux, exposé aux embruns marins, est par exemple de 220 g/m²/an à 100 m de la mer, contre 670 g/m²/an sur un radeau à 20 cm de la surface de l'eau. Dans les mêmes conditions, un acier à 6 % de Cr et 1 % d'Al se corrode avec des vitesses de 160 et de 230 g/m²/an respectivement. Le rapport entre l'acier allié et non allié est donc de 1,3 dans le cas où la corrosion est plus faible et de 2,9 avec une attaque plus forte. Vu la complexité du problème, nous ne voudrions présenter que quelques exemples particuliers des essais réels en cherchant à vérifier la validité des essais de laboratoire et le caractère spécial des différents milieux.

| Conditions d'essai | Etat de surface | Acier N° 3 | Acier N° 4 | Acier N° 1 | Acier N° 2 |
|-------------------------------------------------------|-----------------|------------|-----------------|------------------|------------------|
| Essais dans une solution stagnante de NaCl à 3 % | non passivé | 1 | 1,23 | 3,24 | 6,15 |
| | passivé | 1 | 1,02 | 1,90 | 3,78 |
| Essais de corrosion en immersion totale (circulation) | non passivé | 1 | - | 50,00 | - |
| | passivé | 1 | - | 5,00 | - |
| Essais de corrosion en brouillard salin | non passivé | 1 | (A)2,7 (B)1,5 | (A)15,7 (B)2,6 | (A)46,7 (B)6,7 |
| | passivé | 1 | 1,0 0,8 | 60 4,2 | 200 6,8 |
| Essais de corrosion en immersion alternée | non passivé | 1 | 120 | 230 | 910 |
| | passivé | 1 | 10 | 10 | 180 |
| Essais de corrosion atmosphérique (Méditerranée) | non passivé | 1 | 1,5 | 11,20 | 18,60 |
| | passivé | 1 | 1,32 | 9,70 | - |

Tableau 10. — Comparaison de la vitesse de corrosion observée des aciers étudiés au cours des différents essais (Référence Acier n° 3 - 18 % Cr - 10 % Ni).

4.1. — Vitesse de la corrosion.

La cinétique de l'attaque d'un acier donné est déterminée essentiellement par l'interaction de deux facteurs dominants qui sont la vitesse de dissolution ou d'attaque d'une part, et la nature du dépôt de corrosion formé, d'autre part. Nous avons pu démontrer ci-dessus l'influence de la couche de rouille qui peut activer ou limiter l'attaque ultérieure selon sa nature et sa composition. Un des principaux intérêts de l'utilisation des aciers fortement ou faiblement alliés, est notamment la réduction de la vitesse de corrosion en fonction de la durée d'exposition grâce à la rouille obtenue. Au cours des essais immergés, il faut tenir compte du comportement du dépôt qui se trouve sur l'acier et qui peut avoir un effet spécifique. A titre de comparaison nous présentons sur la figure 17, les résultats obtenus à trois stations de corrosion différentes : à Kure Beach, Abidjan et à Salin-de-Giraud sur les aciers faiblement alliés au Cr et Al. Par rapport aux aciers non alliés, pris comme témoins, nous remarquons d'une part la réduction de la vitesse de corrosion et d'autre part, l'allure différente des courbes. Bien que les valeurs absolues soient différentes, le classement reste identique et correspond aux essais de laboratoire reconstitués dans une solution de chlorure de sodium à 3 % en essais alternés.

En accord avec les essais de laboratoire, nous avons pu constater que la corrosion par piqûres se manifeste à partir des teneurs en chrome de 4 — 5 % dans les solutions stagnantes ou faiblement aérées.

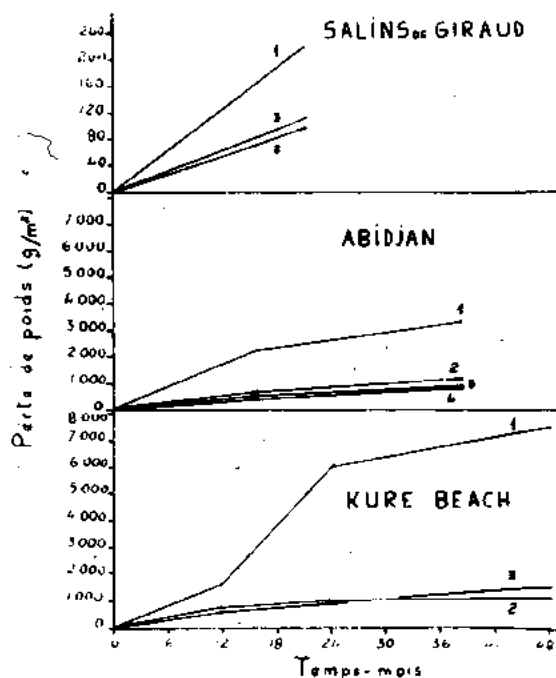


FIG. 17

4.2. — Influence des conditions d'aération

Les conditions d'agitation et la nature des produits formés ou déposés sur la surface de l'acier, jouent un rôle très important au cours des phénomènes de corrosion. Dans notre exposé, nous avons parlé déjà de l'importance de l'aération du milieu corrosif ainsi que de l'effet du dépôt riche en magnésium, ces constatations se vérifient entièrement avec les essais réels. En milieu aéré, les additions de Cr, Al et Ni donnent des dépôts de rouille qui retardent la formation de magnétite.

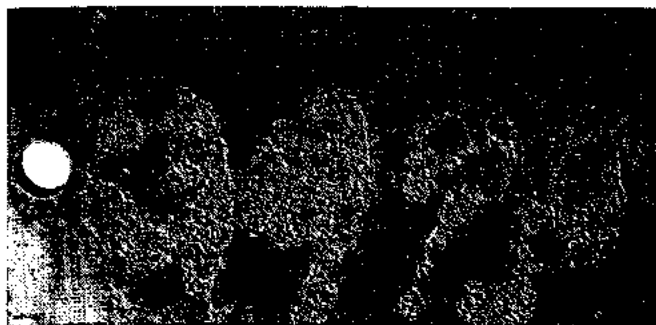


Fig. 18

Signalons que les dépôts formés sur la surface du métal ne sont pas toujours efficaces pour masquer l'influence d'un facteur d'activation énergétique. Pour illustrer cette constatation, nous présentons sur la figure 18 l'aspect d'un échantillon immergé dans l'eau de mer pendant 21 mois. Bien que le métal ait été recouvert d'un dépôt fort épais (5 à 10 mm environ) contenant 41-45 % CaO, 10-11 % SiO₂, 1-3 % MgO, 1-4 % FeO, 0,5-1 % Al₂O₃, 0,7-1 % MnO, 2,5-3,5 % Na₂O, 0,2-0,3 % K₂O, 0,5-0,8 % Cl-, 0,1-0,2 % P et 0,9-1,3 % S (perte au feu : 38-39 %), une corrosion locale très importante a été observée sur les endroits où le sablage n'a pas été assez efficace pour éliminer de la peinture qui a servi au marquage des tôles, en créant ainsi des endroits mal aérés qui se sont corrodés profondément.

Notons encore que ce même dépôt ne peut pas empêcher la corrosion en « lame de couteau » que nous avons observée sur un échantillon à 4 % de chrome, soudé, ni le phénomène de la « corrosion par piqûres » des aciers contenant plus que 4 % de Cr.

Un dépôt formé peut donc d'une part, jouer le rôle d'un facteur stimulant de la corrosion en empêchant l'aération de la surface, d'autre part, jouer un rôle inhibiteur par la formation d'une couche protectrice. La nature de ce dépôt et son interaction avec le milieu corrosif peuvent déterminer le mécanisme définitif de ces phénomènes.

4.3. — Influence des traitements de passivation.

Les essais poursuivis dans l'atmosphère marine sur échantillons passivés ou non passivés confirment les résultats d'essais de laboratoire et démontrent qu'il faut bien une teneur supérieure à 4-6 % de chrome pour qu'un traitement de surface puisse apporter une certaine amélioration en ce qui concerne la vitesse de corrosion, et une teneur supérieure à 12 % pour que cette diminution soit vraiment remarquable et stable. Pour illustrer ce phénomène, comparons les taux de corrosion obtenus après passivation à l'air marin, par rapport à l'acier non passivé, dont la perte de poids est prise pour 100 :

| | |
|------------------------|-----------------------|
| Aciers à 0 % de Cr 103 | Aciers à 4 % de Cr 73 |
| Aciers à 0 % de Cr 93 | Aciers à 4 % de Cr 56 |
| Aciers à 0 % de Cr 115 | Aciers à 6 % de Cr 30 |
| Aciers à 2 % de Cr 95 | |

Aciers à 13 % de Cr 21

Aciers à 18 % de Cr 18

Aciers à 18 % de Cr 21

D'une manière analogue aux essais de laboratoire, l'analyse des rouilles récupérées sur les plaquettes corrodées, met en évidence un appauvrissement en chrome après traitement de passivation. Dans ce cas la vitesse d'attaque est ralentie et la tendance aux piqûres atténuée.

4.4. — Conclusions.

La confrontation des essais réels et ceux de laboratoire, montre que la détermination de la perte de poids réelle et l'aspect de la corrosion, dans un milieu donné, exigent obligatoirement des essais de corrosion naturels, et les expériences de laboratoire ne peuvent donner que des indications d'orientation. Par contre, quand il s'agit de comparer plusieurs sortes d'acier et d'établir un classement, les essais artificiels rapides, chimiques ou électrochimiques, donnent des résultats excellents, à condition qu'on cherche à reproduire les facteurs dominants de l'attaque.

5. Discussion - Conclusions.

Nous avons vu que la rouille intervient pour une très grande part dans le processus de la corrosion du fer en milieu humide, elle agit comme retardateur et comme produit activant, à la fois. Ces actions dépendent de sa composition, celle-ci est évidemment liée avec le support dont elle est issue et du milieu d'attaque.

La rouille serait un dépôt protecteur si elle n'agissait pas avec les ions ferreux qui se forment entre la surface métallique et elle-même. Le cycle de combinaison de Fe₂O₃.H₂O avec Fe(OH)₂ en magnétite, sa réoxydation en goëthite, lépidocrocite, assurent la dépolarisation, le départ de l'H cathodique polarisant. Le rôle d'écran contre la diffusion d'O₂ qu'elle exerce favorise nettement la formation de Fe⁺⁺ et d'H, c'est-à-dire du potentiel actif de Fe/Fe⁺⁺ de -0,43 V.

En milieu aéré, avec des additions de chrome et d'autres éléments (Ni, Al) la tendance à diminuer la formation d'ions Fe⁺⁺ s'accroît et stabilise le potentiel du Fe⁺⁺⁺, qui est de 0,03 V (par rapport à l'H₂) dans les chlorures, mais cette couche peut être rompue localement. Nous avons montré dans le cas des alliages Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, comment l'état de surface peut intervenir, et former des produits renforçant la passivité ou au contraire l'affaiblir, dont la composition peut s'écarter largement de celle du support.

La rouille est aussi un accepteur d'électrons, une cathode. Cette faculté semble varier dans une mesure assez large avec son mode de formation, c'est là un domaine qui demandera des études physicochimiques très approfondies, avant de pouvoir donner une interprétation plus rigoureuse.

Enfin, la rouille semble être aussi décisive pour l'évolution des attaques de longues durées.

En effet, les courants anodiques de corrosion de l'acier doux, mesurés par les différentes techniques exposées sont dans une solution de NaCl à 3 % de l'ordre de 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (polarisation potentiostatique) ; 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Piles Evans).

Dans l'eau de mer, ils sont environ 2 à 2,5 fois inférieurs.

Les courants obtenus dans les piles rouille/fer, fer rouillé/fer sont de 12 à 18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, très inférieurs à ceux obtenus avec électrodes nues ou recouvertes d'une pellicule très mince.

Les travaux sur les corrosions naturelles de longue durée dans l'eau de mer indiquent des ordres de grandeur d'environ 1 000 g/m²/an pour l'acier doux. Cette vitesse diminue sensiblement avec 4-5 années d'exposition à

200-300 g/m²/an. Ce chiffre moyen correspond à un courant anodique de 17,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et recoupe, apparemment, fort bien la valeur obtenue par les piles rouille-fer.

Une si facile confirmation crée le doute, et fait pen-

ser qu'il peut s'agir d'une heureuse coïncidence. Ceci incite simplement de persévérer, et accumuler des informations plus complètes, accroître nos connaissances sur le rôle de la rouille dont dépend la « vie » ou la destruction des matériaux ferreux.

DISCUSSIONS

— M. DEFRANOUX (France) précise qu'il a également constaté une importance considérable de la rouille exogène sur la corrosion des aciers inoxydables. Il demande au Conférencier la résistance interne de l'appareil ayant servi à mesurer les débits des piles telles que rouilles, fer, etc...

RÉPONSE. — M. HERZOG précise qu'il a employé un milli-ampèremètre FERRANTI de résistance interne de l'ordre de 8 ohms. Ses études étaient du reste comparatives.

— M. R. RATH (France). — Admet que l'action protectrice des ions magnésium est indéniable à 25° C dans les solutions à 3 % de NaCl. L'est-elle encore à 40° C et ce jusqu'à quelle température ? (l'élévation de température favorise l'hydrolyse du chlorure de magnésium).

RÉPONSE. — Selon nos résultats d'essais, nous pensons que l'effet protecteur du dépôt de magnésie dépend essentiellement de deux facteurs :

- a. l'adhérence à la surface,
- b. le pH du milieu de corrosion.

En effet, comme nous l'avons déjà démontré (1), il est absolument nécessaire de s'assurer du parfait contact entre le métal et le dépôt ainsi que de l'homogénéité de celui-ci. Les méthodes chimiques et électro-chimiques que nous avons pu mettre au

point répondent à cette exigence. De plus, nous avons vérifié que l'effet protecteur de cette couche est très sensible à la variation du pH : en milieu acide le dépôt est plus ou moins dissous et perd ainsi son efficacité.

En ce qui concerne donc la question posée par M. RATH, nous croyons donc que ce n'est pas l'élévation de la température elle-même qui serait dangereuse, mais plutôt les modifications physiques (écaillage de la couche de protection, ruptures, etc...) ou chimiques (variations du pH, présence de fumées acides, départ de gaz carbonique, etc...) qui en résultent. En milieu légèrement alcalin et en présence de CO₂, nous avons encore trouvé une excellente résistance sur des aciers protégés par cette méthode à 106° C.

— M. LE BOUCHER (France). — Constate que les essais du Conférencier tendent à attribuer une conductibilité électrique appréciable à l'oxyde ferrique hydraté. Celle-ci doit être due à un déplacement d'électrons ou de « trous » positifs. Une « électrode » de rouille prendrait ainsi le potentiel d'oxydo-réduction du milieu où elle est immergée. Ce point a-t-il été vérifié ?

RÉPONSE. — Les essais poursuivis avec une électrode massive de rouille ont mis en évidence une très grande sensibilité à l'oxygène : en milieu fortement oxygéné le potentiel s'évolue vers les valeurs positives tandis qu'en absence d'oxygène, il devient plus en plus négatif (l'écart est de 0,350 V environ). En même temps, la dépolarisation cathodique est possible, mais elle est très lente. Les expériences faites avec des modèles de piles montrent bien que la rouille a un effet cathodique très prononcé d'une manière indépendante du milieu ce qui contredit l'hypothèse d'une électrode réversible.

(1) E. HERZOG : les aciers spéciaux pour forage sous-marins à grande profondeur.

La Métallurgie, Vol. 96, N° 2, 1964, pp. 133-145.

CURRENT REQUIREMENTS FOR CATHODIC PROTECTION OF DISKS ROTATING IN SALT WATER - A MASS TRANSFER ANALYSIS

BY I. CORNET; T. W. PROSS, JR.* AND R. C. BLOOM*

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
U.S.A.

SUMMARY

Horizontal disks of cast steel and of leaded manganese bronze, electrically insulated except for the top surface, were rotated in aerated 4% sodium chloride solution at 23°C. Cathodic protection was applied, using impressed current and a vertical cylindrical silver-silver chloride screen anode. Tests were made at constant current, measuring the potential of the disk, relative to a reference calomel electrode, as a function of RPM. Other tests were made at constant potential relative to the reference electrode, measuring the current required as a function of RPM.

Protective potentials for the cast steel and for the bronze were -0.77 and -0.93 volts, respectively, relative to the calomel reference electrode (-0.85 and -1.01 volts, respectively, relative to copper-copper sulfate electrode). Current required for cathodic protection increased with increasing RPM.

Analysis of the results obtained was based on the hypothesis that the cathodic protection current was required to reduce oxygen transferred through the boundary layer to the metal surface.

A mass transfer Nusselt number, or Sherwood number, Sh , was defined as follows: $Sh = qr/[FD(C_0 - C_s)]$. Here q = current density, amps/cm²; r = radius of disk, cm; F = Faraday's constant, amp-sec/equivalent; D = diffusion coefficient, cm²/sec; C_0 = concentration of oxygen in the bulk of solution, equivalents/cm³; C_s = concentration of oxygen at the surface of the disk, assumed to be approximately zero for protection. Thus for a fixed temperature in this experiment, the dimensionless Sherwood number was directly proportional to the current applied for cathodic protection.

Reynolds number, Re , for the rotating disk was defined as $Re = \omega r^2/\nu$, where ω = angular velocity,

radians/sec or $RPM \cdot \pi/30$; r = radius of disk, ft; ν = kinematic viscosity, ft²/sec. Thus for a fixed temperature in this experiment, the dimensionless Reynolds number was directly proportional to the RPM. (Disk radius was 2.4687 inches, or 6.27 cm.)

Transition from laminar to turbulent flow began at $Re \approx 2.2 \times 10^5$, and flow was completely turbulent at $Re \approx 2.5 \times 10^5$, based on current required for maintaining protective potential. Fluid mechanical, heat transfer, and mass transfer investigations have given similar ranges of Reynolds number for transition from laminar to turbulent flow in rotating disks.

Within the laminar regime, current required for cathodic protection conformed to the equation $Sh = 2.475 Re^{0.522}$. For comparison, a theoretical analysis was based on the dimensionless heat transfer expression for a rotating disk, as given by SPARROW and GREGG. This analysis predicted $Sh = 4.53 Re^{0.5}$.

The turbulent regime was investigated up to $Re = 6 \times 10^5$. Within this regime, current required for protection conformed to the equation $\bar{Sh} = 5.02 \times 10^{-4} Re^{1.23}$, where \bar{Sh} is a dimensionless average Sherwood number. Data were in good agreement with Deissler's empirical correlations for mass transfer.

Preliminary experiments showed that an increase in oxygen tension increased current requirements for protection. Tests with sea water showed that in the absence of deposits the same results were obtained as with the sodium chloride solution.

It was concluded that while the potential required was a function of the metal involved, the current required for cathodic protection of rotating disks was proportional to mass transfer of oxygen to the cathodic surface.

INTRODUCTION

This mass transfer analysis of current requirements for cathodic protection of disks rotating in salt water is a logical development in quantitative understanding of corrosion reactions.

Recent investigations of velocity effects in selected corrosion reactions have indicated quantitative correlation between the rate of corrosion and the rate of access of oxygen to a metal surface (1, 2). It is reasonable to examine the cathodic protection of steel in salt water for similar relationships.

F. L. LAQUE and T. P. MAY have shown that the cathodic polarisation of mild steel in flowing sea water requires an increasing current density as the velocity increases (3, 4).

The relation between oxygen concentration and cathodic protection requirements has been studied by SUDRABIN (5) and by SCHASCHL and MARSH (6). COMEAUX (7) reported that complete cathodic protection is achieved when electrons are supplied at the steel surface at the same rate oxygen molecules diffuse to the

surface. SUDRABIN and MARKS (8) have pointed out that the factors which control the rate of diffusion of oxygen, and therefore the protective current requirements, are the same environmental factors that influence the rate of corrosion. With a constant temperature and a fixed concentration of dissolved oxygen, the velocity of a fluid would be the factor controlling the rate of diffusion of oxygen to the metal surface.

A rotating disk system was selected for this investigation for many reasons. Practical systems, such as ship propellers, water turbines, and pump impellers can be related to the rotating disk. Literature is available on hydrodynamic aspects (9, 10) and on heat transfer and on mass transfer (11-14) for rotating disk systems. Classical corrosion studies of rotating disk systems have been reported by WORMWELL, et al (15, 16), by COPSON (17), and by F. L. Laque, et al (18).

* Present Address: United States Maritime Administration, Washington, D.C.

APPARATUS AND PROCEDURE

The test compartment used consisted of a plexiglas tank 8" x 8" in section, 9" high, into which projected a horizontal disk electrically insulated except for the top surface. (Figure 1). The disk was rotated on a pulley-

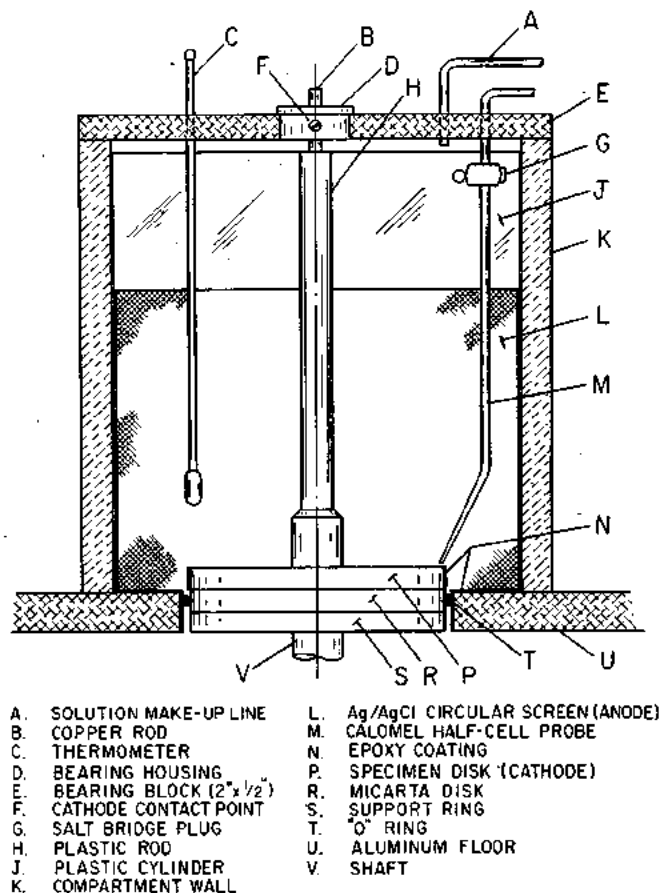


Fig. 1. — Detail of test compartment

driven shaft by a Graham variable speed transmission with a speed range of zero to 2800 rpm, powered by a 1.5 hp, 220 volt, 3 phase motor.

The specimen disk was mounted on a micarta disk (Figure 2), and the perimeter coated with Turcoform epoxy resin. This epoxy resin was also used to coat the aluminium floor of the test compartment. To make electrical contact with the disk, a 10 inch copper rod was attached to the center of the specimen through a threaded bushing. A brass bushing was used for the bronze disk, and a steel bushing for the steel disk, to reduce the chance of galvanic current. A plastic rod, drilled to fit the copper rod and the bushing, insulated this contact system. Vacuum grease was applied to the horizontal surfaces of the bushing and of the plastic rod which seated on the specimen disk; this grease effectively kept out moisture.

Cast steel and leaded manganese bronze disk specimens were used. The steel composition was Cr 13.09 %, Si 1.99 %, Ni 0.70 %, Mn 0.55 %, C 0.18 %, balance Fe. The bronze, which conformed to ASTM Designation-B 147-52 class 7A, was Cu 61 %, Zn 35.5 %, Fe 1 %, Pb. 75 %, Sn.75 %, Al .75 %, Mn .25 %.

The runs reported in detail here were made with aerated 4 % salt water at 23° C, using ACS specification sodium chloride solution in distilled water. Supplementary runs were made with synthetic sea water, and with oxygenated salt water.

Cathodic protection was applied using 7.5. volt DC, applied through a General Radio Company decade resistor controlled to 0.1 ohm over the range 0.1 to 11,111 ohms. Current measurements were taken on a Weston DC milliammeter.

The vertical cylindrical silver-silver chloride 100 mesh screen anode was about 7 7/8" in diameter, 6" high. This anode was supported on the outside by a thin plastic cylinder. The horizontal disk cathode was 4.9374 inches (12.54 cm) in diameter. The cylindrical screen anode provided uniform current distribution to the surface of the disk cathode, and the cylindrical plastic support provided a uniform flow pattern for the salt solution when the disk was rotating. The silver-silver

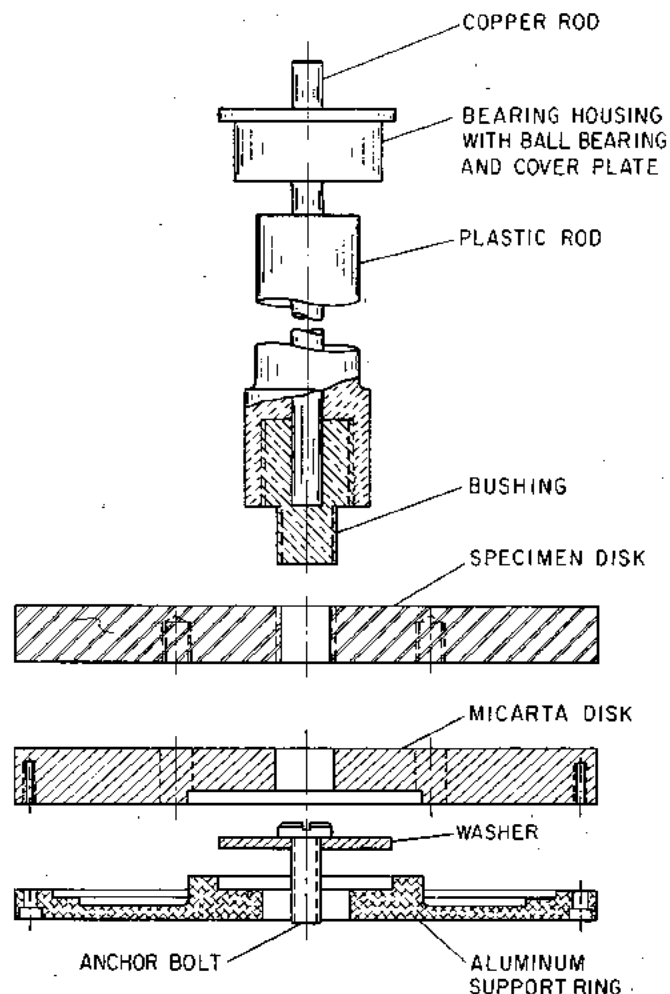


Fig. 2. — General arrangement of rotating disk assembly.

chloride anode was selected because it is relatively reversible.

A saturated calomel electrode was used as the reference cell. The electrolytic circuit from the reference cell to the disk was through a 4 % salt solution, with a capillary probe just above and close to the periphery

of the disk. Reference potentials were measured with an RCA vacuum tube voltmeter of 11 megohm resistance.

Electrical instruments were calibrated, and corrections applied to instrument readings. More detailed information on the apparatus is available (19, 20).

RESULTS

Tests were made at constant current, measuring the potential of the disk, relative to the reference calomel electrode, as a function of RPM. These data are presented for steel in Figure 3, for bronze in Figure 4. Other

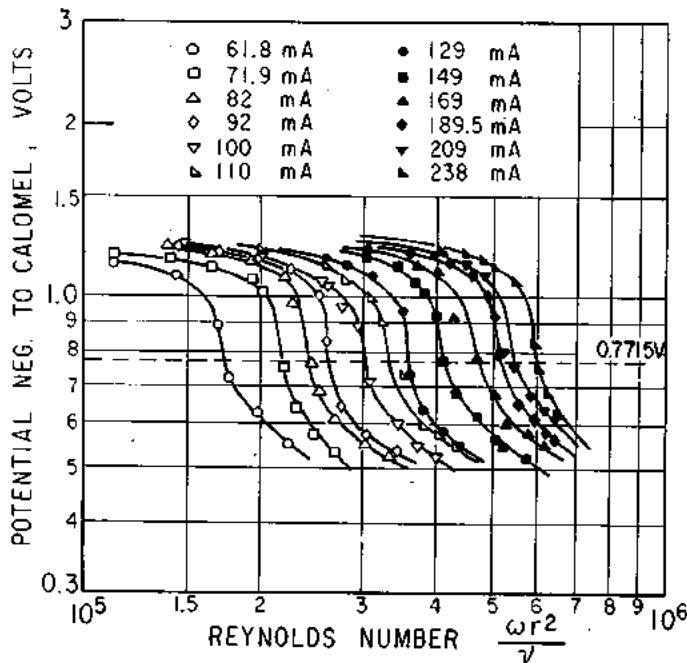


FIG. 3. — Curves of constant current (steel disk).

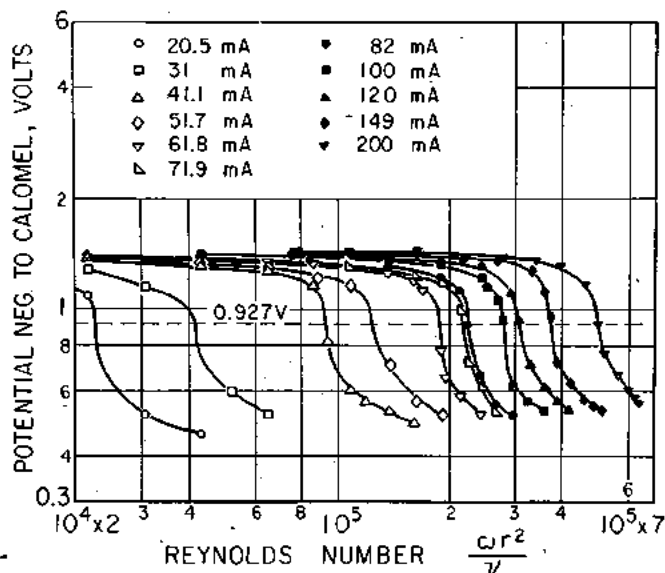


FIG. 4. — Curves of constant current (bronze disk)

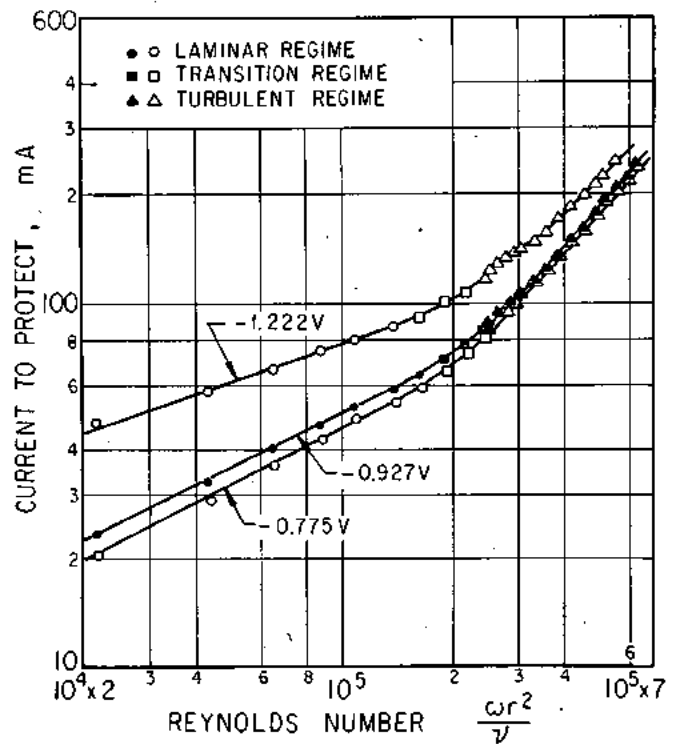


FIG. 5. — Current to protect steel disk to various potentials.

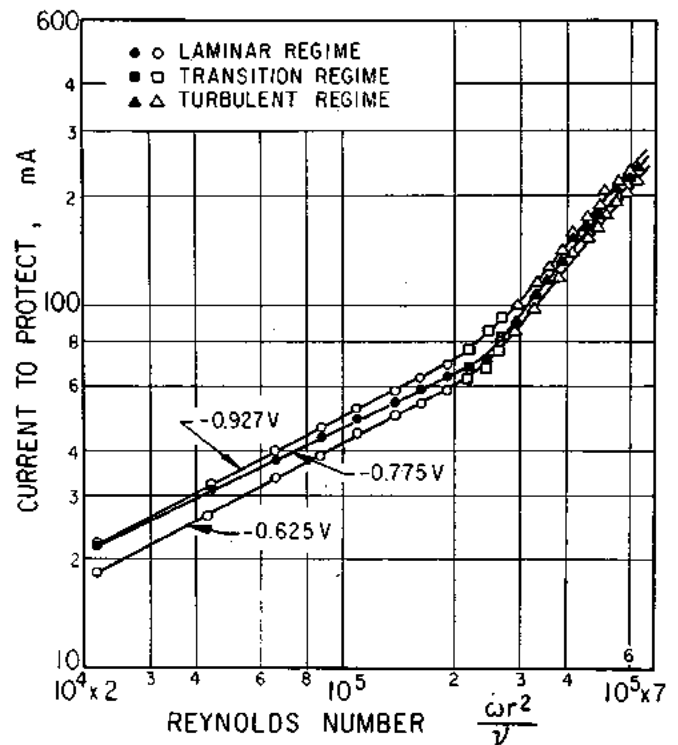


FIG. 6. — Current to protect bronze disk to various potentials.

tests were made at constant potential relative to the reference electrode, measuring the current required as a function of RPM. These runs are presented for steel in Figure 5, for bronze in Figure 6. The foregoing runs

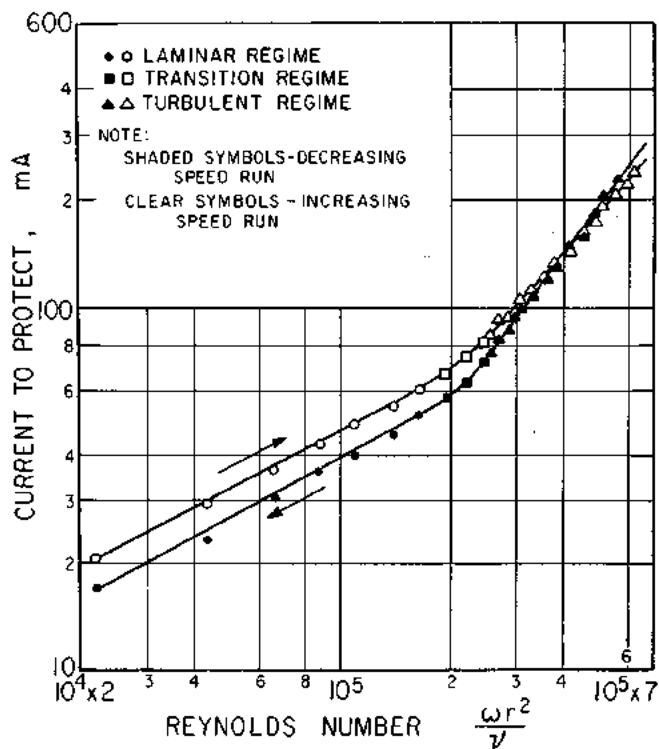


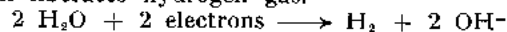
Fig. 7. — Hysteresis effect — 0.775 volts to calomel half cell (steel disk).

are all made with RPM increasing as each run progressed. Runs made with RPM increasing and decreasing are shown in Figure 7, for steel, to indicate the hysteresis effect.

For purpose of generalization these results are reported as a function of Reynolds number, Re (21,22,1). For the rotating disk $Re = r^2\omega/\nu$, where ω = angular velocity, radians/sec, or $RPM \times 2\pi/60$; r = radius of disk, ft.; ν = kinematic viscosity, ft²/sec. Thus for the fixed temperature in this experiment, the dimensionless Reynolds number was directly proportional to the RPM, or $Re \sim 424 \text{ RPM}$.

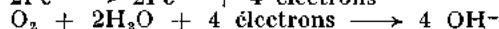
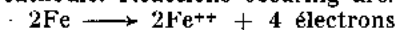
DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Curves at constant current, presented in Figures 3 and 4, have characteristic shape. For a set constant current, the potentials were high relative to the reference cell, generally over -1.0 volt, at low Reynolds numbers, and remained strongly cathodic as the Reynolds number was increased until a point was reached where the curves broke sharply, almost vertically, at some Reynolds number, and then the curves sloped to more anodic potentials at higher Reynolds number. The majority of the curves reached an upper limit of about -1.35 volts and remained essentially constant in the lower Reynolds number region. At this cathodic potential all oxygen reaching the metal surface is reduced to form OH^- , and current in excess of that required for reducing oxygen liberates hydrogen gas.



Since hydrogen gas bubbles off at the fixed atmospheric pressure and the hydroxyl ion concentration is relatively constant, the equilibrium constant, the Gibbs free energy, and the potential tend to be relatively constant.

After the inflection in the curve, the disk is no longer fully cathodic. Reactions occurring are:



The oxygen concentration at the local cathodes and the ferrous ion concentration at the local anodes both increase with increasing Reynolds number at constant current density; thus the potential becomes more and more anodic. Inflection points on the constant current curves of Figures 3 and 4 indicate potentials at which full protection is attained. Protective potentials for the cast steel and for the bronze were -0.77 and -0.93 volts, respectively, relative to the calomel reference electrode (-0.85 and -1.01 volts respectively, relative to copper-copper sulfate electrode).

While curves at constant potential may be derived from constant current curves, Figures 5 and 6 represent experiments run maintaining a fixed potential of the disk relative to the reference electrode while RPM and Reynolds number are periodically increased. The current required for maintaining a given potential increases with increasing Reynolds number.

On the log-log plots of Figures 5 and 6 two distinct linear regions may be recognized. The lower Reynolds numbers are in the laminar flow regime, the upper Reynolds numbers are in turbulent flow regime, and a regime in between has transition conditions. The regimes are arbitrarily indicated in the figures by different symbols. The end of laminar flow and the beginning of turbulent flow depend on whether Reynolds number is being increased or decreased, on surface roughness, and other parameters.

Transition from laminar to turbulent flow began at Reynolds number $Re \approx 2.2 \times 10^4$, and flow was completely turbulent at $Re \approx 2.5 \times 10^5$, based on current required for maintaining protective potential. Fluid mechanical, heat transfer, and mass transfer investigations have given similar ranges of Reynolds number for transition from laminar to turbulent flow in rotating disks, depending on surface roughness (10, 12, 14).

While a silver-silver chloride anode gives a relatively reversible anodic reaction, the reactions at the cathode are irreversible. It is therefore natural to have hysteresis effects, as shown in Figure 7. The runs were made on different days, and minor differences in conditions resulted in crossing of the turbulent flow curves, instead of a closed loop. There is up to 20% more current required to attain protection when Reynolds number is being increased as compared to when Reynolds number is being decreased. In the first case the disk is always underprotected when the speed is increased; in the second case the disk is overprotected when the speed is decreased.

Discussion so far has been relatively qualitative. A quantitative analysis of the data can be based on the hypothesis that the cathodic protection current was required to reduce oxygen transferred through the boundary layer to the metal surface.

To convert the current measurements to mass transport, one makes use of the mass transfer Nusselt number, or Sherwood number, Sh , as defined by IBL (23). $Sh = qr/[FD(c_0 - c_s)]$. Here q = current density, amps/cm²; r = radius of disk, cm; F = Faraday's constant, amp-sec/equivalent; D = diffusion coefficient, cm²/sec; c_0 = concentration of oxygen in the bulk of solution, equivalents/cm³; c_s = concentration of oxygen at the surface of the disk, assumed to be approximately zero for protection. Thus for a fixed temperature in this experiment, the dimensionless Sherwood number was directly proportional to the current applied for cathodic protection, or $Sh \sim 2.49 \times 10^4 \times \text{current in amperes}$.

In Figure 8 data are presented for laminar flow, for the steel and for the bronze disks, based on constant potential runs and on constant current runs. The

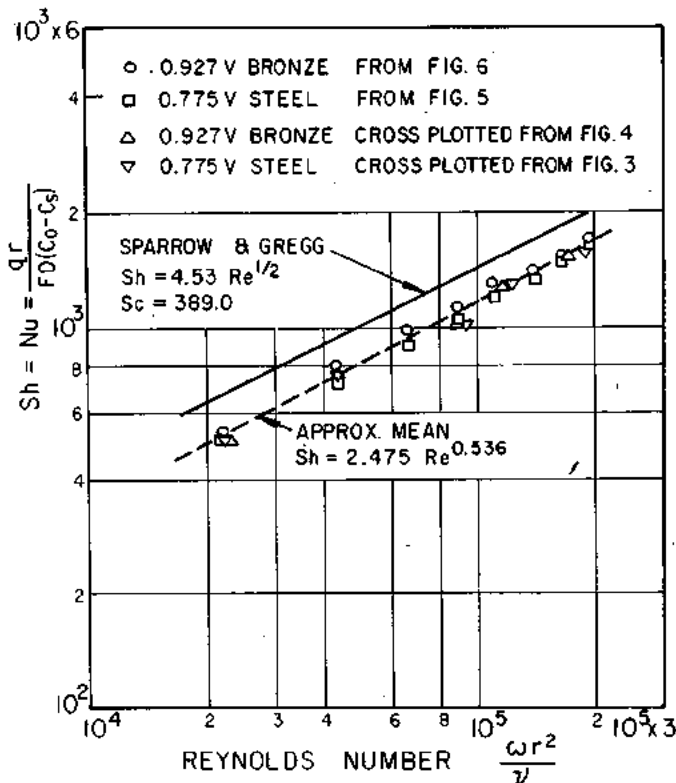


Fig. 8. — The variation of the average sherwood and the average nusselt number with the rotational reynolds number for a rotating disk in laminar flow.

experimental data fit an equation $Sh = 2.475 Re^{0.536}$. For comparison, there is plotted an equation derived by SPARROW and GREGG (11) for heat transfer from a rotating disk in laminar flow, corrected for a Schmidt number of 389 which is appropriate for salt water. This theoretical equation $Sh = 4.53 Re^{1/2}$ agrees reasonably in slope, but is about 20% greater in magnitude than the experimental $Sh = 2.475 Re^{0.536}$, at a given Reynolds number. $Sh = qr/[FD(c_0 - c_s)]$. The current density q is measured within one percent accuracy, and is experimentally reproducible within 5%. Radius r is accurately measurable, but the effect of the 1" diameter central plastic rod has been neglected. This central spindle reduces the metal area of the disk, which, should increase the current density about 4%. Faraday's constant F is accurately known. The diffusivity of oxygen in pure water at 23° C $D = 2.58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (24), but it is not clear what the effect of 4% salt solution will be on this diffusivity. The assumption that the concentration of oxygen at the metal surface is zero for the fully protected disk can be debated (6); if this assumption is in error it will give too low a Sherwood number. The bulk concentration of oxygen in solution was taken as that in pure water at 23° C, 2.24×10^{-2} moles/cm³ (25), since the diffusion coefficient had been taken for pure water. This is a probable source of substantial error. Data on the solubility of oxygen in fresh water differ (25, 26), and the solubility of oxygen in 4% salt solution may be only 80% the solubility in pure water (26). This error gives an experimental Sherwood number about 20% too low, and appears in the present calculations of Sherwood number for both laminar and turbulent flows.

In Figure 9 the data for turbulent flow are presented in the form of an average Sherwood number, Sh , versus

Re . A distinction is made between Sh and \bar{Sh} , because even at high RPM the inner part of the disk has laminar flow, giving an average of different current requirements. At lower RPM, when the whole disk is in laminar flow, current requirements are much more uniform over the disk surface.

In the laminar regime the same current was required for steel as for bronze to maintain the protective potential at a given RPM or Reynolds number. In the turbulent regime, the bronze disk required 10 to 15% more current than the steel for protection. This may have been due to surface roughness; the bronze casting had been porous, and the bronze disk did not finish as smoothly as the steel disk.

The turbulent regime was investigated up to $Re = 6 \times 10^5$. Within this regime, current required for protection conformed to the equation $\bar{Sh} = 5.02 \times 10^{-4} Re^{1.23}$, data for bronze falling about 5% above this equation, and data for steel falling 5% below it. For comparison in Figure 9 curves A and B represent a von Karman analogy, mainly used for gas phase heat and mass transfer, as developed by KREITH, et al (12), and known to be considerably below experimental mass transfer data found in the literature for high Schmidt number systems. Curves C and D, which agree well with the experimental data, are empirical correlations by DEISSLER (27, 28). Curves A and C are calculated for turbulent flow starting at a critical Reynolds number $Re_c = 2 \times 10^5$; for curves B and D, $Re_c = 2.5 \times 10^5$.

Preliminary experiments showed that an increase in oxygen tension increased current requirements for

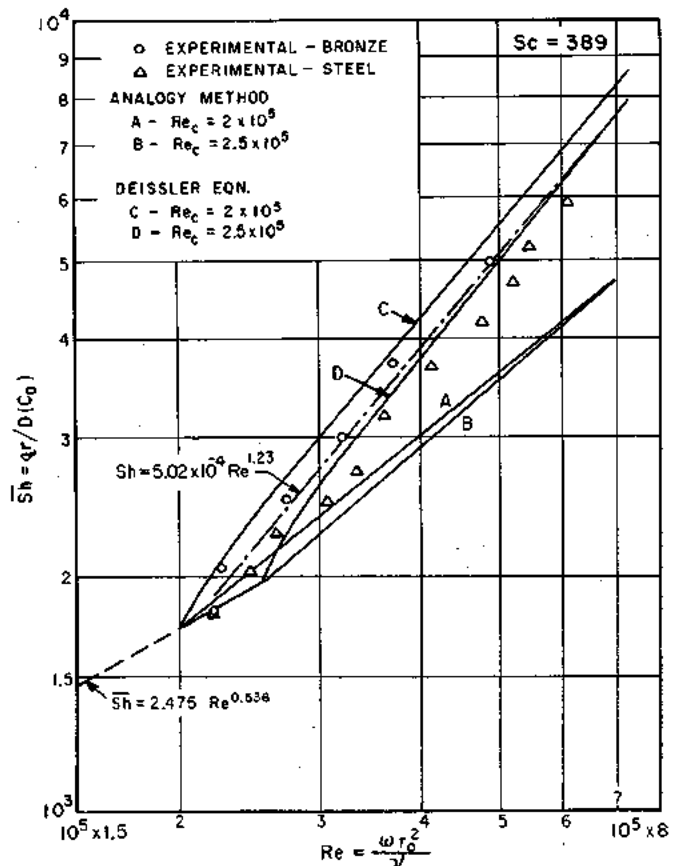


Fig. 9. — Average sherwood number as a function of rotational Reynolds number in turbulent flow.

protection. Tests with sea water showed that in the absence of deposits the same results were obtained as with the 4 % sodium chloride solution.

It was concluded that while the potential required was a function of the metal involved, the current required for cathodic protection of rotating disks was proportional to mass transfer of oxygen to the cathodic surface.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank J. DeCosta and H. Santon for help in the laboratory and shop. They are grateful also to Professors D. R. Olander and C. L. Tien and C. W. Tobias for interest and assistance. The junior authors were able to complete this research study through Work Study Scholarships, provided by the Maritime Administration, U.S. Department of Commerce.

NOMENCLATURE

c_0 concentration of oxygen in the bulk of solution, equivalents/cm³;

c_s concentration of oxygen at the surface of the disk, equivalents/cm³;
 c_p heat capacity, calories/g °C;
 D coefficient of diffusion, cm²/sec;
 F Faraday's constant, amp-sec/equivalent;
 h heat transfer coefficient, calories/cm² sec °C;
 k thermal conductivity, calories/sec cm °C;
 q current density, amps/cm²;
 r radius of disk, cm or ft.

Greek Symbols.

μ dynamic viscosity, g/cm sec;
 ω angular velocity, radians/sec;
 ν kinematic viscosity, cm²/sec or ft²/sec.

Dimensionless Groups

Nu Nusselt number, hr/k , for heat transfer;
 Pr Prandtl number, $c_p \mu/k$, for heat transfer;
 Re Reynolds number, $\omega r^2/\nu$;
 Sc Schmidt number, ν/D ;
 Sh Sherwood number, $qr/[FD(c_0 - c_s)]$;
 \bar{Sh} average Sherwood number, $qr/[FD(c_0 - c_s)]$.

REFERENCES

1. — I. CORNET, E. A. BARRINGTON and G. U. BEHSING, "Effect of Reynolds Number on Corrosion of Copper by Sulfuric Acid", *J. Electrochemical Society*, Vol. 108, No. 10, p. 947, Oct. 1961.

2. — I. CORNET and D. FORSTER, "The Analytical Prediction of Corrosion of Pipe Walls by Fluids in Laminar Flow", *Proc. Fourth U. S. National Congress of Applied Mechanics*, Berkeley, California, Vol. II, p. 1229, 1962.

3. — G. A. WORKS (citing unpublished work of F. L. LAQUE and T. P. MAY), "Cathodic Protection in the Process Industries" in *A Short Course on Corrosion Problems in the Process Industries*, Edited by I. Cornet, University of California Extension, San Francisco; p. 49, Nov. 1955.

4. — F. L. LAQUE and T. P. MAY, "Experiments Relating to the Mechanism of Cathodic Protection of Steel in Sea Water", *Extended Abstracts of Second International Congress on Metallic Corrosion*, p. 146, Dec. 1962.

5. — L. P. SUDRABIN, "Cathodic Protection as a Corrosion Control Method Applied to Steel Surfaces Submerged in Water", *Corrosion*, Vol. 2, p. 175, 1946.

6. — E. SCHASCHL and G. A. MARSH, "The Effect of Dissolved Oxygen on Corrosion of Steel and on the Current Required for Cathodic Protection", *Corrosion*, Vol. 13, p. 243t, 1957.

7. — R. V. COMEAUX, "The Role of Oxygen in Corrosion and Cathodic Protection", *Corrosion*, Vol. 8, p. 305, 1952.

8. — L. P. SUDRABIN and H. C. MARKS, "Cathodic Protection of Steel in Contact with Water", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44, p. 1786, 1952.

9. — N. GREGORY, J. T. STUART, and W. S. WALKER, "On the Stability of Three-Dimensional Boundary Layers with Application to flow due to a Rotating Disk", *Phil. Trans.*, A, 248, 1955.

10. — R. E. NECE and J. W. DAILY, "Roughness Effects on Frictional Resistance of Enclosed Rotating

Disks", *Jour. of Basic Engineering*, Trans. ASME, p. 553, Sept. 1960.

11. — E. M. SPARROW and J. L. GREGG, "Heat Transfer from a Rotating Disk to Fluids of any Prandtl Number", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 81, p. 249, Aug. 1959.

12. — F. KREITH, J. H. TAYLOR, and J. P. CHONG, "Heat and Mass transfer from a Rotating Disk", *Journal of Heat Transfer*, Vol. 81, p. 95, 1959.

13. — D. OLANDER, "Unsteady State Heat and Mass Transfer in the Rotating-Disk-Revolver-Fluid System", *Int. Journal Heat and Mass Transfer*, Vol. 5, p. 825, 1962.

14. — C. L. TIEN, and D. T. CAMPBELL, "Heat and Mass Transfer from Rotating Cones", To be published *Journal of Fluid Mechanics*.

15. — F. WORMWELL, "The Influence of Movement on the Corrosion of Metals in Salt Solutions and Natural Waters", *Journal Iron St. Inst.*, No 11, p. 219 P, 1946.

16. — F. WORMWELL, T. J. NURSE and H. C. K. ISON, "The Corrosion of Mild Steel Moving Rapidly in Salt Solution and Natural Waters", *J. Appl. Chem.*, Vol. 3, p. 275, June 1953.

17. — H. R. COPSON, "Effects of Velocity on Corrosion by Water", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44, p. 1745, 1952.

18. — F. L. LAQUE, T. P. MAY and H. H. UHLIG, *Corrosion in Action*, The International Nickel Co., Inc., New York, p. 19, 1955.

19. — T. W. PROSS, Jr., *The Cathodic Protection of Rotating Disks in Laminar Flow*, M. S. Thesis, University of California, Berkeley, 1963.

20. — R. BLOOM, *The Cathodic Protection of Rotating Disks in Turbulent Flow*, M. Sc. Thesis, University of California, Berkeley, 1963.

21. — I. CORNET, *A Short Course in Corrosion*, University of California, Berkeley, p. 2, Feb. 1953.

22. — T. K. ROSS and B. P. L. HITCHEN, "Some Effects of Electrolyte Motion During Corrosion", *Corrosion Science*, Vol. 1, p. 65. Aug. 1961.

23. — N. IBL, "The Use of Dimensionless Groups in Electrochemistry", *Electrochimica Acta*, Vol. 1, p. 117, 1959.

24. — C. R. WILKE, "Estimation of Liquid Diffusion Coefficients", *Chemical Engineering Progress*, Vol. 45, p. 219, 1949.

25. — C. D. HODGMAN, (ED), *Handbook of Che-*

mistry and Physics, 39th Ed., *Chemical Rubber Publishing Co.*, Cleveland, p. 2859, 1957.

26. — J. T. CHAMBERS, "Properties of Sea Water" Sea Water Conversion Program, University of California, Berkeley, Institute of Engineering Research Report, Series 75, Issue No. 8, p. 18, Oct. 11, 1957.

27. — R. G. DEISSLER, NACA Report 1210, 1955.

28. — R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT, *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, New York, p. 384 and pp. 402-403, 1960.

DISCUSSIONS

— J. H. MORGAN. — How did you connect to the rotating shaft in your experiment? Your drawing showed a single electrical connection for current and potential — a very bad practice which would include brush potentials in your results.

There is not an even current density over the surface of the disc and your choice of anode geometry is peculiar. At the edge of the disc you would get a large current density.

I cannot see why you take the value of C_0 at the disc surface. There must be a dynamic equilibrium at the surface which would give the oxygen concentration a real value there.

REPLY. —

1. The bearing at D, Figure 1, was the contact for cathodic current supply and measurement. The potential measuring circuit made electrical contact with the rotating disk at the top of the copper rod, at B, Figure 1, by means of a hand-held probe. Potential readings were steady.

2. Current density over the surface of a rotating disk electrode is uneven in turbulent flow, but the configuration used is common in electrochemical research. Placing the capillary tip above and just outside the disk gives an IR drop, but probably gives minimum disturbance of the hydrodynamic and mass transfer boundary layer. A ring-disk electrode combination might have been preferable for current distribution, but might have affected the boundary layer more.

3. When mass transfer is controlling, the concentration of oxygen at the surface of the disk may be assumed to be small compared to the concentration in the bulk of solution.

— Dr ENGELL. — La protection cathodique réduit l'oxygène à la surface du métal, on aura un changement du pH à la surface avec précipitation d'hydroxyde de magnésium et chaux ou bien de carbonate de ces corps. Quelles variations de paramètre y a-t-il s'il y a dépôt cathodique à la surface du métal.

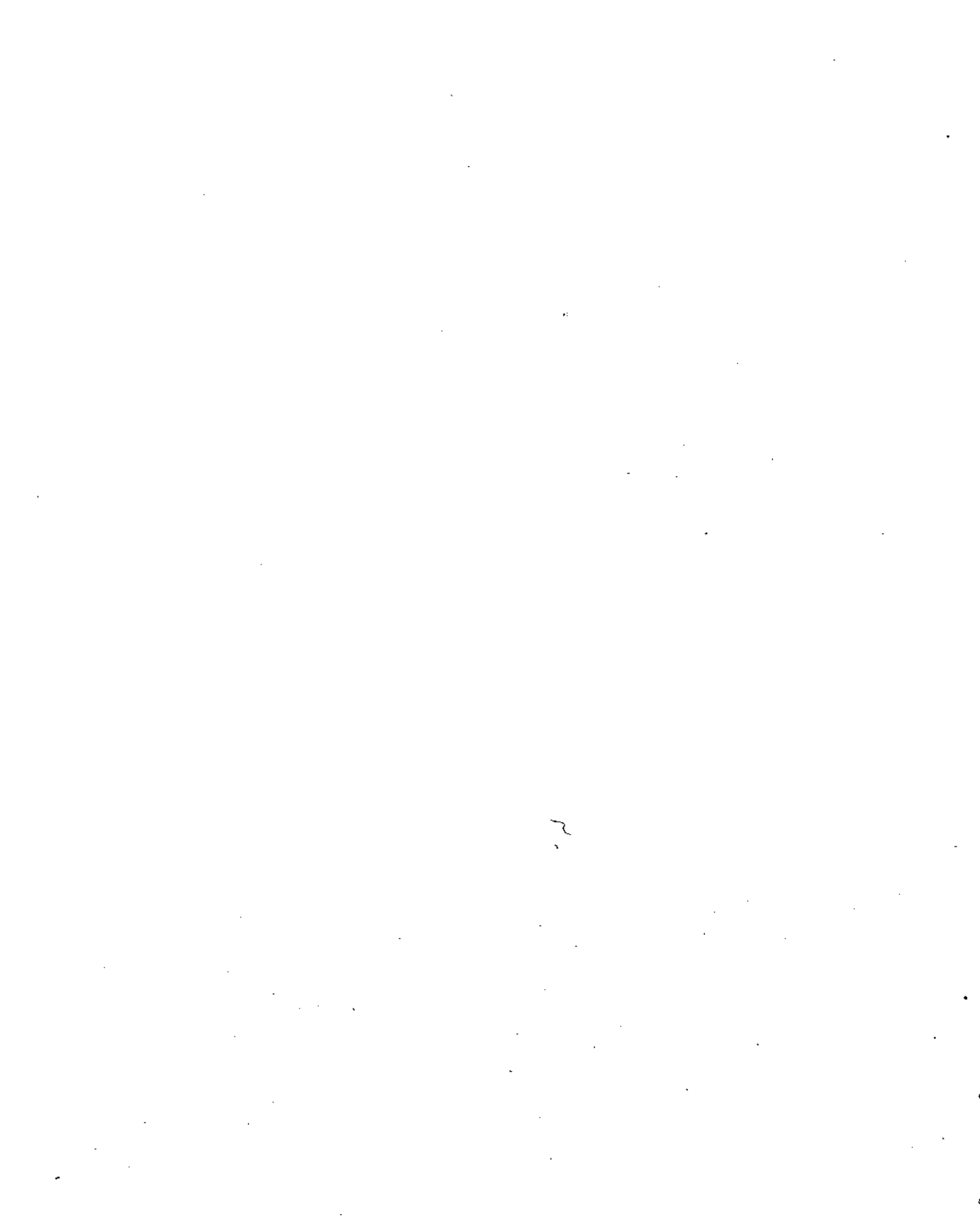
RÉPONSE. — Le métal est soigneusement nettoyé avant les essais, même quand ils ont lieu dans l'eau de mer synthétique, il nous faut attendre que le dépôt cathodique se fasse, et il y aura un changement dans la quantité de courant nécessaire par la formation de la couche, avec variation du pH. Vous trouverez ceci d'ailleurs dans ma communication.

Dr ENGELL. — Est-il possible de calculer le taux de corrosion du disque et le besoin de courant au potentiel critique. Quelle dépendance y-a-t-il entre les différents matériaux utilisés et la quantité de courant?

RÉPONSE. — Sur la 2^e diapositive que je vous ai montrée il est facile de déterminer si le courant de protection égale le courant de corrosion. Le système est commandé par la polarisation de la cathode, mais il faut aussi polariser l'anode d'où la nécessité d'un courant plus important pour atteindre le potentiel de protection sur toute la surface.

Dr ENGELL. — Le choix d'un disque est très bon et on peut se demander quelle est l'influence de la pression à la surface du disque, par rapport à la vitesse linéaire, si on a une densité de courant uniforme à la surface du disque.

RÉPONSE. — Le projet d'égale densité de courant est très controversé ainsi que le montre les publications et il y aurait vraiment beaucoup à dire sur ce sujet.



USE OF PLATINISED TITANIUM ANODES FOR CATHODIC PROTECTION

BY J. B. COTTON (*) AND D. C. MOORE (**)

(*) IMPERIAL METAL INDUSTRIES (KYNOCH) LTD

(**) MARSTON EXCELSIOR LTD
ENGLAND

SUMMARY

The requirements for an ideal anode capable of being used at a wide range of impressed current densities in sea water are summarised, and it is suggested that in sea water the severely corrosive conditions at the electrode surface demand use of a noble metal such as platinum. To enable metals such as these to be used economically requires use of a strong corrosion resistant electrically conducting support, and titanium, with its good anodic passivation characteristics, is shown as being eminently suitable for this purpose.

The anodic passivation characteristics of titanium

in halide environments are briefly described, and the conditions under which the anodic film may break down are discussed. The behaviour of platinised surfaces when used in impressed current anodes is summarised, and the limiting conditions under which the combination of platinum and titanium can be used in service with anodic impressed current are defined.

The design of platinised titanium anodes in rod, sheet or wire form to suit specific purposes is illustrated, and their behaviour under service conditions is recorded.

INTRODUCTION

The principal requirement for an ideal non-consumable anode used for impressed current cathodic protection in sea water is that the surface should remain uncorroded even when used at high current densities. In addition, however, the surface should be capable of withstanding erosion by mud or silt, the anode metal should have a reasonable electrical conductivity, it should be strong and preferably light and it should be capable of being produced in a variety of forms — sheet, tube, rod and wire. Because, in practice, it is necessary to achieve good current distribution and throwing power, there is one final important requirement that should not be overlooked — it is that the surface of the anode should have the property that it can be permanently insulated over those areas from which it is not required to distribute current. More correctly, this insulating property can be defined as having the ability to resist discharge of anions e.g. OH^- and Cl^- present in sea water.

This is a formidable list and it is fairly obvious that the whole of the requisite properties are not to be found in a single material of construction.

Under the specified conditions, the requirements of the working anode surface demands use of one of the precious metals and platinum is very resistant to sea water, even under anodic conditions, with discharging oxygen and chlorine; it is also quite resistant to erosion. For economic reasons, however, if platinum is to be used it has to be in the form of an extremely thin film, well bonded to a basis metal having the other properties listed.

Consideration of the important property of insulation against ionic discharge in chloride media indicates that there are three metals capable of doing this by the formation of protective oxide films at their surfaces; these are tantalum, niobium and titanium. All these are capable of becoming anodically passivated at fairly high potentials, and their oxides have valuable « valve » properties in that they will not conduct in

the anodic sense, they will conduct cathodically and when formed as thin anodic films, they will conduct electronically in either direction to another metal pressed on to them. The fact that they form protective anodic films not only provides the insulating property already discussed, but it also means that if they are coated with extremely thin porous films of noble metal, there will be no corrosion at the pores because the base of the pore will automatically seal itself with protective oxide.

Cost considerations mitigate against use of tantalum and niobium; and provided certain conditions in use are fulfilled, titanium proves to be capable of supporting a thin film of platinum, and the combination can be produced at an economic cost.

Platinum coated titanium anodes have now been in commercial use for more than five years, and the object of this paper is to indicate the manner in which they function, to describe certain precautions necessary to ensure that they have an adequate life and to illustrate the variety of ways in which they can be used.

ANODIC BEHAVIOUR OF TITANIUM IN CHLORIDE SOLUTIONS.

When titanium is made the positive D.C. electrode, with respect to a cathode in 3 % sodium chloride solution, there is an immediate growth of an amorphous oxide film at the surface. This film quickly attains a thickness of about 200 angstroms, and growth then virtually ceases. This film isolates the underlying metal from any further appreciable anodic reaction but a very small amount of current — of the order of 1 ma./sq.cm. continues to flow from it. As the voltage is raised, more leakage current flows until a value of between 12 and 14 volts is reached when there is a rapid drop in voltage and a sudden increase in current. At this point, the titanium can be seen to be corroding by a pitting type of attack and it is evident that the

protective film has broken down at weak points. The increased current flow clearly results from the corrosion reaction. A typical current-voltage curve is seen in figure 1.

This breakdown behaviour of titanium is peculiar to halides, and does not, for example, take place in sulphates or phosphates. The reason for breakdown is not known with any certainty, but is believed (1) to result from the adsorption of chloride ions at the oxide/electrolyte interface, which influences the field

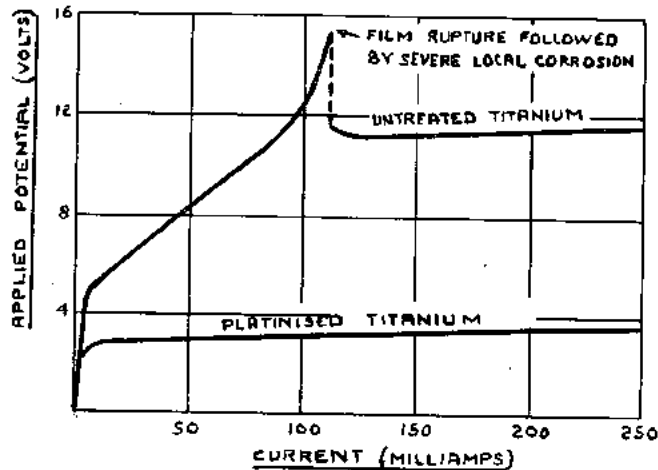


FIG. 1. — Current-voltage characteristics of untreated titanium and of composite titanium-platinum in sea-water.

across the oxide film and allows titanium ions to pass into the film in a state of oxidation such that they do not form the normal protective oxide film at the weak spots.

The potential at which breakdown occurs appears to vary between values of 12 and 14 volts, and occasionally has been known to occur at a figure as low as 8.5 volts. The precise reason for this variation is not known with certainty. The thickness of the oxide film has some influence — the thicker the film, the higher the breakdown voltage and the voltage variation could well be linked with the degree of weakness at specific points. The breakdown is important because under certain circumstances it means that a voltage limitation may have to be set for the operation of partially platinised titanium anodes in service and this aspect will be discussed later in the paper.

ANODIC BEHAVIOUR OF PLATINUM IN CHLORIDE SOLUTIONS

Platinum is extremely resistant to the action of discharging oxygen and chlorine released from sea water by anodic impressed current; and provided that the D.C. current is well smoothed, a platinum anode can operate at high current densities — of the order of a hundred amperes per sq.cm. without appreciable loss of metal.

The presence of an A.C. ripple superimposed upon the D.C. source can, however, cause the platinum to corrode (with pure A.C. an oxide of platinum is formed). For this reason, it is advisable to limit the extent of ripple resulting from a rectified A.C. source. The extent of ripple that can be economically tolerated cannot be specified with certainty, and the limiting value is probably related to frequency and to

current density. The available evidence suggests that provided the ripple is limited to 5 %, defined as

$$100 \times \frac{\text{peak to peak value of ripple determined by oscilloscope}}{\text{mean value of current}}$$

there will be no significant loss of platinum. This standard is usually attained by use of a 3 phase fullwave rectified supply without additional smoothing, but in practice D.C. having a ripple value higher than this has been used from single phase fullwave rectification, without any undue platinum loss.

TITANIUM IN COMBINATION WITH PLATINUM

Titanium carrying a very thin film of platinum — of the order of 0.0025 mm. — behaves as solid platinum would. Such thin films inevitably contain a few pores, but as indicated earlier in the paper, the pores seal by anodic action. When the entire surface of the titanium is coated with platinum, there is no question of breakdown of the titanium surface film even at pores because the potential drop across a pore will not exceed the breakdown voltage (2). For fully platinised titanium, therefore, there is no restriction on the applied voltage that can be employed.

Where it is necessary to take advantage of the insulating property of titanium oxide, described earlier, for example by employing a titanium rod, tipped with platinum, care must be taken to ensure that the potential drop across the unplatinised oxide-covered part of the rod does not exceed 12 volts, see figure 2, which shows a platinum tipped anode, inserted in a condenser water-box and electrically insulated from the pipe at the point of entry. Here it should perhaps be emphasised that the critical value is the potential drop across the oxide film between the metal/oxide interface and the oxide/electrolyte interface, and not the potential drop applied to the entire cathodic protection circuit. Thus a total potential drop of say 24 volts may be

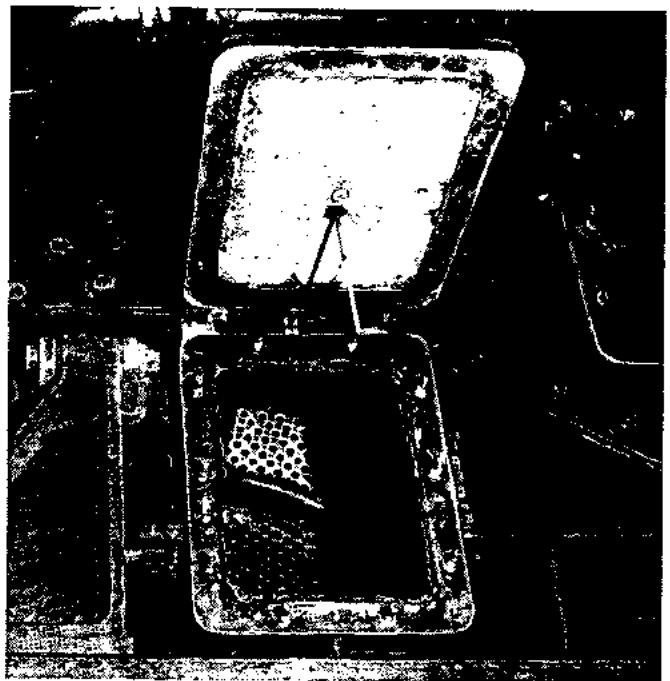


FIG. 2. — Platinised titanium anode installed in a condenser Waterbox (Courtesy Corrosion and Welding Engineering Ltd.)

applied to a circuit and provided that more than 12 volts of this are accounted for by resistance effects in the sea water, in the connecting wires and at the cathodic surface of the protected steel, there will be no breakdown at the uncoated titanium.

Some care does, however, have to be exercised in the design of equipment to ensure that there are no short-circuit paths through the electrolyte that would encourage sufficient current to flow from the uncoated titanium that the critical voltage across the oxide film is exceeded. (The critical current for breakdown is only of the order of 1 ma/sq.cm.). Thus it is not advisable to install a platinum tipped titanium rod in a deep cavity as illustrated in figure 3, because

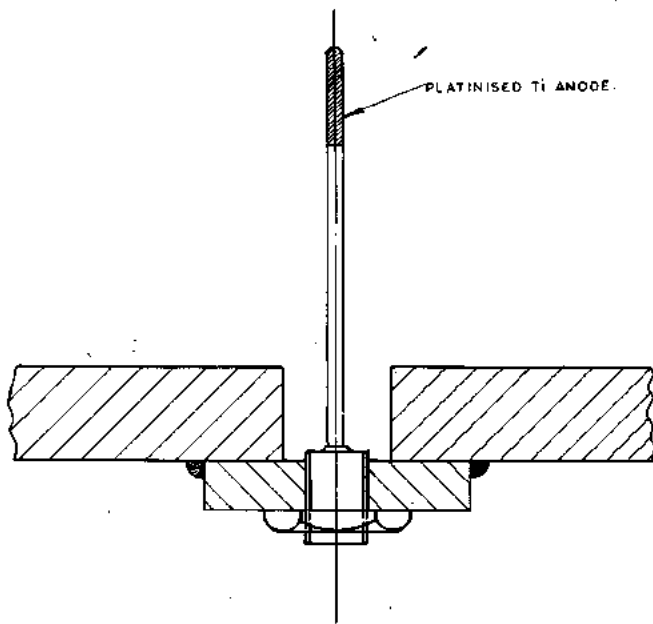


FIG. 3. — Anode mounted in a deep cavity.

breakdown may well take place within the cavity, by reason of the full applied voltage appearing between the titanium and the sides of the cavity. If such an arrangement has to be used, the voltage appearing at the unplatinised part of the titanium must be lowered by fitting an insulating sheath or by lengthening the electrolyte path.

Provided such precautions are taken platinised titanium, and partially platinised titanium carrying a film of platinum 0.0025 mm thick have performed well in a wide variety of saline waters. Anodes installed five years ago are still functioning well and from tests carried out with thinner coatings there is every reason to believe that at this thickness of platinum, a life of at least ten years will be attained before the titanium needs recoating with platinum. Because of the high current density possible with this type of anode, the size of the anode can be kept to the minimum consistent with adequate current distribution and because titanium is strong, novel design e.g. wire can be employed where this is required.

Indeed, during the past five years considerable practical experience has accumulated with a wide variety of anode designs and the salient points arising from this experience are recorded in the next section.

Titanium is a relatively new material in engineering and, indeed, no convenient method of extraction was found until 1940. Since then no efforts have been spared in developing fabricating techniques and progress has been extremely rapid as is reflected by the fact that titanium is now available in a wide variety of forms.

It has a high melting point, approximately 1660°C, a low density, 4.51 gm/cm³ and a thermal and electrical conductivity akin to that of stainless steel. In all cathodic protection applications it is customary only to use commercially pure titanium. This contains small quantities of carbon, oxygen, nitrogen and iron arising from the original raw material or picked up in processing from the ingot stage to the final product. Commercially pure titanium is available in several grades, the principal difference being in the level of these impurities, tensile strengths ranging from 25 to 50 tons/sq.in. All the grades are ductile and can be worked by most of the normal methods of fabrication. The joining methods generally adopted for anodes fabricated from component parts are argon-arc fusion welding and resistance welding. Special techniques are required to avoid pick-up of atmospheric gases but these are simple to apply and yield welds of good strength and ductility.

As regards the actual platinising operation, a great deal of development work has been carried out to establish methods of applying adherent platinum coatings that have low and stable electrical resistances and a long service life. A plated surface is used for anodes, the plating being carried out under conditions of strict process control. As mentioned previously, for most applications a total thickness of 0.0001 in. (0.0025 mm) of platinum is applied.

APPLICATIONS

Platinised titanium anodes have been adopted in many cathodic protection applications and particularly for the internal protection of (i) cast iron and steel cooling water piping and associated pumps and valves, (ii) cast iron and steel condenser boxes, (iii) cooling water jackets for gas turbine engines, and (iv) steel water storage tanks; and for the external protection of ships, seawater jetties, and other marine structures.

By far the most important factor in design is the facility of using small anodes, but because the electrical resistance of titanium is high compared with most other metals, the anodes are designed with adequate cross section to carry the current and with the shortest current paths to the platinum surface. Whilst platinised titanium can operate at anodic current densities far higher than those normally used with other materials, in most applications anode current densities of about 70 A/sq.ft. (800 A/sq.mètre) are generally employed, the figure being decided by the designer of the system who must balance the extra power costs associated with the small anode against the advantages gained. Indeed, the upper limit is generally set by factors other than the maximum current carrying capacity of the platinum surface. It is noteworthy, however, that a number of installations have been performing satisfactorily for several years at current densities well in excess of the above figure.

Hitherto the most popular anodes have been of simple rod form, platinised at one end and suitably prepared at the other for electrical connection — see Figure 4. Such anodes fit readily into conventional

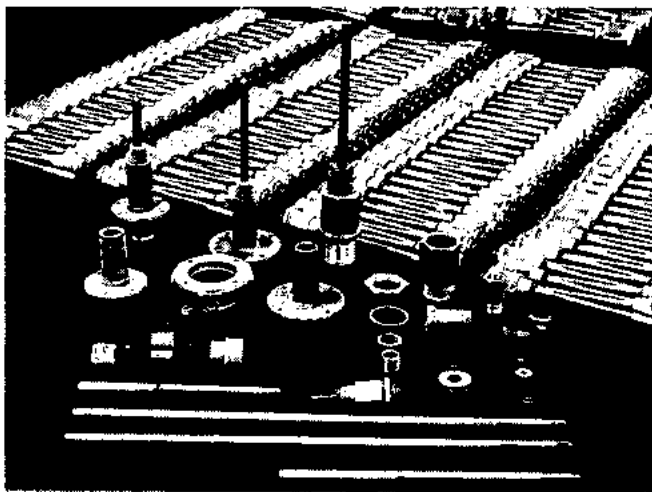


FIG. 4. — Foreground: Anodes and mountings.
Background: Mounted anodes.
(Courtesy Metal & Pipeline Endurance Ltd.)

anode mountings — see Figure 4 — and are easily inserted through the wall of the pipe or fitted into water boxes — see Figure 2. Variations in length and diameter of the anode associated with different lengths of platinising result in a versatile range of « reach » and current output from which most requirements can be met.

There has been a natural tendency to employ as small a diameter rod as possible, consistent with the electrical needs, but in a few cases where water velocities have been high or there has been pumping pulsations, fatigue failures have occurred. By slight increase in diameter and/or by shortening the rods to avoid resonance, further failures have been prevented. The fact that there have been a few failures should not be taken as indicating that titanium has poor fatigue resistance. Indeed, the fatigue characteristics of titanium are much like steel and other non-ferrous metals, and the S/N curve becomes parallel to the axis at 10^7 reversals of stress at a level of about 50 % of the static tensile strength. Rod material used for anodes has a tensile strength of not less than 30 tons/sq.in. It is noteworthy too that titanium is not particularly notch sensitive, and the effect of notches is not as great as would be expected from the stress concentration factor computed from Neuber's theory of notch stresses. It is interesting to consider the conditions that arise when a rod is placed perpendicularly in a fast moving stream. Fundamental work on this has been carried out by Karman and the principal conclusion is that a trail of eddies form and regularly detach themselves from the rod setting up vibrational forces on the rod. If the periodicity coincides with the resonance frequency of the rod, large amplitude vibrations will be built up and fatigue failure will result. Simply thickening the rod does not necessarily avoid resonance and the best course of action is to select combinations of diameter and length appropriate to the velocity and flow.

For some piping applications and particularly for valves and pumps, the conventional rod forms are not always the most convenient or acceptable. In these cases, lengths of platinised wire are employed, and to offset the problems caused by the relatively poor conductivity of titanium, wire having a copper-core is used instead of the solid titanium equivalent. The

use of titanium sheathed copper wires and rod enables long flexible anodes to be made that show low voltage losses along their length.

In other quarters too, conventional, rod anodes are thought to have disadvantages when used on major items of equipment in Power Stations, such as the condenser water-box associated with turbo-alternators. Workers (3) at the British Central Electricity Generating Board hold that rod anodes can impede working access and in so doing may themselves suffer mechanical damage. In addition, they state that the optimum anode positions are sometimes not compatible with the maintenance requirements of the plant being protected with the result that correct and even current distribution is not obtained. In the case of smaller items of equipment at power stations (3), the chief disadvantage is that lack of space on the water side limits the length of rod that can be used and in some instances makes the use of a normal rod anode impossible. Short reach « acorn » anodes are sometimes employed but by virtue of their very small reach either a great number is required or a poor potential distribution is obtained.

Because of these various objections C.E.G.B. practice favours a strip anode system (3) and particularly one based on copper-cored platinised titanium rod 1/4 in. in diameter sheathed with perforated, P.V.C. tubing. The strip anode is fastened round the inner periphery of the water-box or other plant concerned and the P.V.C. serves the dual purpose of insulating the anode from the metal to be protected and of masking the anode so that the current paths through the electrolyte are not unduly short. Tests have shown that despite the proximity of the cathode, current can be distributed over distances of 6 ft. from the anode. The principal advantages claimed for this system are that there is no encroachment on the water space, working access is unimpeded, fewer anodes are required than with the conventional rod type and therefore fewer holes are required in the component, and finally the strip anodes can be positioned to ensure that complete protection is given to those areas where corrosion is most likely. Choice of copper-cored platinised titanium rod is, of course, made because of the long length involved and the need to limit electrical losses.

Another large application for titanium anodes is in the cathodic protection of jetties and other marine structures. Figure 5, for example, shows some of the

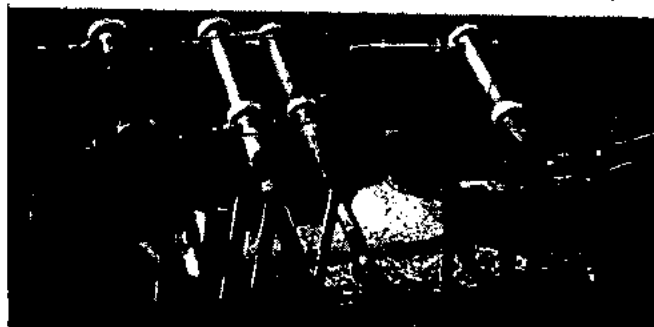


FIG. 5. — Some of the Rod anodes used for protecting the Khor El Amaya oil terminal.
(Courtesy Metal & Pipeline Endurance Ltd.)

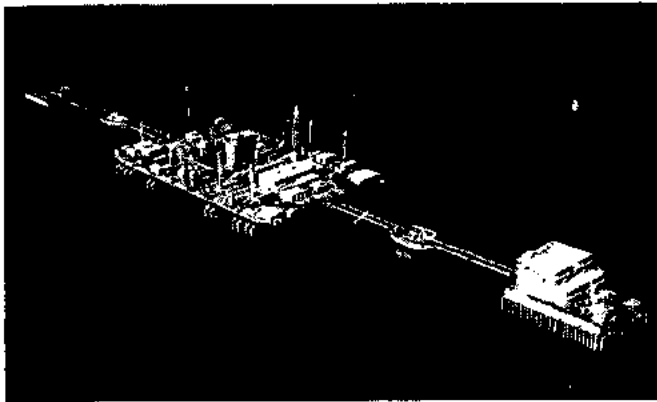


FIG. 6. — Khor El Amaya Oil Terminal.
(Courtesy Basra Petroleum Company Ltd. and Rendell Palmer & Tritton).

assembled anodes used for protecting the Khor El Amaya oil terminal (*fig. 6*) located twenty miles offshore in the Persian Gulf. In this application some 450,000 sq.ft (40,000 sq.metre) of immersed steelwork is cathodically protected by 108 rod anodes 5/8 in. diameter. An equally interesting application is for protecting certain parts of the seawater intake, shown in Figure 7, at the Hinkley Point Nuclear Power Station. In this intake large foreign bodies are prevented from entering the seawater circulating system by a large number of steel screens. Without corrosion control these screens would have a comparatively short life. With cathodic protection they now have a life expectancy of at least twenty years. One of the 1/2 in. diameter anodes employed is shown in Figure 8. As in some of the other applications mentioned there are often attractions in employing long lengths of copper-cored rod and wire for jetties and other marine structures.

Impressed current cathodic protection of ships has been used on a limited scale for many years but because of the vulnerability and fairly rapid wastage of the more traditional anode materials did not make much headway until the advent of platinised titanium.



FIG. 7. — Seawater intake at Hinkley Point nuclear power station.
(Courtesy Central Electricity Generating Board)

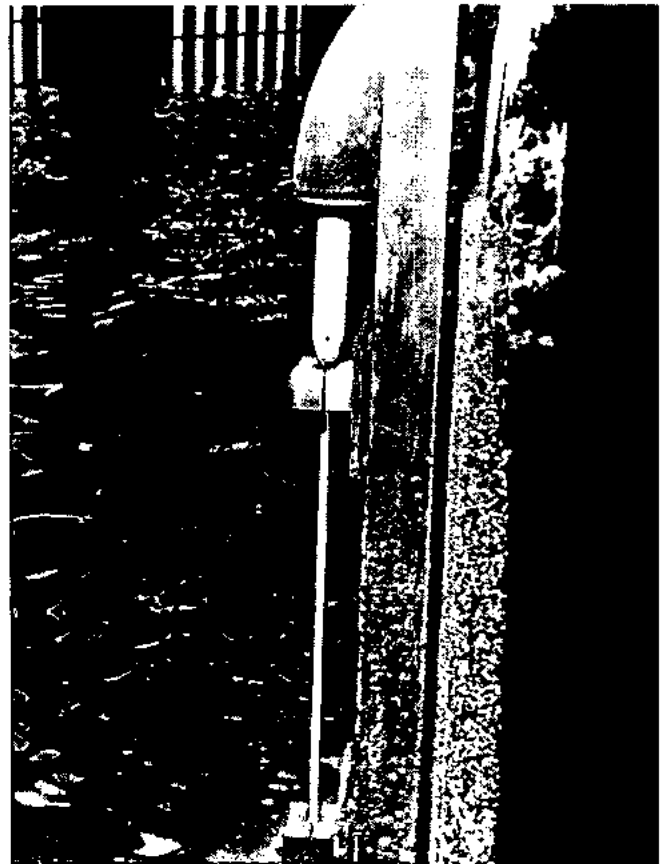


FIG. 8. — Rod anode used at Hinkley Point nuclear power station.
(Courtesy Corrosion & Welding Engineering Ltd.)

The robustness of anode designs in titanium has been well proved and ship owners have not been slow in taking advantage of the systems available. One of the anode forms specially designed for ships' hulls is shown in Figure 9 and this is employed on fast vessels such as destroyers and modern passenger liners. The anode consists of platinised titanium buttons mounted on copper-cored titanium wire set in unplasticised PVC

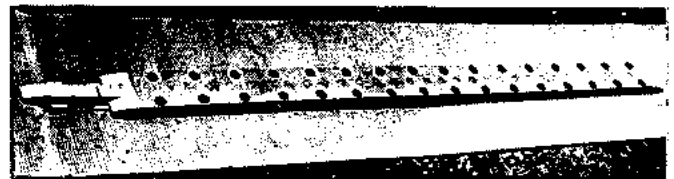


FIG. 9. — Anode specially designed for hulls of fast ships.
(Courtesy Corrosion & Welding Engineering Ltd.)

which in turn is attached to a steel backing plate. This unit is 8 ft. 6 in. long \times 6 in. wide and 1/4 in. depth (260 cm \times 15 cm \times 3 cm). Other forms are also used, some of them based on discs.

A particularly interesting application of platinised titanium is the cathodic protection of ships' propellers. For several years low alloy nickel steel propellers have been used for whale catchers and other vessels trading in ice-bound waters, but whilst the material is very

strong and tough it suffers from rusting and general attack. Indeed, in the past propellers made from this material have very often had to be condemned after only six months' service because of serious corrosion. With the system developed by A/S Skaarpenord such propellers can be very effectively protected (4,5), and the system has been approved by Det Norske Veritas (6). Briefly, the cathodic system consists of platinised titanium anodes attached to the after part of the hull (see figures 10 and 11). The positive side of the direct



Fig. 10. — Anode at stern of M/S Oksvald
(Courtesy Skaarpenord, Langsund, Norway).

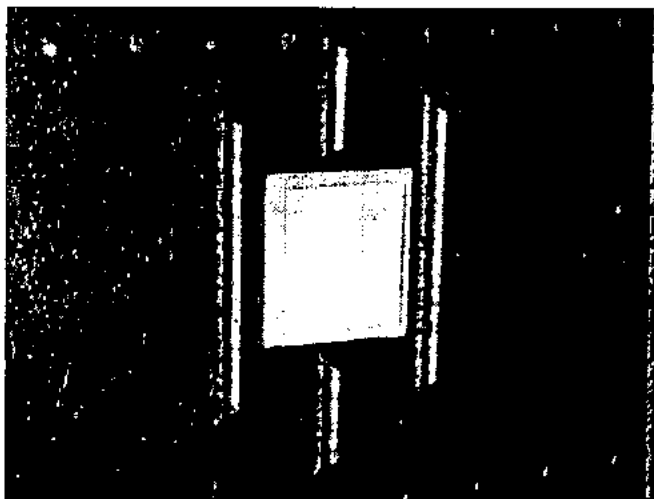


Fig. 11. — Close up of anode in (fig. 10).
(Courtesy Skaarpenord Langsund, Norway)

current source is, of course, connected to the anode system and the negative side is connected to the propeller shaft through carbon bushes. Reports on experiments carried out on the Norwegian coastal vessel M/S Oksvald state that after a fairly long period of continuous service both the propeller and hull were in excellent condition and that no trace of corrosion was found on the underwater part of the hull.

The examples described as well as the other numerous applications of titanium demonstrate the growing importance of this material in the field of cathodic protection.

CONCLUSIONS

Briefly, the advantages that can be obtained from use of platinised titanium as an anode material are as follows :

1. It can operate at high current densities and thus the number of anodes can be small as compared with those in more conventional materials;
2. It is resistant to attack under anodic conditions in seawater and many other electrolytes;
3. The anodically formed oxide film on the unplatinised part of an anode has a high electrical resistance and

effectively prevents current from flowing out of the anode except through the platinised area;

4. Titanium has good mechanical properties, and the anodes produced are robust and are not easily damaged in service.

The only precaution that must be exercised in the use for platinised titanium is to ensure that the anode-to-electrolyte voltage, and that is of course generally considerably less than the total applied voltage to the system, does not exceed the breakdown voltage of the oxide film, otherwise attack of the titanium will take place.

REFERENCES

1. — I. DUGDALE, and J.B. COTTON. « The Anodic Polarisation of Titanium in Halide Solutions ». To be published in *Corrosion Science*, 1964.

2. — L.L. SHRIER. *Platinum Metals Review*, 4, 15, 1960.

3. — W. MATTHEWMAN. « The Use of Platinised Titanium in a New Form for Marine Cathodic Pro-

tection Installations ». *Corrosion Prevention and Control*, October, 1962.

4. — « New Advance in Propeller Protection ». *Norwegian Shipping News*, No. 24, 1960.

5. — « Tests with Nickel-Steel Propeller ». *The Shipping World*, 4th January, 1961.

6. — « Fine Achievements in Propeller Protection ». *Norwegian Shipping News*, No. 10, 1962.

DISCUSSIONS

— Mr. J.H. MORGAN. — As a user of platinised titanium I would like to comment on the economics of the anode material. To illustrate this I would like to refer to Figure 1 which shows a form of cathodic protection that we have installed in large numbers. Steel coils are built into a box containing sea water and these are cathodically protected. The original design for the cathodic protection in the box used steel anodes which were regularly consumed and continuously replaced.

A large design improvement was made by installing lead anodes which were considered to be 40 % of the cost of the steel anode. These lead anodes were then replaced by a design in platinised titanium in which a thin wire of copper-cored titanium, platinised along its length was zig-zagged between the coils with a connection made to each end of it from a transformer rectifier located at one end of the box. This system cost only 25 % of the cost of the equivalent lead anode system and a number of these have been in use for some considerable time. Indeed in one case the anode has been removed when the arrangements of the coils was altered and was replaced by the contractor's labour who had no previous cathodic protection experience and the unit has continued to operate satisfactorily ever since.

— Mr. M.A. WARNE. — I would like to add one point to the properties of the ideal impressed current anode as described by Mr. COTTON. This is that the anode should not be pilferable. Although platinised titanium is small and it contains expensive materials there is very little attraction to the material as the platinum is extremely difficult to recover and titanium has not a good second-hand market. Experience with massive platinum anodes show exactly the reverse of this and many more platinum anodes are lost through pilferage than through any other form of failure.

— M. HEUZE. — Pour améliorer l'électrode avez-vous étudié la possibilité de réaliser des anodes sphériques, ce qui permettrait d'éviter les effets de franges.

RÉPONSE. — Il n'y a aucune difficulté, mais pour des raisons économiques on a intérêt à réduire au minimum les soudures.

— Dr. J.W. BOON (Delf). — Do you have any data about the influence of the remaining alternating current ripple on platinized titanium when this material is used as an anode in cathodic protection with a rectifier equipment ?

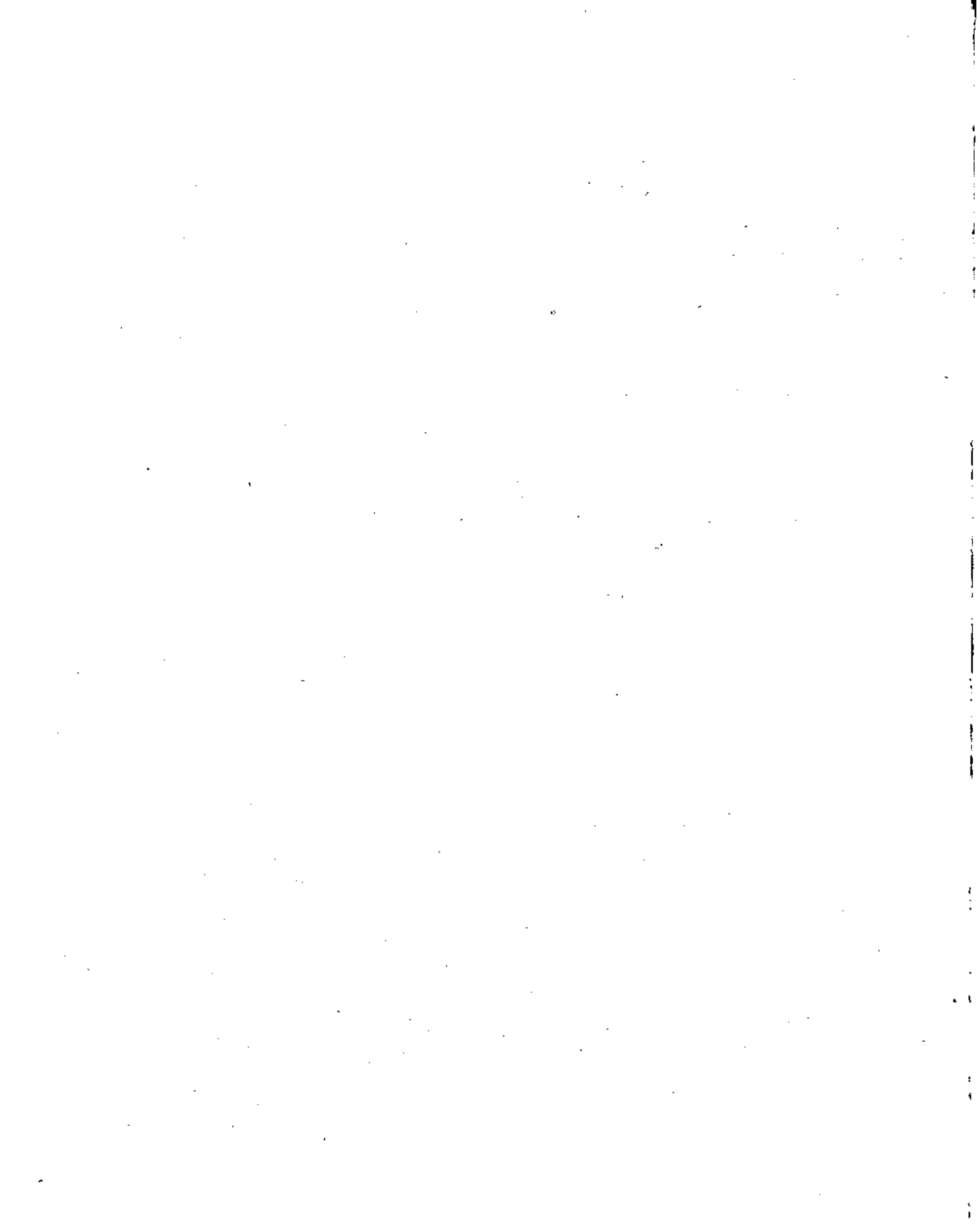
REPLY. — It is not easy to give an exact answer to this question. In using the right rectifier any bad influence should be extremely low. However, the working potential of the rectifier and the magnitude of the current going through the rectifier may have some influence.

— M. LEGRAND. — Si lors de la soudure de la queue sur la plaque il y a un phénomène de recristallisation du métal dans la soudure et à proximité, existe-t-il un traitement thermique pour rétablir la cristallisation ?

RÉPONSE. — Il n'est pas question de réaliser un simple traitement thermique, mais également une restauration mécanique, mais c'est incompatible avec la forme de l'anode. Si la soudure est mauvaise, il faut éviter l'absorption d'oxygène, car le platine ne tient pas sur une structure fragile. Si le pré-traitement est bon avant le platinage il n'y a pas de problème.

— H. RICHAUD. — Avez-vous expérimenté des anodes de titane recouvertes d'un dépôt électrolytique de rhodium ? Que pensez-vous des dépôts de rhodium par rapport aux dépôts de platine ?

RÉPONSE. — Nous avons expérimenté des dépôts de rhodium sur anodes de titane. Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec les anodes de platine.



UBER DIE BEEINFLUSSUNG VON EDELSTAHLN DURCH VERSCHIEDENE METHODEN DES KATHODISCHEN SCHUTZES

VON H. FRINKEN UND J. KUBISCH

GUSSSTAHLWERK WITTEN A.G.

In den letzten Jahren hat die Verwendung von korrosionsbeständigen Stählen zur Konstruktion von Baueinheiten, die dem Angriff von Meerwasser ausgesetzt sind, stetig zugenommen. Man hat dabei wertvolle Erkenntnisse sammeln können, die einerseits der Verbesserung der Werkstoffe selber dienen, andererseits aber auch Gesetzmässigkeiten offenbaren, die dem Konstrukteur Richtlinien in die Hand geben, in welcher Weise verschiedene Werkstoffe im Meerwasser kombiniert werden können.

Die vorliegende Arbeit entstand aus der Aufgabe, die gegenseitige Beeinflussung verschiedener in einer Konstruktionseinheit zusammengefügtter Werkstoffe zu untersuchen. Man macht nämlich immer wieder die Beobachtung, dass Werkstoffe, die seit langen Jahren als absolut korrosionsbeständig gelten, plötzlich in neuen Kombinationen versagen. Es soll darum versucht werden, eine Betrachtungsweise einzuführen, die das Verhalten vorhersagen und die gleichzeitig Korrosionsschutzmassnahmen herleiten lassen kann. Ausgangspunkt all dieser Betrachtungen ist die Beobachtung des Einzelverhaltens der Werkstoffe im Meerwasser.

Die unter dem Sammelbegriff « Korrosionsbeständige Stähle » bekannten Legierungen sind bereits derartig mannigfaltig in ihren Eigenschaften dass sich eine nähere Betrachtung lohnt. Stähle mit mehr als 13 % Chrom nennt man korrosionsbeständig. Diese Eigenschaft beruht auf ihrer Fähigkeit, im oxydierenden Medium eine Passivschicht zu bilden. Ursache der Passivität ist eine feste Bindung von Sauerstoff an die Stahloberfläche, der diese dann vor chemischem und elektrochemischem Angriff in weitem Masse schützt. Ausbildung und Erhaltung des passiven Zustands hängen

von zwei Dingen ab : 1) Von der Zusammensetzung des Stahles und 2) von dem Sauerstoffangebot des Angriffsmittels. Die Stabilität der Passivschicht und damit den Grad der Korrosionsbeständigkeit erkennt man am besten an der Form der Stromdichte-Potentialkurve, die man an jeder Stahlsorte im Meerwasser messen kann.

Im Bild 1 sehen wir die Stromdichte-Potentialkurven von drei typischen korrosionsbeständigen Stählen, einem 17 %igen Chromstahl, $\times 22$ CrNi 17, einem normalen Chromnickel-Stahl, $\times 5$ CrNi 18 9, und einem Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl, $\times 4$ CrNiMo 18 14. Mit höherem Gehalt an Chrom und weiteren Zusatzelementen wie Nickel und Molybdän steigt die Passivierungsneigung. Während der Stahl $\times 22$ CrNi 17 nur einen sehr kleinen Passivierungsbereich hat, ist dieser bei $\times 5$ CrNi 18 9 schon wesentlich stärker

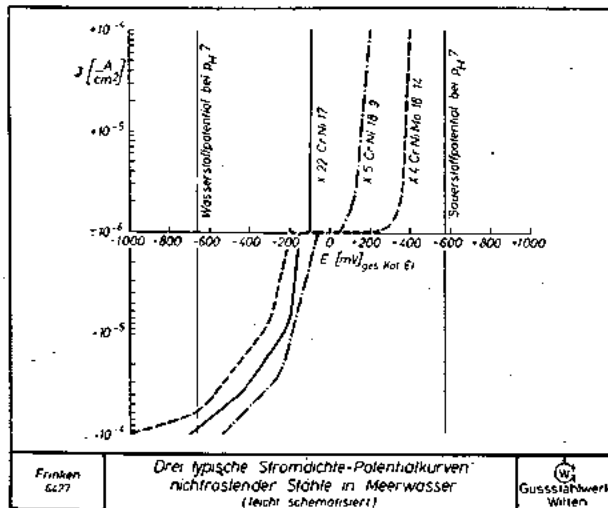


BILD 1

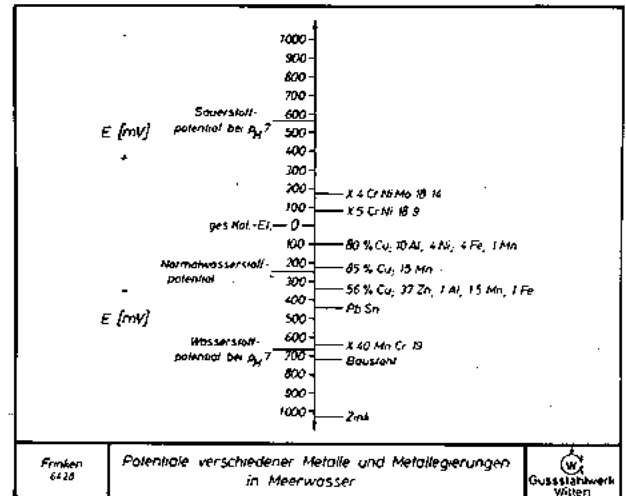


BILD 2

ausgebildet. Bei dem höchst legierten $\times 4$ CrNiMo 18 14 kann der weiteste Bereich des Potentials überstrichen werden, ohne die Passivität zu zerstören.

Welches Potential im Einzelfall im Meerwasser angenommen wird, hängt — wie schon angedeutet — von den Belüftungsverhältnissen des Wassers ab. In normalbelüftetem Wasser, d.h., bei einfachem Diffusionsaustausch der Luft in Wasser von der Oberfläche her, stellen sich die Ruhepotentiale ein, die im Bild 2 angegeben sind. Ausserdem sind hierin mehrere verschiedene übliche Werkstoffe aufgeführt. Im Einzelnen enthält Bild 2 folgende Ruhepotentiale : $\times 4$ CrNi 18 14 mit +170 mV, $\times 5$ CrNi 18 9 mit +80 mV. Eine Legierung mit 80 % Cu, 10 % Al, 4 % Ni, 4 %

Fe und 1 % Mn hat nur noch ein Ruhepotential von 100 mV, die Legierung 85 % Cu, 15 % Mn im Mittel etwa nur noch -225 mV, die Legierung 56 % Cu, 37 % Zn, 1 % Al, 1,5 % Mn und 1 % Fe -340 mV, eine 50 %ige Blei-Zinn-Legierung -440 mV. Der Manganaustenit $\times 40$ MnCr 18 liegt bei -640 mV, unlegierter Baustahl bei etwa -700 bis -720 mV und Zink bei -1030 mV. Sämtliche Potentialangaben beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode. Das Wasserstoffpotential liegt im Meerwasser mit einem pH-Wert von etwa 7 bei -660 mV/ges. Kal.EL., das Sauerstoffpotential bei +570 mV.

Man erkennt aus dieser Darstellung, dass eine beliebige Kombination zweier Werkstoffe grundsätzlich ein elektrisches Element bildet, da es niemals zwei verschiedene Werkstoffe gibt, die ein gleiches Potential im Meerwasser haben. Ob das Element imstande ist, Strom zu liefern, hängt jedoch davon ab, wie die Stromdichte-Potentialkurve der einzelnen an dem Element beteiligten Stoffe verläuft.

Jede Stromlieferung eines Elementes bedeutet aber, dass sich zumindest eines der beiden Elektroden chemisch verändert, d.h., mit der Lösung, dem Elektrolyten, reagiert. Dabei geht jeweils das elektrisch negativere Metall in Lösung, positiv geladene Ionen werden abgeschieden und Elektronen durch die elektrisch leitende Verbindung in das positivere Metall geschickt. Dieses wird somit vor dem Inlösengehen geschützt. Diesen Vorgang nennt man einen kathodischen Schutz des positiveren Metalles. Das elektrochemisch negativere Material ist die Schutzanode, das positivere, geschützte Material die Kathode. Somit ist also zu verstehen, dass beispielsweise eine Kombination zwischen einem normalen unlegierten Baustahl und der Legierung 85 % Cu, 15 % Mn in allen bisher bekannten Fällen die Kupfer-Legierung schützt, diese also als absolut korrosionsbeständig gilt, während bei einer Werkstoffkombination der gleichen Kupfer-Legierung mit der CrNiMo-Legierung $\times 4$ CrNiMo 18 14 diese in Lösung geht, also nicht mehr als korrosionsbeständig angesprochen werden kann. Da der elektrische Widerstand der leitenden Verbindung zweier Werkstoffe in einer Kombinationseinheit klein ist gegen den Widerstand des Elektrolyten, bilden Kombinationen jeweils ein Mischpotential aus, dessen Grösse von den Einzelpotentialen und der Flächenverhältnissen beider Werkstoffe abhängt. Darüber hinaus wird bei der Kombination von korrosionsbeständigen Stählen mit anderen Werkstoffen das Mischpotential noch von dem Sauer-

stoffangebot des Elektrolyten, d.h., von der Passivierungsneigung des Edelmetalles abhängen.

Um herzuleiten, welche Stromverhältnisse bei den Kombinationen von zwei oder mehreren Werkstoffen auftreten können, wird ein Beispiel an den Stromdichte-Potentialkurven von $\times 4$ CrNiMo 18 14, von Zink und von Eisen erläutert. (Bild 3) Die Kurven lassen erkennen, welches Mischpotential bei verschiedenen Flächenverhältnissen der Kombination aufgezungen wird.

Nehmen wir beispielsweise an, dass $\times 4$ CrNiMo 18 14 gemeinsam mit Zink verwendet wird, so muss also die anodische Stromdichte, wenn das Flächenverhältnis 1 : 1 beträgt, gleich der kathodischen Stromdichte sein. Daraus ergibt sich, dass ein Mischpotential von -1020 mV eingestellt wird. Wird jedoch das Flächenverhältnis Zink : Stahl auf etwa 1 : 10 erhöht, so heisst das, dass die Stromdichte des Zinks zehnfach grösser sein muss als die Stromdichte des Edelmetalles. Daraus erkennt man, dass das Potential auf etwa 990 mV ansteigt. Bei einem Flächenverhältnis 1 : 100 ist die Stromdichte des Zinks hundertfach grösser als die des Edelmetalles. Wir erreichen jetzt ein Potential von etwa -950 mV. Bei einem Flächenverhältnis 1 : 1000 kommen wir in einen Bereich, bei dem die Stromdichte des Zinks nicht weiter ansteigen kann. Das Zink passiviert sich, und das Potential steigt rapid an, um bei der aufsteigenden Linie der Stromdichte-Potentialkurve des Edelmetalles einen Wert von etwa -530 mV anzunehmen. Bei einer Kombination des Edelmetalles mit Eisen erhalten wir bei einem Flächenverhältnis 1 : 1 eine etwas niedrigere Stromdichte, wie wir sie vom Zink her kennengelernt haben, nämlich nur 6×10^{-5} A/cm² gegenüber 9×10^{-5} A/cm². Bei einem Ansteigen der Flächenverhältnisse auf Werte über 1 : 1000 übertreffen die Stromdichten der Eisenanode jeweils die des Zinks beträchtlich.

Der gestrichelte Ast der Stromdichte-Potentialkurve des Zn wurde bei der Umkehr der Messreihenfolge

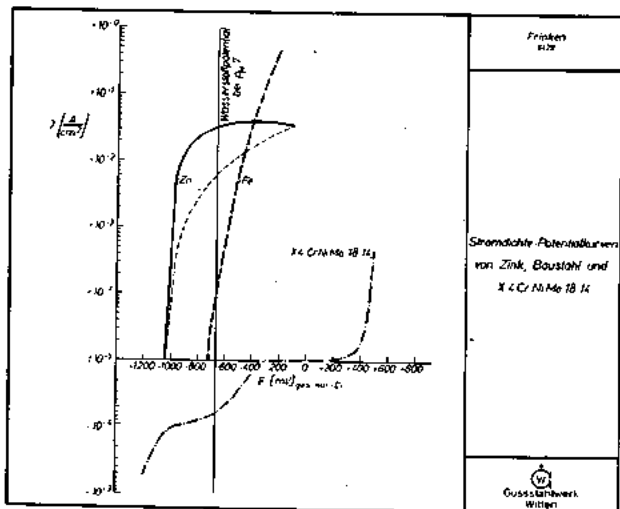


BILD 3

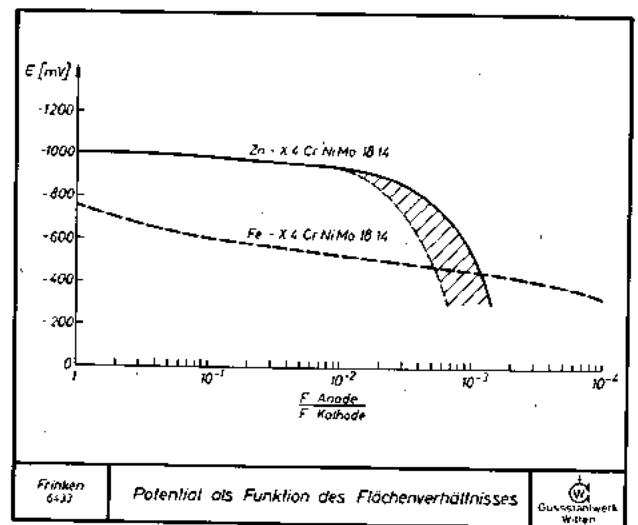


BILD 4

erhalten. Er lässt deutlich erkennen, dass die Stromlieferung des Zn bei Potentialen über -800 bis -700 mV sehr labil ist und von der Vorgeschichte abhängt.

Trägt man die Mischpotentiale der Kombinationen Zn - $\times 4$ CrNiMo 18 14 und Baustahl - $\times 4$ CrNiMo 18 14 als Funktion der Flächenverhältnisse auf, wie sie aus Bild 3 abzulesen sind, so erhält man die

Darstellung Bild 4. Hier wurde die labile Einstellung des Zn durch die schraffierte Fläche berücksichtigt. In der Dreierkombination Zink-Baustahl-Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl wird also immer dann, wenn die Flächenverhältnisse 1 : 400 bis 1 : 600 überschreiten, nicht mehr das Zink der Stromlieferant sein. D.h., Zn wird auch nicht mehr Träger des kathodischen Schutzes bleiben, sondern diese Aufgabe wird an das elektrochemisch wesentlich edlere Eisen abgegeben.

Derartige Kombinationen, die sich hier aus den im Labor gewonnenen Stromdichte-Potentialkurven herleiten lassen, haben sich auch bei Messungen in der Praxis gut bestätigt. Bei Flächenverhältnissen Zink : Edelstahl von etwa 1 : 200 findet man in der Praxis tatsächlich Potentiale von der Grössenordnung — 956 bis — 980 mV, bei Flächenverhältnissen 1 : 1000 tatsächlich Potentiale von der Grössenordnung — 600 mV. In der Dreierkombination Zink-Baustahl-Edelstahl wurden mehrfach Fälle beobachtet, in denen das Zink absolut passiv geblieben ist und das Eisen sehr stark in Lösung ging.

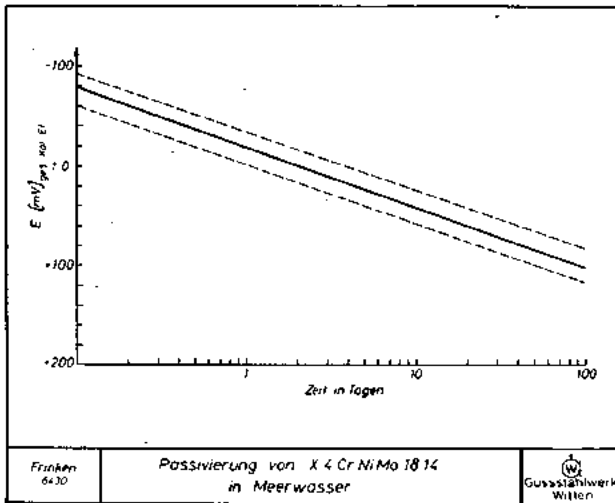


BILD 5

Da die Passivierung des korrosionsbeständigen Stahles durch eine Reaktion des Sauerstoffes aus dem Elektrolyten mit der Stahloberfläche erklärt wird, stellt sich das Potential von Edelstählen nicht unmittelbar nach dem Einbringen in den Elektrolyten ein. Der zeitliche Verlauf des Ruhepotentials, beispielsweise der Legierung X 4 Cr Ni Mo 18 14 ist in Bild 5 dargestellt. Während nach etwa einer Stunde das Potential noch bei — 100 mV liegt, steigt es im Laufe mehrerer Tage auf etwa + 150 bis 170 mV an, um in dieser Grössenordnung zu verharren. Zwingt man jedoch den Edelstahl durch Werkstoffkombinationen oder sonstige äussere Bedingungen auf ein sehr tiefes Potential hinunter, so wird bei Potentialen unterhalb des Wasserstoffpotentials die Passivschicht reduziert, und der Stahl — zumindest jedoch seine Oberfläche — wird mit Wasserstoff aufgeladen.

Die Repassivierung einer so behandelten Stahlprobe geht nur sehr langsam vor sich. Bild 6 zeigt die Erholung des Ruhepotentials der Legierung X 4 Cr Ni Mo 18 14 nach einem hundertstündigen Verbleib auf dem Potential von — 1030 mV. Hierbei wurde die Passivschicht fast völlig zerstört, und der Stahl hatte sich mit Wasserstoff beladen. Wir erkennen in dem Bild drei verschiedene Kurven : Die Kurve a zeigt die Erholung in normal belüftetem Meerwasser, die Kurve

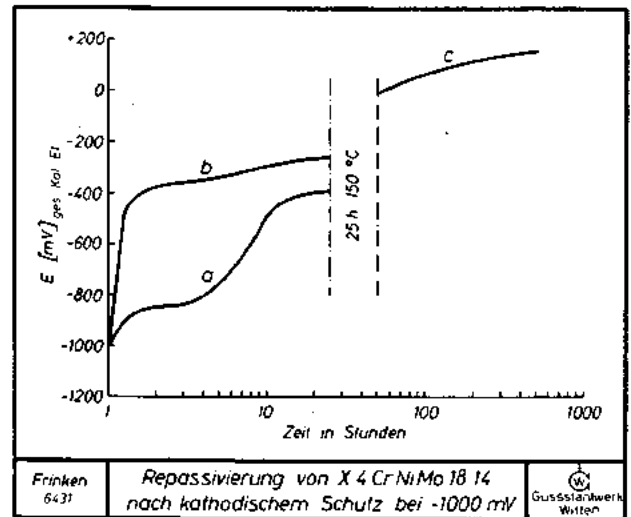


BILD 6

b zeigt die Erholung des Potentials in einem mit reinem Sauerstoff durchperlteten Meerwasser. Die Kurve b verläuft steiler und endet bei höheren Potentialwerten, wie es auch die Vorstellung der Passivschichtbildung durch Sauerstoffprozesse vorschreibt. Nach 25 Stunden wurde die Probe aus dem Elektrolyten genommen und durch Auslagerung über 25 Stunden bei 150°C von Wasserstoff befreit. Anschliessend wurde die gleiche Probe wieder in normal belüftetes Meerwasser gebracht. Wir erkennen, dass nach diesem Vorgang die Kurve c in wenigen Tagen wieder das hohe Ruhepotential von + 150 mV angenommen hat.

Die Wasserstoffbildung, die zur Entpassivierung von korrosionsbeständigen Edelstählen beiträgt, geschieht unter folgenden Bedingungen : Nach der Nernstschen Gleichung wird das elektrochemische Potential des Wasserstoffes mit dem PH-Wert des Elektrolyten je pH-Zahl um 59 mV negativer. D.h., bei pH 7 erreicht es einen Wert von $7 \times 59 = - 413$ mV, oder — bezogen auf die ges. Kal.-El. — 863 mV. An jeder metallfläche muss sich also immer dann Wasserstoff abscheiden, wenn dessen Potential elektro-negativer als das Wasserstoffpotential, vermindert um die sogenannte Wasserstoffüberspannung des betreffenden Materials, abgesunken ist. Wenn wir bei Zink mit einem Potential von — 1030 mV keine Wasserstoffbildung feststellen können, so liegt das allein an der ungewöhnlich hohen Wasserstoffüberspannung des Zinks von etwa 600 mV. Zieht man jedoch Edelstähle kathodisch so tief herunter, dass das Potential des Wasserstoffes nennenswert unterschritten wird, so findet an der Kathode, d.h., am Edelstahl, eine Wasserstoffbildung statt. Dieser Wasserstoff, der zunächst in atomarer Form auftritt, hat drei verschiedene Aufgaben : 1) Die Reduktion der Passivschicht, 2) die Diffusion in den Stahl hinein und 3) eine Alkalisierung des Elektrolyten in der Umgebung der Kathode. Welcher dieser drei Vorgänge stattfindet, hängt einzig und allein von den Aktivierungsenergien der drei Prozesse ab.

Die Entpassivierung des Edelstahles beraubt diesen seines natürlichen Schutzes. Bei einer zufälligen und ungewollten Unterbrechung des kathodischen Schutzes wird der Edelstahl also ungeschützt aktiv dem Angriff des Meerwassers ausgesetzt sein, und sofern er sich nicht schnell genug wieder repassivieren kann, mit hoher Geschwindigkeit in Lösung gehen, d.h., zerstört werden. Der in den Stahl eindiffundierende Wasserstoff versprödet das Gefüge, und die mechanischen Eigenschaften sinken sehr rasch.

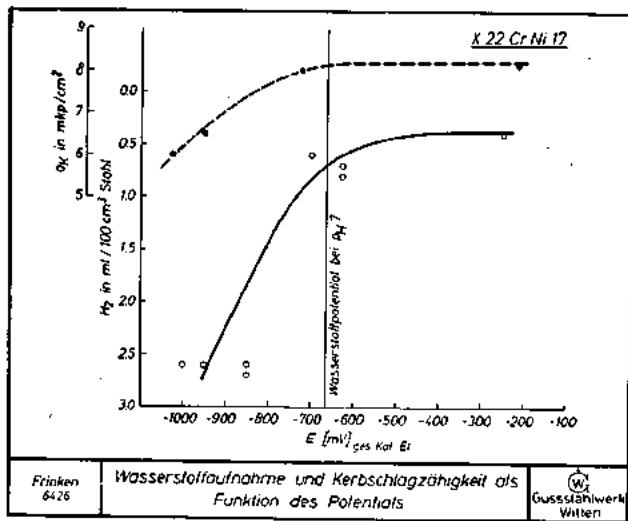


BILD 7

Bild 7 zeigt das Ergebnis eines Versuches, bei dem der Stahl $\times 22$ CrNi 17 acht Tage hindurch bei verschiedenen Potentialen, die jeweils angegeben sind, kathodisch geschützt wurde. Anschließend wurden die Kerbschlagzähigkeit der Proben in mkp/cm^2 und der Wasserstoffgehalt gemessen. Die Kurven zeigen deutlich, dass von etwa 30 bis 40 mV unterhalb des Wasserstoffpotentials in pH 7, d.h., von etwa -700 mV ab, die Kerbschlagzähigkeit abfällt und der Wasserstoffgehalt sprunghaft ansteigt. Die Kerbschlagzähigkeit wird bei diesem Stahl auf fast die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesenkt. Das bedeutet, dass in Baueinheiten, in denen Edelstähle auf Schlag beansprucht werden, ein kathodischer Schutz von einer solchen Schärfe nicht mehr angewendet werden darf. Wie man das Potential eines kathodisch geschützten Stahles steuert, ist bereits vorher anhand der Stromdichte-Potentialkurven des Bildes 3 gesagt worden.

Ein Bauelement hat nicht nur statische Beanspruchungen und statische Korrosionen im Meerwasser zu ertragen, sondern ist auch starken Wechselbeanspruchungen, sowohl mechanischer, als auch elektrochemischer Art ausgesetzt. Die mechanischen Wechselbeanspruchungen werden im allgemeinen in Umlaufbiegeversuchen oder Wechselbiegeversuchen geklärt. Nach diesen Versuchen wird eine Wöhlerkurve aufgestellt. Die Wöhlerkurve, die man an Material in trockenem, d.h., nicht korrodierendem Zustand erhält, zeigt von einer gewissen Belastung ab ein stabiles Verhalten. Unter zusätzlichem Einfluss von Korrosion jedoch wird durch die Biegewechselbeanspruchung die Oberfläche stetig verändert, die Passivschicht reißt auf, und die Korrosion kann mehr oder weniger ungeschindert den Stahl angreifen. Auf diese Art ist es zu erklären, dass Umlaufbiege- oder Biegewechselproben unter Korrosion grundsätzlich keine Stabilitätslinie in der Wöhlerkurve zeigen, sondern stetig mit der Biegewechselzahl eine abfallende Tendenz aufweisen. Nach den Vorstellungen des kathodischen Schutzes muss man diese Erscheinung umgehen können. Bild 8 zeigt, dass an dem Stahl $\times 4$ CrNiMo 18 14 die Umlaufbiegekurve bzw. die Wöhlerkurve des nichtkorrodierenden Zustandes voll wieder erreicht wird, wenn ein kathodischer Schutz auf -650 bis -700 mV angewendet wird. Man erkennt deutlich, dass sämtliche Schädigungen der mechanischen Wechselbeanspruchungen aufgehoben werden können. Diese Versuche haben folgende Bedeutung: Während der Stahl $\times 4$ CrNiMo

18 14 im statischen Zustand im Meerwasser absolut beständig ist und keines Schutzes bedurfte, muss er jedoch immer dann, wenn er mechanischen Wechselbeanspruchungen unterliegt, trotzdem kathodisch geschützt werden, um die schädlichen Einflüsse dieser Beanspruchung auszugleichen.

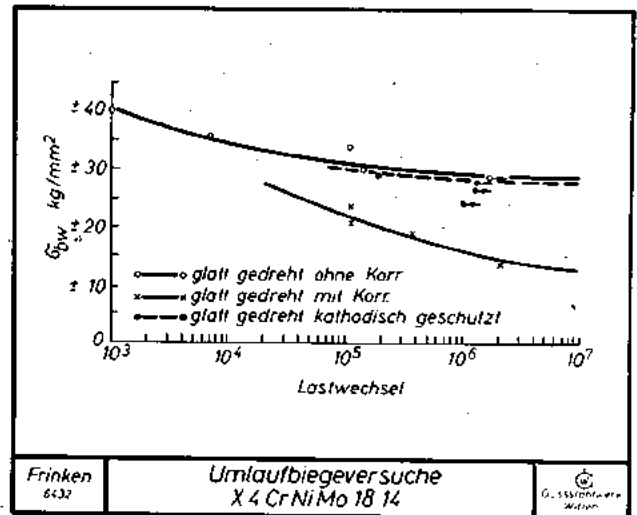


BILD 8

Sämtliche austenitischen korrosionsbeständigen Stähle haben eine mehr oder weniger grosse Neigung zur Spannungsrisskorrosion, d.h., dass sie auch schon unter dem Einfluss statischer elastischer Spannungen Risse bekommen, die somit rasch zum Bruch führen. Diese Erscheinung, die sehr gefürchtet ist, kann ebenfalls durch einen kathodischen Schutz umgangen werden.

Die unten stehenden Bilder zeigen Bügelproben von $\times 12$ MnCr 18 12. Die Proben wurden 24 h in einer Kalziumchloridlösung gekocht, wovon die Probe in Bild Nr. 9 ohne kathodischen Schutz, die in Bild Nr. 10 mit einem kathodischen Schutz durch eine normale Baustahlschraube geschützt wurde.

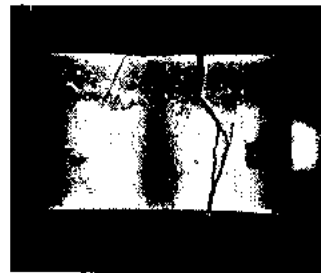


BILD 9



BILD 10

Selbst der starke in der Praxis nicht mehr vorkommende Angriff durch Quecksilberchlorid kann durch den kathodischen Schutz absolut wirkungslos gemacht werden. Man sieht an den Bildern 11 und 12, dass der ungeschützte Stahl $\times 4$ CrNiMo 18 14 in der Lösung Kalziumchlorid + Quecksilberchlorid noch starke Spannungsrisskorrosion aufweist, während der mit Baustahl bei einem Potential von -700 mV geschützte Stahl vollkommen unangegriffen geblieben ist.

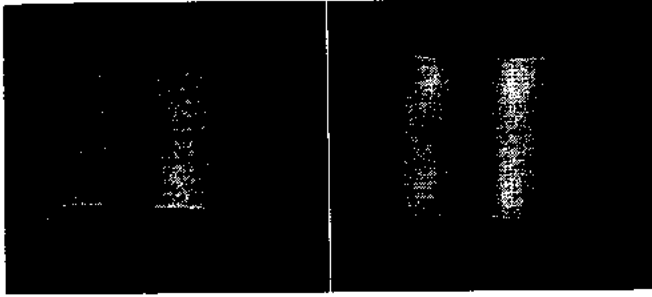


BILD 11

BILD 12

Diese Versuche haben noch eine andere Konsequenz: Will man im Labor erfahren, ob ein austenitischer Stahl gegen Spannungsrisskorrosion in einem bestimmten Elektrolyten unempfindlich ist, so ist es unbedingt erforderlich, ihn nur mit werkstoffgleichen Schrauben zu verspannen. Jeder andere Werkstoff, der zur Aufrechterhaltung der Spannung angewendet wird, und der notwendigerweise in einem elektrisch leitenden Kontakt mit ihm steht, wird den Stahl entweder kathodisch schützen, oder ihn anodisch belasten. Auf diese Weise wird man also immer ein falsches Ergebnis bekommen.

Bei der Auswahl von geeigneten Werkstoffen für die Schutzanoden eines dem Meerwasserangriff ausgesetzten Bauelementes entscheiden nicht nur die rein elektrochemischen Werte des Werkstoffes, sondern auch wirtschaftliche Gesichtspunkte. Zu diesem Zweck ist man gewohnt, den Wirkungsgrad der Schutzanodenwerkstoffe in Betracht zu ziehen. Dieser Wirkungsgrad errechnet sich aus dem Verhältnis des vom Schutzmaterial gelieferten Stromes zur Menge des in Lösung gehenden Materials der Anode unter Verwendung des Faraday'schen Gesetzes. Eine solche Definition des Wirkungsgrades ist bei der Anwendung auf den kathodischen Schutz von Edelstählen zunächst sehr unbefriedigend, da einmal das Schutzbedürfnis der Edelstähle wesentlich anders gelagert, d.h., geringer ist als das der Baustähle, und zum anderen beim Schutz von Edelstählen sich die schädlichen Prozesse, Wasserstoffbildung, Entpassivierung und Wasserstoffdiffusion in der Energiebilanz sehr stark niederschlagen. Eine mathematisch fassbare Definition des Wirkungsgrades eines kathodischen Schutzes von Edelstählen lässt sich jedoch aus den verschiedenen bisher angeführten Gründen kaum angeben. Man kann nur allgemeine Regeln für den kathodischen Schutz an Edelstählen formulieren. Als wichtigste Regel ist zu nennen, dass der kathodische Schutz grundsätzlich das Potential des Edelstahles nicht tiefer herabsenken darf, als es dem Wasserstoffpotential in dem betreffenden Elektrolyten unter Berücksichtigung der jeweiligen pH-Zahl entspricht.

Ausserdem ist die notwendige Schutzwirkung auf Edelstähle deswegen schwer zu fassen, weil Edelstähle von sich aus keine flächenhafte Abtragung im Meerwasser bringen, sondern nur sogenannte Lochfrasserscheinungen. Nur an Stellen, an denen die Passivschicht noch sehr labil ist, wird das Seewasser überhaupt mit der Stahloberfläche reagieren können. Ein einzelnes Loch in einem Stahlbauelement kann jedoch wesentlich kritischer sein und für das Bauelement gefährlicher werden, als eine schwache flächenhafte Abtragung. In grossen Baueinheiten ist die Gewichtsverlustmessung als Mass für die Edelstahlkorrosion daher nicht zu verwenden. Die Vielfalt der Werkstoffe, die korrosionsbeständige Edelstähle genannt werden, macht ausserdem eine generalisierende Betrachtungsweise schwierig. Eine Werkstoffkombination, $\times 22 \text{ CrNi } 17$ mit $\times 5 \text{ CrNi } 18 \text{ 9}$ belastet in jedem Falle den 17 %igen Chromstahl,

der unter starken Lochfrasserscheinungen in Lösung geht, während der Chrom-Nickel-Stahl vollständig geschützt wird. Die Abhängigkeit der Passivschicht und damit des elektrochemischen Potentials von der Sauerstoffkonzentration im Meerwasser bringt es mit sich, dass man auch nicht eindeutig angeben kann, wie sich ein Edelstahl zum Beispiel in Verbindung mit Bronze oder Messing verhält. Während in schlecht belüftetem Meerwasser der Edelstahl den elektrisch negativen Teil einer Kombination Messing-Stahl darstellt, wird mit besseren Belüftungsverhältnissen das Potential des Edelstahles das des Messings sogar überholen und nun das Messing zur Opferanode machen. Im freien Meer, wo die Verhältnisse zusätzlich noch von Temperaturschwankungen überlagert sind, werden also wechselseitig, beinahe täglich sich ändernd, einmal der Edelstahl und einmal das Messing Schutzanode und geschützte Kathode darstellen. Um diese Verhältnisse zu stabilisieren und auf einen gemeinsamen geschützten Nenner zu bringen, genügt offensichtlich eine nur geringe Potentialabsenkung, so dass die natürlichen Schwankungen des Sauerstoffgehaltes und der Temperatur das Potential des Edelstahles nicht mehr beeinflussen können. Hierzu genügt im allgemeinen gewöhnlicher unlegierter Baustahl. Will man also die Wirkungsweise und damit nach wirtschaftlichen Betrachtungen den Wirkungsgrad einer Schutzanode berücksichtigen, so muss man all diese Eigenschaften mit in Betracht ziehen. Leider entsteht dadurch ein Zustand, in dem der Rechenstift keine Auskunft über das wirtschaftlichste Verfahren mehr ergibt. Die Verhältnisse werden noch komplizierter, wenn man bedenkt, dass auch der Gesichtspunkt, dass das sicherste gerade gut genug ist, hierauf angewandt falsch sein kann. Ein zu starker Schutz übt schädigende Einflüsse aus.

Für den Konstrukteur von Baueinheiten ergibt sich daher die Konsequenz, dass er bei der Auswahl seiner Werkstoffe sehr behutsam vorgehen muss und zweckmässigerweise all die hier geschilderten Eigenschaften mit in Betracht ziehen sollte. Man erkennt, dass diejenige Baueinheit dann die beste ist, die aus den wenigsten verschiedenen Werkstoffen hergeteilt ist. Nur dann bleiben die Verhältnisse einigermaßen übersichtlich, kontrollierbar und schutzfähig.

Zusammenfassung.

Stähle mit mehr als 13 % Chrom nennt man korrosionsbeständig. Diese Korrosionsbeständigkeit wird durch eine von der Zusammensetzung des Stahles und den Belüftungsverhältnissen des Meerwassers abhängige Passivschicht bewirkt. Man erkennt dadurch, dass der Begriff Korrosionsbeständigkeit nicht in jedem Fall Korrosionssicherheit bedeutet. In Einsatzfällen wird eine Konstruktionseinheit immer aus mehreren Stahlarten bestehen, die sich untereinander beeinflussen und unterschiedliche elektrochemische Verhältnisse bilden.

Das noch leicht zu beherrschende Zweistoffsystem Meerwasser — Edelstahl wird damit zu einem komplizierten Mehrstoffproblem, dessen Gesetzmässigkeit im vorliegenden Vortrag geschildert wird. Wenn auch generell der Satz gilt, dass zwei Werkstoffe mit unterschiedlichen Ruhepotentialen in jedem Fall ein elektrochemisches Element bilden, so kann diese Aussage doch nicht immer so weitgehend verallgemeinert werden, dass damit auch in jedem Fall ein Stromfluss entsteht und einer der beiden Werkstoffe verstärkt in Lösung geht.

Es wird an einem Beispiel gezeigt, dass in einer Dreierkombination von Werkstoffen sogar der von Haus aus elektro-negativste Werkstoff kathodisch geschützt

werden kann. Übertreibt man den kathodischen Schutz von korrosionsbeständigen Edelstählen durch eine Absenkung des Mischpotentials unterhalb des Wasserstoffpotentials in Meerwasser bei pH 7, so kann sich an der Oberfläche des Schutzobjektes Wasserstoff bilden, der die Passivschicht des Edelstahles reduziert und ausserdem in den Stahl eindiffundiert und ihn versprödet. Dieser Vorgang ist keinesfalls immer mit sichtbaren Wasserstoffblasen verbunden und unabhängig davon, ob in der Umgebung das Wasser mehr oder weniger stark alkalisiert wird.

Es ist sehr schwierig, eine neue Definition für den Wirkungsgrad von Schutzanodenwerkstoffen zu geben, da der gelieferte Strom in Relation zu gelösten Substanzmengen allein als Massstab der Schutzwirksamkeit nicht ausreicht. Die Schutzbedürftigkeit von Edelstählen und die Lochfrassneigung lässt eine solche Definition nicht zu.

Es kann gezeigt werden, dass durch einen kathodischen Schutz auch die Spannungsrisskorrosion und die Absenkung der Wechsellastfestigkeit von korrosionsbeständigen Edelstählen verhindert werden kann.

DISCUSSIONS

— M. TACUSSEL. — Comment ont été obtenues les courbes Ef (1) et avec quel appareil ?

RÉPONSE. — Les courbes ont été tracées à l'aide d'un potentiostat.

— M. LEGRAND. — Quel est la relation entre Δi et E pour les aciers utilisés. Pouvez-vous rattacher les potentiels à la densité de courant cathodique, nous avons constaté que la fragilisation apparaît vers 220 mA/dm².

RÉPONSE. — Nous avons seulement cherché le seuil de potentiel permettant de protéger l'acier quand il y a couple, mais nous n'avons pas déterminé le seuil de fragilisation.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE L'AGITATION SUR LA FORMATION DU DÉPÔT MAGNÉSIUM-CALCAIRE DANS L'ACIER PROTÉGÉ CATHODIQUEMENT DANS L'EAU DE MER

PAR MIGUEL A. GUILLEN RODRIGO *

C.E.N.I.M.
ESPAGNE

RÉSUMÉ

Dans le présent travail on réalise une étude systématique de l'influence de la température et de l'agitation, sur la formation du dépôt calcaire, formé sur l'acier protégé cathodiquement dans l'eau de mer. On utilise un courant imprimé, en imposant quatre densités de courant : 1, 5, 10 et 15 mA/dm² et en traçant les courbes potentiel/temps pour chacune d'elles.

Avec une loupe binoculaire on observe les dépôts obtenus, en utilisant également un contrôle photogra-

phique. Par la suite, on réalise une analyse chimique dans des produits déposés.

Avec des éprouvettes de dépôt calcaire on trace les courbes de densité de courant-potential dans différentes conditions d'aération et d'agitation dans une solution aqueuse de ClNa à 3 %, afin de vérifier l'économie de courant apportée par la couche, selon les résultats obtenus par l'auteur dans un travail antérieur, dans lequel cette expérience était réalisée avec l'acier nu.

INTRODUCTION

Quand on parle de la protection cathodique, on fait souvent mention de l'application des recouvrements organiques (couches de peinture) pour faciliter le résultat de cette fin ; cependant généralement, on ne dit pas grand-chose des recouvrements inorganiques ou, naturels.

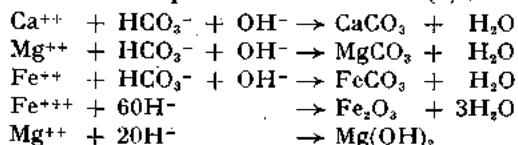
SPELLER (1) mentionne que, parfois, il se forme des recouvrements calcaires sur les surfaces métalliques sous l'eau, et que ceux-ci agissent comme des agents naturels qui s'opposent à la corrosion.

EVANS (2) observe que, lorsqu'on submerge dans de l'eau une plaque galvanisée, le carbonate déposé sur l'acier quand le zinc se dissout peut résister longtemps. D'après HOAR (3), les effets protecteurs dérivés de la formation de CaCO₃ sur la surface métallique cathodique se prolongent même après avoir coupé le courant.

Ces dépôts calcaires, qui se produisent dans la protection cathodique, sont dus à l'alcalinisation au voisinage de l'interphasage métal-solution, comme résultat du dégagement d'hydrogène dans la cathode et de l'augmentation de la concentration des ions OH⁻ qui s'ensuit.

En milieu alcalin, les carbonates et hydroxydes des éléments alcalino-terreux précipitent sur la surface métallique. La couche qu'ils forment agit en protégeant le métal car elle s'oppose à la diffusion des produits de corrosion : elle diminue l'action de l'oxygène et la dissolution du fer à l'état d'ions. D'autre part, elle accumule de l'hydrogène et de la soude, dont la présence immunise le métal.

Quelques-unes des réactions possibles qui ont lieu à la surface cathodique sont les suivantes (4) :



Obtention du dépôt.

La couche calcaire tend à s'agrandir et à devenir plus consistante avec le temps. Pour l'acier nu dans l'eau

de mer peu agitée, on a vérifié qu'une densité de courant de 150 mA/dm² produit une bonne couche calcaire au bout de quelques semaines.

D'autres fois, afin d'obtenir rapidement les effets bienfaisants d'une couche calcaire consistante et non poreuse, on applique d'abord une densité de courant assez élevée (plusieurs centaines de mA/m²), qu'on réduit ensuite à 30-50 mA/m², valeur minimum suffisante pour maintenir la protection cathodique.

Qualités d'un bon dépôt.

Une bonne couche calcaire doit réunir les caractéristiques suivantes :

- Elle doit être constituée surtout par du CaCO₃, composant peu soluble ;
- Elle doit présenter le moins de porosité possible ;
- Elle doit bien adhérer à la surface du métal (5).

Composants du dépôt.

La couche doit surtout se composer par les ions Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, CO₃ = et OH⁻

Si la densité de courant augmente, la proportion de CaCO₃ diminue, alors que celle de Mg(OH)₂ augmente (6).

D'après ULANOVSKII (7) pour des densités de courant comprises entre 1-10 mA/dm², les composants de la couche varient peu : CaCO₃ 60-90, Mg(OH)₂ 1-25, Fe(OH)₂ 3-10 et Fe 1-10 %.

LEPPER (8) exprime dans le tableau I les variations des composants de la couche calcaire, en fonction de la densité de courant.

Comme la solubilité du Mg(OH)₂ est environ vingt fois celle du CO₃Ca, pour favoriser la stabilité de la couche calcaire il faudra éviter les densités de courant trop fortes, qui provoquent de préférence la formation de la première substance.

(*) Licencié en Sciences Chimiques. Collaborateur de la Section de Corrosion du Centre National de Recherches Métallurgiques (C.E.N.I.M.), Espagne.

KRASNOYAREKII (8) étudie l'influence de l'épaisseur de la couche sur le rapport Ca/Mg, ainsi que la cinétique du procédé.

Le pH a aussi une grande importance dans la composition de la couche. Pour des valeurs croissantes de pH, c'est d'abord CO_3Ca qui précipite, puis CO_3Sr et CO_3Mg et enfin $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ceci est en rapport avec la densité du courant appliqué; quand celui-ci a des valeurs élevées, on obtient des pH élevés à la surface cathodique et la couche est surtout formée par $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

TABLEAU I

Composition de la couche calcaire sur la cathode dans l'eau de mer en fonction de la densité de courant.

| IONS | DENSITÉ DE COURANT MA/DM ² | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|--------|
| | 500 | 1 000 | 1 720 | 4 000 |
| Na ⁺ | 0,72 | 0,85 | 0,78 | 1,03 |
| Fe ⁺⁺ | 3,78 | 3,46 | 2,60 | 2,12 |
| Ca ⁺⁺ | 28,91 | 20,88 | 17,54 | 6,73 |
| Mg ⁺⁺ | 6,51 | 13,53 | 18,00 | 29,47 |
| Sr ⁺⁺ | 0,14 | 0,06 | 0,04 | 0,006 |
| SO ₄ ⁻ | 0,65 | 1,77 | 1,30 | 0,41 |
| Cl ⁻ | 0,44 | 0,84 | 0,76 | 0,55 |
| CO ₃ ⁻ | 44,62 | 32,62 | 29,66 | 14,70 |
| OH ⁻ | | | | |
| reste | 8,37 | 18,18 | 23,35 | 38,52 |
| TOTAL | 94,14 | 92,19 | 94,03 | 93,536 |

Economie de courant.

La formation de la couche calcaire, et la réduction progressive avec le temps de la surface nue métallique, permet de diminuer d'une manière appréciable l'intensité de courant nécessaire pour la protection cathodique et, par conséquent, d'améliorer l'économie du processus. Dans ce sens GRIGOR'EV (10) (11) trouve la correspondance suivante entre les densités apparentes des courants nécessaires pour la protection de l'acier dans l'eau de mer et les temps passés : 1,6 ; 0,18 ; 0,10 et 0,9 mA/dm² pour 0,70 ; 140 ; 210 et 280 heures respectivement.

D'après SCHWERDTJEGER et MANUELE (12), la densité de courant pour protéger cathodiquement l'acier dans une eau naturelle à laquelle on a ajouté 3 % de ClNa, est passé du temps : 5 mA/ft² à 0,02 mA/ft².

Dans le présent travail, nous réalisons une étude systématique de l'influence de la température (0,20, 40 et 60°C) et l'agitation, en utilisant des densités de courant de 1, 5, 10 et 15 mA/dm², sur la qualité et la composition chimique du dépôt formé cathodiquement sur l'acier dans l'eau de mer naturelle. La qualité du dépôt est observée avec une loupe binoculaire et enregistrée par des photos en couleur. Des mesures de potentiel permettent de mesurer le degré de polarisation de l'éprouvette avec le temps, et on tracera pour chaque cas la courbe potential/temps correspondante.

Ensuite, et pour connaître l'économie de courant qu'apporte le dépôt calcaire formé sur l'acier, on a tracé les courbes potential-densité de courant initialement recouvert avec ce dépôt, dans une solution aqueuse de ClNa à 3 %, dans différentes conditions d'aération et d'agitation, en calculant la densité de courant minimum pour maintenir cette couche et en comparant les résultats, avec les résultats obtenus par le même auteur avec un acier initialement nu (13).

Description des expériences.

Les expériences ont été réalisées dans un récipient en grès de 80 litres de capacité, et on utilise comme électrolyte l'eau de mer naturelle.

On a utilisé simultanément une éprouvette en corrosion libre et une autre protégée cathodiquement. La surface d'acier submergée est de 3 dm². Dans les expériences de laboratoire il est important d'indiquer le rapport entre le volume de la solution et la surface des éprouvettes, vu que l'influence de ce facteur sur les résultats est très grande (14).

Dans la figure 1 on donne les détails sur la réalisation des expériences et sur le montage de l'installation.

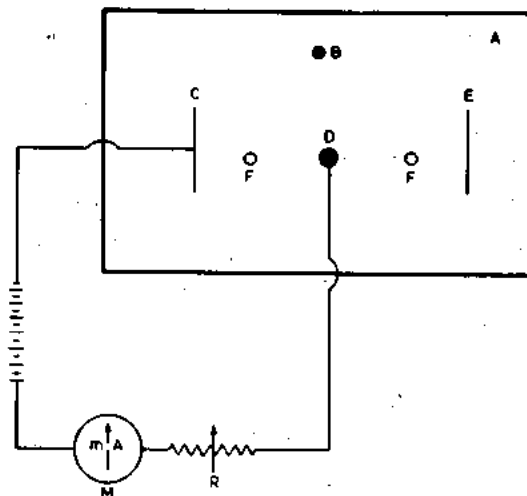


FIG. 1

- A) Cuve de grès
- B) Diffuseur
- C) Cathode d'acier
- D) Anode de graphite
- E) Epreuve d'acier témoin
- F) Electrodes de référence
- R) Résistance variable
- M) Milliampèremètre

Les éprouvettes ont une forme carrée 10 × 10 cm, avec un manche qui permet d'assurer leur fixation aux éléments de couverture et contacts électriques. Ce manche est peint. Les éprouvettes soumises à une protection cathodique ont une de leur face peinte, et on laisse libre une surface de métal de 1 dm². Elles proviennent toutes de plaques d'acier-Siemens Martin qui avant d'être soumises à l'expérience ont été polies et dégraissées par la suite dans plusieurs bains de dissolvant. La figure 1 montre la symétrie de l'ensemble; la position du diffuseur de gaz assure, en effet, des conditions d'agitation et d'aération identiques pour l'éprouvette en corrosion libre et pour celle qui est fixée à une protection cathodique, ce qui permet de pouvoir réaliser une comparaison valide des résultats obtenus dans les deux cas.

Comme anode inerte on utilise une barre cylindrique de graphite, qui est fixée aux éléments de couverture par une vis qui sert en même temps à réaliser le contact électrique.

Les expériences destinées à l'étude de la couche calcaire durent 48 heures et sont réalisées dans chacune des températures 0,20, 40 et 60°C, dans l'eau de mer naturelle. Dans une série d'expériences l'eau a été, au préalable, aérée pendant 20 heures, et l'on arrête cette aération au début de l'expérience; dans une autre cette aération a été maintenue. L'aération se réalise à l'aide d'un diffuseur situé à l'intérieur d'un tube en plastique perforé au voisinage de la surface libre.

Les expériences destinées à déterminer l'économie de courant que nous apporte la couche-magnésium-calcaire, sont réalisées avec la même installation dont le schéma est représenté dans la figure 1.

Les éprouvettes en acier qui doivent servir de cathodes sont pourvues d'un dépôt calcaire initial, obtenu cathodiquement dans l'eau de mer naturelle, aérée pendant 150 heures avec un passage de 5 mA/dm² et une température de 40°C. Comme anodes on utilise les mêmes anodes de graphite. L'électrolyte est une solution aqueuse de ClNa à 3 % et l'on obtient l'aération de la solution pour barbotage d'air au début pendant vingt heures. Pour chaque température on réalise trois catégories d'expériences :

En présence d'air :

- a) Statiques ;
- b) Avec une faible agitation obtenue pour barbotage de l'air avec une dépense de 2l/h. environ ;
- c) Avec une forte agitation par une hélice de verre jointe à son moteur électrique.

Dans le cas des expériences statiques, on place le diffuseur entre la surface libre du liquide et le couvercle de plastique du récipient, mais non submergé dans le liquide, pour saturer avec de l'air cette surface libre. Les expériences en milieu aéré et fortement agité, sont

réalisées en agitant mécaniquement la solution, sans apport d'air supplémentaire.

Une fois que le dispositif de l'expérience est prêt, on trace les courbes potential-densité de courant avec les valeurs obtenues en appliquant des densités de courant croissantes et en laissant dans chacune le potentiel se stabiliser.

Mesures électriques.

Les potentials, en présence ou en absence de courant extérieur de protection, se mesurent par rapport à une électrode de calomel Normal, ou le semi-élément de Ag/ClAg.

Les chiffres indiqués marquent une différence de + 0,28 V par rapport à l'électrode d'hydrogène normal.

Courbes de polarisation en fonction de la température et de l'agitation.

Une fois stabilisé le potentiel de dissolution de l'acier dans de l'eau de la mer, on procède à l'application d'un courant extérieur à l'aide d'une anode interte en graphite, qui viendra annuler le courant de corrosion qui circulait entre les anodes et les cathodes locaux.

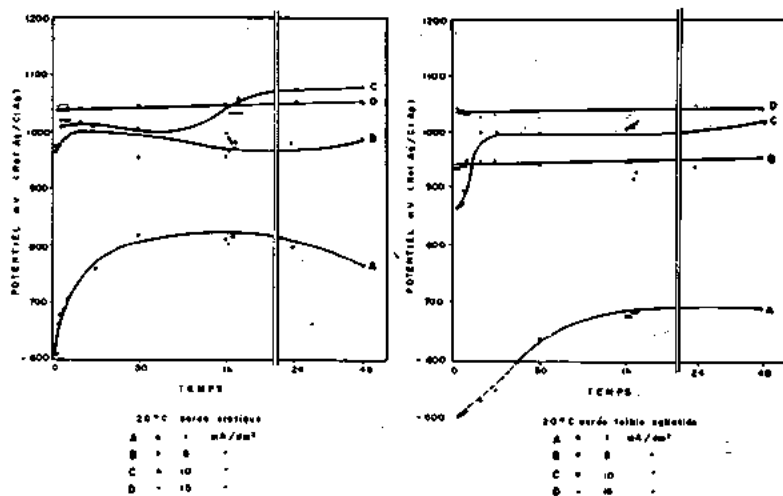


Fig. 2

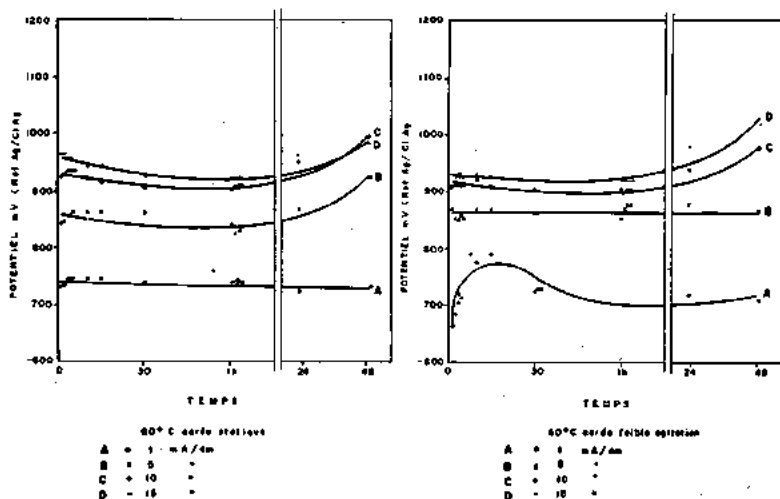


Fig. 3

Les figures 2 et 3 nous montrent les courbes potentiel-temps, qui correspondent aux essais galvanostatiques à 1, 5, 10 et 15 mA/dm² et 20 et 60°C. Les courbes à gauche de chaque figure correspondent aux essais dans lesquels la solution était aérée statique, et ceux à droite correspondent à ceux dont cette solution était aérée, mais avec une agitation faible.

On remarque dans ces courbes, que, entre les potentiels finals à chaque température et circonstance d'aération

et pour des densités de courant de 5, 10 et 15 mA/dm², les différences sont habituellement très petites et ne dépassent pas les 50 mV (à l'exception des éprouvettes auxquelles on a appliqué 1 mA/dm², et dans lesquelles les différences sont habituellement beaucoup plus grandes).

Les potentiels sont compris entre -0,9 et 1,1 V. Les valeurs qui ont été prises par le potentielle pour des densités de courant de 1 mA/dm², n'ont pas atteint,

TABLEAU II
Couche calcaire à 0°C

| Solution | Statique ou aérée | Température °C | Temps heures | d.c. mA/dm ² | Potentiel final mV | Δ Pm g | Relation Ca/Mg | Caractéristiques du dépôt |
|------------|-------------------|----------------|--------------|-------------------------|--------------------|--------|----------------|------------------------------------------------|
| Eau de mer | Statique | 0° | 48 | 1 | — 933 | — | — | Quelque cristean de CO ₂ CA. |
| Eau de mer | Statique | 0° | 48 | 5 | — 1 023 | 168,6 | 0,053 | Adhérent - Homogène - Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Statique | 0° | 48 | 10 | — 1 078 | 416,1 | 0,039 | Non adhérent - Homogène Non poreux - Fragile |
| Eau de mer | Statique | 0° | 48 | 15 | — 1 069 | 687,7 | 0,025 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 0° | 48 | 1 | — 757 | — | — | Surface oxydée |
| Eau de mer | Aérée | 0° | 48 | 5 | — 1 023 | 143,7 | 0,057 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 0° | 48 | 10 | — 1 066 | 233,8 | 0,048 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 0° | 48 | 15 | — 1 098 | 626,2 | 0,025 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |

TABLEAU III
Couche calcaire à 20°C

| Solution | Statique ou aérée | Température °C | Temps heures | d.c. mA/dm ² | Potentiel final mV | Δ P mg | Relation Ca/Mg | Caractéristiques du dépôt |
|------------|-------------------|----------------|--------------|-------------------------|--------------------|--------|----------------|------------------------------------------------|
| Eau de mer | Statique | 20° | 48 | 1 | — 770 | — | — | Surface oxydée |
| Eau de mer | Statique | 20° | 48 | 5 | — 1 000 | 213,6 | 0,31 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Statique | 20° | 48 | 10 | — 1 075 | 397,0 | 0,13 | Adhérent - Hétérogène Non Poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Statique | 20° | 48 | 15 | — 1 050 | 72,00 | 0,071 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 20° | 48 | 1 | — 688 | — | — | Surface oxydée |
| Eau de mer | Aérée | 20° | 48 | 5 | — 962 | 92,5 | 3,16 | Adhérent - Hétérogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 20° | 48 | 10 | — 1 020 | 216,4 | 0,95 | Adhérent - Homogène Poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 20° | 48 | 15 | — 1 046 | 438,7 | 0,16 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |

TABLEAU IV
Couche calcaire à 40°C

| Solution | Statique ou aérée | Température °C | Temps heures | d.c. mA/dm ² | Potentiel final mV | Δ P mg | Relation Ca/Mg | Caractéristiques du dépôt |
|------------|-------------------|----------------|--------------|-------------------------|--------------------|--------|----------------|-------------------------------------------------|
| Eau de mer | Statique | 40° | 48 | 1 | — 744 | — | — | Surface oxydée |
| Eau de mer | Statique | 40° | 48 | 5 | — 990 | 259,2 | 2,84 | Non adhérent - Hétérogène Poreux - Fragile |
| Eau de mer | Statique | 40° | 48 | 10 | — 1 078 | 565,0 | 1,10 | Non adhérent - Hétérogène Poreux - Fragile |
| Eau de mer | Statique | 40° | 48 | 15 | — 1 040 | 678,9 | 0,093 | Non adhérent - Hétérogène Poreux - Fragile |
| Eau de mer | Aérée | 40° | 48 | 1 | — 803 | — | — | Surface oxydée |
| Eau de mer | Aérée | 40° | 48 | 5 | — 938 | 435,2 | 4,33 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 40° | 48 | 10 | — 993 | 550,4 | 1,47 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 40° | 48 | 15 | — 1 000 | 609,5 | 0,30 | Adhérent - Hétérogène Non poreux - Fragile |

TABLEAU V
Couche calcaire à 60°C

| Solution | Statique ou aérée | Température °C | Temps heures | d.c. mA/dm ² | Potentiel final mV | Δ P mg | Relation Ca/Mg | Caractéristiques du dépôt |
|------------|-------------------|----------------|--------------|-------------------------|--------------------|--------|----------------|---------------------------------------------------|
| Eau de mer | Statique | 60° | 48 | 1 | 730 | — | — | Surface oxydée |
| Eau de mer | Statique | 60° | 48 | 5 | 925 | 426,7 | 3,86 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Statique | 60° | 48 | 10 | 990 | 785,1 | 2,06 | Adhérent - Homogène Non Poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Statique | 60° | 48 | 15 | — 1 015 | 926,2 | 1,22 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 60° | 48 | 1 | — 710 | — | — | Surface oxydée |
| Eau de mer | Aérée | 60° | 48 | 5 | — 865 | 347,5 | 4,91 | Adhérent - Hétérogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 60° | 48 | 10 | — 980 | 695,1 | 2,81 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |
| Eau de mer | Aérée | 60° | 48 | 15 | — 1 020 | 747,8 | 1,52 | Adhérent - Homogène Non poreux - Non fragile |

en général, celle de protection, ce qui est d'accord avec la loi $t_p = K/i^2$, dans laquelle $K = 14 \pm 4$, si t_p est exprimé en jours et i en mA/dm² (15).

Caractéristiques de la couche calcaire.

Les tableaux II-V nous donnent les résultats obtenus dans chaque cas. Même si les potentiels finals sont proches, la quantité de substance calcaire déposée dans le

cathode, augmente considérablement avec la densité du courant, en s'élevant chaque fois davantage à mesure que la température augmente. L'aération fait diminuer ces quantités en valeurs avec une fréquence considérable, comme on peut facilement le voir dans les résultats.

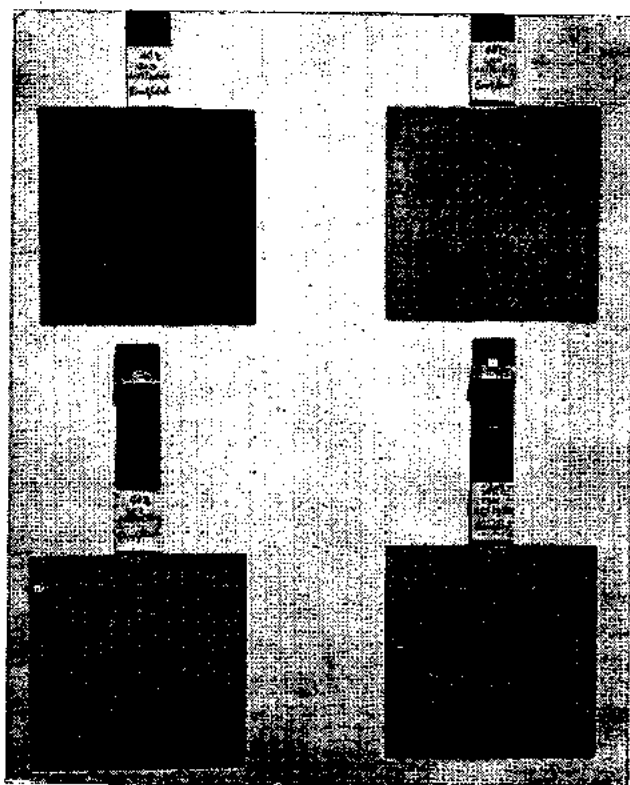
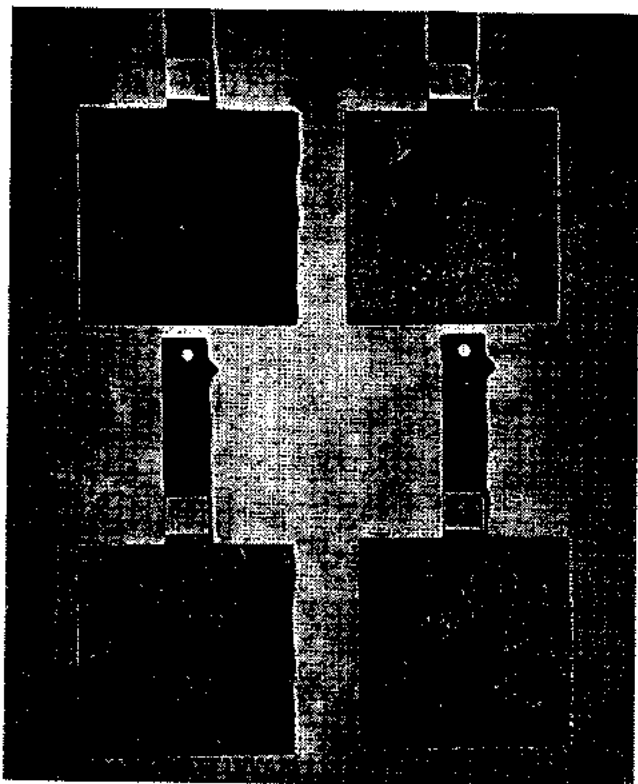
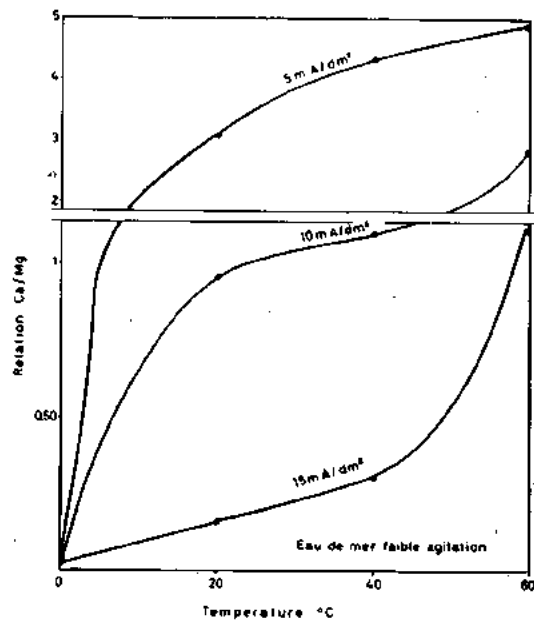
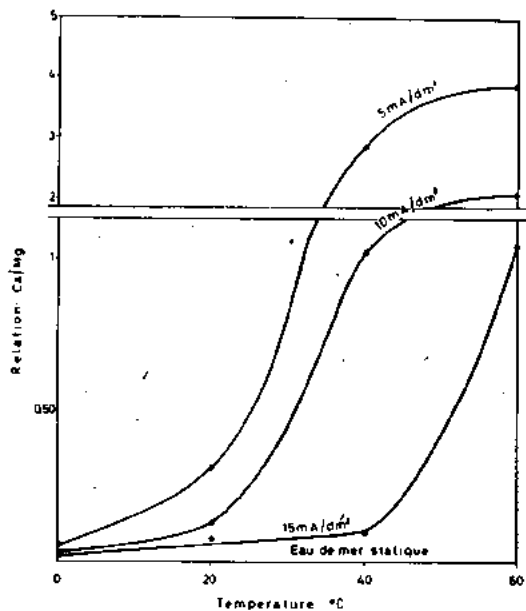
L'un des facteurs le plus important dans la couche calcaire, est qu'elle contient le maximum possible de CO₂Ca, qui est un constituant très peu soluble. Pour vérifier la manière comment la température et la faible

agitation par air, vont influencer dans cette importante circonstance, but fondamental de notre travail, on a réalisé une analyse de cette couche et on a obtenu le rapport Ca/Mg, dont les valeurs se trouvent dans les tableaux II-V. A 0°C le rapport Ca/Mg est pratiquement le même, aussi bien dans un milieu statique que aéré, tandis qu'à 20, 40 et 60°C dans un milieu aéré, la proportion de Ca est beaucoup plus grande. Nous croyons que ce fait peut être dû à deux causes :

1° Augmentation de la $[CO_3^{2-}]$ due à la quantité de CO_2 contenue dans l'air.

2° Diminution de l'alcalinité du cathode due à l'agitation et à l'acide carbonique.

A mesure que la température augmente et la densité du courant diminue, la proportion de Ca augmente dans une plus grande échelle si la solution est faiblement agitée avec de l'air, comme on peut le voir dans les figures 4 et 5. L'effet de la température est dû, sans doute, au



fait que à mesure que celle-ci augmente, la solubilité du CO_2Ca diminue (16). En ce qui concerne la densité du courant, son influence doit être relationnée avec l'augmentation de l'alcalinité tout à côté du cathode à être plus grande la décharge en hydrogène.

Les caractéristiques physiques, observées au moyen d'une loupe binoculaire et plus tard photographiées, sont bonnes en général, à l'exception lorsqu'elles sont à 40°C — 5, 10 et 15 mA/dm^2 en solution statique (voir fig. 6).

Dans les deux cas il a suffi d'une faible agitation avec de l'air, pour que ces dépôts deviennent excellents comme on peut le voir dans la figure 7.

Economie de courant procurée par la couche calcaire.

En tenant compte des résultats obtenus précédemment, on a préparé une série d'éprouvettes avec de grands dépôts calcaires à caractéristiques physiques excellentes et à une proportion élevée de CO_2Ca , obtenu dans de l'eau de mer naturelle avec une faible agitation par air pendant 150 heures, densité de courant 5 mA/dm^2 et température de 40°C .

Dans un travail précédent (13) on a calculé la densité de courant minimum dans différentes conditions d'aération et température pour l'acier nu. Ces mêmes essais ont été à présent réalisés avec de l'acier recouvert d'une couche calcaire. Le calcul de la densité de courant minimum a été réalisé graphiquement, en traçant les courbes densité de courant-potential en tenant compte qu'un potentiel de $-0,9 \text{ V}$ en rapport avec l'électrode de calomel normal est suffisant pour assurer la protection.

Les tableaux VI et VII nous donnent les résultats obtenus dans les différentes conditions expérimentales avec l'acier nu et avec l'acier protégé initialement d'une couche calcaire. On voit dans le tableau VIII, le courant économisé dans chaque cas.

TABLEAU VI

Densité de courant minime (mA/dm^2) avec l'acier nu.
(Réf. Calomel Normal.)

| SOLUTION A 30 g/l DE ClNa | | | |
|------------------------------------|----------|------------------|-----------------|
| T° | AÉRÉE | | |
| | Statique | Faible agitation | Forte agitation |
| 0 | 0,80 | 3,5 | 7,0 |
| 20 | 1,02 | 4,0 | 6,46 |
| 40 | 1,91 | 4,6 | 8,51 |
| 60 | 2,99 | 4,35 | 8,13 |

TABLEAU VII

Densité de courant minime (mA/dm^2) avec l'acier avec dépôt calcaire initial.
(Réf. Calomel Normal.)

| SOLUTION A 30 g/l DE ClNa | | | |
|------------------------------------|----------|------------------|-----------------|
| T° | AÉRÉE | | |
| | Statique | Faible agitation | Forte agitation |
| 0 | 0,34 | 0,49 | 0,83 |
| 20 | 0,50 | 1,03 | 1,41 |
| 40 | 0,92 | 1,23 | 2,1 |
| 60 | 2,45 | 2,8 | 3,45 |

TABLEAU VIII

Courant économisé avec la couche calcaire.

| T °C | COURANT ÉCONOMISÉ % | | |
|---------|---------------------|------------------|-----------------|
| | AÉRÉE | | |
| | Statique | Faible agitation | Forte agitation |
| 0 | 57,5 | 86 | 88,1 |
| 20 | 49 | 74,2 | 78,1 |
| 40 | 51,8 | 73,2 | 75,3 |
| 60 | 18,0 | 35,6 | 57,8 |

Conclusions.

D'après les résultats obtenus, nous arrivons aux conclusions suivantes :

1° Toute augmentation de température donne lieu à une augmentation considérable de substance calcaire déposée dans le cathode. Une faible agitation avec de l'air a tendance à diminuer cette précipitation.

2° Le rapport Ca/Mg augmente à mesure qu'augmente la température et cette augmentation est plus grande si la solution est faiblement agitée avec de l'air.

3° Les caractéristiques physiques des dépôts obtenus sont en général bonnes et on a pu remarquer que l'aération faible améliore toujours la qualité.

4° Les conditions optima pour obtenir une bonne couche, se présentent lorsqu'on agite faiblement par air, à 5 mA/dm^2 et températures de 20, 40 ou 60°C .

5° L'économie de courant procurée par la couche calcaire est d'autant plus grande que sont plus sévères les circonstances de corrosion.

BIBLIOGRAPHIE

1. — SPELLER. Corrosion, causes and prevention, pag. 500 (1926).
2. — U. R. EVANS. Metallic corrosion, passivity and protection, pag. 574 (1937).
3. — T. P. HOAR. Private communication (1951).
4. — W. J. SCHIWERDTFEGER et R. J. MANUELE. J. Research B.N.S.v. 65, n° 3, jul.-sept. (1951).
5. — J. LEPPER. Korrosion XI, pag. 60-62, 1958 (pul. 1959).
6. — H. KLAS. Arch. Eisenhüttenwesen 29, 231-238 (1958).
7. — I. B. ULANOVSKII. Zhur. Priklad. Khim 29, 1056-62 (1956).
8. — J. LEPPER. Korrosion XI, pag. 60-62 (1958), pub. 1959.
9. — V. V. KRASNOYARSKII. Zashita Morsk Sudev et Korrosii, pag. 75-78 (1958).
10. — V. P. GRIGOR'EV. Zhur. Priklad. Klim 34, 182-86 (1951).
11. — V. P. GRIGOR'EV et S. J. POPOV. Zh. Prikl. Khim. 35, 1951-63 (1962).
12. — W. J. SCHEERDTFEGER et R. J. MANUELE. Corrosion Houston, 19, n° 2 (1963).
13. — D. MARETTE et M. A. GUILLEN. Revista del I.H.A. n° 85, Jul.-Sept. 1963.
14. — A. HACHE et P. DESCHAMPS. Corrosion et anticorrosion, Jul.-Agost. 1954.
15. — D. MARETTE et M. A. GUILLEN, et A. HACHIE. Revista del I.H.A., Enero-Marzo 1963.
16. — HARVEY. Chimie et biologie de l'eau de mer, pag. 29.



LA PROTECTION CATHODIQUE DES COQUES DE NAVIRES PAR « TRAILING ANODE »

PAR A. SCHNOCK

BUREAU TECHNIQUE J. TRACHET, S.A.
BELGIQUE

Il est inutile, pensons-nous, au cours d'un tel exposé, de s'étendre longuement sur les avantages de l'application de la protection cathodique aux carènes de navires. Cette technique s'est suffisamment répandue dans de nombreux armements pour qu'il faille s'en faire l'avocat.

Il est bien entendu que la protection cathodique doit être considérée comme un complément des protections classiques par peinture, car, tant sur le plan économique que pratique, il serait illusoire de vouloir protéger une coque nue, tout au moins en mouvement.

Les procédés classiques de protection cathodique des carènes consistent, comme on le sait, à fixer à celles-ci les anodes destinées à abaisser le potentiel du métal par rapport à l'électrolyte. Ces anodes peuvent être de deux types : soit galvaniques : magnésium, zinc ou aluminium (*photo 1*), soit inertes et activées par soutirage de courant : titane platiné, plomb, etc... (*photo 2*).

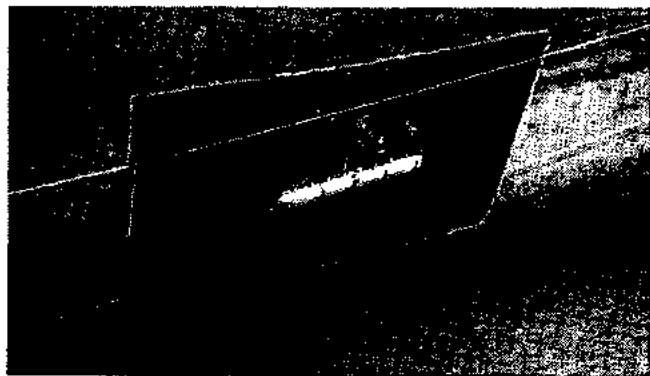


FIG. 1

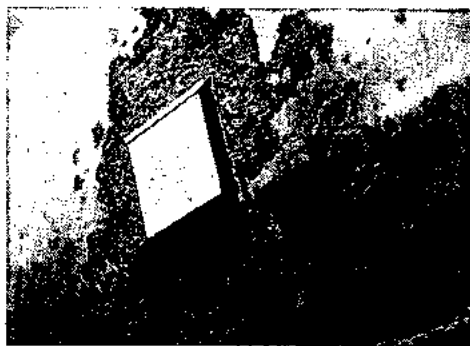


FIG. 2

Quel que soit le type de ces anodes, elles présentent un sérieux inconvénient qui est dû à leur proximité de la coque. Cette position tend évidemment à limiter considérablement leur rayon d'action et par conséquent leur rendement.

La répartition du courant est irrégulière et donne dans de nombreux cas une surprotection aux environs immédiats de l'anode.

Cette surprotection se traduit généralement par une dégradation de la peinture : cloquages dus principalement à la pression gazeuse du dégagement d'hydrogène (*photo 3*). La surface dénudée autour de l'anode



- FIG. 3

demande alors pour se polariser un apport de courant beaucoup plus conséquent, ce qui tend à réduire encore plus la zone protégée par celle-ci.

Pour remédier à cet état de chose, on est obligé de prévoir autour des anodes un écran particulièrement diélectrique qui les éloigne en quelque sorte de la cathode et permet de ce fait une meilleure répartition du courant.

Ces écrans peuvent être constitués soit de peintures spéciales requérant généralement une application très soignée peu compatible avec les conditions qui prévalent dans une cale sèche, soit de matériaux tels que des feuilles de matière plastique, fibre de verre, etc., collées à la coque ou encore des tôles recouvertes d'émail vitrifié et fixées à celle-ci (*photo 4*).

Le principal aléa de ces écrans, outre la difficulté de placement, réside dans leur tenue dans le temps (*photo 5*). Il ne faut, en effet, pas minimiser la violence des sollicitations mécaniques auxquelles sont soumis les écrans. De plus, lors d'un carénage, certains de ceux-ci nécessitent un temps assez important pour être remplacés ou réparés; or, vous n'ignorez pas que la durée de « dry-dock » est généralement comptée.

Devant ces considérations, il s'avèrait donc séduisant d'envisager d'écartier suffisamment l'anode de la coque pour obtenir une meilleure répartition du

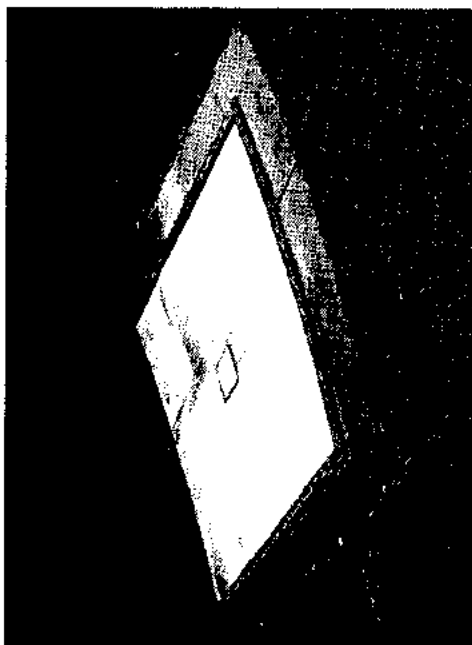


Fig. 4

champ électrique. On imagine immédiatement la quasi-impossibilité d'écarter les anodes du type traditionnel, et de les maintenir à une certaine distance de la coque. Les simples règles d'hydrodynamisme excluant ce genre de technique.

On ne peut s'empêcher, dans ces conditions, d'apprécier l'idée extrêmement simple présentée et mise au point, il y a quelques années, par les services techniques de la Koninklijke Rotterdamsche Lloyd.

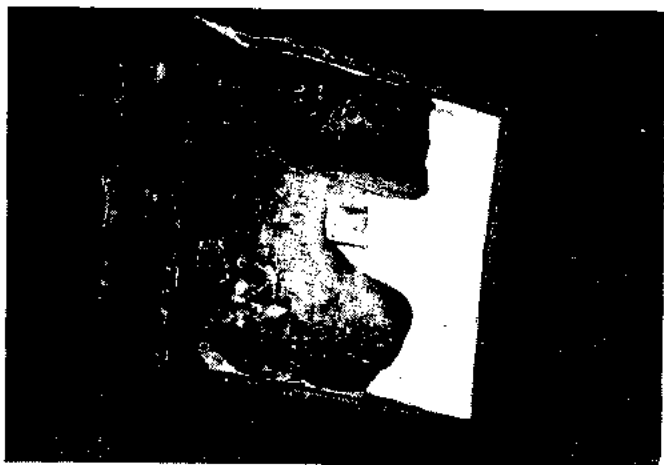


Fig. 5

Il s'agit d'une protection par soutirage de courant dont l'anode est constituée par un simple fil qui traîne derrière le navire à la manière des anciens locks. Ce fil dont la longueur est d'environ 60 m. prend depuis le pont une flèche telle qu'il pénètre dans l'eau à environ 50 m. du navire et sur une longueur de ± 10 m.

L'examen de la figure montre immédiatement que, grâce à l'éloignement de l'anode, les lignes de force se

referment régulièrement sur la coque qui se trouve de cette manière dans une zone équipotentielle (photo 6).

Inutile de dire que l'effort de traction à exercer sur un tel fil est négligeable et freine certainement moins le navire que les protubérances provoquées par la fixation de la plupart des anodes sur la coque.

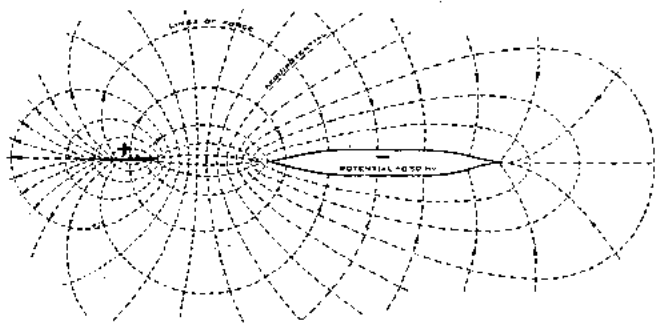


Fig. 6

La K.R.L. a adopté comme métal d'anode un fil d'aluminium de 8 mm. de diamètre. Les raisons de ce choix sont essentiellement les suivantes :

- Le matériau est peu coûteux;
- La consommation est faible, de l'ordre de 0,7 gr. par A/H;
- La conductibilité est excellente et permet pour des débits de 209 ampères de n'envisager qu'une tension de sortie du redresseur comprise entre 15 volts et 20 volts;
- Enfin, si par accident le câble venait à se prendre dans l'hélice, ce serait sans dommage, étant donné la faible résistance à la rupture d'un câble aluminium de 8 mm. de diamètre.

L'installation générale est extrêmement simple : la source de courant continu (redresseur ou groupe) avec son dispositif potentiométrique de contrôle du potentiel est habituellement placée dans la salle de gouverne (photo 7). Son pôle négatif est connecté immédiatement

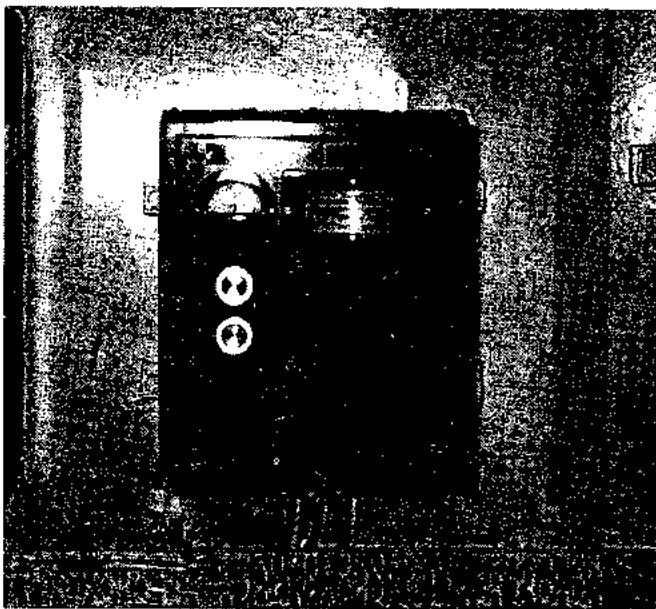


Fig. 7

à la masse, tandis qu'un câble de faible longueur raccorde le pôle positif à un tambour fixé au bastin-gage de la poupe, mais isolé électriquement de la masse du navire. Ce tambour muni d'une manivelle et d'un verrouillage comporte un rouleau de 60 kgs. de fil d'aluminium dont une longueur suffisante est déroulée et traîne dans l'eau, une fois le bateau en route (photo 8).

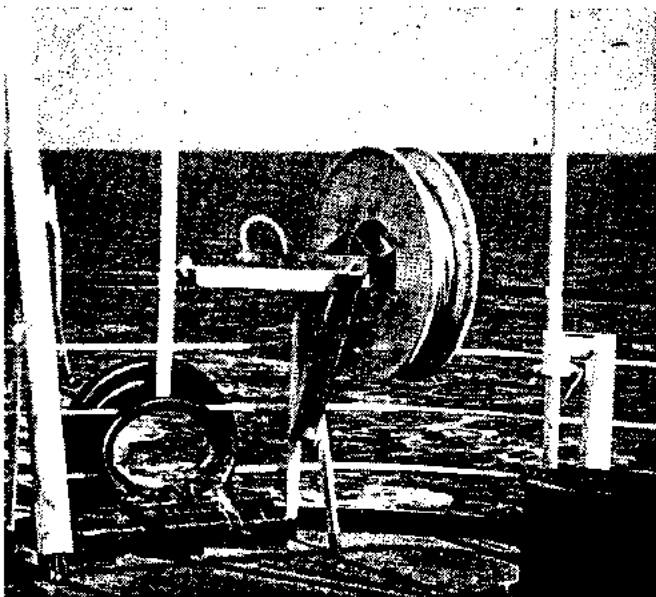


FIG. 8

En complément de cette installation de base, on réalise une mise à la masse de l'arbre d'hélice par bague et balais-frotteurs (photo 9); celle-ci est doublée d'un système permettant de contrôler son efficacité : un balai additionnel est raccordé à un millivoltmètre connecté d'autre part à la masse. La différence de potentiel maximum admissible est de l'ordre de 50 mV.

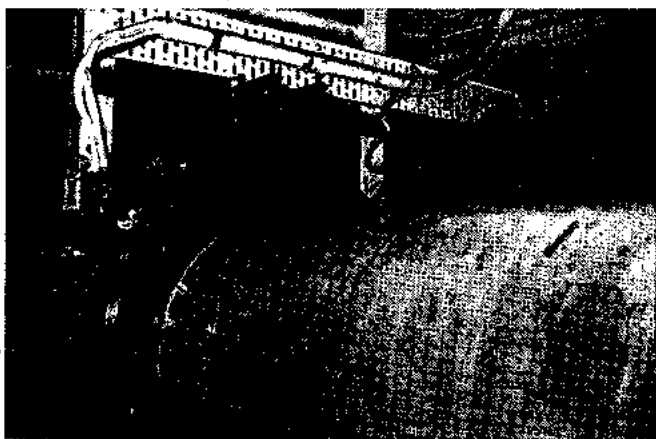


FIG. 9

Comme on peut le voir, cette installation ne nécessite aucun percement de coque et peut être réalisée sans passage en cale sèche.

Les mesures de potentiel de la coque peuvent se faire avec une électrode volante que l'on laisse traîner

le long du bordé. Cependant, dans le cas où l'on peut profiter d'un carénage du navire, il est indiqué d'installer deux ou trois électrodes de référence permanentes dont l'amovibilité éventuelle est permise même pendant la marche, grâce à la présence de vannes de coque (photo 10).

Parmi les inconvénients que l'on peut reprocher au « trailing anode system », on sait que rien, hélas! n'est parfait, le principal est de ne pas permettre la protection du navire à l'arrêt. Le procédé est évidemment inutilisable dans les ports d'eau douce. Mais dans les ports de mer, au vrai sens du mot, il y a lieu de noter que, lorsque le bateau est à quai, si on laisse descendre le fil d'aluminium jusqu'à une profondeur d'environ 10 m., l'on obtient une protection satisfaisante de l'arrière.

Dans le cas de coques dont la peinture est en excellent état, on peut même avoir une protection uniforme de tout le bordé. Cependant, si la distance entre la coque et le quai est faible, on constate une



FIG. 10

remontée du potentiel (il devient plus positif) dans la zone du mid-ship.

Nous mentionnerons également le fait que ce système nécessite évidemment une certaine surveillance du personnel de bord. C'est le revers de la médaille dont l'envers peut être résumé par les qualités de simplicité et même de rusticité. J'utilise ce mot à dessein sachant toute la valeur que lui donnent les sollicitations de l'océan.

Au début de ce bref exposé, j'ai mentionné la nécessité de considérer la protection cathodique comme un complément d'un revêtement soigné de la coque.

On constate effectivement que l'allure du potentiel relevé le long du bordé constitue une représentation fidèle de l'état de la peinture.

Voici les mesures effectuées sur trois navires, six mois après leur carénage. Le diagramme de gauche a été relevé dans le Golfe de Gascogne sur un navire du type Victory, tirant d'eau : 27 pieds. La consommation était de 25 ampères sous 6 volts (photo 11).

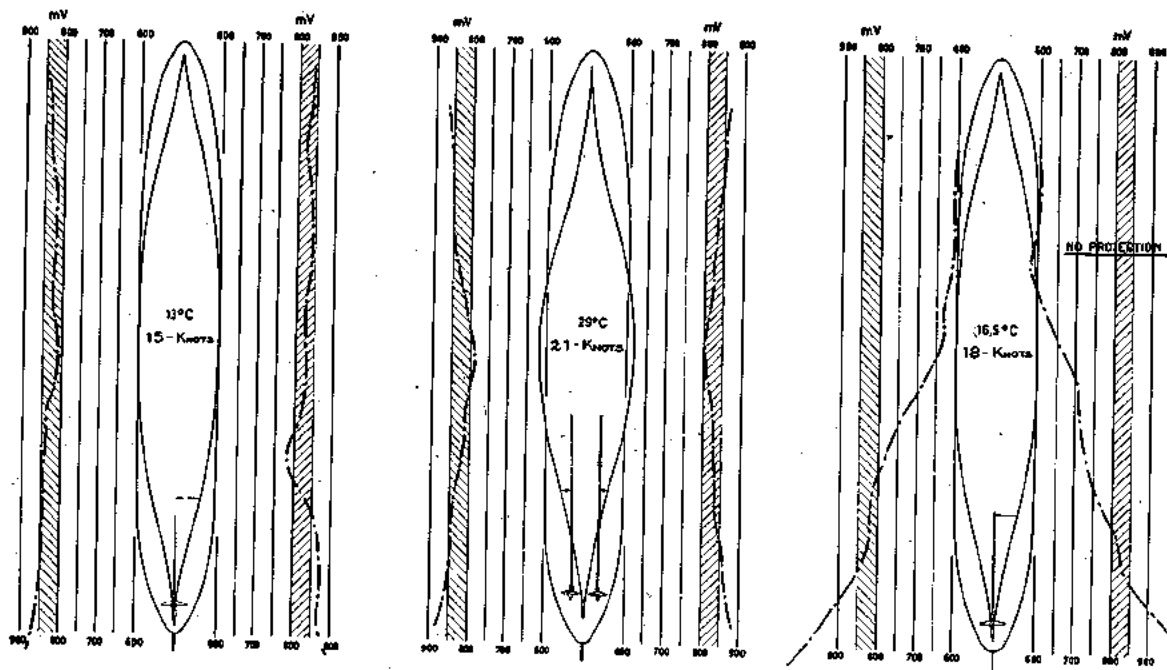


FIG. 11

Celui du milieu fut relevé dans la Mer Rouge sur un paquebot de 21.000 tonnes, tirant d'eau : 28 pieds. Le courant absorbé était de 90 ampères sous 12 volts.

On constate l'excellente répartition du champ et l'uniformité remarquable du potentiel dont on peut déduire avec certitude un état satisfaisant de la peinture.

Par contre, le diagramme de droite relevé en Méditerranée sur un cargo de 12.000 tonnes, tirant d'eau : 28 pieds, indique immédiatement une peinture en piètre condition. Signalons que la consommation était de 175 ampères sous 18 volts.

Je pense intéressant de mentionner que la Koninklijke Rotterdamsche Lloyd après de nombreux essais utilise actuellement un système de peinture à base de caoutchouc chloré dont le schéma est le suivant :

- 4 Couches de caoutchouc chloré au minium de plomb;
- 1 Couche de caoutchouc chloré anti-fouling;

L'ensemble totalisant une épaisseur d'environ 230 microns.

A titre documentaire, je puis vous dire qu'un tanker de 49.000 tonnes d'une surface immergée de 9.000 m², traité soigneusement avec ces peintures, était protégé

cathodiquement cinq mois après son carénage avec 18 ampères sous 2 volts.

Ces valeurs remarquablement faibles ont été relevées dans l'Océan Indien avec une température d'eau de 31°C à une vitesse de 18 nœuds.

Je vous signalerai que plusieurs unités de la Compagnie Maritime Belge sont protégées de cette manière.

Les résultats des mesures sont consignés quotidiennement dans un carnet de bord et confrontés avec les examens « de visu » effectués à chaque carénage.

Nous bénéficions de la collaboration des services techniques de cet armement et spécialement de son Ingénieur Principal, M. DE LANDSHEER.

Je pense que des contacts étroits doivent ainsi exister entre l'armateur, le spécialiste en peinture et le cathodicien. Rien ne vaudra jamais l'expérience réalisée sur une vraie coque d'un navire en service.

Sans vouloir minimiser l'utilité des tests de laboratoire qui permettent incontestablement une pré-orientation, je crois que les enseignements les plus valables s'obtiennent en effet sur une coque soumise à la complexité réelle des phénomènes sous-marins.

Je terminerai en remerciant la Koninklijke Rotterdamsche Lloyd de son aimable collaboration.

DISCUSSIONS

— M. LEGRAND. — Avez-vous étudié la répartition du débit dans le fil d'aluminium, n'a-t-on pas une sortie préférentielle dans les premiers mètres immergés vers le bateau ?

RÉPONSE. — On constate qu'on bénéficie en effet de pointe et l'intensité maximale sort par l'extrémité du fil. Nous n'avons eu aucune perte par coupure directe près de la surface de l'eau. Les pertes de fil sont surtout constatées par très gros temps. Je signalerais qu'on n'utilise pas assez la possibilité offerte par le système dans les ports.

— M. LEGRAND. — Avez-vous étudié les effets de la vitesse du navire sur l'intensité pour obtenir la protection de la carène ?

RÉPONSE. — Nous avons constaté que l'intensité se stabilise à partir d'une certaine vitesse.

— M. HEUZE. — 1° Avez-vous essayé de gagner la partie verticale pour diminuer les effets directs ?

2° Vous nous avez dit que le balai qui permet de mesurer la différence de potentiel entre l'arbre et la coque montre un certain retard par rapport à la coque.

RÉPONSE. — Non pour la 1^{re} question ;

2^e question : Si les contacts entre bagues et balais sont bons, on a une différence de 5 à 6 mV, mais l'oxydation des bagues peut porter cette différence de 50 à 60 mV. D'où la nécessité de nettoyer les bagues, compte tenu que s'y superpose l'obligation de laisser passer une certaine densité de courant.

— M. MAURIN fait remarquer que la densité de courant est faible, aussi n'est-il pas possible, pour éviter l'effet de l'éloignement de l'électrode de faire la mesure immédiatement après la rupture du courant de protection.

Lorsque l'électrode est contre la coque quand on coupe le courant il y a un effet immédiat qui se traduit par une chute instantanée du potentiel.

RÉPONSE. — Lorsqu'on coupe le courant la dépolarisation est assez rapide, elle demande trente minutes environ.

PEINTURES ANTICORROSION A BASE DE RÉSINES ÉPOXYDES ESTÉRIFIÉES AVEC DES ACIDES GRAS DE L'HUILE DE LIN

DRES. VICENTE J.D. RASCIO Y WALTER O. BRUZZONI (1)

L.E.M.I.T. - C.N.I.C.T.
ARGENTINE

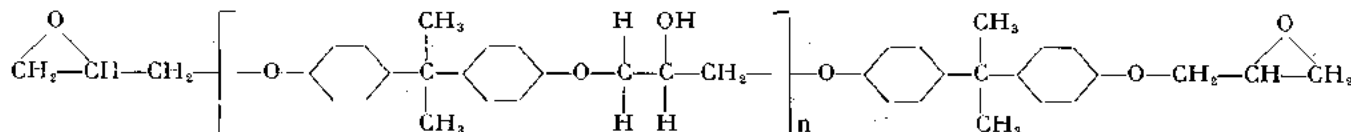
Le travail que voici, vient continuer les recherches qu'on est en train d'effectuer depuis quelques années au L.E.M.I.T. (1, 2, 3, 4, 5, 6), dans le but d'établir le comportement en service des peintures anticorrosion et de déterminer l'influence exercée sur ledit comportement par les divers facteurs agissants.

Nous présentons des résultats obtenus moyennant l'emploi de peintures anticorrosion dont le liant est constitué par des esters des résines époxydes avec des acides gras de l'huile de lin. On sait déjà que l'emploi de dites résines est limité dans la pratique, malgré leurs excellentes propriétés, à cause du prix de revient de ces matériaux. L'estérification au moyen des acides gras de l'huile de lin, qui s'incorporent à la structure du poly-

mère, permet la fabrication de peintures plus économiques, tout en conservant les propriétés de résistance du feu. La réduction du coût est obtenue par la diminution de la teneur de résine dans la peinture, par la suppression des agents de durcissement (étant les esters séchants à l'air), et aussi parce que plusieurs formules comprennent des solvants ordinaires (7, 8).

1. Préparation des esters.

On a employé les résines Epikote 1001, 1004 et 1007, dont le poids moléculaire augmente dans l'ordre indiqué, et dont la structure peut être représentée par la formule générale suivante :

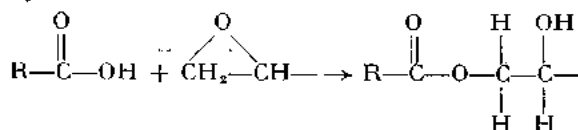


Leurs propriétés les plus remarquables sont indiquées dans le tableau I.

Ces résines possèdent dans leur structure des unions éther et $-\text{C}-\text{C}-$ qui en assurent la résistance à l'eau et aux agents chimiques, se caractérisant aussi par la présence des fonctions alcooliques ($-\text{OH}$) et des groupes

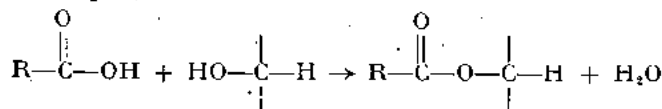
époxydes ($-\text{CH}-\text{CH}_2$). Ces deux dernières interviennent dans la réaction d'estérification avec les acides gras de l'huile de lin. Selon NORTH (9), la réaction se fait ainsi :

a) Entre le groupe carboxyle de l'acide et le groupe époxyde de la résine :



A conséquence de cette réaction-là, les groupes époxydes disparaissent. Ça se prouve parce que les esters n'ont pas la même propriété que les résines, celle d'être durcis par les amides et les amines.

b) Entre la fonction acide et les groupes hydroxyles alcooliques, avec formation de l'eau :



Les acides gras de l'huile de lin sont constitués par un mélange d'acides oléique (20 %), linoléique (50 %)

et linoléique (30 %). Ceux qu'on a utilisés pour ce travail-ci, ont été obtenus par saponification de l'huile de lin raffinée à l'hydroxide de sodium, et en décomposant les savons obtenus par l'acide chlorhydrique. Leurs caractéristiques les plus importantes sont les suivantes :

| | |
|------------------------------------------------|------|
| Acidité, exprimée en acide oléique, pour cent. | 99,2 |
| Indice d'iode (W i j s) | 181 |
| Indice d'acide..... | 199 |
| Equivalent de neutralisation | 282 |

Avec chacune des résines indiquées on a préparé trois esters, correspondant respectivement à une estérification de 30, 50 et 80 % des groupes réactifs cités ci-dessus. On identifie les esters obtenus de la façon suivante :

Résine 1001 :

- Ester 1001-3 (30 % des groupes réactifs estérifiés).
- Ester 1001-5 (50 % des groupes réactifs estérifiés).
- Ester 1001-8 (80 % des groupes réactifs estérifiés).

Résine 1004 :

- Ester 1004-3 (30 % des groupes réactifs estérifiés).
- Ester 1004-5 (50 % des groupes réactifs estérifiés).
- Ester 1004-8 (80 % des groupes réactifs estérifiés).

Résine 1007 :

- Ester 1007-3 (30 % des groupes réactifs estérifiés).
- Ester 1007-5 (50 % des groupes réactifs estérifiés).
- Ester 1007-8 (80 % des groupes réactifs estérifiés).

(1) Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires (L.E.M.I.T.), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (C.N.I.C.T.).

TABLEAU I
PROPRIÉTÉS DES RÉSINES EPOXIDES

| | EPIKOTE 1001 | EPIKOTE 1004 | EPIKOTE 1007 |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Densité (20° C) | 1,195 | 1,161 | 1,139 |
| Couleur (Gardner)..... | 5 | 5 | 5 |
| Viscosité (25° C)* : | | | |
| Gardner | F | Q | Y-Z |
| Poise | 1,40 | 4,35 | 17,6-22,7 |
| Point de ramollissement : | | | |
| Durrans (° C)..... | 67,0 | 96,5 | 127,5 |
| Equivalent epoxide | 507 | 905 | 1909 |
| Poids équivalent..... | 138 | 182 | 198 |

* Solution 40 % dans le toluène.

L'estérification a été effectuée à l'échelle de laboratoire, en employant un réacteur en verre, pourvu de réchauffement électrique (fig. 1), dans lequel on mit les réactifs dans la proportion calculée prenant comme base leurs poids équivalents, et dans les rapports nécessaires pour en obtenir le degré d'estérification voulu. Les conditions de la réaction sont les mêmes établies dans un travail antérieur par M. Bruzzoni (10); ambiance de gaz inerte (CO₂), à une température de 260° C pendant un temps variable entre 180 et 270 minutes selon l'ester, jusqu'à ce qu'on arrive à un indice d'acide final entre 3 et 8. L'eau formée est évacuée au moyen d'un courant gazeux.

Dans le tableau II, on résume les propriétés les plus importantes des esters ainsi préparés : contenu de résine et d'acides gras, température et temps d'estérification,

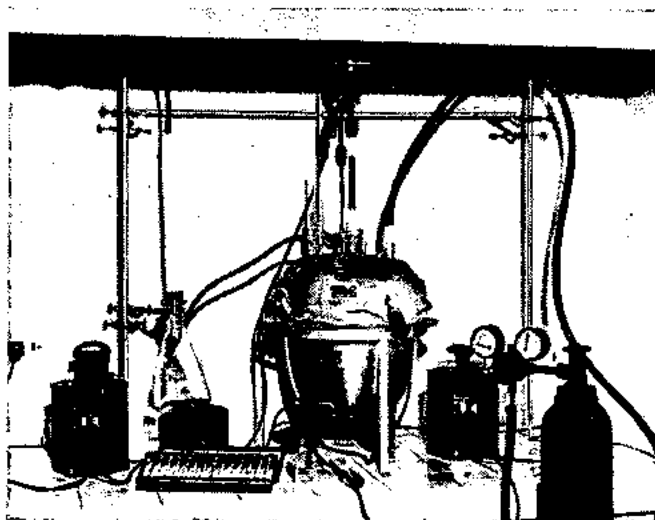


FIG. 1. — Réacteur de laboratoire (Glass-Heat) utilisé pour la préparation des esters.

couleur, indice d'acide et viscosité d'une solution au 40 % dans le toluène. On y indique en plus les solvants utilisés dans la préparation des peintures. On peut observer que les esters contenant une plus grande proportion d'acides gras sont solubles dans des solvants aliphatiques (white-spirit) ou dans un mélange comprenant des aromatiques (toluène). A mesure que la proportion de résine époxyde augmente, il faut incorporer des solvants spécifiques : cellosolve, acétate de butyle et méthyl-éthyl-cétone.

TABLEAU II
PROPRIÉTÉS DES ESTERS DES RÉSINES ÉPOXIDES

| | 1001 | | | 1004 | | | 1007 | | |
|----------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 3 | 5 | 8 | 3 | 5 | 8 | 3 | 5 | 8 |
| Résine, % en poids ... | 61,9 | 49,5 | 37,9 | 68,2 | 56,3 | 44,6 | 70,0 | 58,4 | 46,7 |
| Acides gras, % en poids. | 38,1 | 50,5 | 62,1 | 31,8 | 43,7 | 54,4 | 30,0 | 41,6 | 53,3 |
| Température d'estérification, °C..... | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 | 260 |
| Temps nécessaire pour l'estérification, min. | 190 | 255 | 270 | 240 | 210 | 270 | 180 | 195 | 210 |
| Indice d'acide..... | 3 | 4 | 6 | 4 | 5 | 8 | 5 | 7 | 12 |
| Viscosité* : | | | | | | | | | |
| Gardner | A | A | A | B | A | A | U | L | I |
| Poises | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,65 | 0,5 | 0,5 | 6,27 | 3,0 | 2,25 |

*Solution 40 % dans le toluène.

Les esters ont le même pouvoir filmogène des huiles siccatives, comme conséquence de la non-saturation des acides gras introduits dans la structure de la résine époxyde. On catalyse le séchage en utilisant naphthénate de plomb (0,4 %) et naphthénate de cobalt (0,4 %). Les quantités indiquées sont calculées comme pour cent de métal par rapport au contenu d'acides gras de l'ester.

2. Préparation des peintures.

On l'a aussi réalisée à l'échelle de laboratoire, en employant une broyeuse à billes de porcelaine, ce qui nous a permis de préparer des échantillons d'un litre.

La pigmentation des peintures est constituée par un mélange de :

| | |
|-------------------------------------------------------------------|------|
| Oxyde de fer rouge (Fe ₂ O ₃ , 99 %) | 30 % |
| Chromate basique de zinc (CrO ₃ , 42,1 % ; ZnO 40,3 %) | 30 % |
| Oxyde de zinc (ZnO 98,4 %) | 30 % |
| Baryte (BaSO ₄ , 94 %) | 10 % |

Les valeurs consignées entre crochets indiquent le titre des pigments, lequel surpasse le minimum exigé par les respectives normes IRAM.

Pour chacun des esters on a programmé la préparation de trois peintures anticorrosion : une peinture de

TABLEAU III

COMPOSITION DES PEINTURES ANTICORROSION
(pour 100 g de peinture)

| PEINTURE | | | PIGMENT | LIANT (ESTER) | SOLVANTS ET DILUANTS |
|----------|---------|--------|---------|---------------|----------------------|
| N° | ESTER | P/V | | | |
| 2 | 1001-3B | 1/0,75 | 35,0 | 26,2 | 38,8 |
| 3 | 1001-3C | 1/0,50 | 40,0 | 20,0 | 40,0 |
| 4 | 1001-5A | 1/1 | 32,5 | 32,5 | 35,0 |
| 5 | 1001-5B | 1/0,75 | 37,0 | 27,8 | 35,2 |
| 6 | 1001-5C | 1/0,50 | 45,0 | 22,5 | 32,5 |
| 8 | 1001-8B | 1/0,75 | 40,0 | 30,0 | 30,0 |
| 9 | 1001-8C | 1/0,50 | 48,0 | 24,0 | 28,0 |
| 10 | 1004-3A | 1/1 | 30,0 | 30,0 | 40,0 |
| 11 | 1004-3B | 1/0,75 | 36,0 | 26,0 | 38,0 |
| 12 | 1004-3C | 1/0,50 | 40,0 | 20,0 | 40,0 |
| 14 | 1004-5B | 1/0,75 | 31,9 | 23,9 | 44,2 |
| 15 | 1004-5C | 1/0,50 | 40,2 | 20,1 | 39,7 |
| 16 | 1004-8A | 1/1 | 31,0 | 31,0 | 38,0 |
| 17 | 1004-8B | 1/0,75 | 37,5 | 28,2 | 34,3 |
| 18 | 1004-8C | 1/0,50 | 48,0 | 24,0 | 28,0 |
| 20 | 1007-3B | 1/0,75 | 32,0 | 24,0 | 44,0 |
| 21 | 1007-3C | 1/0,50 | 40,0 | 20,0 | 40,0 |

finition (rapport pigment/liant, P/L = 1/1, en poids), identifiée A, et deux peintures pour couches primaires (P/L = 1/0,75 et 1/0,50), identifiées B et C respectivement. La proportion de solvant de chaque échantillon a été calculée par rapport au contenu total d'éléments solides de chaque peinture et à la viscosité de l'ester, pour en obtenir une consistance convenable pour peindre au pinceau. Dans tous les échantillons on a obtenu une finesse (jauge de broyage IRAM) inférieure à 5, après 24 heures de travail à la broyeuse.

Les compositions des peintures anticorrosion (pigment, liant non volatile, solvants et diluants) sont indiqués dans le tableau III.

Les peintures 1, 7, 13 et 19 n'ont pas été préparées

car la quantité d'ester obtenue dans la réaction d'estérification se révéla insuffisante. Les échantillons 22 à 27 coagulent dans leur récipient ; en conséquence on ne les considère pas dans les essais.

Au tableau IV on établit la base de charge employée dans la préparation de chaque échantillon de peinture anticorrosion. Tenant compte de la composition des esters (tableau II), on peut voir que la proportion de résine époxyde dans les différentes peintures est la suivante :

| Résine 1001 | Résine 1004 | Résine 1007 |
|-------------|--------------|--------------|
| AC-2 16,0 % | AC-10 20,5 % | AC-20 16,8 % |
| AC-3 12,2 % | AC-11 17,7 % | AC-21 14,0 % |
| AC-4 16,0 % | AC-12 13,6 % | |
| AC-5 13,8 % | AC-14 13,5 % | |
| AC-6 11,1 % | AC-15 11,3 % | |
| AC-8 11,1 % | AC-16 13,8 % | |
| AC-9 7,2 % | AC-17 12,6 % | |
| | AC-18 11,1 % | |

Six peintures à la poudre d'aluminium ont été formulées pour être employées dans les couches de finition des essais programmés. Les compositions respectives sont données dans le tableau V.

3. Essais de laboratoire.

3.1. Essais physiques des peintures (tableau VI).

On a eu pour but d'établir avec ces essais si les matériaux préparés remplissaient les exigences des Normes IRAM pour peintures anticorrosion (11, 12, 13). Les essais furent réalisés d'accord aux techniques établies dans la Norme IRAM 1109 (14).

Toutes les peintures anticorrosion élaborées avec des esters époxy séchent rapidement à l'air. Elles présentent aussi de bonnes caractéristiques d'application au pinceau et au pistolet (ce dernier étant le plus recommandable pour l'ester 1007-3), sans manifestations de problèmes de remuage (lifting) lors de l'application de la deuxième couche. La résistance à l'eau, mesurée par une immersion de 24 heures, est bonne pour les échantillons 3, 5, 11 et 20 (rien qu'une légère décoloration) et excellente pour les nos 9, 12, 18 et 21.

TABLEAU IV

COMPOSITION DES PEINTURES ANTICORROSION (pour 100 g de peinture)

| PEINTURE | | Fe ₂ O ₃ | CrO ₂ Zn | ZnO | BaSO ₄ | ESTER EPOXY | WHITE-SPIRIT | TO-LUÈNE | CELLO-SOLVE | ACÉTATE BUTYLE | MÉTHYL-ÉTHYL-CÉTONE |
|----------|---------|--------------------------------|---------------------|------|-------------------|-------------|--------------|----------|-------------|----------------|---------------------|
| N° | ESTER | | | | | | | | | | |
| 2 | 1001-3B | 10,5 | 10,5 | 10,5 | 3,5 | 26,2 | 15,5 | 19,4 | 3,9 | — | — |
| 3 | 1001-3C | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 4,0 | 20,0 | 16,0 | 20,0 | 4,0 | — | — |
| 4 | 1001-5A | 9,7 | 9,7 | 9,7 | 3,4 | 32,5 | 28,0 | 7,0 | — | — | — |
| 5 | 1001-5B | 11,1 | 11,1 | 11,1 | 3,7 | 27,8 | 28,2 | 7,0 | — | — | — |
| 6 | 1001-5C | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 4,5 | 22,5 | 26,0 | 6,5 | — | — | — |
| 8 | 1001-8B | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 4,0 | 30,0 | 30,0 | — | — | — | — |
| 9 | 1001-8C | 14,4 | 14,4 | 14,4 | 4,8 | 24,0 | 28,0 | — | — | — | — |
| 10 | 1004-3A | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 3,0 | 30,0 | 16,4 | 16,4 | 7,2 | — | — |
| 11 | 1004-3B | 10,8 | 10,8 | 10,8 | 3,6 | 26,0 | 17,1 | 17,1 | 3,8 | — | — |
| 12 | 1004-3C | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 4,0 | 20,0 | 18,0 | 18,0 | 4,0 | — | — |
| 14 | 1004-5B | 9,6 | 9,6 | 9,6 | 3,1 | 23,9 | 29,6 | 11,0 | 3,6 | — | — |
| 15 | 1004-5C | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 4,0 | 20,1 | 26,1 | 9,9 | 3,6 | — | — |
| 16 | 1004-8A | 9,3 | 9,3 | 9,3 | 3,1 | 31,0 | 30,4 | 7,6 | — | — | — |
| 17 | 1004-8B | 11,2 | 11,2 | 11,2 | 3,9 | 28,2 | 28,1 | 6,2 | — | — | — |
| 18 | 1004-8C | 14,4 | 14,4 | 14,4 | 4,8 | 24,8 | 22,4 | 5,6 | — | — | — |
| 20 | 1007-3B | 9,6 | 9,6 | 9,6 | 3,2 | 24,0 | — | 20,5 | 8,2 | 12,3 | 3,0 |
| 21 | 1007-3C | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 4,0 | 20,0 | — | 18,0 | — | 18,0 | 4,0 |

TABLEAU V
COMPOSITION DES PEINTURES DE FINITION A LA POUDRE D'ALUMINIUM
(pour 100 g de peinture)

| PEINTURE | | PATE Al(*) | ESTER EPOXY | WHITE- SPIRIT (**) | TOLUÈNE | ACÉTATE BUTYLE | CELLO- SOLVE | MÉTHYL- ÉTHYL- CÉTONE |
|----------|--------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| N° | ESTER | | | | | | | |
| AL-1 | 1001-3 | 25 | 30 | 18,0 | 22,5 | — | 4,5 | — |
| AL-2 | 1001-5 | 25 | 30 | 36,0 | 9,0 | — | — | — |
| AL-3 | 1001-8 | 25 | 30 | 45,0 | — | — | — | — |
| AL-5 | 1004-5 | 25 | 30 | 29,5 | 11,0 | — | 4,5 | — |
| AL-6 | 1004-8 | 25 | 30 | 36,0 | 9,0 | — | — | — |
| AL-7 | 1007-3 | 25 | 30 | — | 20,25 (**) | 20,25 (**) | — | 4,5 |

(*) 71,1 % d'aluminium.

(**) Comprend aussi les siccatifs.

Les échantillons formulés comme peintures de finition réussissent aux essais de flexibilité en employant une baguette de 12 mm de diamètre et dans des différentes conditions de séchage.

Dans le cas des peintures à la poudre d'aluminium on constate aussi la facilité d'application au pinceau et les excellentes caractéristiques du feuil : séchage rapide, bon durcissement et résistance à l'eau.

TABLEAU VI
RÉSULTATS DES ESSAIS PHYSIQUES DES PEINTURES

| PEINTURE | | BRILLANT PHOTO- VOLT 660A | TEMPS DE SÉCHAGE | | RÉSIS- TANCE A L'EAU | FLEXIBILITÉ (PEINTURES AC) | | | FLEXIBILITÉ (PEINTURES AL) (d) |
|----------------------------------------------|----------------|---------------------------------|---------------------|---------|----------------------------|----------------------------|------------|------------|-----------------------------------------|
| N° | ESTER EPOXY | | SEC AU TOUCHER | DUR | | (a) | (b) | (c) | |
| <i>1. Peintures anticorrosion.</i> | | | | | | | | | |
| 2 | 1001-3B | 71,5 | 50' | 6 h | M | — | — | — | — |
| 3 | 1001-3C | 5,0 | 1 h 05' | 3 h 45' | B | — | — | — | — |
| 4 | 1001-5A | 72,0 | 20' | 5 h | M | — | — | — | — |
| 5 | 1001-5B | 72,5 | 30' | 6 h 10' | B | — | — | — | — |
| 6 | 1001-5C | 20,0 | 30' | 4 h 10' | M | — | — | — | Craquelage |
| 8 | 1001-8B | 70,0 | 35' | 5 h | M | — | — | — | — |
| 9 | 1001-8C | 29,0 | 25' | 4 h | E | — | — | — | Craquelage |
| 10 | 1004-3A | 61,0 | 1 h 20' | 4 h | M | — | — | — | — |
| 11 | 1004-3B | 37,5 | 40' | 3 h 20' | B | — | — | — | Craquelage |
| 12 | 1004-3C | 1,0 | 45' | 3 h 20' | E | — | — | — | — |
| 14 | 1004-5B | 26,5 | 35' | 3 h 15' | E | — | — | — | — |
| 15 | 1004-5C | 1,0 | 30' | 1 h 30' | E | — | Craquelage | Craquelage | — |
| 16 | 1004-8A | 43,0 | 25' | 3 h 10' | E | — | — | — | — |
| 17 | 1004-8B | 47,0 | 15' | 3 h | E | — | — | — | — |
| 18 | 1004-8C | 8,5 | 15' | 3 h | E | — | — | — | — |
| 20 | 1007-3B | 7,0 | 15' | 3 h | B | — | — | — | — |
| 21 | 1007-3C | 1,0 | 1' | 5 h | E | Craquelage | Craquelage | Craquelage | — |
| <i>2. Peintures à la poudre d'aluminium.</i> | | | | | | | | | |
| AL-1 | 1001-3 | 65,5 | 30' | 5 h | E | — | — | — | — |
| AL-2 | 1001-5 | 81,0 | 1 h 30' | 5 h | E | — | — | — | — |
| AL-3 | 1001-8 | 55,0 | 1 h 30' | 5 h | E | — | — | — | — |
| AL-5 | 1004-5 | 77,0 | 1 h 45' | 5 h | E | — | — | — | — |
| AL-6 | 1004-8 | 21,0 | 4 h | 12 h | E | — | — | — | — |
| AL-7 | 1007-3 | 44,0 | 3' | 5 h | E | — | — | — | — |

(1) Résistance à l'eau : M (mauvaise), cloquage du feuil.
B (bonne), légère décoloration et diminution du brillant.
E (excellente).

(2) Flexibilité : (a) Séchage 48 h ; doublé sur 12 mm.
(b) Séchage 7 jours, doublé sur 12 mm.
(c) Séchage 48 h ; 24 h à 105-110° C ; doublé 12 mm.
(d) Séchage 24 h ; 24 h à 105-110° C ; doublé 3 mm.

3.2. Essai de vieillissement accéléré.

On l'a affectué dans le Weather-Ometer Atlas type BWM-C, en employant le cycle IRAM (14), avec 20 heures par jour de lumière d'arc, et de l'humidité (pluie d'eau distillée) toutes les 18 minutes. L'essai se prolongea durant 1 500 heures (75 cycles), sur deux séries de plaques : l'une ayant comme protection de la peinture anticorrosion exclusivement (épaisseur du feuil, 74 microns), l'autre avec le système complet (épaisseur anticorrosion, 75 microns ; aluminium, 12 microns). L'épaisseur des couches de peinture dans chaque éprouvette fut mesurée avec une jauge électromagnétique General Electric type B. Les chiffres indiqués ci-dessus donnent la moyenne de toutes les plaques.

Après l'essai on a fait une observation microscopique

(100 X) des plaques, sans observer des traces de craquelage, cloquage ou écaillage dans les feuil, ce qui nous indique une bonne résistance aux agents de vieillissement accéléré des peintures anticorrosion et aluminium formulées en employant comme liant les esters epoxy.

On observe dans le feuil de peinture une diminution du brillant qui, est graduelle pendant l'essai. Moyennant le Photovolt-Glossmeter (660-A) on a enregistré la valeur du brillant tous les 12 cycles (240 heures) d'exposition, qu'on représente d'une manière graphique dans la figure 2. La diminution du brillant est du même type pour toutes les peintures. En aucun cas on n'arrive à des valeurs finales de zéro (excepté pour les peintures formulées pour les couches de fond), ce qui nous indique l'absence d'une détérioration remarquable du feuil.

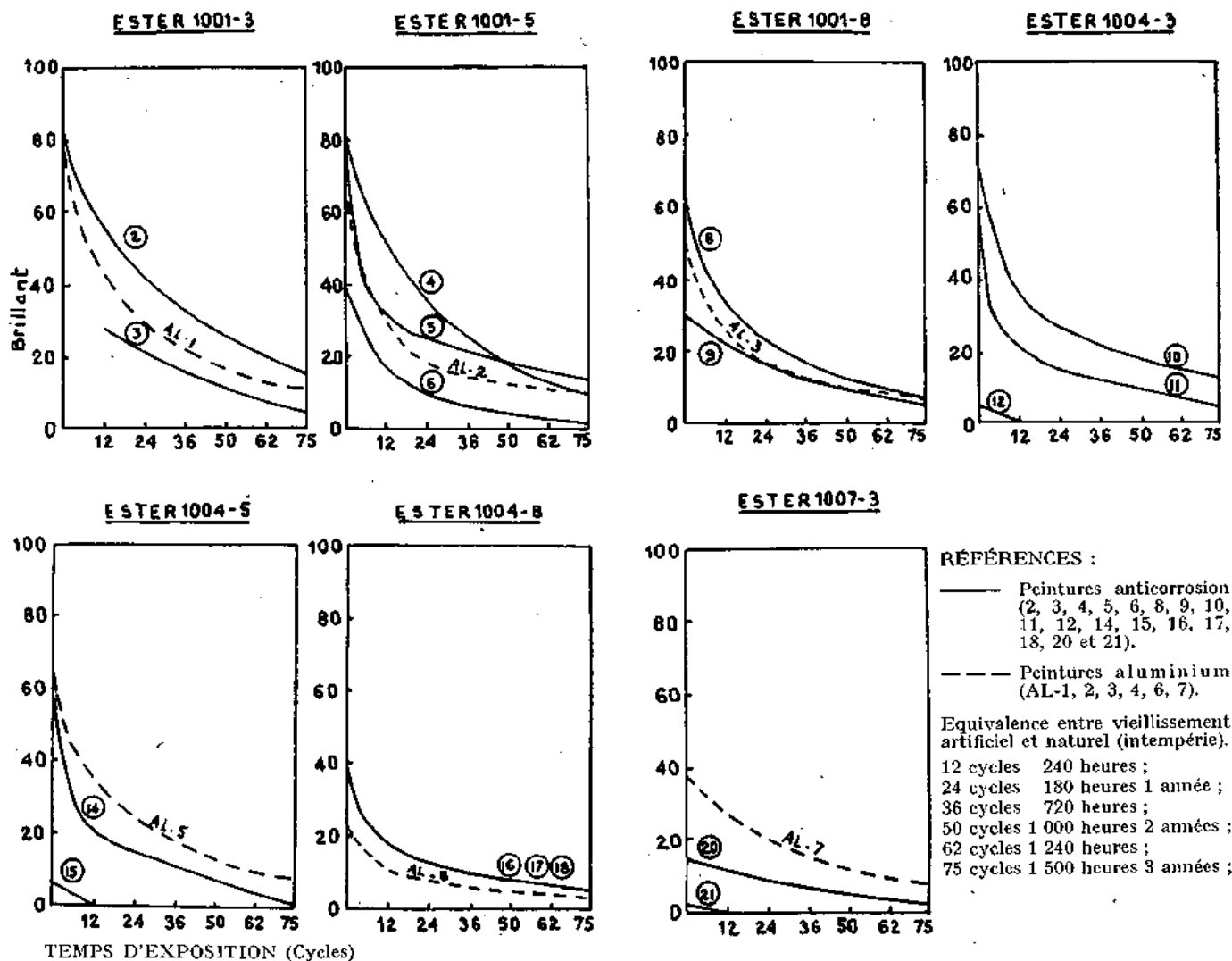


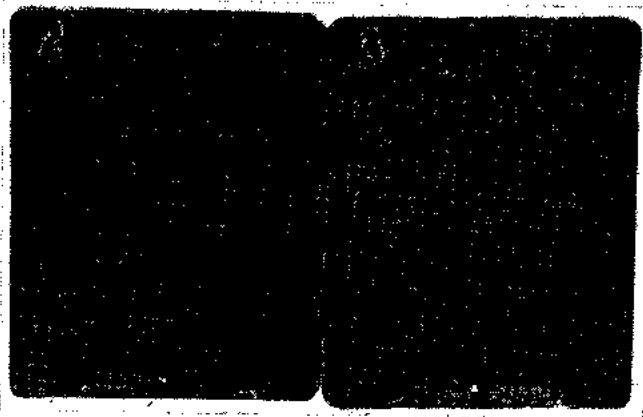
Fig. 2. — Diminution du brillant des feuil de peinture (Photovolt Glossmeter 660-A) comme conséquence du vieillissement accéléré dans le Weather-Ometer Atlas.

En particulier, concernant la protection de l'acier de la plaque contre l'oxydation, on ne trouve pas de rouille visible dans les plaques, excepté dans la partie inférieure qui correspond au support de l'éprouvette dans l'appareil. Dans la figure 3 nous présentons des photos des feuil de peinture qui correspondent aux

esters 1001-3, 1004-3 et 1007-3. Le reste a le même aspect.

On a procédé à l'élimination du feuil de peinture avec un solvant organique (alcool, benzène, acétone), et on a trouvé une légère oxydation dans les plaques correspondant aux peintures 4, 5, 6, 8, 18 et 20. Pour le reste

Ester 1001-3



AC-2

AC-3

Ester 1004-3

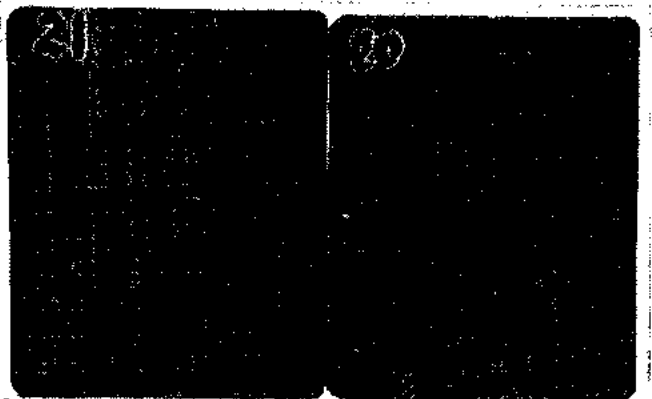


AC-10

AC-11

AC-12

Ester 1007-3



AC-21

AC-20

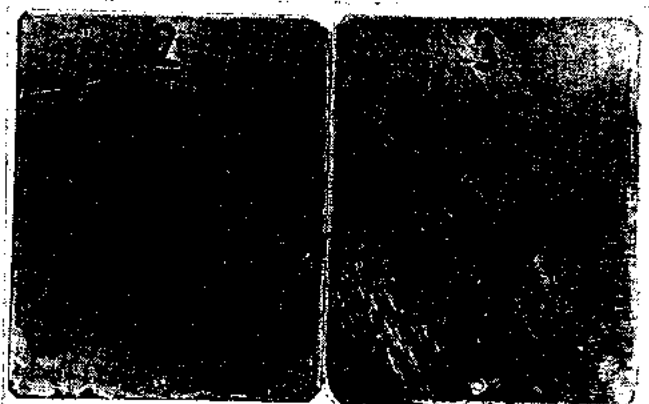
Fig. 3. -- Aspect du feuil de peinture après 1 500 heures de vieillissement dans le Weather-Ometer Atlas.

(2, 3, 9, 17 et 21) l'acier de base est complètement exempt de rouille, ce qui est confirmé par les photos de la figure 4, par rapport aux plaques de base des esters indiqués ci-dessus, et qu'on présente comme un exemple des résultats obtenus.

3.3. Essais de corrosion dans la chambre de brouillard salin.

Etant celui-ci un essai accéléré appliqué à établir le pouvoir protecteur contre la corrosion d'un revêtement, nous l'avons employé pour juger le comportement des peintures à base des esters époxy dans un climat de

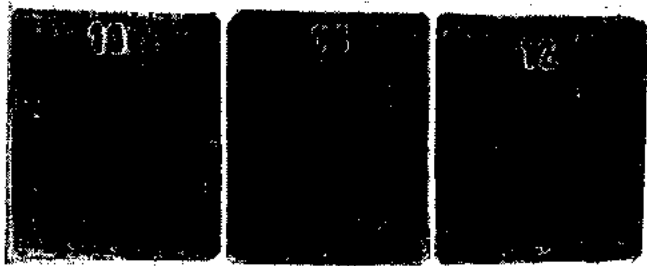
Ester 1001-3



AC-2

AC-3

Ester 1004-3

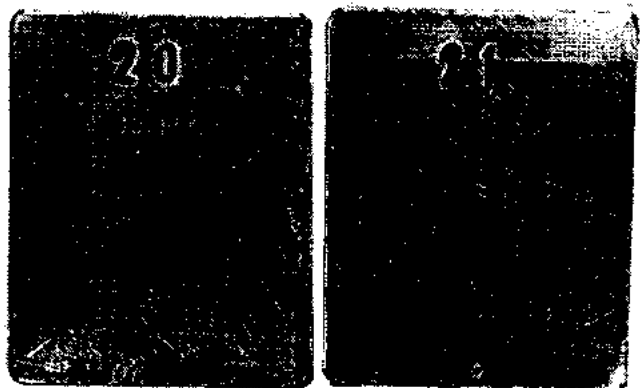


AC-10

AC-11

AC-12

Ester 1007-3



AC-20

AC-21

Fig. 4. -- Aspect de la plaque de base, pour les mêmes peintures, après l'élimination du feuil.

caractéristiques très rigoureuses (équivalent à un climat maritime). L'essai fut effectué selon ASTM D-117-54T, en pulvérisant avec une solution de chlorure de sodium 5 %, 6 heures par jour (35° C). Les éprouvettes furent tenues pendant le reste de chaque journée dans le même milieu saturé, à la température du laboratoire (20° C). La durée totale de l'essai fut de 25 jours.

Du même qu'en 3.2, on essaya avec des éprouvettes d'acier décapé avec de la peinture anticorrosion (série AC) et par le système complet (série AL). Le poids de peinture par unité de surface et l'épaisseur du feuil se trouvent dans les limites suivantes :

| | Série AC Peinture anticorrosion | Série AL Peinture anticorrosion et peinture aluminium |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Poids de peinture par unité de surface, g/m ² . | 120-180 | 135-200 |
| Épaisseur du feuil sec, microns..... | 40-85 | 50-100 |

L'observation effectuée sur les plaques après l'exposition dans ce milieu-là, nous montre seulement de petits points isolés de rouille dans les rebords de quelques éprouvettes. On pense qu'ils doivent être attribués à des défauts de préparation des mêmes.

Tout en appliquant le critérium établi dans l'échelle européenne de degrés d'enrouillement pour peintures antirouille (15), la totalité des échantillons aurait un degré d'efficacité de protection antirouille de 10 (pas de rouille), c'est-à-dire un degré d'enrouillement $R_e = 0$.

Dans le but d'approfondir l'examen des plaques, dans ce cas on élimina aussi la peinture, en examinant la surface d'acier. Dans ces conditions la valeur $R_e = 0$, correspond seulement aux peintures suivantes :

| | | |
|-----------------|------------------|------------------|
| AC-2 (1001-3-B) | AC-10 (1004-3-A) | AC-20 (1007-3-B) |
| AC-3 (1001-3-C) | AC-12 (1004-3-C) | AC-21 (1007-3-C) |
| AC-9 (1001-8-C) | AC-14 (1004-5-B) | |
| | AC-15 (1004-5-C) | |

La proportion de résine époxyde, qui est comprise entre 7,2 % (AC-9) et 20,5 % (AC-10) pour les peintures indiquées ci-dessus, semble ne pas avoir d'influence sur le pouvoir inhibiteur des peintures essayées.

Les résultats sont les mêmes pour les deux séries, recto et verso des plaques.

Un exemple de ce qu'on vient d'exposer se trouve dans la figure 5, correspondant aux éprouvettes des peintures AC-10 et AC-10/AL-10 (ester 1004-3). L'acier est complètement propre et brillant, même le rebord des éprouvettes. Pour les autres peintures indiquées l'aspect de la plaque est tout à fait pareil.

4. Essai de vieillissement aux intempéries.

Pour déterminer le comportement en service des peintures anticorrosion et d'aluminium ayant comme liant les esters époxy, on a commencé au mois de juillet 1963, un essai de vieillissement aux intempéries sur des plaques préparées de la même manière que celles qu'on a utilisées pour les essais de laboratoire.

Cet essai comporte l'exposition dans de différentes régions du pays : à La Plata, sur le toit du LEMIT (climat rural, peu contaminé), dans la zone industrielle de Buenos Aires (trop contaminée) et dans la base navale de Puerto Belgrano (climat maritime).

Après six mois d'exposition, vu la brièveté de cette période, il a été impossible d'obtenir une information valable pour juger la qualité des peintures. On peut rapporter que, jusqu'à ce moment, les éprouvettes étaient complètement exemptes de rouille et les feuil

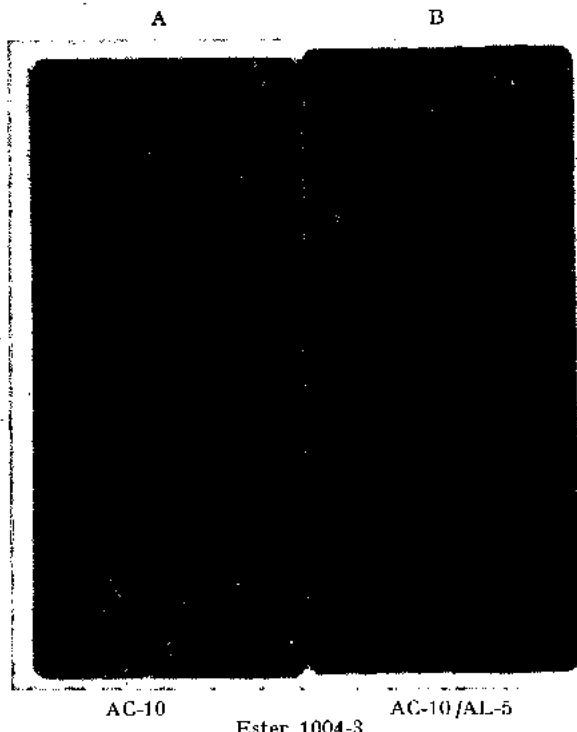


FIG. 5. — Eprouvettes correspondant à l'essai dans la chambre de brouillard salin. Le feuil de peinture a été éliminé dans le but d'établir le pouvoir inhibiteur des peintures et la présence de rouille. Les éprouvettes sont complètement propres.

de peinture montraient seulement une légère diminution du brillant.

Opportunément on fera un rapport plus complet sur les résultats de ces essais.

5. Conclusions.

Tenant compte des résultats des essais de laboratoire, qui doivent être confirmés par l'exposition aux intempéries, les peintures anticorrosion qui ont été l'objet de cette étude présentent les caractéristiques générales suivantes :

- Une excellente résistance aux agents de vieillissement accéléré, sans montrer de craquelage, cloquage, écaillage ou de la rouille visible après l'exposition dans le Weather-Ometer. Ça c'est valable non seulement pour les peintures anticorrosion préparées pour les couches de fond et de finition, mais aussi pour les peintures ayant comme pigment la poudre d'aluminium.
- Un excellent pouvoir protecteur contre l'oxydation, mesuré avec une exposition dans la chambre de brouillard salin.
- En considérant ces deux essais, les peintures anticorrosion identifiées AC-3 (ester 1001-3), 9 (1001-8), 10 et 12 (1004-3), 14 et 15 (1004-5) et 21 (1007-3) ont un degré d'efficacité 10 dans la protection antirouille, jugée en utilisant l'échelle européenne, c'est-à-dire un degré d'enrouillement $R_e = 0$.
- Pour les autres peintures, la valeur de protection est très bonne (pas de rouille visible sans éliminer le feuil), mais $R_e > 0$.
- Le différent contenu de résine époxyde dans les peintures (oscillant entre 7,2 et 20,5 %) semble ne pas avoir une importance décisive sur les résultats.

f) Un essai en service est maintenant en cours de réalisation, pour confirmer le comportement de dites peintures dans des différentes conditions climatiques.

6. Bibliographie.

1. — RASCIO V. ET BRUZZONI W.O. — Pinturas anticorrosivas, estudio comparativo de productos de industria nacional. *LEMIT*, série II, n° 78 (1959). *Rev. Soc. Quím. Méx.*, IV, n° 2, 52, (1960).

2. — RASCIO V. ET BRUZZONI W.O. — Poder anticorrosivo de pigmentos para pinturas. *LEMIT*, série II, n° 80, (1960).

3. — RASCIO V. ET BRUZZONI W.O. — Protección de estructuras de hierro mediante pinturas anticorrosivas. *Industria y Química*, 20, 35, (1960).

4. — RASCIO V. ET BRUZZONI W.O. — Pinturas anticorrosivas : su comportamiento en la protección de estructuras de acero. *Revista de Ingeniería*, X, n° 39, 15, (1962). *Industria y Química*, 22, n° 4, 225, (1962).

5. — RASCIO V. — Caractéristiques du liant qui ont une influence sur le pouvoir inhibiteur des peintures anticorrosion. *Peintures, Pigments, Vernis*, 38, n° 5, 254, (1962). *Revista de Ingeniería*, XI, n° 41, 99, (1963).

6. — RASCIO V. — Influence des conditions atmos-

phériques sur le comportement des peintures anticorrosion. 1^{er} Congrès International de la corrosion marine et des salissures, Cannes, 1964.

7. — HOOPER T.R. — The use of epon resins in surface coatings. *Paint Ind. Mg.*, 69, n° 8, 15, (1954).

8. — PAYNE H.F. — *Organic Coating Technology*, I, 311. N.Y., 1954.

9. — NORTH A.G. — Epoxyde esters. *J. Oil. Col. Chem. Ass.*, 39, 318, (1956).

10. — BRUZZONI W.O. — Esmaltes a base de resinas epoxy esterificadas con ácidos grasos de aceite de linaza. *Rev. de Ingeniería*, XI, n° 41, 87, (1963).

11. — IRAM 1119. — Pintura antióxido roja al aceite, uso marino, 1958.

12. — IRAM 1182. — Pintura antióxido de fondo, sintética, uso marino, para obra muerta y superestructura, 1961.

13. — IRAM 1186. — Pintura antióxido de fondo, colorada, a base de cromato de cinc.

14. — IRAM 1109. — Pinturas brillantes y semimates. Métodos de ensayo generales, 1960.

15. — Echelle européenne de degrés d'enrouillement pour peintures antirouille. Comité Européen des Associations de Fabricants de Peintures et d'Encres d'Imprimerie.

DISCUSSIONS

— M. van OFFEREN. — Pouvez-vous préciser le nombre d'éprouvettes par type de peinture.

RÉPONSE. — Trois éprouvettes pour chaque peinture.

ÉTUDE POTENTIOSTATIQUE DE LA PROTECTION DE L'ALUMINIUM PAR LES CHROMATES EN PRÉSENCE DE CHLORURES

PAR H. RICHAUD

FRANCE

Préambule.

La corrosion des métaux en milieu aqueux peut souvent être réduite et parfois totalement supprimée par addition de certains corps utilisés en petites quantités et souvent à l'état de traces, qui jouent le rôle d'inhibiteur.

Parmi ces produits les chromates sont bien connus pour leur pouvoir d'inhibition élevé vis-à-vis de certains métaux tels que le fer et l'aluminium.

Diverses théories ont été émises pour expliquer la passivation des métaux par les chromates ; il est généralement admis que cette inhibition est due au pouvoir oxydant de ce corps qui augmente le potentiel du métal et provoque la formation d'une couche protectrice pratiquement insoluble. L'efficacité des inhibiteurs peut d'ailleurs être mise en évidence par les courbes de polarisation anodique tracées par les méthodes potentiostatiques.

Dans une communication faite lors du XIV^e Congrès du C.I.T.C.E. à Moscou, nous avons indiqué quelques résultats concernant des inhibiteurs de corrosion vis-à-vis de l'Aluminium, dans différents milieux, et plus particulièrement dans des solutions contenant des chlorures. Nous avons ainsi mis en évidence l'influence bénéfique des chromates en milieu neutre ou alcalin (1).

Il existe différents moyens d'utiliser les chromates comme inhibiteurs, nous citerons les deux principaux :

a) Introduction directe du produit dans le milieu aqueux utilisé, on emploie dans ces conditions des sels solubles tels que les chromates ou bichromates de sodium ou de potassium.

b) Dépôt direct sur le métal à protéger du produit inhibiteur par exemple pour un câble, entre l'aluminium et l'isolant ; dans ce cas on utilise au contraire des sels pratiquement insolubles tels que les chromates de zinc ou de baryum, de manière à ne pas dissoudre trop rapidement l'inhibiteur.

A. J. CLEAVER dans son article « Problèmes de corrosion dans un câble téléphonique sous-marin ayant des conducteurs co-axiaux en aluminium » a montré par des essais pratiques que le chromate de zinc est supérieur au chromate de baryum pour la protection de l'aluminium contre l'attaque par l'eau de mer. En fait, A. J. CLEAVER préfère utiliser un mélange de chromates de zinc et de baryum, de manière à combiner l'action plus protectrice du sel de zinc et l'effet à durée plus longue du composé de baryum qui est plus insoluble en milieu marin (2).

Cette inhibition intéresse notamment la protection des câbles sous-marins en aluminium, gainés plastique. Elle est réalisée en pratique par l'interposition entre l'aluminium et la gaine plastique d'un ruban imprégné de chromates, dont le rôle est d'assurer la protection du métal en cas de détérioration de la matière plastique.

De notre côté nous avons entrepris une étude pour essayer d'expliquer l'influence inhibitrice des chromates

solubles et insolubles vis-à-vis de l'aluminium en présence d'eau de mer.

Le pH de l'eau de mer étant d'environ 8,2, on peut se rendre compte, en examinant le diagramme thermodynamique tension- pH de l'Aluminium, que l'on se trouve dans la zone de passivation (fig. 1). Dans ce

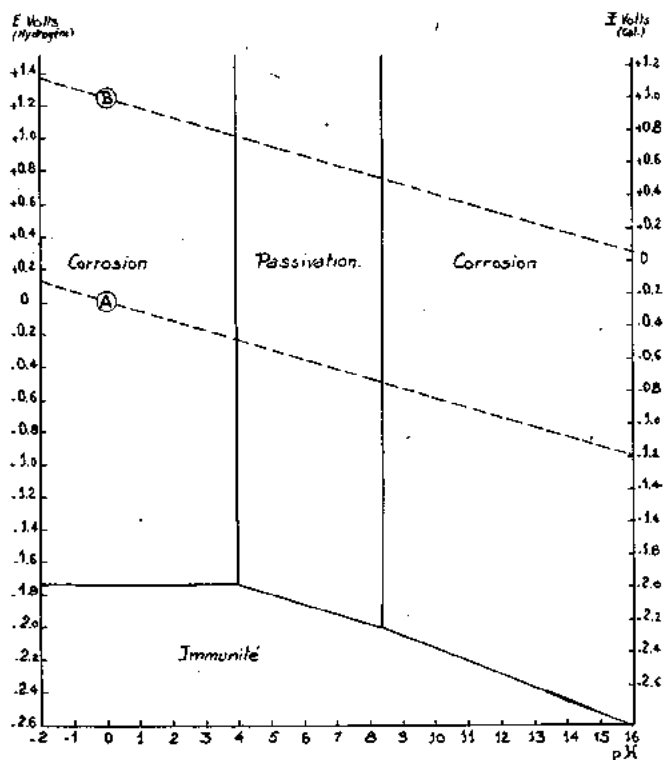


FIG. 1. — Circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation de l'Al à 25°C en admettant une passivation par un film de böhmite $Al^3 O^2$, $H^2 O$ et en prenant comme limite de corrosion une solubilité de 10^{-4} atome-gramme d'Al.

domaine d'Aluminium est recouvert d'une pellicule d'alumine dont la valeur protectrice dépend de la qualité de ce film.

Conditions des essais.

Nos essais ont été faits sur de l'aluminium 99,5 %. Nous avons étudié l'influence individuelle ou combinée des chromates alcalins solubles (potassium) et des chromates faiblement solubles (zinc et baryum) :

a) Par examen des courbes de polarisation potentiocinétiques ;

b) Par des essais pratiques de corrosion.

La surface de l'aluminium a été protégée soit par des rubans imprégnés de chromates, soit par une pâte à base d'agar-agar contenant des produits chromates, maintenue contre le métal par un enrobage de gaze.

Rubans et pâtes protectrices examinés.

Nous avons examiné 3 rubans imprégnés de chromates qui nous ont été remis par la Société Tréfinmétaux, comprenant :

- Un échantillon n° 1 qui a donné de bons résultats.
- Un échantillon n° 2 qui a donné de bons résultats.
- Un échantillon n° 3 qui a donné de mauvais résultats.

Les compositions présumées de ces rubans en g/m² sont indiquées dans le tableau ci-après :

| INHIBITEUR | RUBAN N° 1 | RUBAN N° 2 | RUBAN N° 3 |
|----------------------------------------|------------|------------|------------|
| Cr O ₄ Ba..... | 75 | 72 | 60 |
| Cr O ₄ K ₂ | 35 | 44 | 2 |

Nous avons mis en évidence, par analyse spectrale, que les rubans 1 et 2 contiennent en fait, en plus du chromate de potassium, un mélange en quantité équivalente de chromates de zinc et de baryum. Seul le ruban 3 ne renferme pas de sel de zinc.

Nous avons préparé des pâtes protectrices à base d'agar-agar, dont la teneur en chromates a été calculée de telle manière que la couche appliquée sur l'aluminium ait une teneur en chromates équivalente à celle des rubans ; nous avons utilisé les produits suivants :

- Chromate de potassium (CrO₄K₂) seul : 35 g/m².
- Chromate de baryum (CrO₄Ba) seul : 75 g/m².
- Chromate de zinc (CrO₄ Zn₂ (OH)₂, H₂O seul : 80 g/m².
- Cr O₄ K₂ (35 g/m²), + Cr O₄ Ba (75 g/m²).
- Cr O₄ K₂ (35 g/m²) + Cr O₄ Zn₂ (OH)₂, H₂O (80 g/m²).
- Cr O₄ K₂ (35 g/m²) + Cr O₄ Ba (37 g/m²) + Cr O₄ Zn₂ (OH)₂, H₂O (40 g/m²).
- Cr O₄ Ba (37 g/m²) + Cr O₄ Zn₂ (OH)₂, H₂O (40 g/m²).

Courbes de polarisation.

Les courbes de polarisation ont été tracées dans des solutions d'eau de mer artificielle de composition :

| | |
|--------------------------|------------------------------------------|
| Chlorure de sodium..... | 30 g/l |
| Acide borique..... | 1,248 g/l |
| Phosphate disodique..... | 0,182 g/l |
| pH..... | 8,2 par addition de carbonate de sodium. |

Les méthodes potentiostatiques étant très sensibles, nous avons utilisé une solution diluée au 1/100, nettement moins agressive et permettant de ce fait une comparaison plus facile des courbes de polarisation.

Ces courbes ont été tracées en utilisant un potentiostat Tacussel à la vitesse de 2 000 mv/heure dans des solutions saturées d'oxygène à la température de 25°C.

Essais pratiques.

Ils ont été effectués sur des tôles d'aluminium immergées pendant 21 jours à 25°C dans de l'eau de mer artificielle, non diluée, en opérant sur métal :

- a) Non protégé ;
- b) En contact avec un ruban non lavé ;
- c) En contact avec un ruban lavé 2 heures dans l'eau distillée à température ambiante ;

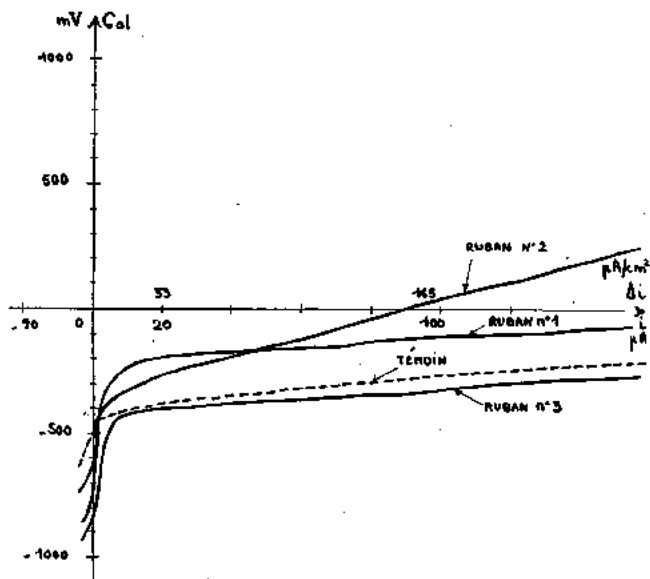


Fig. 2. — Courbes de polarisation, dans de l'eau de mer, sur Al 99,5 protégé par différents rubans.

d) Protégé par une pâte contenant des chromates. Avant immersion les plaquettes ont été simplement dégraissées à l'alcool éthylique.

RÉSULTATS

A. — Etude potentiostatique.

Les courbes de polarisation représentées sur la figure 2, mettent en évidence, par rapport au métal non protégé, l'action inhibitrice des rubans 1 et 2. Elles montrent également la nette infériorité du ruban 3.

L'examen de la figure 3 fait apparaître l'avantage

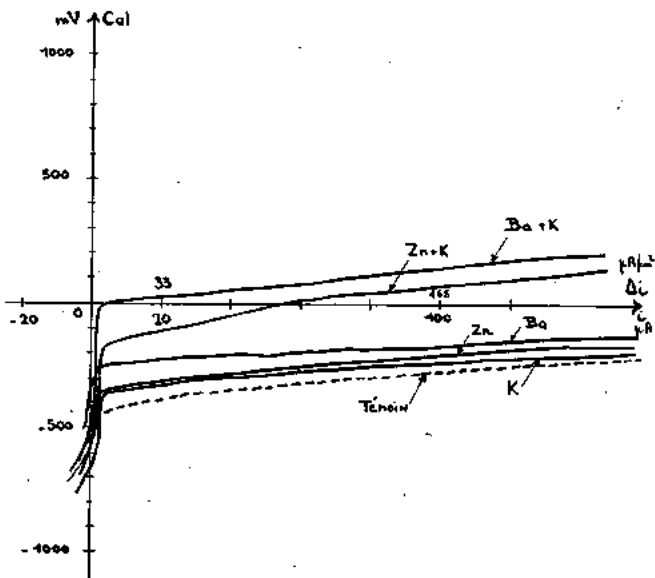


Fig. 3. — Courbes de polarisation, dans de l'eau de mer, sur Al 99,5 protégé par une couche de chromate à l'état de pâte.

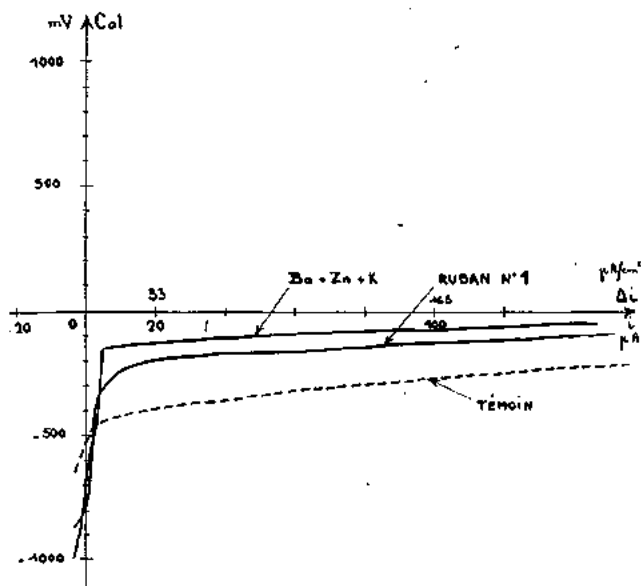


Fig. 4. — Protection comparée de l'Al 99,5 inhibé soit par un ruban imprégné soit par une couche de chromate à l'état de pâte, de même composition.

du mélange d'un chromate alcalin avec un chromate peu soluble (potassium avec zinc ou baryum).

Enfin sur la figure 4 on peut se rendre compte de la similitude des résultats obtenus soit avec le ruban 1, soit avec une couche pâteuse de composition voisine.

La figure 5 représente une photographie de morceaux de rubans n°s 2 et 3, qui ont été maintenus en contact avec l'échantillon d'Aluminium lors du tracé des courbes de polarisation. On peut se rendre compte

RUBAN n°2

RUBAN n°3

Fig. 5. — Aspect des rubans après essai potentiostatique.

que le ruban n° 2 (bon) est taché, ce qui montre qu'il s'est produit une réaction entre les chromates et l'aluminium; par contre l'aspect du ruban n° 3 (mauvais) reste uniforme et inchangé.

B. — Essais pratiques.

Nous avons rassemblé dans le tableau de la figure 6 les résultats relatifs à la protection de l'A5 dans l'eau de mer par des rubans imprégnés de chromates. On voit que l'emploi des rubans « bons » n°s 1 et 2, même en éliminant en grande partie les chromates solubles par lavage préalable, permet de supprimer totalement l'attaque de l'Aluminium; par contre avec le ruban « mauvais » n° 3, des taches brunâtres se forment à la surface du métal.

Le tableau de la figure 7 représente les résultats

| ORIGINE DU RUBAN | COMPOSITION | ASPECT DES PLAQUETTES | COULEUR DE LA SOLUTION |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| TÉMOIN (pas de ruban) | Néant | Attaque généralisée et piqûres | Incolore |
| RUBAN N° 1 | K_2CrO_4 $ZnCrO_4$ $BaCrO_4$ | Pas de changement | Jaune foncé |
| RUBAN N° 2 | K_2CrO_4 $ZnCrO_4$ $BaCrO_4$ | Pas de changement | Jaune foncé |
| RUBAN N° 3 | K_2CrO_4 (traces) $BaCrO_4$ | Taches brunâtres | Jaune pâle |
| RUBAN N° 1 LAVÉ | K_2CrO_4 $ZnCrO_4$ $BaCrO_4$ | Pas de changement | Jaune |
| RUBAN N° 2 LAVÉ | K_2CrO_4 $ZnCrO_4$ $BaCrO_4$ | Pas de changement | Jaune |
| RUBAN N° 2° LAVÉ | $BaCrO_4$ | Taches brunâtres | Jaune très pâle |

Fig. 6. — Essais pratiques, dans de l'eau de mer, de plaquettes d'Al 99,5 protégées par des rubans imprégnés.

obtenus sur Al 99,5, protégé par une couche de chromates à l'état de pâte. On constate :

a) Un gain de poids quel que soit l'inhibiteur utilisé, ce qui montre que tous les chromates examinés (potassium, zinc ou baryum) provoquent la formation d'une couche protectrice à la surface de l'aluminium.

b) Que seules les plaquettes protégées par des pâtes contenant du chromate de zinc, conservent leur aspect initial. Les échantillons protégés par des pâtes préparées seulement à partir de chromates de potassium et, ou, de baryum ont une surface présentant des taches brunes, particulièrement importantes dans le cas du sel de

| REPÈRE | INHIBITION | PERTES DE POIDS 9/m ² /mois | ASPECT DE LA PLAQUETTE | COULEUR DE LA SOLUTION |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| M | nulle | - 1,32 | Attaque généralisée et piqures | Incolore |
| K | K ₂ CrO ₄ | + 0,03 | Petites taches brunâtres | Jaune foncé |
| BA | BaCrO ₄ | + 0,03 | Grosses taches brunâtres | Jaune très pâle |
| Z | ZnCrO ₄ | + 0,10 | Pas de changement | Jaune |
| BAK | BaCrO ₄ + K ₂ CrO ₄ | + 0,04 | Taches brunâtres | Jaune foncé |
| ZK | ZnCrO ₄ + K ₂ CrO ₄ | + 0,05 | Pas de changement | Jaune foncé |
| BAZ | BaCrO ₄ + ZnCrO ₄ | + 0,08 | Pas de changement | Jaune |
| BAZK | BaCrO ₄ + ZnCrO ₄ + K ₂ CrO ₄ | + 0,05 | Pas de changement | Jaune foncé |

Fig. 7

baryum. Ce résultat est nettement mis en évidence sur la photographie de la figure 8.

e) L'examen de la teinte de la solution après 21 jours d'essais semble confirmer que, dans l'eau de mer, le chromate le moins soluble est le sel de baryum.

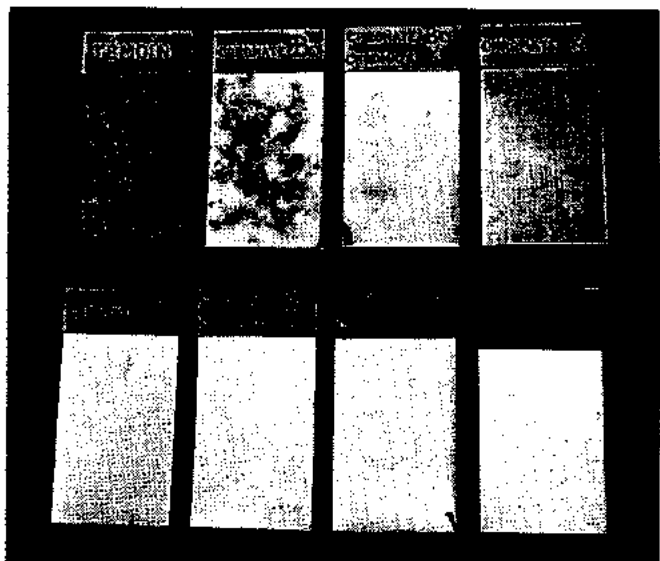


Fig. 8. — Aspect des plaquettes après immersion dans l'eau de mer.

Conclusion.

L'étude potentiocinétique des courbes de polarisation et les essais pratiques que nous avons effectués sur la protection de l'aluminium 99,5 %, par des chromates en présence d'eau de mer, ont mis en évidence les résultats suivants :

— D'une manière générale les chromates, soit solubles, soit très peu solubles, présentent un pouvoir inhibiteur très marqué. Dans tous les cas examinés, leur présence provoque la formation d'une couche protectrice à la surface du métal.

— L'aluminium ne conserve intégralement son aspect initial que s'il est protégé par un ruban ou une pâte contenant du chromate de zinc.

Les rubans examinés donnant de bons résultats

contiennent un mélange des 3 chromates de potassium, zinc et baryum. Le mauvais ruban ne renferme que du chromate de baryum et des traces de chromate de potassium.

— Les courbes de polarisation montrent notamment l'intérêt de l'emploi d'un mélange de chromates très solubles, et de chromates peu solubles.

Les rubans utilisés en pratique pour la protection des câbles d'aluminium gainés plastique, contre l'action de l'eau de mer, contiennent en fait 3 chromates différents, dont chacun joue un rôle particulier.

Nous pensons donc que le chromate alcalin (potassium ou sodium) par suite de sa grande solubilité forme presque instantanément une couche protectrice lorsque l'aluminium entre en contact avec l'eau de mer, mais pour la même raison il est très rapidement éliminé et de ce fait ne possède qu'une action éphémère. Le chromate de zinc possède un pouvoir inhibiteur très accentué et d'assez longue durée. Le sel de baryum bien qu'ayant un pouvoir protecteur assez limité présente un effet inhibiteur de très longue durée par suite de sa faible solubilité.

BIBLIOGRAPHIE

1. — H. RICHAUD. Application des courbes de polarisation à l'étude des inhibiteurs de l'aluminium, notamment en présence de chlorures (XIV^e Congrès du C.I.T.C.E. 1963).

2. — A. J. CLEAVER. 1^{er} Congrès de Corrosion métallique du 10 au 15 avril 1961 à Londres.

DISCUSSIONS

— M. LE BOUCHER (France). — Demande si l'on peut expliquer la différence d'efficacité entre chromates de zinc et de baryum.

RÉPONSE. — M. RICHAUD précise que celle-ci est liée à la solubilité.

— M. LE BOUCHER demande si l'on trouve des traces des cations fixées sur la surface protégée.

RÉPONSE. — Le conférencier précise que l'on n'a pas fait de recherches à ce sujet.

— M. PETROCOKINO demande à combien peut-on estimer la durée de l'inhibition par les bandes dans les conditions d'emploi en immersion.

RÉPONSE. — M. RICHAUD précise que la couche protectrice n'intervient qu'en cas de rupture du film plastique protecteur externe. Mais on ne connaît pas la durée de la protection à partir où l'accident se produit.

ZINC SILICATE COATINGS FOR PROTECTION OF STEEL STRUCTURES EXPOSED TO MARINE CORROSION

by J.I. RICHARDSON

AMERCOAT-EUROPA N.V.
HOLLAND

It is usually recognized that protective coatings are the most effective means of controlling corrosion on steel structures exposed to salt air or to splash and spray of salt water. Other methods such as cathodic protection are not applicable above the water line, and the use of corrosion resistant alloys is seldom economical. Many types of paint or protective coatings have been used for this purpose, some of which have been at least reasonably successful. Most of them, however, have been less satisfactory than the user hoped or expected.

A relatively new type of coating known as zinc silicate has proved to be much more effective than most systems used in the past. The success of the zinc-containing coating results from its unique ability both to serve as a barrier and to provide a measure of cathodic protection through the sacrifice of the contained zinc.

Several specific advantages are thus gained over the resinous coatings which have been traditionally used. The synthetic resin coatings, although greatly improved in recent years, usually suffer from the disadvantage that corrosion can progress rapidly at any breaks or damaged areas in the coating. It is also necessary to apply many coats to build up sufficient thickness and eliminate the possibility of porosity. Since several hours or days may be required between coats the application work is prolonged and handling of the partially coated steel pieces becomes a problem.

The zinc silicate coating overcomes most of these problems by providing complete protection in only one coat. This is possible because the zinc will protect, through sacrificial action, any small areas of bare steel, and therefore it is not necessary to have a completely continuous or impervious coating over the surface. The ability of the coating to act as an anode can be demonstrated by a simple laboratory test, in which a bare steel panel is connected to a panel coated with the zinc silicate coating, and both are immersed in a salt solution containing gelatin. If phenolphthalein is included in the solution a pink color soon develops over the entire uncoated panel, showing that it is cathodic and that hydroxyl ions are formed at the surface.

Although it may seem anomalous that the coating can sacrifice zinc and still provide long life, it is a fact that it has an exceptionally long life under most atmospheric conditions. The explanation can be seen in the data comparing the rates of corrosion of zinc and steel. (1) These data show that under most conditions zinc actually corrodes much more slowly than steel even though zinc is higher in the galvanic series. This is explained by the fact that the corrosion products of zinc are relatively inert. They also adhere tenaciously to the surface and fill porosities, thus providing a corrosion resistant barrier.

Because of these properties, zinc is a most useful material in preventing corrosion. Its value in protecting steel has been known for many years in galvanizing, and zinc dust has been widely used in protective coatings. Primers containing zinc dust and zinc oxide were formulated long ago, but the first coatings which really offered any degree of cathodic protection were the « zinc rich » coatings developed in England shortly after the war.

These coatings, based on organic binders such as chlorinated rubber or polystyrene, contained extremely high concentrations of zinc. It was postulated that 95 % metallic zinc was necessary in the dried film of the zinc rich coating for it to be effective. It was later demonstrated, however, that it was not always necessary to have this quantity. With high purity zinc and with smaller particle sizes it has been possible to reduce the percentage and still maintain effective cathodic protection.

It is true, though, that very large quantities of zinc are required with organic vehicles and that the protective value of the coating falls off rapidly if the quantity of zinc drops below this level. This is not surprising in view of the fact that the resinous binder — if present in sufficient quantity to envelop the particles of zinc — will effectively prevent passage of electrons through the film and it will be impossible for the coating itself to act as an anode. It is therefore necessary to have sufficient quantities of zinc to maintain particle-to-particle contact.

Many distinct advantages result from the use of an inorganic binder rather than a resinous vehicle. First of all the inorganic binders are not subject to disintegration by exposure to sunlight and water, and thus provide longer life. More important, perhaps, is the fact that the inorganic binder is not an electrical insulator, and therefore the entire coating can act as an anode with smaller quantities of zinc. Munger (2) has reported tests comparing the performance of zinc rich coatings in several vehicles, which show that the inorganic vehicle provides substantially superior cathodic protection.

Tests were made by measuring the maximum width of a bare steel strip in a coated panel which is galvanically protected when the panel is exposed. Maximum protection offered by the zinc silicate was approximately twice that of some of the coatings based on organic binders containing an equivalent amount of zinc. This is an indication of the relative effectiveness in service.

The Australian inventor (3) of the first zinc silicate coatings advanced the theory that there is a chemical reaction between the steel surface and the silicate binder. The inference is that there is, then, a true chemical combination between the coating and the surface rather than a simple physical deposition.

This results in maximum adhesion and corrosion protection.

The first inorganic zinc-filled coatings were essentially mixtures of powdered zinc and sodium silicate. This mixture slowly changes in composition as zinc ions are formed and are exchanged with sodium ions in the silicate lattice. This process, however, takes place slowly and until it is completed the coating may be redissolved if it is exposed to water. The « curing » reactions, which cause insolubility, can be accelerated by treating the coating with a dilute acid or an acid salt solution to aid in the oxidation of zinc.

Recently several inorganic zinc-containing coatings have been prepared which become water resistant without the application of a separate chemical solution. Several formulation techniques are known which produce this result. A silicate solution of low alkali content can be used with a very finely divided zinc dust, or other types of inorganic binders may be employed. Among those binders presently used are phosphates, titanate esters, and other silicate esters.

Successful products have been prepared commercially using all of these methods, but it cannot be assumed that all of them produce exactly the same results. Rather striking differences in protective value and resistance are obtained with minor variations in composition. Great improvements are offered by the inclusion of certain modifiers such as metallic oxides. An example is the improvement of the zinc silicate coating which results from the inclusion of red lead. When a small amount of red lead is added, the resistance to water and salt water is markedly superior and the effectiveness in preventing corrosion at any small bare spots in the coating is greatly improved.

The zinc lead silicate coating has been extremely successful for protecting steel structures such as the off-shore drilling rigs in the Gulf of Mexico. Many of these drilling platforms have now been in service for more than 10 years without the need for any repairs in the original zinc silicate coating. On most of these structures the pipes from which the platform is fabricated were sandblasted and coated individually before they were welded together. The coating dries so quickly that the individual pieces can be handled with wire slings without the need for any prolonged drying time. Welds can easily be made on the coated pieces without any difficulty and without any loss in strength. This has been demonstrated by several series of tests of butt welds on plates of varying thickness. Welds are easily touched up later because the adjacent coating is not damaged.

Other examples of the use of this coating are steel caissons, piers, steel piling, and ships' hulls and decks. The extreme abrasion resistance of the coating gives long life even when exposed to severe rubbing and scraping.

Application of these coatings is very simple using conventional spray equipment. The only requirement is that the steel surface must be blast cleaned before the coating is applied. All rust, scale, and organic matter must be removed. Thus far it has not been

possible to apply the zinc silicate coatings with airless spray equipment because the coating material tends to cause extreme wear of the pump. It has been reported, however, that a new type of pump using a rotating screw instead of a reciprocating plunger can be used successfully.

It is not normally necessary to apply any topcoat over the zinc silicate coating when it is exposed to marine corrosion, but organic coatings can be applied for the sake of appearance when desired or when additional chemical resistance is required. The zinc coating must first be allowed to cure for the proper period of time which varies according to the composition of the binder. Then overcoating can be done with a wide variety of topcoats, but the best results will be obtained when using alkali resisting coatings because of the alkaline nature of the zinc.

The improvement in performance of organic coating resulting from the use of the zinc coating as a primer is rather surprising, and shows that underfilm corrosion is a more important factor in paint failure than is ordinarily recognized. The benefit resulting from this combination of coatings has been reported by Mr. Kenneth Tator (4). A complete series of tests were made in various environments in the United States.

Coatings were applied to a type of panel developed by Mr. Tator, which simulates the complexities of fabricated structures and tests the ability of a coating to protect sharp edges and rough welds. Evaluation of epoxy coatings on these panels showed in a striking way the value of the zinc silicate coating as a primer. An epoxy coating applied over sandblasted steel showed heavy corrosion on edges after less than two years exposure on the Gulf of Mexico. The same epoxy coating applied over the zinc silicate coating showed no appreciable corrosion after four and one half years of the same exposure. Thus the combination of zinc silicate and organic coating offers the ultimate value in protective systems.

These examples of the uses of the zinc silicate coatings, along with the foregoing explanation of their composition, show that they offer an exceptionally effective method of protecting steel structures exposed to marine corrosion. This development is an example of the many striking improvements in corrosion protection techniques which are now available to the corrosion engineer.

REFERENCES

1. — HUDSON and STANNERS. Effect of Climate on Corrosion. *Journal Applied Chemistry*, 3 (1953) 86-96.
2. — C.G. MUNGER. Comparing the Properties of Zinc Dust Coatings. *Materials Protection*, March, 1963, page 9.
3. — V.C.S. NIGHTINGALL; Patents 104 231 (Australia), 505 710 (Great Britain), 2 462 763 (U.S.A.).
4. — KENNETH TATOR. Sacrificial Metals as a Base for Organic Coatings. *Ind. and Eng. Chem.* 50, 77A - 78A (1958).

DISCUSSIONS

— Le docteur MAYNE ouvre la discussion en rappelant d'abord les propriétés générales des peintures riches en zinc qu'il a étudiées voici près de quinze ans. Il propose une explication de leurs propriétés par la conductibilité électrique des oxydes de zinc.

Dr. MAYNE. — I should like to comment on the mechanism of protection by zinc silicate coatings. These coatings protect by virtue of their high zinc dust content. In order for zinc dust to protect steel against corrosion it is essential that there should be electronic contact between the zinc dust particles and the steel, otherwise the flow of electrons necessary for the cathodic protection of the steel cannot take place.

Aluminium, magnesium and zinc powders have been examined and it has been found that zinc dust is the only one which fulfils this condition. The reason is that zinc oxide, which covers each particle of zinc dust, is an electronic conductor, whereas the oxides of aluminium and magnesium are not. Zinc oxide contains more zinc than that given by the formula ZnO , the excess zinc being interstitial.

When zinc dust is dispersed in an aqueous solution of a silicate, phosphate or chloride and applied as a paint it is possible that, owing to the low viscosity of the vehicle, the zinc dust particles rapidly make contact and the zinc silicate, phosphate or chloride, which slowly forms and constitutes the binder, is formed around this matrix of zinc dust particles, which remain in contact. It is assumed that the zinc compound, which forms the binder, is not an electronic conductor.

— M. MARTINEZ (France) demande à M. RICHARDSON qu'elle était l'épaisseur des films de peinture au zinc silicaté lors des essais en immersion marine.

REPLY. — 75 à 100 microns.

— M. MARTINEZ demande si l'on a réalisé des épaisseurs de film supérieures à 120 microns et, dans ce cas, si l'on a rencontré des difficultés d'application.

REPLY. — M. RICHARDSON answers that they did not find it necessary to increase the film thickness.

— Mr. Mac CLEASTER (U.K.) asks what was the maximal temperature useful with this kind of painting.

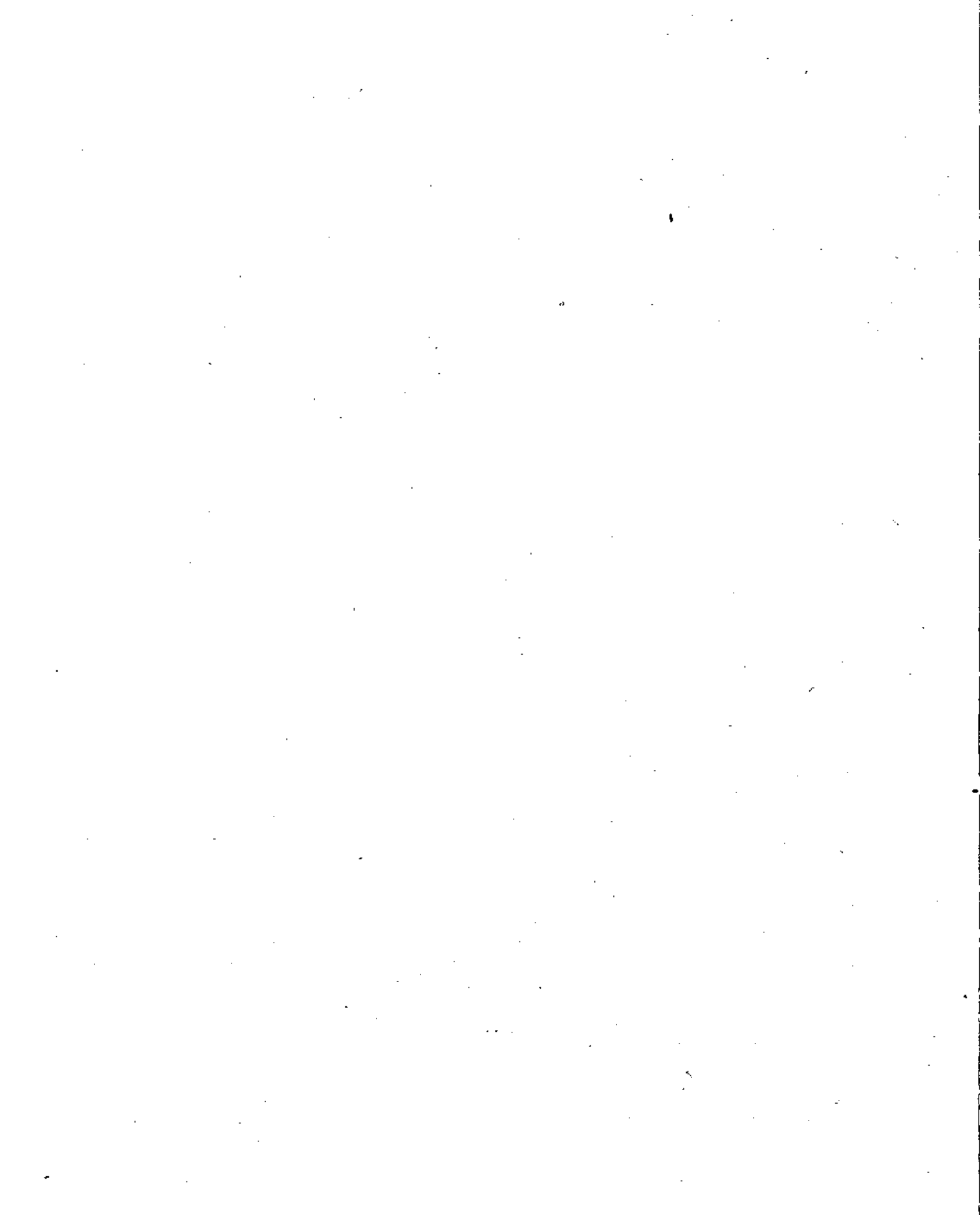
REPLY. — M. RICHARDSON thinks it to be 700° C.

— Mr. J.P. MAY (U.S.A.). — The protection of steel by zinc rich coatings or by zinc silicate coatings is largely attributed to a cathodic protection mechanism requiring the consumption of zinc in the film. An additional or secondary mechanism must be involved because there is not enough zinc in the film to provide long term protection by alkali cathodic protection. Perhaps the alkali and zinc corrosion products provide this long term protection rather than the cathodic protection alone. The author's comments are invited.

REPLY. by Dr. MAYNE. — The films formed by zinc rich paints are porous and in the early stages of immersion the electrons supplied to the steel by the zinc are removed by interaction with water and oxygen with the formation of hydroxyl ions, this is the normal cathodic reaction in neutral solutions.

Consequently alkali is formed underneath the paint coating on the surface of the steel i.e. at the point where it is most required. This alkali passivates the steel and in the presence of divalent ions, derived either from the coating or the sea water, a layer of adherent hydroxide, subsequently converted to carbonate or basic chloride, is formed on the steel surface. It is true that while this is proceeding the pores in the paint film may be sealed, but this is incidental. Zinc rich polystyrene paint, which has been applied to steel and exposed for some time to sea water, cannot be removed with benzene.

Electronic contact between the zinc dust particles and the steel is essential in the early stages of immersion; however upon exposure this contact is slowly lost, but the paints still provide excellent protection due to this very adherent compact layer, which is formed on the steel surface. The initial period of electronic contact varies from a few days to several months depending on the zinc dust content of the dried film and the conditions of exposure.



CORROSION DES ARMATURES DE BÉTON ET LEUR PROTECTION PAR UN NOUVEL ADDITIF

par TH. SKULIKIDIS et TH. TASSIOS

UNIVERSITÉ TECHNIQUE NATIONALE D'ATHÈNES (GRÈCE)

Dans le présent rapport préliminaire, nous avons étudié certains cas de corrosion spontanée des armatures du béton dans des constructions intérieures et extérieures.

Des mesures de corrosion dirigée ont été effectuées en laboratoire sur des armatures, précontraintes ou non, et sur des lames d'acier. On a abouti à des conclusions sur le mécanisme probable de la corrosion de l'armature.

Un nouveau matériel anticorrosif grec (inventeur M. ARTEMIS) a été étudié et on a mesuré la tendance à la corrosion des éprouvettes recouvertes de ciment avec ou non de ce matériel. Nous avons ainsi prouvé sa capacité anticorrosive. Parallèlement nous avons étudié son influence aux qualités du béton. Ce travail en ce qui concerne les parties I et II a été financé par l'Institut Royal des Recherches auquel nous exprimons nos plus vifs remerciements.

I A. — CERTAINS CAS DE CORROSION DES ARMATURES CONSTATÉS DANS DES CONSTRUCTIONS EN GRÈCE

Le voisinage de toutes les villes grecques avec la mer est un facteur supplémentaire de corrosion de l'armature du béton armé. C'est pourquoi on rencontre des cas sérieux de corrosion de l'armature dans des constructions extérieures, qui ne peuvent pas être attribués à la qualité

des matériaux. L'ancien Professeur du Béton-Armé de l'Université Technique d'Athènes, M. P. PARASKEVOPOULOS, a constaté, depuis des années, plusieurs phénomènes de ce genre, dont quelques photos paraissent ci-après.

Sur la photo 1 on voit les fissures profondes causées sur un tambour (hauteur 80 cm, diamètre 100 cm), d'une



Fig. 1

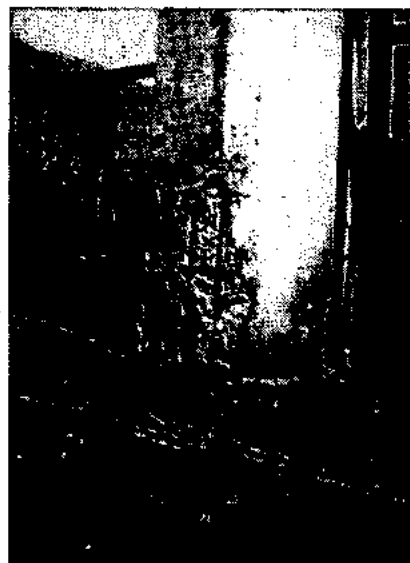


Fig. 2

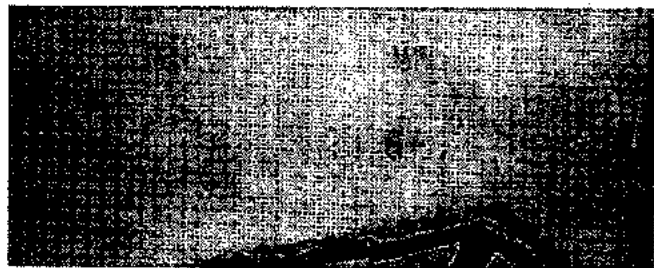


Fig. 3

colonne de l'Acropole, par le gonflement du fer, dû à sa corrosion. Ce fer servait à retenir les tambours entre eux, et s'encastrait avec du soufre fondu. Sur les autres photos on aperçoit les résultats connus de la corrosion sur des constructions diverses (photos 2-5).

Dans le cas de la figure 4 on n'a pas trouvé de fer ; il était totalement transformé en oxydes. Dans la figure 5



FIG. 4



FIG. 5

on voit les dégâts causés par la corrosion sur un pont au-dessus de la mer.

Une corrosion plus forte se produit par l'action des vapeurs dans les usines. C'est ainsi qu'on a constaté qu'après 30 années, la dalle en béton armé qui couvrait une usine de soieries à Athènes, a été totalement décomposée par le gonflement des armatures dont l'épaisseur s'est trouvée réduite au tiers (photo 6).

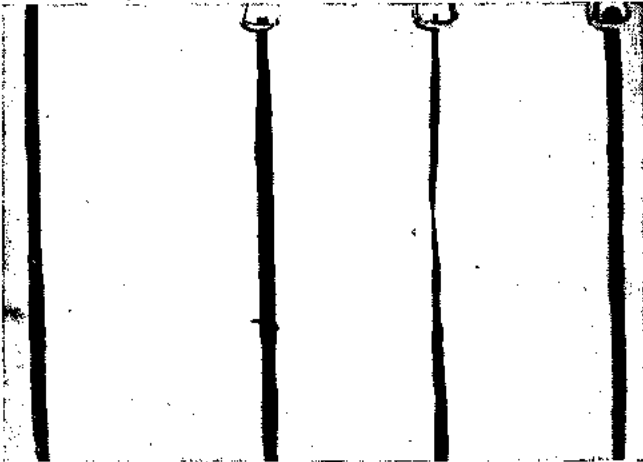


FIG. 6

Dans quelques-uns des cas ci-dessus cette forte corrosion peut être attribuée à des erreurs de construction telles qu'une composition mal proportionnée du ciment-eau-agrégats, ou l'emplacement défavorable des armatures en contact direct avec le coffrage (photo 7).

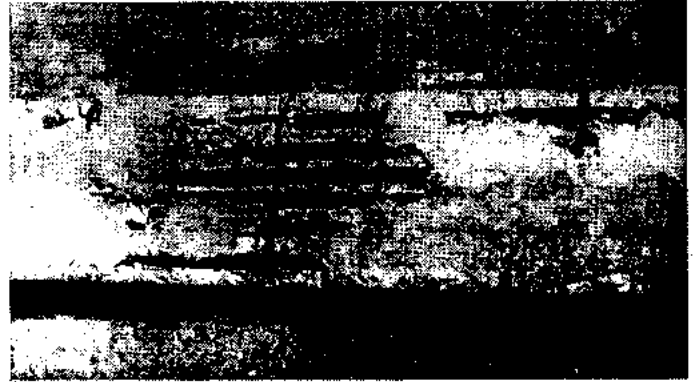


FIG. 7

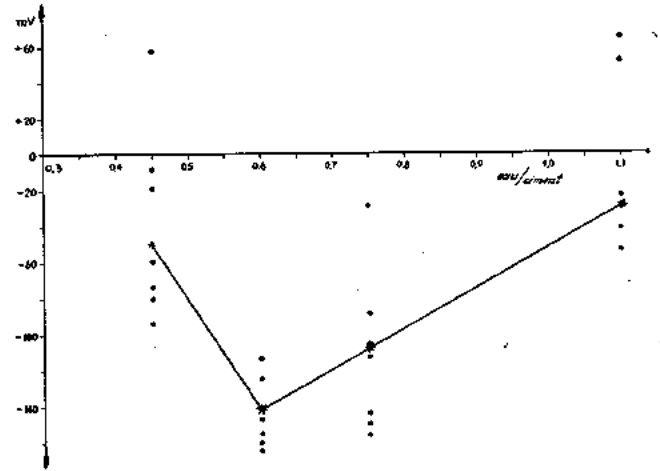


FIG. 8

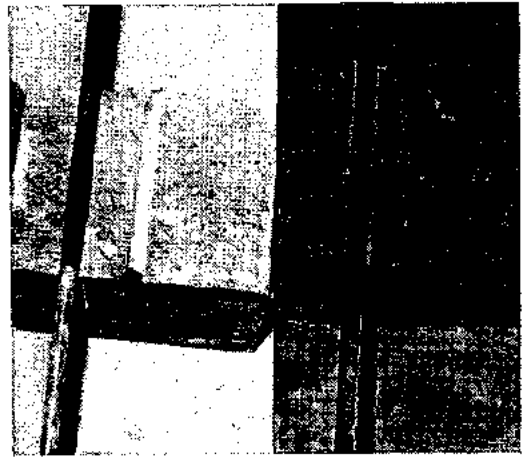


FIG. 9

Il est intéressant à signaler que la meilleure protection de l'acier dans le béton est obtenue par une plasticité considérable du béton frais. Ce qui prouve que les dosages faibles en eau ne confèrent pas une protection satisfaisante, quoique la résistance mécanique du béton correspondante augmente. On sait par exemple que la résistance mécanique est relativement augmentée pour une proportion eau-ciment 0,4-0,5, tandis que, quand on

mesure le potentiel des spécimens du béton armé par rapport à l'électrode de calomel, on trouve, comme on le voit dans le diagramme n° 8, que la proportion la plus favorable pour la protection est de l'ordre de 0,6, où se trouve le minimum du potentiel.

Du point de vue des constructions, on sait qu'une pièce en béton armé conservée dans l'eau, voit l'adhérence de ses barres augmenter par rapport à la même pièce

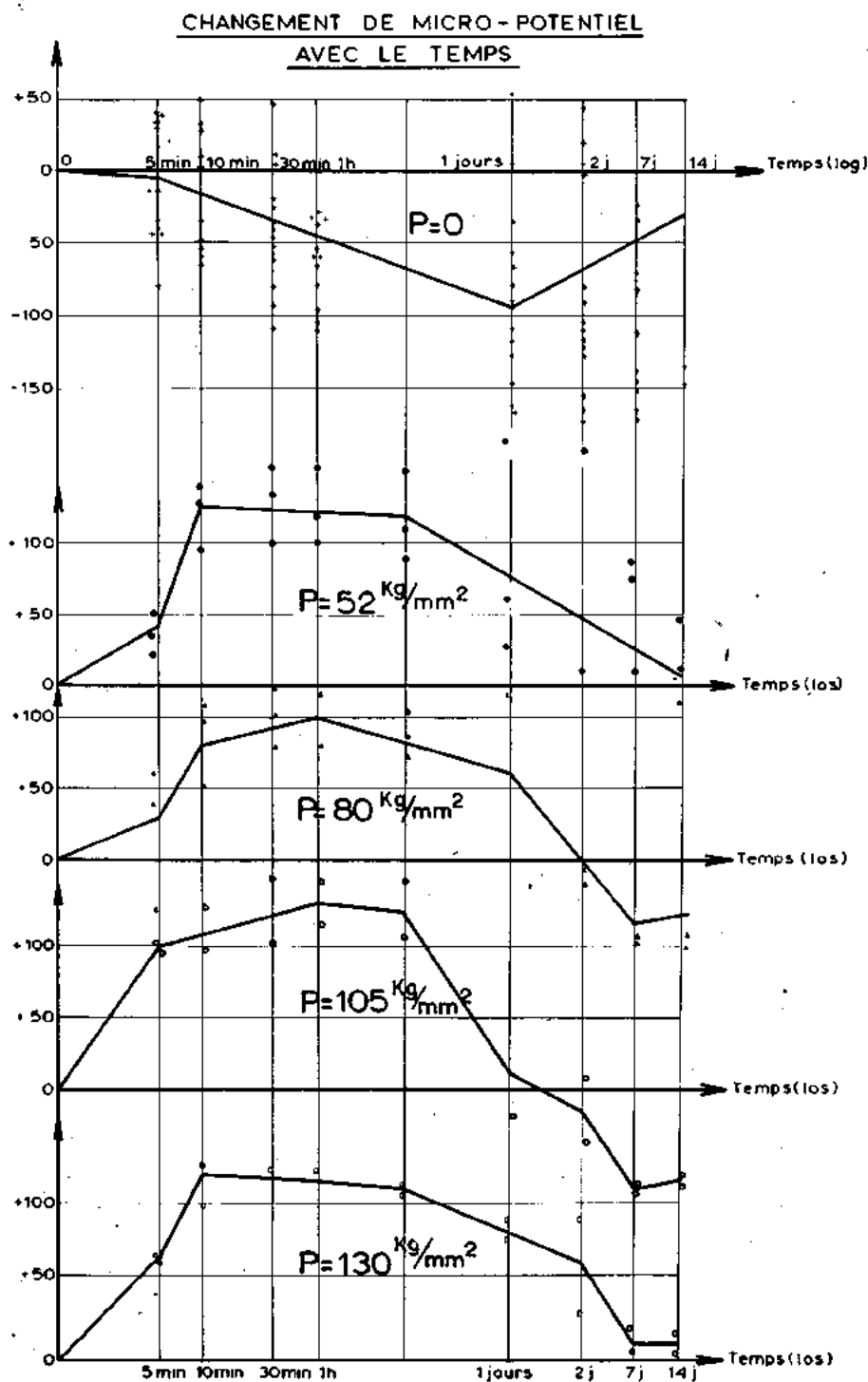


FIG. 10. — Changement de micro-potential avec le temps.

conservée à l'air. Après deux ans de conservation, les résultats ont été respectivement 25 kg/cm² et 16 kg/cm². Ceci est dû à l'augmentation considérable des contraintes de compression agissant perpendiculairement à la surface des barres, grâce au gonflement, même léger, de ces barres à la suite de la corrosion (photo 9).

I B. — CORROSION DES ARMATURES DU BÉTON SOUS CONTRAINTE (Recherche spéciale de M. T. TASSIOS).

On sait que la synchronisation d'une corrosion avec contrainte, ou fatigue, confère à ces sollicitations un résultat commun : RUPTURE par fragilisation sans avoir toujours une diminution de la résistance appréciable.

En principe, une corrosion devient plus efficace autant que le matériel ou quelques-uns de ces points se comportent plus « anodiquement » ; et la contrainte rend l'acier plus anodique.

Nous avons pu vérifier expérimentalement ce phénomène dans le cas d'une contrainte de traction avec des centaines de mesures de potentiel, malgré le caractère aléatoire de ces variations. Les mesures ont été faites avec potentiomètre de compensation en (mV), utilisant

l'acier considéré comme électrode, l'autre électrode-standard étant le calomel. De telles mesures ont été effectuées sur aciers de précontrainte (135/155) (fig. 10).

On voit que l'acier sous contrainte devient plus anodique, indépendamment de la grandeur de P, c'est-à-dire de la contrainte de traction.

La conclusion selon laquelle « la contrainte rend l'acier plus anodique » prend sa pleine vérification dans le cas de la sollicitation en torsion (fig. 11).

Ayant attribué tous les résultats de cette nature au comportement des dislocations ioniques du métal, nous nous rappellerons qu'en effet les dislocations ne sont sensibles qu'uniquement aux contraintes agissant dans leurs plans, donc contraintes de cisaillement.

Il faut dire tout de suite que cette augmentation du potentiel n'a pas lieu à tous les points du métal. C'est seulement dans les joints des grains et encore à quelques points de ces joints que l'augmentation de l'anodicité devient appréciable. C'est la raison pour laquelle, si les mesures ne se font pas au même point mathématique, la dispersion devient très grande.

On sait que les contraintes (et surtout les contraintes fortement concentrées des efforts répétés) ont la faculté d'augmenter le nombre des dislocations. En effet, une contrainte de cisaillement égal à $\tau = G : 4 \pi e$ ou bien

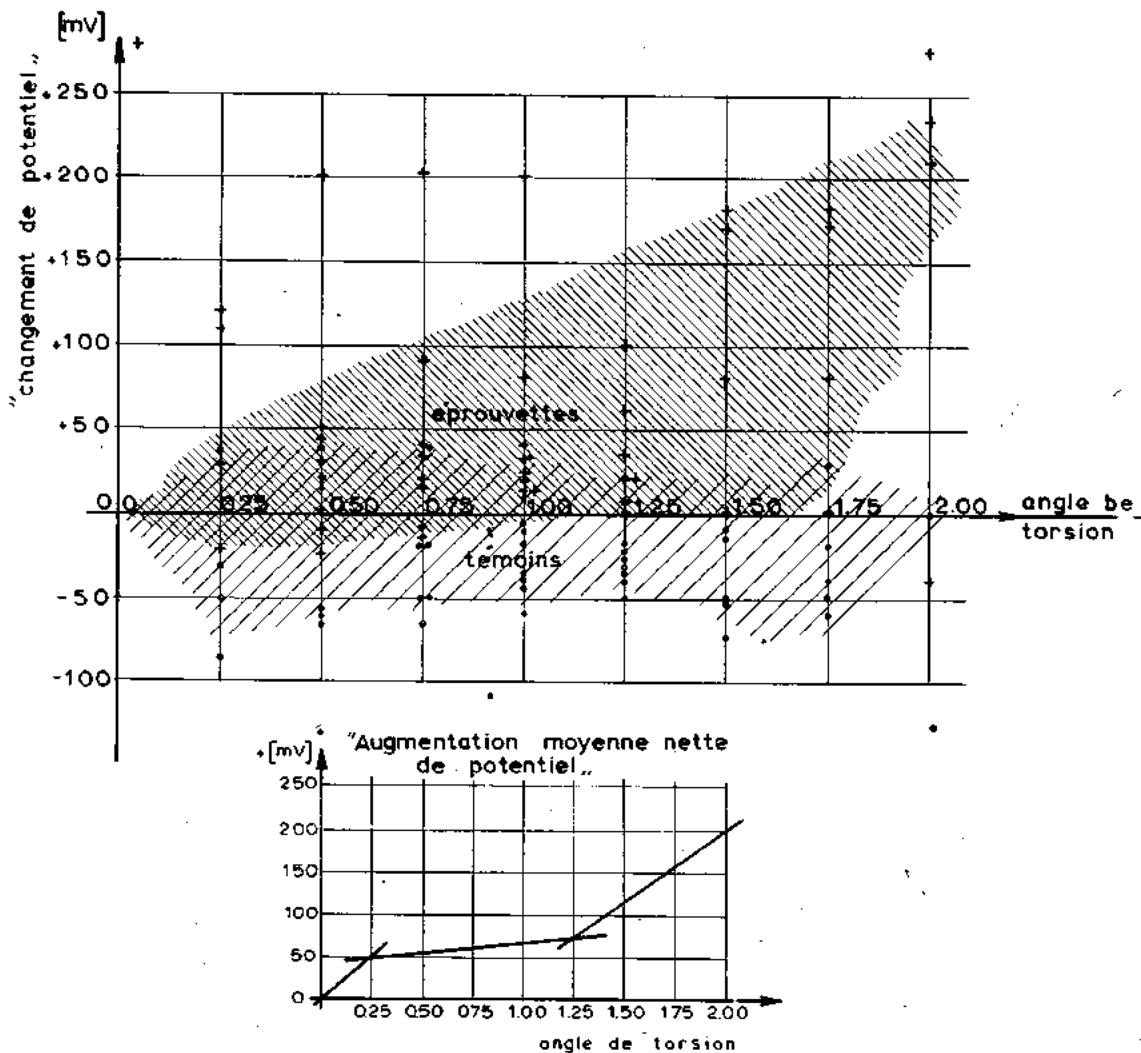


FIG. 11

$\tau = Gb : L$ (selon la création homogène ou la régénération des dislocations) en est capable. C'est ainsi d'ailleurs que la nouvelle énergie délivrée à la surface des grains contribue à l'augmentation du potentiel de ces points. Par ces points de joints qui se trouvent relativement à côté de la surface extérieure du métal, l'altération chimique devient, donc, considérablement plus efficace et plus rapide. La corrosion agit profondément dans les joints à travers des plages très étroites, étant donné que le sommet de la première « fissure » crée toujours une concentration des contraintes, ce qui fait son anodicité très remarquable. Cette anodicité, à son tour, « attire » la corrosion toujours vers le sommet, ce qui forme une fissure pénétrante et infiniment étroite. C'est ainsi d'ailleurs, que le métal est privé de sa capacité de déformation plastique qui est basée uniquement sur la mobilité des dislocations : une fois ces dislocations freinées et appauvries par les effets de la corrosion, la rupture se produira par arrachement (clivage, rupture fragile). Bien avant cette rupture, la corrosion des surfaces des grains se poursuit d'une migration intense des ions interstitiels qui, se déposant sur les surfaces où le phénomène a été déjà amorcé par le processus ci-haut, forment des oxydes.

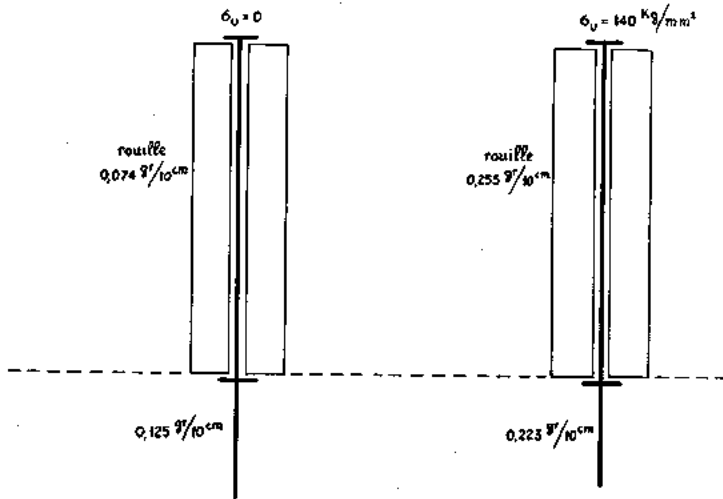


FIG. 12

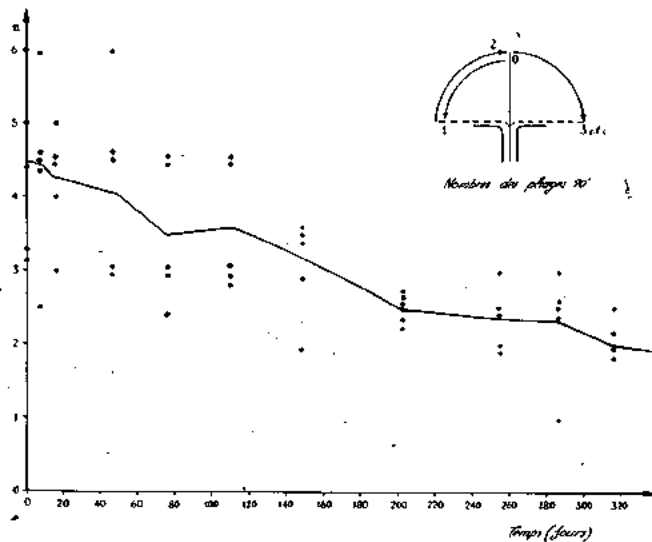


FIG. 13

A l'aide des inhibiteurs nous avons constaté que même la rouille superficielle se trouve augmentée en fonction de cette contrainte (fig. 12).

Dans la figure 13 on voit comment la corrosion graduelle d'un acier de précontrainte rend cet acier nettement plus fragile (barres enterrées dans un terrain légèrement acide). Dans le diagramme on a comme ordonnées le nombre de pliages de 90° nécessaires pour produire la rupture et comme abscisses le temps de conservation des éprouvettes dans le terrain. On voit que le nombre de pliages se trouve diminué par l'action prolongée de la corrosion.

C'est justement à cette fragilisation que nous avons attribué en Grèce un accident de corrosion fissurante des câbles de précontrainte qui par négligence, n'étaient pas injectés. La rupture brutale est survenue 4 mois après la mise en tension. Les photos 14 a et b sont très marquantes.

Bien que certains cas de corrosions peuvent être attribués à des erreurs de construction, la corrosion continue à constituer un problème aigu malgré les efforts qui se font pour la retarder en ajoutant dans le béton des additifs répressifs appropriés. Ceci est dû, à notre avis, au fait que le mécanisme de la corrosion spontanée à des températures basses n'a pas encore été pleinement éclairci parce que, entre autres, il est lent et ne s'offre pas facilement à des mesures.



A



B

FIG. 14. — Sections transversales et longitudinales d'un fil précontraint $\varnothing 7$, rompu par fragilisation corrosive 4 mois après sa mise en tension. Ces fils n'étaient pas protégés par injection de ciment.

II. — OBSERVATIONS QUANTITATIVES DE CORROSION SPONTANÉE ET DIRIGÉE (Recherche spéciale du Professeur Th. SKULIKIDIS, essais en collaboration avec M. K. SARROPOULOS, M^{me} N. HATZIDAKI et M^{lle} E. PITARA).

Afin de contribuer à ce sujet, nous avons étudié la corrosion de l'armature à des températures basses sur trois points de vue :

a) Collection de spécimens d'armature prélevés sur bâtiments d'âges différents en cours de démolition, et mesure de l'épaisseur des oxydes.

b) Oxydation anodique des spécimens d'armature et observations qualitatives de la formation des oxydes.

c) Constatation du développement de l'oxydation anodique au microscope. Voici nos mesures et conclusions sur ces trois points à l'état de nos connaissances actuelles :

A. — La reconstruction active en Grèce pendant ces dernières années nous a permis de réaliser une collection de spécimens d'armature des bâtiments démolis, dont on connaissait la date de construction. Ces spécimens, artificiellement revêtus par une matière plastique, subissaient le traitement connu de leur section transversale et l'épaisseur de l'oxyde formé était mesurée à l'aide du microscope métallographique. La figure 15 nous montre un tel spécimen.

C'est en base de ces mesures que la courbe suivante fut tracée (fig. 16).

Sur ce diagramme : « X » représente l'épaisseur des oxydes formés pendant 15 ans et ΔX l'augmentation de l'épaisseur en fonction du temps écoulé à partir de ces 15 ans. L'épaisseur X contient l'erreur de mesure de la méthode adoptée.

L'augmentation de ΔX en fonction du temps peut être considérée comme linéaire ou parabolique.

Par extrapolation, comme si la courbe était parabolique, on constate qu'elle passe par l'origine du diagramme, ce qui n'est pas le cas quand on la considère comme linéaire. On peut alors admettre provisoirement la loi parabolique. D'autant plus, que dans quelques cas nous avons pu observer sur des éprouvettes des trous axiaux, conformes à la théorie Wagner. Nous continuons ces mesures parce que d'ailleurs l'épaisseur des oxydes nous semble excessivement grande. Particulièrement si on envisage la courbe comme une parabole ($X^2 = kt$) la constante de vitesse k est égale à 7,2 mm²/an; c'est-à-dire qu'en 40 ans l'épaisseur des oxydes sera 7 mm et en 2 ans 2,4 mm. On peut expliquer cela soit en admettant pour l'oxydation la loi d'autocatalyse (forme S de la courbe), soit par le fait que, du moment où on tire l'acier du béton, on constate une corrosion accélérée et c'est justement le résultat de cette corrosion accélérée que l'on mesure.

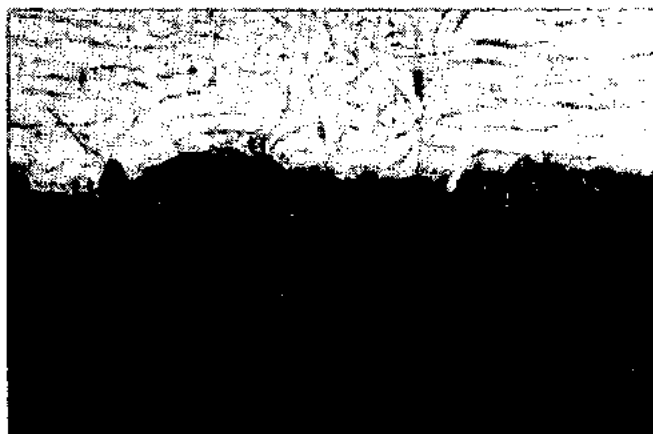
Il a été vérifié à l'aide des rayons X et des rayons électroniques, que les oxydes des spécimens ci-dessus étaient presque totalement du type Fe₂O₃. Très rarement nous avons trouvé des oxydes Fe₃O₄ et FeO au voisinage du noyau de fer.

B. — Des oxydations anodiques ont été réalisées sur des fils d'acier sous des conditions de 150 mA/dm² dans un bain de pH = 5. Nous avons prouvé que les oxydes ainsi obtenus sont du point de vue chimique et cristallographique, identiques à ceux vérifiés ci-dessus étant même créés dans la même séquence. Il n'a pas été possible d'effectuer des mesures quantitatives par cette méthode.

C. — Après les constatations ci-dessus, des mesures quantitatives du développement de l'oxydation anodique ont été effectuées. Dans ces mesures, le temps nécessaire à obtenir des conclusions est court en compa-



A



B

FIG. 15

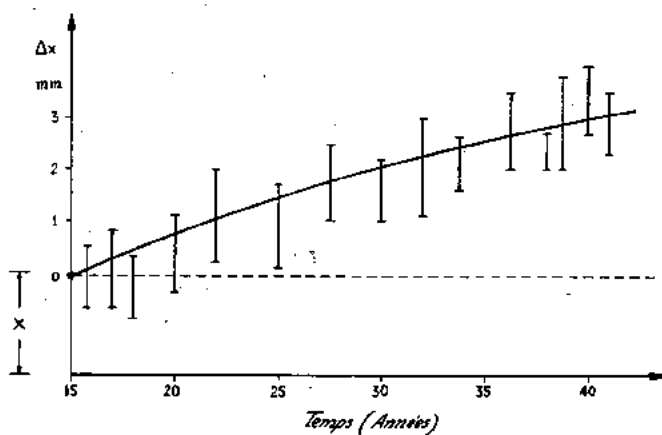
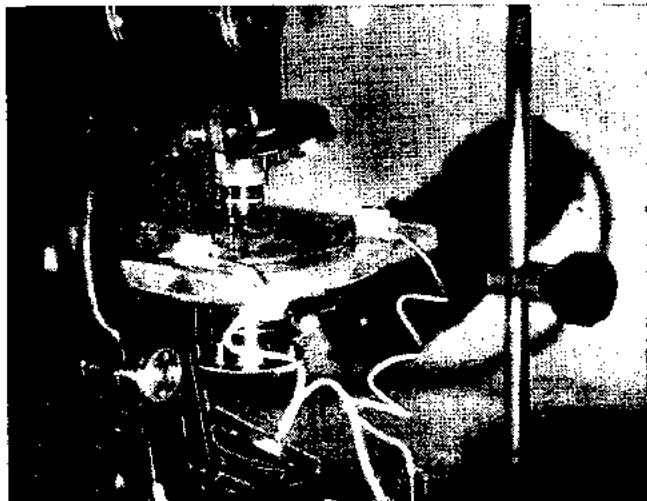
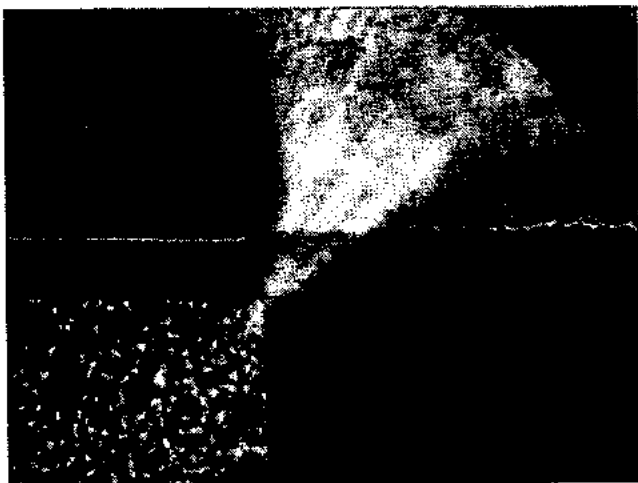


FIG. 16

raison à celui de la corrosion spontanée. A ce but des lames d'acier revêtues latéralement par de la matière plastique étaient oxydées anodiquement dans leur section et simultanément observées au microscope, muni d'un micromètre oculaire pour mesurer l'épaisseur des oxydes (fig. 17 a, b). Les conditions d'oxydation étaient de 25 mA/dm² dans un bain de pH = 5.



A



B

Fig. 17

Dans la figure on voit à gauche la matière plastique ; en haut le bain et à droite l'acier. On peut distinguer la ligne du micromètre, qui marque la surface initiale du métal, et la formation des oxydes, développés dans la direction du métal vers le bain comme la théorie Wagner le prévoit. Le diagramme suivant (fig. 18) contient les résultats de ces mesures.

Dans ce diagramme la courbe suit une loi parabolique et la constante de la vitesse est 9,33 μ^2 /min jusqu'à une épaisseur de 25 μ et 2,37 μ^2 /min au-dessus de 25 μ . Vu que ce changement de vitesse rappelle le changement de vitesse qui suit la formation de γ_1 -Al₂O₃ (Bibl. 5,6) par l'oxydation anodique de l'Al et qui marque le commencement de la formation de γ_2 -Al₂O₃ (Bibl. 5,6), on a fait une

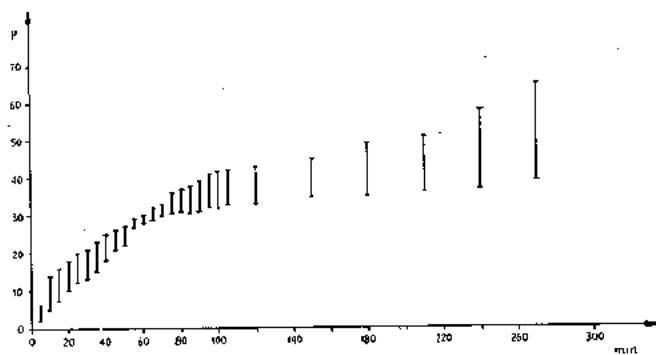


Fig. 18

analyse par rayons X et des rayons électroniques des spécimens d'une épaisseur d'oxyde de 10 μ et 40 μ . La couche de 10 μ est composée de FeO. La couche de 40 μ est composée de Fe₂O₃. Il est très probable que, pendant l'électrolyse même, le FeO d'une épaisseur inférieure à 25 μ se transforme en Fe₂O₃, et en Fe₂O₃. On continue cette recherche pour diverses densités du courant, pH et températures afin de trouver l'énergie d'activation.

Toutes les données ci-dessus peuvent amener à la conclusion que l'oxydation spontanée à une température normale suit probablement le même mécanisme qu'à des températures élevées : le facteur déterminant de l'ensemble du phénomène est la vitesse de la migration en état solide des ions de fer, réversiblement disloqués, vers la surface en contact avec l'environnement corrosif. D'autant plus que la loi d'autodiffusion des ions de fer est parabolique.

Par conséquent, un moyen efficace d'éviter la corrosion pourrait être la protection cathodique, qui s'applique déjà ailleurs. Il reste à étudier à quel degré la protection cathodique des armatures du béton armé pourrait être pratique.

III. — UN NOUVEAU MATÉRIEL ANTICORROSIF GREC (Inventeur ARTEMIS, ost. P. Nr. 202 054, B.D.P. Nr. 1 027 120, Br. P. Nr. 820 081, U.S.A.P. Nr. 3 073 709).

Dans le même ordre d'idées un nouvel additif du béton a attiré notre attention particulière.

Il a été apporté à notre laboratoire afin que nous examinions sa capacité d'étanchement. En mesurant le potentiel d'une éprouvette de béton armé contenant ce matériel et le survoltage en comparaison à celle d'un électrode de calomel, nous avons prouvé que le matériel possède des qualités anticorrosives indépendamment de la protection offerte par ce matériel, grâce à l'imperméabilisation du béton.

Depuis, on a effectué une série d'expériences et de mesures et l'inventeur a développé industriellement sa méthode de préparation. Ce matériel a été étudié dans notre laboratoire dans toutes les phases de sa préparation par une analyse thermique différentielle (A.D.T.) et par des rayons X. Il a été aussi reproduit en laboratoire.

Méthode de préparation :

Matière première : magnésite pure autant que possible (90-99 %), débarrassée, si possible, des composés de chromium et de fer et de sels sulfuriques. Il est concassé en grains de 2 à 3 cm. Par la suite, il est porté à incandescence à une température au-dessus de 1 000°C pendant un temps donné et immergé aussitôt dans de l'eau

de la température ambiante. Il reste dans l'eau plus de 24 heures. Il est de nouveau chauffé à une température au-dessus de 1000°C pour un temps donné et refroidi subitement à l'air de la température ambiante. Il est pulvérisé en présence d'une petite quantité d'acide oléique, jusqu'à ce que le pourcentage des grains colloïdaux soit égal à 30 %.

L'acide oléique sert comme moyen de peptisation de ces substances colloïdales afin qu'elles puissent être mieux dispersées dans le ciment.

III a. — CONTROLE DU PRODUIT

On a constaté par A.D.T. et rayons X qu'au premier chauffage le matériel se transforme totalement en MgO, que pendant son immersion dans l'eau il se transforme totalement en Mg(OH)₂, et qu'au deuxième chauffage il se transforme de nouveau en MgO et reste tel ensuite. Il est à noter que les résultats anticorrosifs que nous allons décrire de suite ne se présentent qu'au produit définitif et pas au MgO obtenu au premier chauffage.

D'après ce qui précède on arrive à la conclusion que le produit définitif est MgO du point de vue chimique et cristallographique. Cependant ces qualités (capacité anticorrosive, capacité d'absorption, etc.) sont tout à fait différentes du MgO préparé par la méthode ordinaire. Ceci est certainement dû au fait que cet oxyde possédera un grand nombre de défauts structurels par suite de la méthode de sa préparation ci-haut mentionnée.

III b. — MESURES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

On a mesuré les potentiels des éprouvettes de béton armé contenant cet additif en proportions diverses et en fonction du temps pendant lequel les éprouvettes sont restées à l'air, sous l'eau ou dans un four de corrosion A.S.T.M. Ces potentiels ont été comparés à ceux des éprouvettes de béton armé ne contenant pas l'additif et préparées sous les mêmes conditions.

Les résultats ne se reproduisent pas de façon satisfaisante en fonction du temps, et ne suivent pas non plus une certaine loi, mais pour le même temps les valeurs des potentiels des éprouvettes contenant l'additif sont toutes nettement inférieures à celles des éprouvettes ne contenant pas l'additif.

Nous donnons ci-dessous les valeurs trouvées.

MAXIMUM ET MINIMUM DE TENSION OBSERVÉE SUIVANT LA MÉTHODE DE PRÉPARATION

| SANS ADDITIF (mV) | | AVEC ADDITIF (mV) | |
|----------------------|---------|----------------------|---------|
| Maximum | Minimum | Maximum | Minimum |
| + 250 | - 180 | - 250 | - 320 |

Les valeurs de ces potentiels indiquent que probablement l'MgO ainsi préparé constitue avec le fer une pile galvanique d'un potentiel et d'une direction de courant comme s'il s'agissait d'une protection cathodique.

III c. — CONSÉQUENCES DE L'ADDITION DE L'ADDITIF SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES (par M. TASSIOS).

Les conséquences de l'addition de l'additif sur les propriétés mécaniques du béton peuvent être récapitulées comme il suit :

1. Retrait.

L'addition de l'additif avec un pourcentage de 0 à 20 % par rapport au ciment ne semble pas avoir des résultats sur le retrait d'un mortier normal de plasticité constante.

2. Temps de prise.

L'addition de l'additif du pourcentage ci-haut mentionné a pour conséquence un retardement de prise jusqu'à une heure environ pour les ciments PORTLAND ordinaires.

3. Durabilité.

Un béton avec 10 % de l'additif a montré un comportement plus résistant aux intempéries artificielles (cycles de -18°C + 4,5°C selon A.S.T.M. C 290).

4. Résistances mécaniques.

Les essais ont été effectués par addition de l'additif « supplémentaire ». Ceci a comme première conséquence la diminution du ciment par mètre cube de béton ainsi qu'une destruction de la granulométrie. On attendait donc une chute de la résistance de ces bétons, ce qui a été vérifié par les essais (de l'ordre de 10 % pour un pourcentage de l'additif égal à 20 % par rapport au ciment).

Au contraire, dans les cas d'une granulométrie déjà défectueuse et avec un fort dosage d'eau, cette chute était inappréciable.

Il est nécessaire de signaler que dans un mortier normal (1 : 3) l'addition de l'additif à 20 % a eu comme effet la réduction de la résistance en flexion égale à 35 %.

On peut retenir la conclusion que les effets de l'additif sont identiques à l'addition de poudres fines inertes, mais il reste à vérifier cette conclusion avec des essais de longue durée (5 à 10 ans).

V. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES

D'après les observations et mesures de la présente étude on conclue que :

a) Très probablement la corrosion spontanée de l'armature simple ou précontrainte suit le mécanisme d'oxydation d'après WAGNER.

b) Un moyen effectif de protection de l'armature du béton serait sa protection cathodique.

c) Si ceci présente des difficultés il est possible d'adopter le principe de la protection cathodique non pas en appliquant une tension extérieure mais en ajoutant au mortier un nouveau matériel anticorrosif, comme ce qui est fabriqué en Grèce.

L'additif crée un voltage de l'ordre de -0,3 V, suffisant pour la protection de l'armature.

Les conséquences de la présence de l'additif (*) dans le béton sont négligeables, à condition que de longues observations soient effectuées pour le confirmer.

(*) Le produit sur lequel nous avons basé ces conclusions est celui apporté à notre laboratoire durant l'été 1963, ainsi que celui fabriqué dans notre laboratoire selon le processus mentionné ci-haut (p. 5, § III). Il est à noter que l'étude des résistances mécaniques était faite sur des produits apportés au laboratoire avant 1963.

BIBLIOGRAPHIE

1. — J. BROCARD. « Corrosion des aciers dans le béton armé », *Annales de l'I.T.B.T.P.*, juin 1958.
2. — H. KAESCHE. « Die Prüfung der Korrosionsgefährdung von Stahlarmierungen durch Betonzusatzmittel », *Zement -Kalk-Gips*, Juli 1959.
3. — H. GERBEAUX. « La corrosion de l'acier sous contrainte », *Soudage*, novembre-décembre 1959.
4. — D. PETROCOKINO. « Les divers aspects de la corrosion des armatures dans les ouvrages en béton armé et précontraint », *Annales de l'I.T.B.T.P.*, sept. 1960.
5. — Th. SKULIKIDIS, S. KARALIS et P. MENTOJIANNIS. *Kolloid-Z.u.Z.Pol.*, 149, 6 (1956).
6. — Th. SKULIKIDIS, C. PAPATHANASSIOU et J. MARANGOSIS. *Kolloid-Z.u.Z.Pol.*, 150, 54 (1957).

DISCUSSIONS

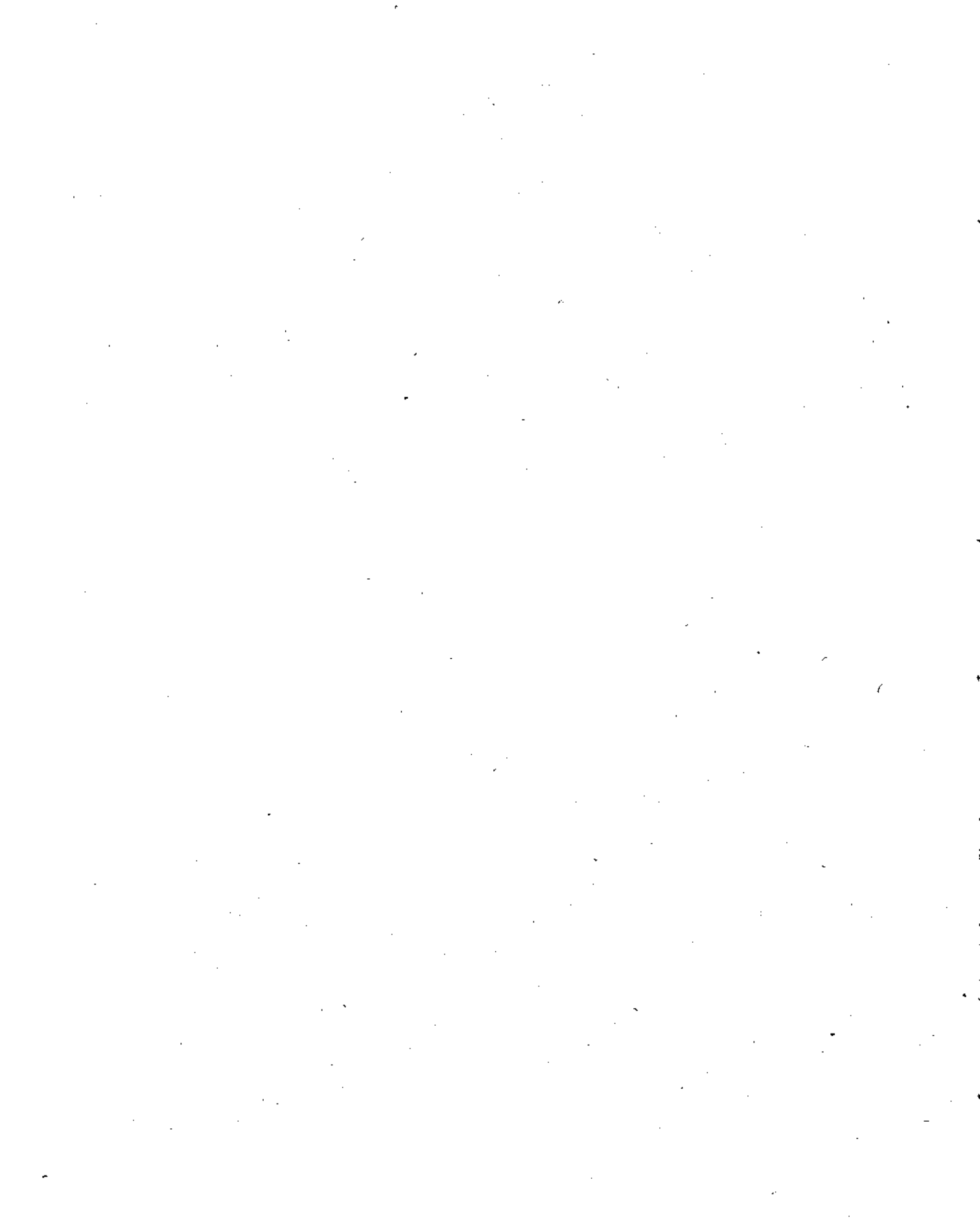
M. LÉBOUCHER (France) demande au conférencier, puisque le ciment spécial utilisé peut fonctionner comme « anode » de protection cathodique, d'où provient alors l'énergie chimique qui sera transformée en énergie électrique ?

RÉPONSE. — M. le professeur SKULIKIDIS répond en faisant remarquer d'abord qu'avec ce ciment spécial on n'a pas affaire à un électrolyte en phase liquide mais plutôt à un corps solide.

Il donne ensuite quelques explications sur la fabrication

même de l'additif pour ciment dont le matériau de base est un oxyde de magnésium. Ce matériau subit plusieurs élaborations successives du type « trempe » (chauffages élevés suivis de refroidissement brusque) et il faut admettre que de l'énergie libre est ainsi incorporée à la matière selon les notions modernes de la thermodynamique du corps solide.

En tout cas des essais entrepris en laboratoire sur des échantillons de ciment l'un avec l'additif, l'autre sans additif, ainsi que des échantillons de ciment avec additif, l'un complètement élaboré et l'autre non trempé, montrent que du courant électrique passe lors d'un court-circuitage.



ELECTROCHEMISTRY OF METALS IN SEA WATER

BY I. L. ROZENFELD, O. I. VASHKOV, K. A. ZHIGALOVA

U. R. S. S.

I. — ELECTROCHEMISTRY OF BIMETAL SYSTEMS IN STIRRED ELECTROLYTES.

The corrosion rate of metals in electrolytes depends, as a rule, on the intensity of stirring since it contributes to driving the reacting particles to and the corrosion products from the electrode, levelling the concentration of substances through the solution volume. Therefore increasing the stirring intensity should increase the rate of electrochemical reactions on which corrosion processes depend. However, at present the nature of the stirring effect on separate stages of electrochemical reaction in various electrolytes, including sea water, has been studied quantitatively very little. Hence, studying the effect of the intensity of stirring sea water on the electrochemical behaviour of metals in it has been of considerable scientific and practical interest.

This question is beyond the scope of the narrow problem associated with marine corrosion but it is of general interest for developing the quantitative theory of metal corrosion. Sea water is a characteristic neutral electrolyte and all the regularities established for it may be utilized for other neutral media as well.

The questions associated with studying the effect of the intensity of electrolyte stirring on metal corrosion in neutral electrolytes have long been investigated both in this country and abroad (1-9). The experimental data obtained as a result of carrying out this work show the corrosion acceleration (1-5), the increase of the protective density of the cathode current (6, 7), the decrease of the cathode polarizability of metals (8, 9) as the electrolyte motion rate increases. However, because of the lack of systematic investigations in this field, at present one cannot draw any conclusions on the general regularities of the corrosive and electrochemical behaviour of metals depending on the conditions of sea water stirring. It should also be noted that when the above work was carried out various, often badly controlled, procedures of reproducing the conditions of flowing the electrolyte over the metal surface were applied, which would result in obtaining non-consistent experimental results. The lack of methods of modelling under laboratory conditions of streamlining marine constructions made it impossible to transfer laboratory investigations to real marine structures.

On the basis of the convective diffusion theory worked out by LEVITCH (10) we believed it possible to develop methods of quantitative estimation of both the corrosion and electrochemical behaviour of metals in electrolytes in motion and of the current of corrosion microcells depending on the rate of the electrolyte motion.

The problem of this work has been to study principal regularities of the course of electrochemical and corrosion processes in sea water depending on the intensity of its stirring, the fundamentals of the convective diffusion theory being taken into account, as well as to study the possibility of modelling in the laboratory the work of corrosion cells arising on the plating of a ship in motion.

A rotating electrode has been chosen as a model to study the effect of streamlining (the stirring intensity) the sea water on the electrochemical behaviour of metals.

The choice of this model has been due to the following considerations.

1° In the process of rotation of a flat disk, because of the created conditions of streamlining, on its cross-cut end there arises a diffusion layer of a definite thickness identical over the whole disk surface (the so-called conditions of equally accessible surface), which leads to the uniform distribution of current density and potential over the specimen surface. This thesis is completely valid for a thin disk electrode of a rather great diameter, the disk electrode remaining in an infinitely large volume of electrolyte. However, the thickness of the diffusion layer produced on the electrode has been shown by our preliminary investigations to be practically unaffected by both the change, over a wide range, of the diameter and thickness of the electrode and the shape and the volume of the cell.

2° The thickness of the arising diffusion layer in the given medium changes only when the number of the electrode revolutions changes and it can be calculated when the physical-chemical conditions of carrying out the experiment are taken into consideration. This allows the correctness of experimental results obtained to be estimated and it also expands the possibilities of using the experimental data obtained.

3° Facility and reliability of conducting electrochemical investigations on a rotating electrode allows well reproducible experimental data to be got.

The 0.5 N NaCl solution, close in its physico-chemical properties (pH, oxygen and chloride-ion contents,

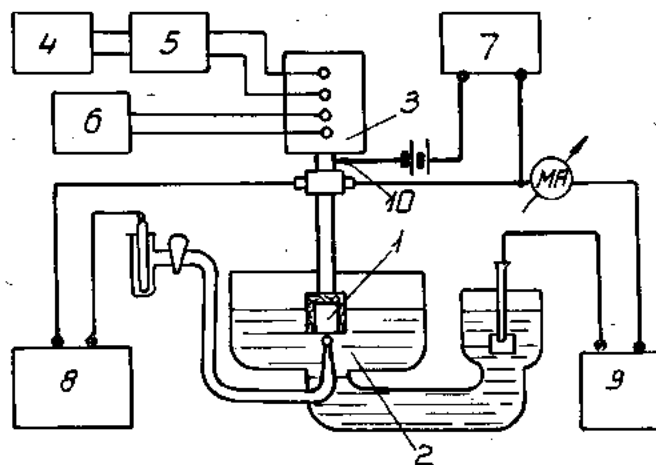


FIG. 1. — The scheme of installation for electrochemical investigations by means of rotating electrode. — 1 - Specimen; 2 - electrolytic cell; 3 - Motor; 4 - generator of sound-frequency; 5 - Amplifier; 6 - capacity magazine; 7 - Revolution counter; 8 - Cathode voltmeter; 9 - Source of polarizing current; 10 - Variable contact.

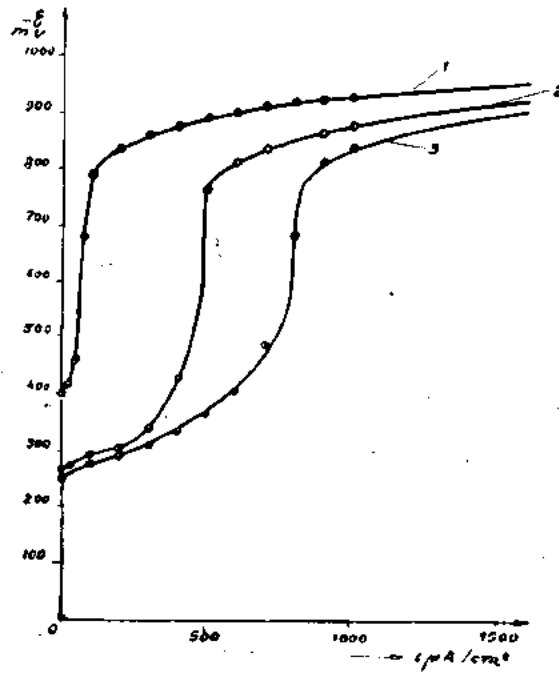
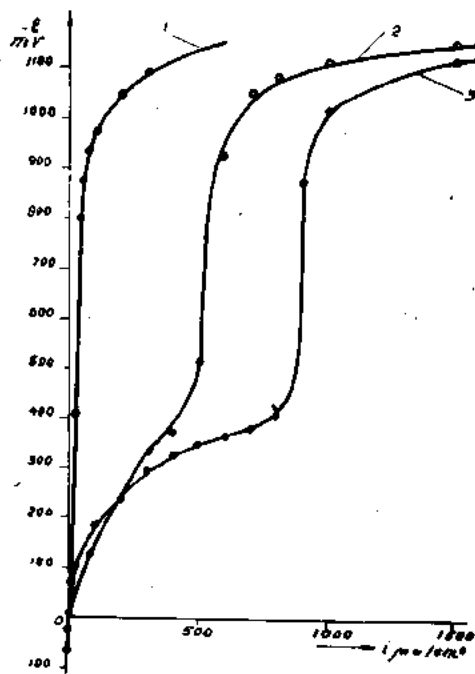
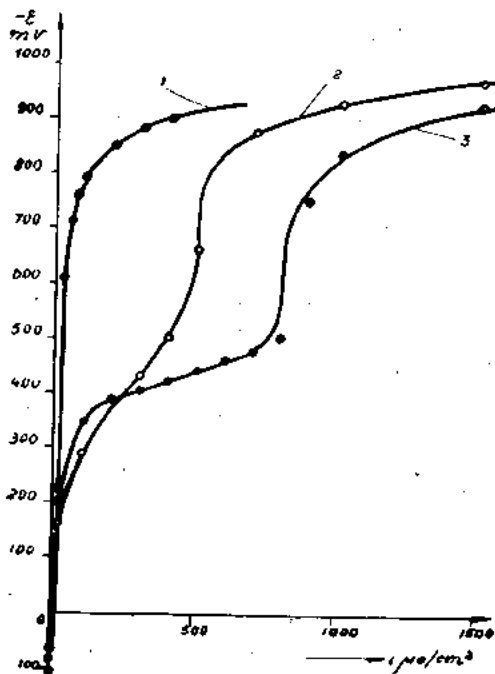


Fig. 2. — Cathodic polarization curves of different metals, taken on rotating electrode in 0,5 N NaCl solution. — a) Copper; b) Mild steel; c) Steel 18-8.

- 1° Stationary electrode;
- 2° Rate of electrode rotation 500 rev/min.;
- 3° Rate of electrode rotation 1500 rev/min.

conductivity, etc.) to sea water, has been employed as a medium during laboratory investigations.

Rotating electrodes of several types have been used in the experiments. In figure 1 is shown the scheme of conducting the electro-chemical investigations by means



of rotating electrode whose number of revolutions can change from 150 to 5,000 per minute when changing the frequency of feeding circuit. The rotating electrode was a specimen mounted on the shaft of a two-phase motor. One phase of the motor was connected through an accelerator with a generator of sound frequency; the other phase — with a capacity magazine. The rotation rate of the electrode (N r/m) is related with the frequency of feeding circuit ($f \frac{1}{\text{sec}}$) by the formula

$$N = \frac{60}{p} f$$

where p — is the number of the electromotor poles. However, this relation is valid only at capacity values characteristic to each frequency. Thus, the desired rotation rate of the electrode was attained simultaneously by the frequency change of the feeding circuit and capacity. The electrode rotation rate was measured by a special meter of revolutions, the meter operating on the principle of counting the number of impulses arising at breaking the corresponding electric circuit at the expense of work of the variable contact and proportional to the number of electrode revolutions. The specimens were polarized with the aid of a special current source. In this study cylindrical specimens were used reinforced along the generatrix with epoxy resin, the working surface area being 1.13 cm². Prior to measuring the working area was cleaned up, degreased and kept in the desiccator for not less than 24 hours.

The effect of the relative electrolyte motion rate on the low-carbon steel corrosion, on the cathodic and anodic behaviour of metals, on the value of stationary potentials as well as on the work of corrosion cells composed of heterogeneous metals has been studied.

Stirring Effect on the Cathode Behaviour of Metals.

In view of the fact that in neutral electrolytes the main process of cathode depolarization is the reaction of oxygen reduction we paid much attention to studying this reaction over the wide range of potentials.

The study of the cathode polarization curves taken at various numbers of revolutions of the rotating electrode

(up to potentials — 1,100-1,200 mV as against the hydrogen electrode) has shown the increase of the number of electrode revolutions to lead to the increase of the cathode process rate at the same electrode potential mainly at the expense of the increase of limiting diffusion current of hydrogen reduction. The curves of the figure 2 a, b, c (*) show it rather well. They represent cathode polarization curves taken on copper, low-carbon and stainless steel at various rates of the electrode rotation.

As a rule, the value of the limiting diffusion current was unaffected by the metal nature but depended on the number of electrode revolutions. In figure 3 are given the cathode polarization curves taken at 500 rev/min. of the electrode for a large number of various metals (noble: gold and platinum; passive: titanium, high-alloy stainless steel 18-8; actively dissolved under these conditions: low-carbon steel and others). The curves of this figure show that indeed for all metals, except aluminium, the limiting diffusion current value within the experimental error, was the same, i.e. it was independent of the nature of a metal. This fact confirms the present view (in particular that of ENGEL (11) that in neutral solutions which are in equilibrium with atmospheric oxygen the value of limiting diffusion current does not depend on the metal nature. The behaviour of

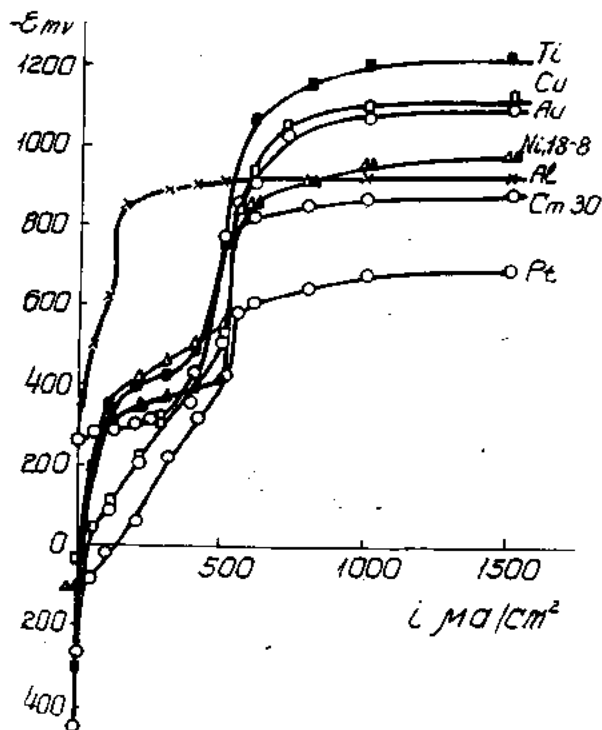


FIG. 3. — Cathodic polarization curves for a number of metals taken in 0,5 N NaCl solution at 500 rev/min of electrode.

aluminium having under the same conditions much smaller limiting diffusion current may be accounted for by the presence, on its surface, oxide films possessing electroisolating properties, which was pointed out, in particular, by AKIMOV, KLARK, PALEOLOG, etc. (12, 13).

(*) In all figures given in the present work metal potentials (E) are expressed in mV in relation to hydrogen electrode and current densities (i) in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

In figure 4 is shown, in logarithmic coordinates, the dependence of limiting diffusion current of metals, obtained by us in the 0.5 N NaCl solution, on the number of electrode revolutions per minute, up to 5,000. As is seen in the figure this dependence is of rectilinear character. The tangent of angle of inclination of this straight line to the axis of abscissas is equal to 0.5.

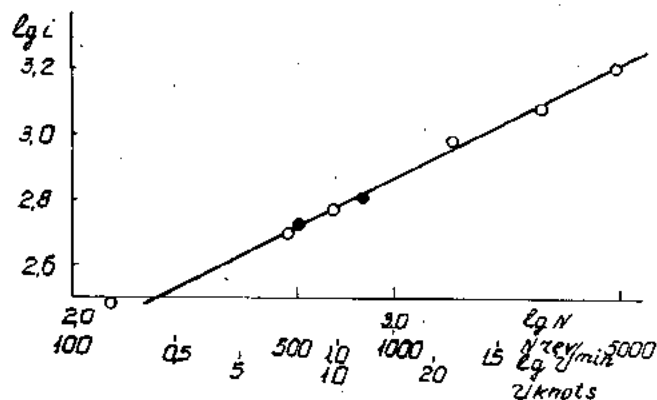


FIG. 4. — Limiting diffusion current in 0,5 N NaCl solution in dependence on electrolyte stirring intensity.

— ○ — Rotating electrode;
— ● — Ship.

Therefore the dependence of the limiting diffusion current value (i_a) on the number of electrode revolutions per minute (N) may be represented as follows:

$$i_a = KN^{0.5} \quad (1)$$

where K is a constant; in our experiments K was found to be equal to 22.2.

On the other hand, the limiting diffusion current value is known to be determined by the thickness of the diffusion layer (δ), by the concentration of the depolarizer (C_0) on the external side of the diffusion layer equal to the concentration in the bulk of the solution and by the diffusion coefficient of the depolarizer (\mathcal{D}) in the given solution.

The relation of the limiting diffusion current to the values listed may be represented as follows:

$$i_a = Fn \frac{C_0}{\delta} \quad (2)$$

where n is the number of electrons involved in the depolarization reaction and F is the Faraday number.

Taking into account the fact that for the rotating electrode the thickness of the diffusion layer is expressed by means of equations

$$\delta = 1,63 \mathcal{D}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3)$$

$$\text{or} \quad \delta = 5,05 \mathcal{D}^{1/3} \nu^{1/6} N^{-1/2} \quad (3')$$

where \mathcal{D} is the diffusion coefficient of the reacting substance, and ν is the kinematic viscosity of a solution.

Substituting expressions (3) and (3') into equation (2) one can obtain the theoretical dependence of the limiting current value on the rate of the electrode rotation.

$$i_a = 0,617 n F \mathcal{D}^{2/3} \nu^{-1/6} C_0 \omega^{1/2} \quad (4)$$

$$\text{or} \quad i_a = 0,198 n F \mathcal{D}^{2/3} \nu^{-1/6} C_0 N^{1/2} \quad (4')$$

As is seen the limiting diffusion current, according to theory should increase proportionally to the square root from the number of electrode revolutions which is in good agreement with the dependence, obtained experimentally by us, of the diffusion current value on the rate of the electrode rotation (equation 1). This gives us every reason to believe that the limiting diffusion current value for various rates of electrode rotations may be calculated according to formula (1).

The limiting diffusion current value might, in principle, be calculated by means of equations (4) and (4') if we knew the value n , i.e. the number of electrons involved in the reaction. The reaction of oxygen reduction in neutral electrolytes is usually considered to proceed with consumption of four electrons according to the scheme: $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$. However oxygen reduction according to this scheme is not always accomplished and therefore it is of considerable interest to establish the exact value n for given conditions.

The value n determining the nature of the cathode depolarization reaction may be found with the aid of the experimentally obtained dependence of the limiting diffusion current value on the rate of the electrode rotation. To find n over a wide range of the rate of the electrode rotations we made use of the following: if physico-chemical constants in equation (4') are substituted by their numerical values in the given medium ($Do_2 = 1.93 \cdot 10^{-6}$ cm² sec.⁻¹; $\nu = 1.0 \cdot 10^{-2}$ cm² sec.⁻¹; $C_0 = 2.27 \cdot 10^{-7}$ moles/cm³) then equation (4') will have the following form:

$$i_a = 6.75 n N^{0.5} \quad (4')$$

Equation (1) obtained experimentally relates the limiting diffusion current value on metals in the 0.5 N NaCl solution to the number of electrode revolutions. Equation (4') shows the relation of the limiting cathode current value to physico-chemical and hydrodynamic conditions of the reaction course of oxygen reduction in the same solution. Comparing the two equations one may find the value n . In our case it is equal to about 3. This means that over a wide range of the rate of electrode rotations up to 5,000 rev./min. at the potentials of the limiting diffusion current the oxygen reduction proceeds simultaneously with the production of hydrogen peroxide and hydroxyl ion. It may be accounted for by the fact that the reaction of oxygen reduction is known (14) to proceed through the intermediate reaction of the production of hydrogen peroxide. If a part of peroxide is withdrawn out of the reaction sphere and is not reduced further to OH^- , the number of electrons involved in oxygen reduction may not be equal to four. Similar results have been previously obtained by one of the authors of this work (15) in the 0.5 N NaCl solution on copper.

In a number of cases in practice it is of interest to estimate limiting diffusion current values for external stirring of low intensity (low rate of electrode rotations). However, one circumstance should be taken into consideration here: even in cases of stationary electrode the limiting diffusion current value differs from zero due to the electrolyte stirring at the expense of convection and other causes. When the member of electrode revolutions is high the diffusion layer thickness and consequently, the limiting diffusion layer value will be determined only by conditions of the convective diffusion arising in case of a rotating disk or by the number of electrode revolutions. However, when the number of revolutions is small the diffusion layer thickness and limiting current values will be affected by the conditions of convective diffusion arising in the electrolyte in the absence of the electrode rotation, which leads to the change of the dependence type of the limiting diffusion current value on the number of electrode revolutions for small numbers of revolutions. Therefore, in this case employing equations (1) and (4) is meaningless as they correspond to diffusion conditions arising in the process of disk rotation, i.e. to the cases when the thickness of the diffusion layer produced in the process of disk rotation is undoubtedly less than the diffusion layer thickness on the disk surface in the absence of rotation.

For such cases the change of the limiting diffusion current value depending on the rate of electrode rotation may be represented as an empiric equation.

$$i_a = i_{a0} + KN^{0.5} \quad (5)$$

where i_{a0} is the limiting diffusion current for a stationary electrode, and K is a proportionality coefficient. i_{a0} and K value are determined experimentally.

In our case, on the basis of experimental data this dependence may be shown quantitatively as follows

$$i_a = 25 + 21,3 N^{0.5} \quad (5')$$

where i_a is limiting current density in $\mu a/cm^2$ and N is the number of electrode revolutions per minute.

The analysis of equations (1) and (5') shows that the difference in limiting diffusion current values calculated according to these equations over a wide range of the rate of electrode rotation (from 200 to 8,000 rev./min.) is within 4-5%. For lower rates of rotation this difference is higher and increases as the number of electrode revolutions decreases. Thus, for 100 rev./min. it is 7%, and for 1 rev./min. it is more than 50%.

Thus, for a number of practical calculations the limiting diffusion current values, in the case of rotating disk in an electrolyte such as sea water, equation (5') is quite applicable which is valid with sufficient accuracy over a wide range of changing the rate of electrode rotating (from 0 to 5,000-8,000 rev./min.).

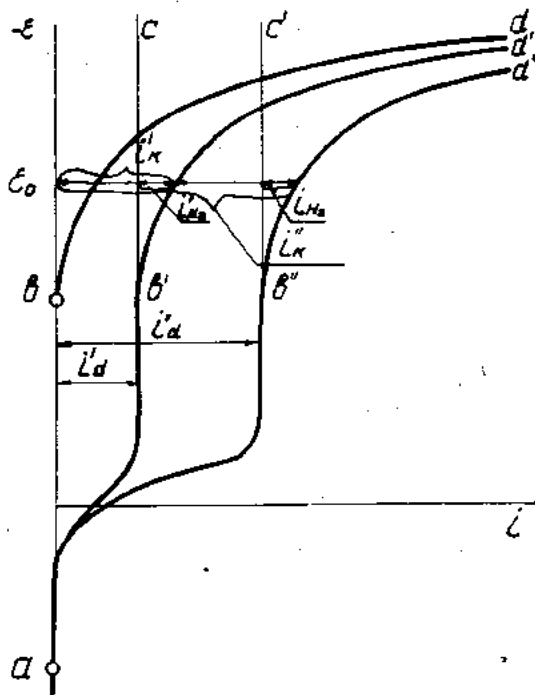


FIG. 5. — The curve of cathodic process in neutral oxygen containing electrolytes.

Curve $ab'c$ — Cathodic reduction of oxygen on the stationary electrode;

Curve $ab''c$ — Cathodic reduction of oxygen on rotating electrode;

Curve bd — Cathodic reduction of hydrogen;

Curve $ab'd'$ — Summary cathodic process on stationary electrode;

Curve $ab''d'$ — Summary cathodic process on rotating electrode;

i_a — Limiting current density on stationary electrode;

i'_a — Limiting current density on rotating electrode;

i''_a — Density of polarizing current at potential E on stationary electrode;

i''_n — Density of polarizing current at potential E on rotating electrode;

i''_{m1} — Density of hydrogen reduction current at potential E on stationary electrode;

i''_{m2} — Density of hydrogen reduction current at potential E on rotating electrode.

The thickness of the diffusion layer (δ) arising on the cross-cut end surface of a rotating electrode, depending on the rate of electrode rotation under these conditions may be represented by two equations respectively: one of them is theoretically more correct but is valid under real conditions only over the range of high rates of electrode rotation

$$\delta = \frac{1.26}{22.5 N^{0.5}} \quad (6)$$

while the other is empirical making it possible to estimate the diffusion layer thickness over a wide range of the rate of electrode rotation (from 0 to 5,000-8,000 rev./min.)

$$\delta = \frac{1.26}{25 + 21.3 N^{0.5}} \quad (6')$$

The diffusion layer thickness for a rotating disk electrode calculated by us turned out, in particular, to be equal to $2.5 \cdot 10^{-3}$ cm for 500 rev./min., $1.4 \cdot 10^{-3}$ cm for 1,500 rev./min. while for the stationary electrode it equals to $5.0 \cdot 10^{-3}$ cm.

If the electrode behaviour is examined at higher potential values, the increase of rate of the electrode rotation, as is seen from the curves of figures 2 a, b, c, leads to the lowering the overvoltage of the cathode process also over the range of potentials at which hydrogen reduction occurs. However, this lowering should not necessarily be associated with the overvoltage decrease of hydrogen reduction under these conditions. Indeed, let us consider the summary cathode process (16) proceeding on metals in neutral electrolytes under these conditions (fig. 5). As is seen in the figure, at constant potential (E_c) the polarizing current value depends on the rate of electrode rotation ($i'_n \neq i''_n$). On the other hand, the value of this current for each rate of electrode rotation is made up of both the limiting diffusion current of oxygen reduction for the given rotation rate (i'_d or i''_d) and the current used for hydrogen reduction under these conditions, i.e. $i'_n = i'_d + i''_{H_2}$ and $i''_n = i''_d + i''_{H_2}$. The increase of polarizing current at constant electrode potential at the increase of rotation rate may take place, as is seen in figure 5, both at the expense of increasing the limiting diffusion current and at the expense of increasing the current of hydrogen reduction under these conditions.

To determine the nature of the effect of stirring intensity of the electrolyte on the cathode process over the range of hydrogen reduction potentials we have plotted the dependence of potentials of a number of metals in this region against the logarithm of the polarizing current density for various rates of electrode rotation, taking into account the limiting diffusion current value under these conditions, i.e. actually the overvoltage curves of hydrogen reduction (E against $\lg i_{H_2}$, fig. 6). As is seen in this figure, for each metal the experimental points corresponding to different rates of electrode rotation lie down on the same straight line, which shows the independence of the overvoltage of hydrogen reduction on the rate of electrode rotation. The tangent of inclination angle of these straight lines was practically independent of the metal nature and was equal to 0.15, which is a value close to that of coefficient in the Tafel equation (0.118).

Anodic Behaviour of Metals.

The investigation of the anodic behaviour of metals in the 0.5 N. NaCl solution has shown that, as a rule, over the wide range of rates and densities of polarizing current their anodic polarizability is independent of the stirring intensity of a neutral electrolyte such as sea water, containing atmospheric oxygen. In figure 7 are given anodic polarization curves for low carbon steel taken at various rates of electrode rotation. This steel behaves similarly in sea water itself at various rates of

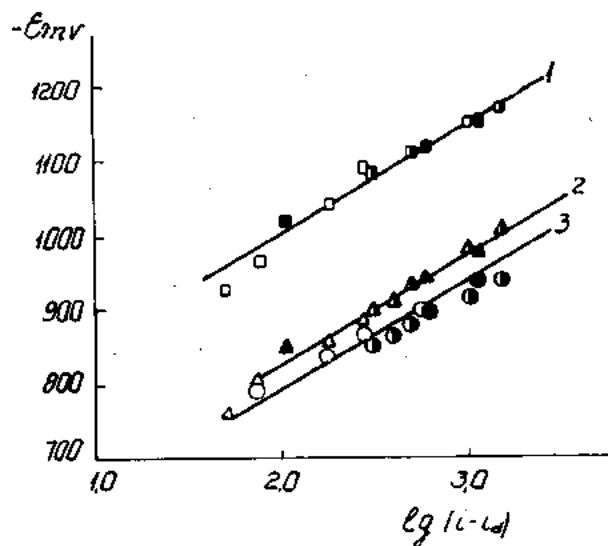


Fig. 6. — Cathodic polarization curves of copper, mild and stainless steels in 0,5 N NaCl solution in the range of hydrogen reduction.

- 1° Copper:
 □ Stationary electrode;
 ◻ 500 rev/min.;
 ◼ 1 500 rev/min.;
- 2° Stainless steel 18-8:
 △ Stationary electrode;
 ▲ 500 rev/min.;
 ▴ 1 500 rev/min.;
- 3° Low carbon steel:
 ○ Stationary electrode;
 ● 500 rev/min.;
 ◐ 1 500 rev/min.

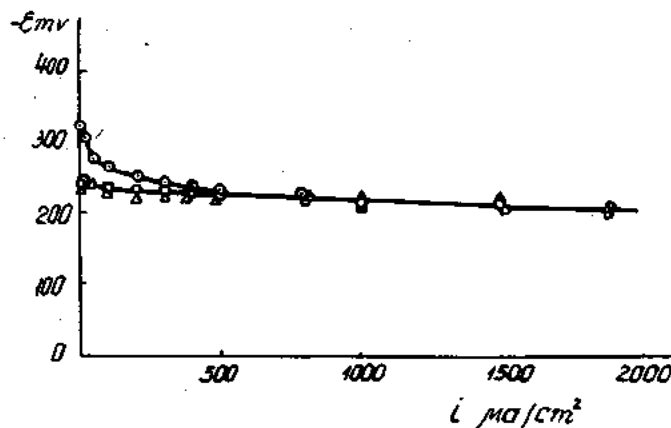


Fig. 7. — Anodic polarization curves of low carbon steel in 0,5 N NaCl solution (the surface of specimen is cleaned).

- Stationary electrode;
 ◻ 500 rev/min.;
 △ 1 500 rev/min.

streamlining its surface by sea water. In figure 8 are shown curves of anodic polarization of low-carbon steel, taken on board the motionless ship and when it was moving at the rate equal to 8 knots. Other metals behave similarly under these conditions.

The absence of the stirring effect on the anodic reaction rate of metal ionization may be accounted for

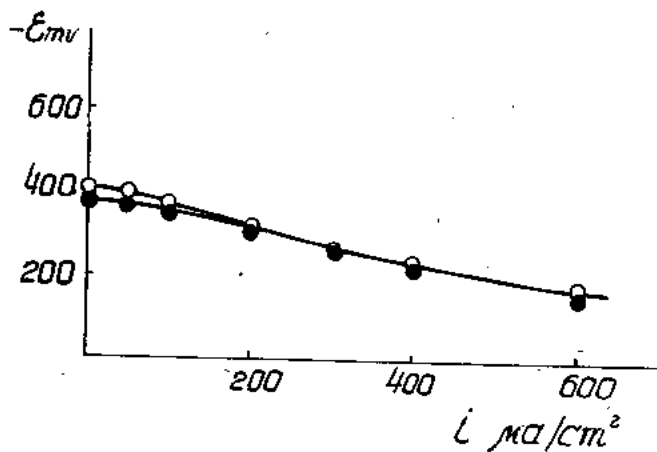


Fig. 8. — Anodic polarization curves of metals in the sea; low carbon steel (St. 3).

— ○ — Motionless ship;
— ● — Speed of the ship is 8 knots.

by the activating effect of chloride-ion (its concentration in sea water being rather high). The chloride-ion prevents oxygen, even at its very intensive supply during stirring, from producing adsorption or phase layers on the metal surface, the ones that could decrease the anodic reaction rate. Thus, the electrode always remains in the active state. And, really, our investigations carried out with the aid of potentiostat have shown that in the 0.5 N NaCl solution at 1,500 rev./min. of a rotating electrode mild steel may anodically be polarized in active state up to current densities of the order of 300-400 ma/cm². The corrosion products whose rate of removal should depend on the electrolyte stirring intensity appear to very little affect the anodic process of dissolution of iron and other metals in sea water. To confirm the validity of the suggestion one can produce anodic polarization curves taken on different metals during the absence of corrosion products on their surfaces and with corrosion products both under laboratory conditions (fig. 9) and in the sea itself (fig. 10). As is seen from these curves the presence of corrosion products on metal surface practically does not change anodic

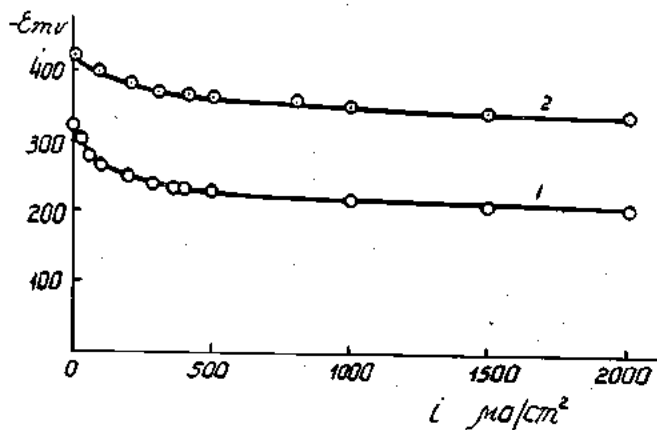


Fig. 9. — Anodic polarization curves of low carbon steel in 0,5 N NaCl solution at 500 rev./min of electrode.

1° Cleaned surface of specimen;
2° Specimen was kept for two and more days in solution.

polarizability of steel in sea water. Such factors as cavitation, mechanical breaking of oxide layers and others may play a definite part at high rates of motion of sea water. However, these factors have not been dealt with here. The possibility is not excluded that at the lengthy attack on metals by sea water the corrosion

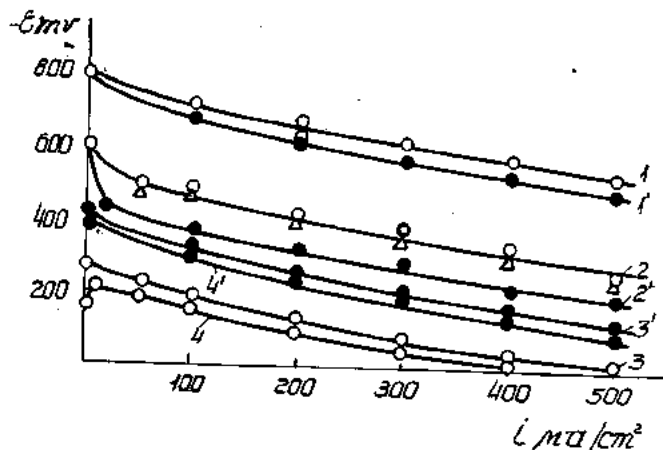


Fig. 10. — Anodic polarization curves of metals in the sea.

1° Zinc; the surface cleaned;
1' Zinc; kept in the sea for two and more days;
2° Aluminium alloys; the surface cleaned;
2' Aluminium alloys; kept in the sea for two and more days;
3° Low carbon steel; the surface cleaned;
3' Low carbon steel; kept in the sea for two and more days;
4° Low alloyed steel; the surface cleaned;
4' Low alloyed steel; kept in the sea for two and more days.

products begin, in due course, to play an appreciable part. But on the whole, taking into consideration the above, one may draw a conclusion that the cathode process rate is the determining factor of the corrosion rate of metals in sea water.

Stationary Potentials of Metals.

The study of the effect of electrode rotation rate on stationary potentials of metals has shown that as the electrode rotation rate increases the potentials of most metals are shifted to the positive side (only copper has been an exception). The principal potential change takes place when the rotation rate increases up to 500 rev./min. The value of stationary potentials is little affected by further increase of rotation rate. In figure 11 are shown curves of the dependence of stationary potentials of a number of metals on the electrode rotation rate. This nature of the change of stationary potentials of metals with the electrode rotation rate may be accounted for with the aid of polarization diagrams. In figure 12 are given polarization plots drawn when assuming the homogeneous mechanism of metal dissolution. The examination of similar plots for heterogeneous mechanism of metal dissolution leads to the same final conclusions but makes speculation much more difficult.

The metal stationary potential value (E^0) is seen in polarization plots to be determined by conditions of rate equality of anodic and cathodic reactions (or anodic and cathodic current densities) proceeding on the surface of corroding metal in the given medium ($i^0_a = i^0_k$). The change of external conditions, without disturbing the conditions of equality of rates of individual reactions, may lead to changing their absolute values and as a result to the change of the metal stationary potential. In our case

the anodic reaction is metal dissolution and the cathodic one is, in the main, oxygen reduction. As has been shown above, the anodic process is little affected by the increase of stirring intensity (electrode rotation rate) while the cathodic process is greatly facilitated. It leads to the fact that to maintain the conditions of equality of rates of anodic and cathodic reactions constant ($i''_k = i''_a$) metal potentials should shift to the positive side up to E''_0 (fig. 12 a), which is, in fact, observed for most metals. However, if this phenomenon is considered more deeply one should take into account the fact that the equilibrium potential of the anodic reaction with the increase of the stirring rate should shift to the negative side at the expense of impoverishing the adjacent to the electrode layer with metal own ions (fig. 12 b, curve a''). The extent of the shift is determined by the stirring intensity (the diffusion layer thickness) and the value of the exchange current. Therefore, sometimes at low rates of oxygen cathode reduction or high exchange currents one may expect the metal potential shift to the negative side (up to E''_0 , fig. 12 b) with the increase of the rotation rate. Such phenomenon is observed on copper for which the oxygen reduction rates seem to be commensurable with exchange rates. On increasing the stirring rate the shift of electrode potentials of metals in sea water from their stationary values may lead to the appearance of corrosion cells on a homogeneous metal at the expense of flowing the electrolyte over various parts of the metal surface at different rates. Moreover, this change of stationary values of electrode potentials may affect the efficiency of work of corrosion microcells arisen at the contact of heterogeneous metals.

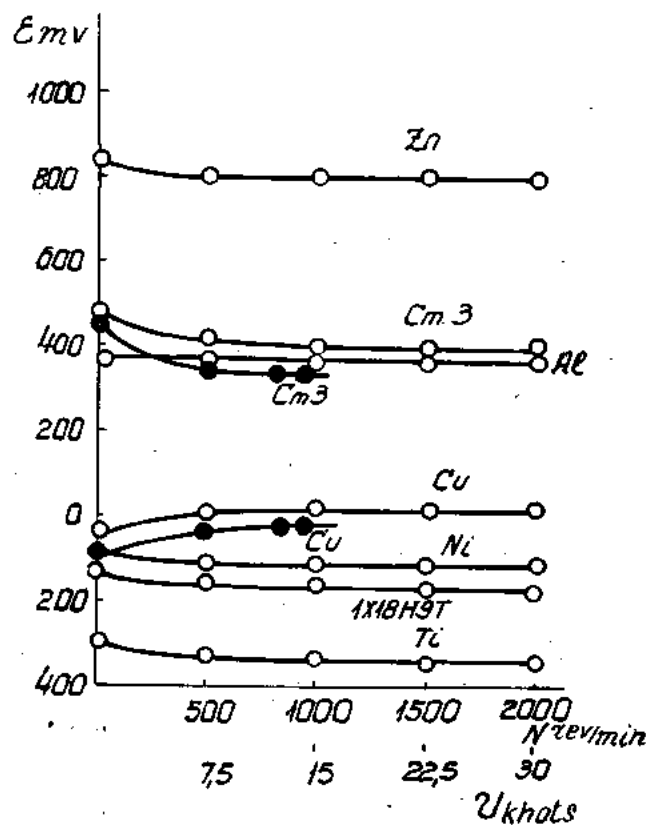


Fig. 11. — Stationary potentials of metals in dependence on electrolyte stirring intensity.
 ○ Rotating electrode;
 ● Ship.

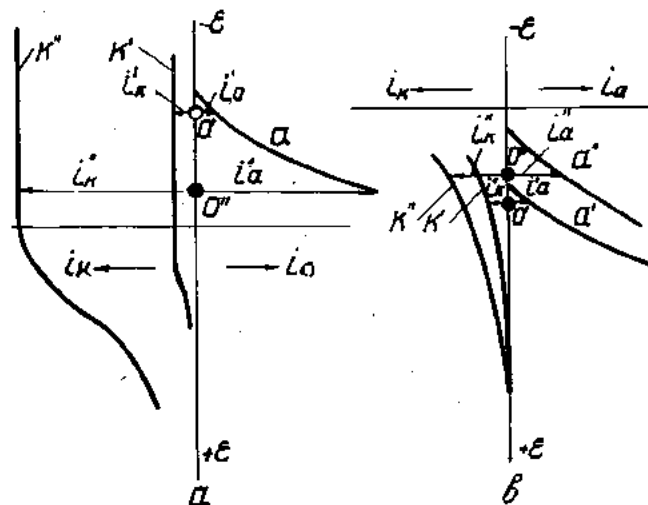


Fig. 12. — Formation scheme of stationary potential of metals in sea-water.
 a' and a'' - Velocity of anodic dissolution of metal in dependence potential for stirred and unstirred electrolyte respectively;
 k' - Velocity of cathodic oxygen reduction in dependence on electrode potential in unstirred electrolyte;
 k'' - Velocity of cathodic oxygen reduction in dependence on electrode potential in stirred electrolyte;
 o'' and o' - Stationary metal potentials in stirred and unstirred electrolytes respectively;
 i''_a - Velocity of anodic process at stationary potential in unstirred electrolyte;
 i''_k - Velocity of cathodic process at stationary potential in unstirred electrolyte;
 i''_a - Velocity of anodic process at stationary potential in stirred electrolyte;
 i''_k - Velocity of cathodic process at stationary potential in stirred electrolyte.

Work of Corrosion Macrocells.

As heterogeneous metals are employed in actual metal constructions used at present in sea water as well as for plating of ships it was of considerable interest to study the effect of the motion rate of sea water on the work of corrosion cells of "macrogalvanic pair" type. This effect was studied by us with the aid of rotating electrode on galvanic pairs composed of various metals as well as on pairs composed of specimens of the same low-carbon steel but which were under different conditions (different surface state, different rate of the electrolyte flowing over the surface). The investigations were carried out on cells in completely polarized state. The cathode and anode potentials of the cells were identical within experimental error ($\pm 1.5 - 2.0$ mV.). A special scheme of the compensation of the voltage drop with the electrolytic key between the anode and cathode compartments of a measuring cell was used for these measurements (17).

The couples studied were composed of metal electrodes whose shape, size, isolation of the nonworking and the treatment of the working surfaces were similar to those of the samples employed in electro-chemical investigations described above. Preliminary experiments carried out by us showed that the work of corrosion elements was affected only by the rate of cathode rotation. Therefore, in our further investigations we used a rotating electrode only for the cathode, the anode electrode being motionless.

Figure 13 represents, on a logarithmic scale, the dependence of current densities of corrosion elements studied on the electrode rotation rate (up to 5,000 rev./min.). With respect to the current value

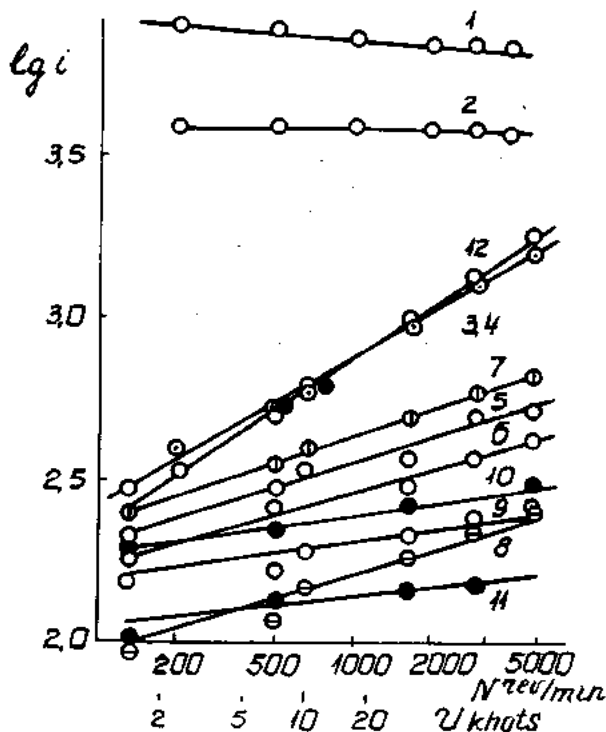


Fig. 13. — Work intensity of different corrosion couples in dependence on electrolyte stirring intensity.

- 1° Pair: magnesium - low carbon steel;
- 2° Pair: magnesium - copper;
- 3°-4° Pairs: zinc-low carbon steel and zinc-copper;
- 5° Pair: low carbon steel (kept in electrolyte) - stainless steel;
- 6° Pair: low carbon steel (kept in electrolyte) - copper;
- 7° Pair: low carbon steel (kept in electrolyte) - low carbon steel (cleaned surface);
- 8° Pair: low carbon steel-low carbon steel (both specimens preliminarily kept in electrolyte);
- 9° Pair: low carbon steel-low carbon steel (both specimens with cleaned surface);
- 10° Pair: low carbon steel (with cleaned surface) - copper;
- 11° Corrosion of low carbon steel in $\mu\text{a}/\text{cm}^2$;
- 12° Limiting diffusion current of oxygen reduction.

and the kind of the dependence of this value on the electrode rotation rate all the corrosion elements studied may be divided into three groups. The first group contains the corrosion elements whose anode is magnesium (curves 1 and 2). For these elements there is no dependence of the corrosion current on the electrode rotation rate. High current densities are characteristic of them ($\sim 4,000 \mu\text{a}/\text{cm}^2$), densities considerably exceeding the limiting diffusion currents of oxygen reduction under these conditions.

The second group includes the corrosion cells with zinc as anode (curves 3 and 4). These cells are characterized by far lower, comparing to the first group, current densities (of the same order as the limiting diffusion currents of oxygen reduction under these conditions). The current density of the corrosion cells of the second group increases as the electrode rotation rate increases.

The cells whose current density is lower than that of the cells of the first and second groups belong to the third group. The current density of these cells depends on the electrode rotation rate but to a lesser degree than for the cells of the second group. This group contains the corrosion pairs, low carbon steel being their anodes.

This behaviour of corrosion cells may be accounted for as follows. As far as the work of corrosion cells in neutral electrolytes, sea water including, proceeds with the preferential cathode limitation the corrosion cell potential (i.e., the cathode and anode potential at closed circuit) will be close to the anode potential at disconnected current, while the current value will be determined by the cathode process rate at the anode potential.

The current value of the corrosion cells of the first group is determined by the negative value of magnesium potential in sea water. At this potential the cathode depolarization takes place essentially at the expense of hydrogen reduction. This accounts for the behaviour peculiarities of the corrosion cells of the first group, i.e. high values of current density, the independence of the current of the cell on the electrode rotation rate and its dependence on the cathode material. Such behaviour of corrosion cells depending on the electrode rotation rate again confirms the lack of dependence of the rate of cathode hydrogen reduction on the stirring intensity of neutral electrolyte (as it was earlier shown by us on the basis of the analysis of cathode polarization curves).

The current density of the corrosion cells of the first group may be represented as follows:

$$i = K_1 \quad (7)$$

where K_1 is a constant which depends on the cathode material (its polarization characteristics).

The current value of the cells of the second group is defined by zinc stationary potential. In this case the cathode process rate is limited by the value of the limiting diffusion current of oxygen reduction. Therefore the currents of the elements of this group are independent of the cathode material, are close in value and they change depending on the rotation rate as limiting diffusion currents of oxygen reduction do under these conditions (compare curves 3 and 4 to curve 12 of the same figure). Thus, the current density of the corrosion cells of the second group depending on the electrode rotation rate may be represented as follows:

$$i = i_0 + K_{11} N^{0.5} \quad (7')$$

where i_0 is current density of the corrosion cell of this group for motionless electrode, and K_{11} is a constant value. Values i_0 and K_{11} are close to values i_{a0} and K in equation (5).

The cells of the third group (the anode is low-carbon steel) under conditions studied behave in a more complicated manner. On the one hand, the existence of the dependence of the current value of these cells on the electrode rotation rate is the evidence of the availability of the diffusion limitation of the cathode process rate. On the other hand, that the current value of these cells depends on the cathode material less than the limiting diffusion current of oxygen reduction under these conditions and less than the latter depends on the electrode rotation rate shows that the work of these cells depends also on the rate of the electrochemical reaction of oxygen reduction. Thus, one may state that at the rotation rate over 500 rev./min. the work of the corrosion cells of the third group (i.e. such that have iron and low-carbon steels as an anode) is to a considerable extent determined by the electrochemical reaction rate of oxygen reduction. In this connection it is of interest to investigate the effect of the electrode rotation rate on the work of corrosion cells of iron-iron type arising as a result of either the different state of the surface of the electrodes composing these cells or the difference in the conditions of their streamlining.

Curve 7, figure 13 represents the dependence of the current of the pair: "low-carbon steel with a freshly-cleaned surface — low-carbon steel whose surface is covered with corrosion products" cell on the electrode rotation rate. Although the potential difference between the electrodes of such cell with the circuit open is only 100-120 mV, under conditions studied this pair works

even somewhat more effective than the corrosion cells of the low-carbon steel-copper and low-carbon steel-stainless steel type (curves 5 and 6 respectively) though the initial difference of potentials of these pairs exceeded 500 mV. The nature of the dependence of the current value of this pair on the electrode rotation rate was similar to that of steel-copper and steel-stainless steel pairs.

The study of the work of corrosion cells of the steel-steel type at different conditions of flowing round electrodes has shown the current density of such cells to be lower than that of other pairs investigated and the nature of dependence, at any rate at the initial moment, to be determined by the state of electrode surfaces. Thus, for example, the current of steel-steel corrosion cell with freshly cleaned surface (curve 9) depends on the change of rotation rate much less than that of the same cell made up of electrodes covered with corrosion products (curve 8).

This behaviour of such cells may be easily explained if one takes into consideration the effect of the anode potential on the cathode reaction rate. The more positive the anode potential of such pairs, the less the work of these pairs will depend on the stirring intensity as the current strength of such pairs will progressively be determined by the electrochemical reaction rate of oxygen reduction. The confirmation of this proposition may be found in the fact that the current of the steel-steel pair, when steel with freshly-cleaned surface is employed as an anode (curve 10), depends on the electrode rotation rate much less than the current of a similar pair with a preliminarily corroded anode (curve 5). On the basis of both the foregoing and the experimental results the current density of the corrosion cells of the third group depending on the electrode rotation rate (for rates exceeding 200 rev./min.) may be given as follows:

$$i = K_{III} N^p \quad (7'')$$

where K_{III} is a constant depending on the cathode material and the state of the anode surface; p is a constant changing over the range 0.25-0.35 depending on the state of the anode surface.

In the same figure (curve 11) is shown the dependence of the iron corrosion rate on the electrode rotation rate. The iron corrosion rate is given in $\mu\text{a}/\text{cm}^2$ and taken during the first 12 hours when the effect of the secondary factors on it is still insignificant. The dependence of the iron corrosion rate on the electrode rotation rate is seen to have the same nature as that for corrosion cells of the third group. Thus, iron corrosion in an intensively stirred (at 200 and more rev./min. of the electrode) neutral electrolyte, such electrolyte being sea water, is considerably restricted by the rate of the electrochemical oxygen reduction. On the basis of our experiments the low-carbon steel corrosion rate (in mm/year) under these conditions may be expressed as follows:

$$I = 0.315 N^{0.25} \quad (8)$$

at $N > 200$ rev./min., i.e. the low-carbon steel corrosion rate in 0.5 N NaCl solution is proportional to the root of the fourth power from the number of the rotating electrode revolutions.

Thus, the study of the effect of the electrode rotation rate on the electrochemical and corrosion behaviour of metals in sea water has shown the increase in the rotation rate to result in the change of the cathode process rate without affecting the anode process. Under these conditions the change of the cathode process rate occurs essentially at the expense of changing the conditions of delivering the cathode depolarizer (oxygen) to the cathode surface, i.e. at the expense of the change of the diffusion layer thickness. This gave us the reason for applying a rotating electrode as a model for creating conditions under which corrosion cells are working on the plating of a ship moving in the sea. Creating such a model will allow in the future to quantitatively solve under laboratory conditions questions associated with the study

of the corrosion behaviour of metals on the ship's skin of moving ships.

We have taken the thickness of the diffusion layer as a criterion of equivalence of the course of electrochemical processes on metal surfaces which are under different conditions of flowing an electrolyte, in particular, sea water, over them. As a matter of fact, in the same medium, for the same metal only the equality of diffusion layer thicknesses under different hydrodynamic conditions of electrolyte motion ensures the equality of the rate of electrochemical processes on metal surfaces due to the equality of the rates of delivering the depolarizer and taking away reaction products. The thickness diffusion layer as a part of the Prandtl boundary layer depends on the rate of electrolyte movement relatively the metal surface, for each kind of the relative movement there existing its own kind of dependence of the diffusion layer thickness on the motion rate (10).

To find the conditions of the equivalent, in the electrochemical sense, passing from one kind of motion to another, from one form of the rate expression to another, it is enough to jointly solve two equations representing the dependence of the diffusion layer thickness on the electrolyte rate for each kind of movement. However, expressions relating the diffusion layer thickness to the electrolyte rate have, as a rule, a very complicated form. At present, this dependence has been found, in a general form, for a limited number of cases only; practically only for the case of a flat rotating disk the dependence of diffusion layer thickness on disk rotation rate may be expressed quantitatively (equation 3).

The flowing of sea water round the plating of a moving ship may at the first approximation, be represented as flowing of an electrolyte over a flat infinite plate. This case has a qualitative solution. The diffusion layer thickness for any point of an infinite plate flowed over by an electrolyte depending on the electrolyte movement rate may be represented as follows:

$$\delta = A \left(\frac{x}{U} \right)^{0.5} \quad (9)$$

where A is a constant for the given medium, and x is the distance from the place of running the electrolyte over the plate to the place of the definition of diffusion layer thickness. Comparing the dependence of diffusion layer thickness on the electrode rotation rate (equation 3) and on the rate of the running the stream over the infinite plate (equation 9) shows the nature of this dependence to be the same in both cases, i.e. the thickness of the diffusion layer changes inversely proportionally to the relative rate in power 0.5. Therefore for every point of the plate (fixed x) or for the ship's skin there should exist a direct and simple relation between the value of the ship speed (U) and the number of electrode revolutions (N). This relation may be represented as follows:

$$U = KN \quad (10)$$

where K is a proportionality coefficient between the number of revolutions of a rotating electrode and the relative speed of a ship. At present, this coefficient value may be estimated only experimentally. Since the diffusion layer thickness is related to the limiting diffusion current value simply (equation 2), independently of the movement type, to find the proportionality coefficient K it is sufficient to compare the electrode rotation rate in numbers of revolutions per minute to the ship speed in knots at equal values of limiting diffusion current.

Preliminary experiments carried out in sea water have shown that its composition (the presence of calcium, magnesium salts and carbonic acid in it) practically does not affect the nature of polarization curves taken sufficiently fast and on specimens formerly undergoing no cathode attack. As has been said the limiting diffu-

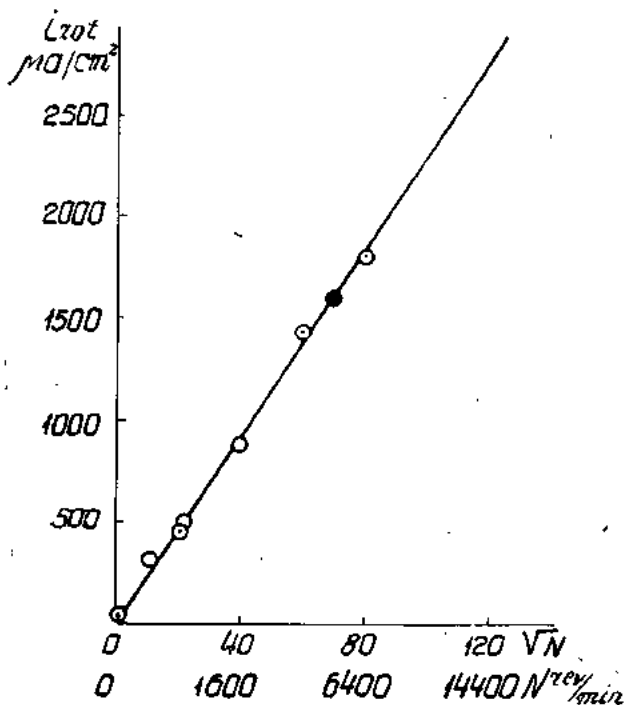


Fig. 14. — Dependence of limiting diffusion current on electrode rotation rate.

sion current value for a rotating electrode depending on rotation rate (N) may be expressed as follows:

$$i_d = i_{d_{rot}} + K_{rot} N^{0.5} \quad (5)$$

The dependence of the limiting diffusion current for a definite place of a ship's body plating, on the ship speed (U) may be described by a similar equation. The difference will be only in i_{d_0} and K values. To avoid the effect of initial stirring taking place in the corrosion medium in the absence of the electrode rotation and for a motionless ship, equation 5 should be presented in the following form:

for a rotating electrode

$$i_{rot} = i_{d_{rot}} - i_{d_{0,rot}} = K_{rot} N^{0.5} \quad (11')$$

for a moving ship

$$i_{sh} = i_{d_{sh}} - i_{d_{0,sh}} = K_{sh} N^{0.5} \quad (11'')$$

where i_{rot} is an increment of the limiting diffusion current value when the electrode rotation changes from 0 to the given number of revolutions per minute, K_{rot} is the proportionality coefficient between the increment and the electrode rotation rate. i_{sh} and K_{sh} are corresponding values for the case of the ship motion in sea water.

i_{rot} and i_{sh} values are the determining ones when comparing the conditions arising on the rotation electrode and on the plating of the ship, for they depend only on the relative electrolyte rate. The equality of these values testifies to the equivalence of electrochemical conditions arising on a metal surface in both cases. Thus the joint solution of equations 11' and 11'' gives a chance to find the form of dependence of passing from the electrode rotation rate to the speed of the ship motion. In our case the dependence has the form:

$$U = KN \quad (10)$$

$$\text{where } K = \left(\frac{K_{rot}}{K_{sh}} \right)^2$$

To find K_{rot} and K_{sh} values the dependence i_{rot} and i_{sh} is plotted against the square root from the speed. In

such coordinates the dependencies are straight lines passing through origin of coordinates, while the tangent of the angle of inclination of these straight lines to the axis of the abscissas is the value of the corresponding K.

In figures 14 and 15 are given plots of dependence of the increment of the limiting diffusion current value on the square root from the number of revolutions of a rotating electrode and on the speed of a moving ship respectively. As is seen in figure 15 the dependence of the diffusion current value on the speed of ship motion is greatly affected by the state of the metal surface. Thus, straight line 1 refers to a clean metal, and straight line 2 refers to a metal previously exposed to the sea water. In the same plots there are some experimental points obtained by SUPRUN and SHCHERBAKOV (18). They are seen to lie down on a straight line.

On the basis of the data in figure 14 and 15 one can plot the passing from the speed of a ship motion to the corresponding number of revolutions of a rotating electrode. It may be done directly or with the help of equation 10.

In figure 16 are shown plots of passing from the speed of ship motion in knots to corresponding numbers of revolutions per minute of a rotating electrode.

For a metal with a freshly cleaned surface the passing from the speed of ship motion to corresponding numbers of revolutions of a rotating electrode may be done with the aid of expression

$$N = 585 U \quad (12')$$

where N is the number of revolutions per minute of a rotating electrode and U is the speed in knots of a ship motion.

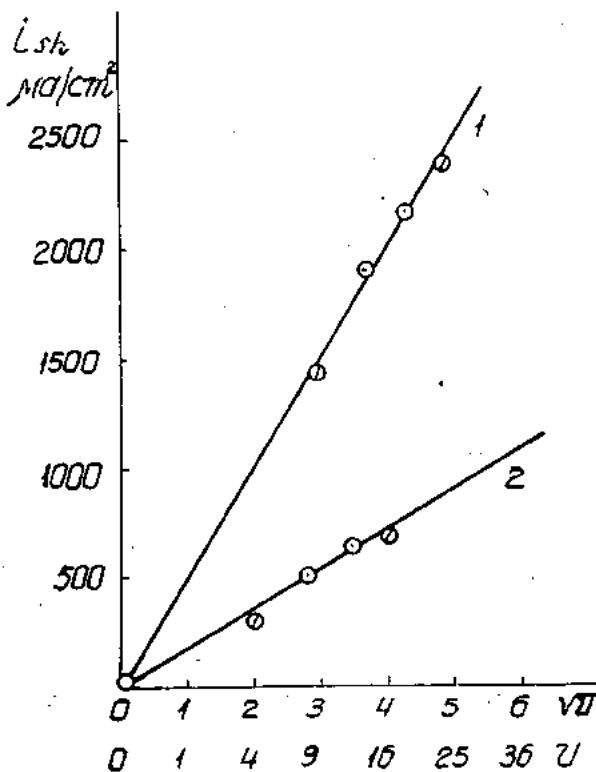


Fig. 15. — Dependence of limiting diffusion current on ship movement speed.

- 1° For freshly cleaned metal surface;
 - Data of the authors;
 - ⊗ From the work of Suprun and Shcherbakov.
- 2° For metal kept in the sea:
 - Data of the authors;
 - ⊗ From the work of Suprun and Shcherbakov.

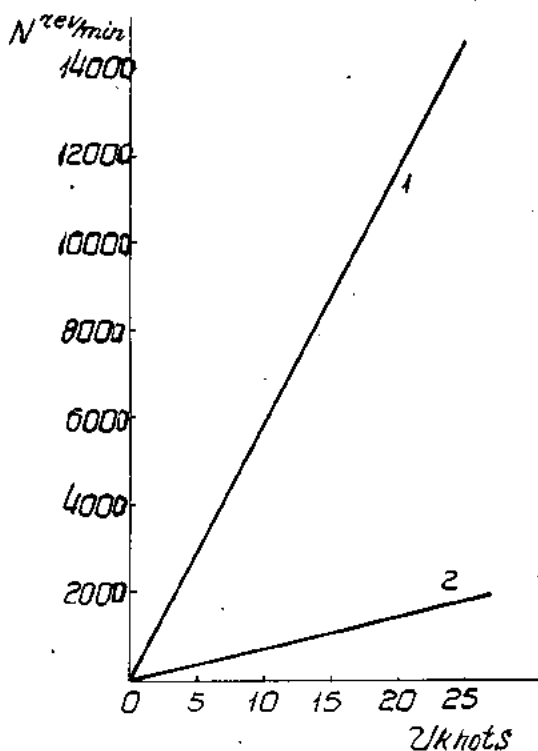


Fig. 16. — Diagram of passage from the ship speed to corresponding electrode rotation rate.

1° For plating metal of ship's skin with freshly cleaned surface ;
2° For plating metal of ship's skin after kept in sea.

For a metal kept in sea water the passing may be performed with the aid of expression :

$$N = 66.5 U \quad (12'')$$

(designations are the same as for 12').

Since in the plating of a real ship, as a rule, there are no metals with freshly cleaned surface expression 12'' seems to be more suitable to compare conditions arising on the plating of a ship and on the cross-cut end of a rotating disk.

To be able to use regularities obtained in the laboratory with the aid of a rotating electrode, under real conditions of a ship motion in the sea, in figures 4, 11 and 13 the intensity of electrolyte stirring is expressed both in electrode rotation rate (the number of revolutions per minute) and in the speed of a ship motion (knots). The former rate values have been converted to the latter by expression 12''. The values obtained under different conditions (in laboratory and directly in the sea) obey the same regularities in these figures.

Thus one may consider that the passing from electrochemical metal characteristics obtained in the laboratory with the help of a rotating electrode to electrochemical characteristics of the same metals under the conditions of a ship moving in the sea may be performed (at the first approximation) by means of expression 12''. It will allow the change of some electrochemical and corrosion characteristics of metals in sea water depending on the speed of a ship motion to be determined quantitatively. Thus, for example, the value of the cathode limiting diffusion current on metals, under these conditions, may be expressed as :

$$i_d = 180 u^{0.5} \quad (13)$$

for the ship speed which is more than 5 knots.

The corrosion rate of low-carbon steel, under the same conditions, may be expressed as

$$I = 0.9 u^{0.25} \quad (14)$$

II. — ELECTROCHEMICAL CORROSION MECHANISM OF METALS UNDERGOING PERIODIC WETTING WITH SEA WATER.

Many metal constructions undergo periodical wetting with sea water. Such structures are : hydrotechnical works, piles of foundations of marine structures, ships, floating docks, etc.

The greatest corrosion is usually observed in zones where metals are periodically wetted with sea water. It greatly exceeds corrosion at complete immersion in sea water. High corrosion rates at alternating wetting and drying is observed not only on steels but on other metals as well.

Corrosion processes taking place at alternating immersion of a metal into an electrolyte were modelled in the laboratory on specially designed apparatus in which corrosion was determined by the volume method. The advantage of such devices are high sensitivity and the possibility of studying the process kinetics with time on the same specimen. The devices allow corrosion to be studied with respect to the amount of oxygen absorbed and to that of hydrogen evolved, which gives a chance to determine the relationship between oxygen and hydrogen depolarization. The number of wettings may vary over wide ranges (19).

The investigations carried out with these devices have shown that low-carbon steels, ship-building low-alloy steels containing no more than 2 % of nickel, chromium and copper, at periodic wetting with sodium chloride solution behave approximately identically. Therefore, the authors give the data only for low-carbon steel. In figure 17 is shown the dependence of corrosion (the

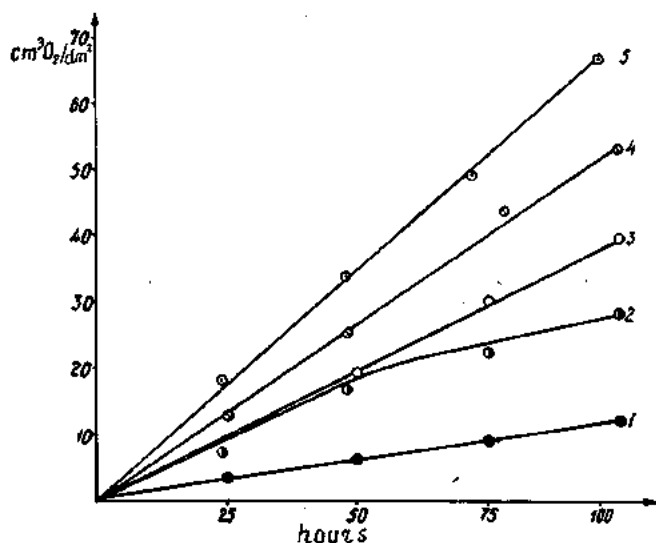


Fig. 17. — Dependence of corrosion (amount of oxygen absorbed) on time at different frequencies of steel wetting by 0.5 N NaCl solution.

1 - In bulk ; 2 - In film ; 3 - Wetting once per day ; 4 - Wetting twice per day ; 5 - Wetting 4 times per day.

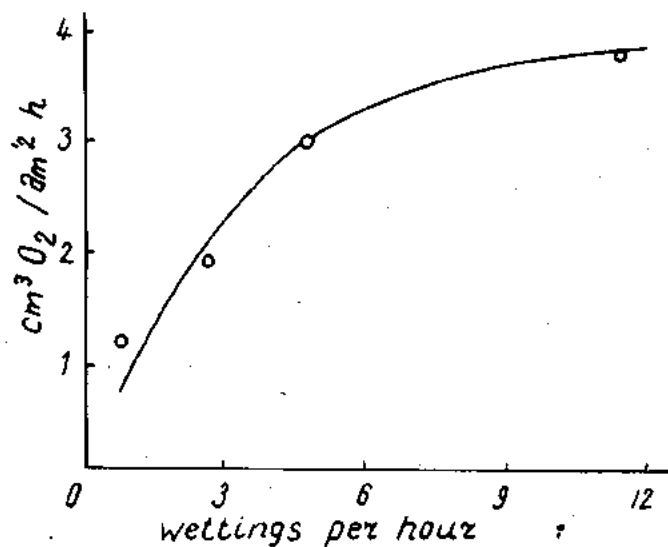


Fig. 18. — Dependence of steel corrosion rate on frequency of wetting with 0.5 N NaCl solution.

amount of oxygen absorbed) on time and wetting frequency with the 0.5 N sodium chloride solution. Corrosion is seen in the figure to be much higher in the thin layers of the electrolyte than in the bulk and the increase in the wetting frequency brings about a sharp increase in the amount of oxygen absorbed. If in an unrenewed film the corrosion rate was 2-3 times higher than in the bulk of the electrolyte, at wetting once a day it turned out to be about four times higher and at fourfold wetting it was about seven times higher. Corrosion is 20-40 times higher at frequent wettings in a periodically renewed film than at complete immersion of metals into an electrolyte.

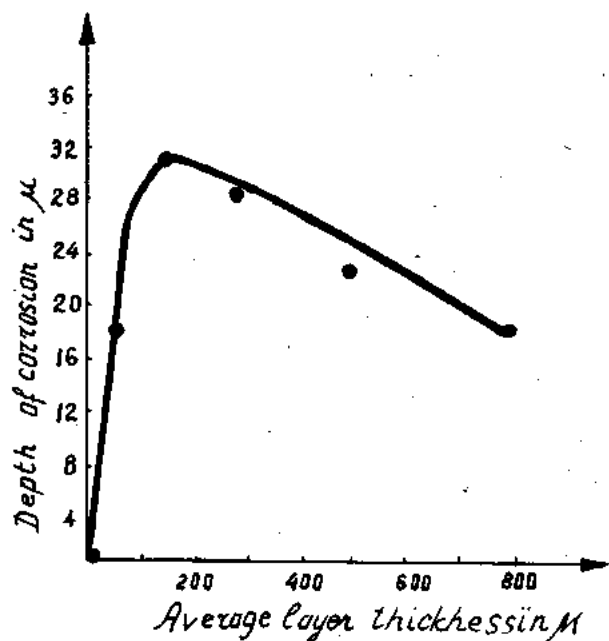


Fig. 19. — Dependence of steel corrosion rate on thickness of electrolyte film.

The dependence of corrosion rate on wetting frequencies given in figure 18 shows that the more frequent the wetting, the higher the corrosion; the rate of the process being the highest when steel is wetted every 10-20 minutes; corrosion grows to a smaller extent with the further increase of the number of wettings. Such regularity is accounted for by the complex nature of the dependence of corrosion rate on the thickness of the electrolyte layer (fig. 19). Maximum corrosion rates prove to be observed at the layer thickness of the order of 150-200 microns. At very frequent wettings the corrosion growth is somewhat retarded due to the fact that for a long time the corrosion process takes place in relatively thick layers in which, as will be shown below, the rate of the oxygen depolarization is slowed down.

Considerable increase of corrosion rate at periodic wetting has been observed for metals such as zinc and aluminium alloy D16. Here are the experimental data obtained for zinc (fig. 20). Infrequent wettings with

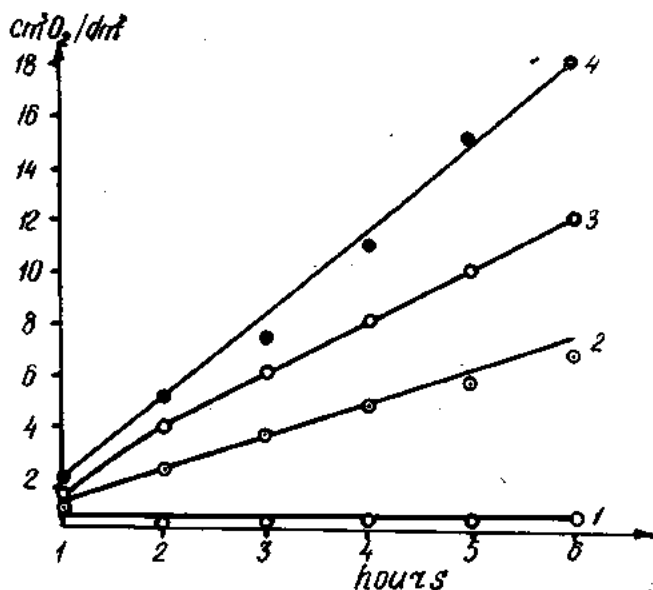


Fig. 20. — Dependence of oxygen absorption rate on time at various frequencies of zinc wetting with 0.5 N NaCl solution. 1 - In bulk; 2 - Wetting once per hour; 3 - wetting twice per hour; 4 - Wetting 4 times per hour.

the 0.5 N sodium chloride solution increase zinc corrosion 1.5 times, at frequent wettings corrosion exceeds 10-20 times that observed in the bulk of the electrolyte.

Zinc corrosion increases at periodical wettings not only in chloride solutions but also in sulphate ones. Thus, intense zinc corrosion should be expected under the conditions of periodical wetting also in electrolytes containing sulphate ions.

Prolonged comparative tests of some metals in the bulk of the 0.5 N sodium chloride solution and at fourfold wetting a day have shown that periodical wetting increases most strongly the corrosion rate of metals such as steel and cast iron; appreciable increase in corrosion rate is observed in zinc and duralumin (D16), pure aluminium and cadmium are of little sensitivity to periodical wetting (fig. 21).

The analysis of experimental data allows to conclude that periodical wetting gives rise to the increase of corrosion rate of the metals whose corrosion is controlled to a considerable extent by the rate of oxygen depolarization, i.e. by the delivery of oxygen to the electrode.

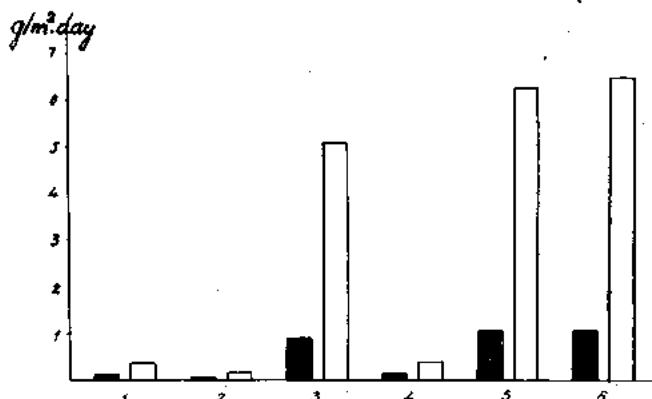


Fig. 21. — Effect of periodical wetting with 0,5 N NaCl solution on corrosion rate of different metals.

1 - Duralumin D 16; 2 - Aluminium; 3 - Zinc; 4 - Cadmium; 5 - Low carbon steel; 6 - Cast iron.

Test duration 3 months.

■ Immersion in electrolyte;

□ Wetting 4 times per day.

To understand the mechanism of the corrosion rate increase at periodical wetting the dependence of the electrode reaction rate on the thickness of the electrolyte layer should be analyzed. As is seen in figure 22 the cathode polarization curves taken on iron in thin layers of the 0.1 N sodium chloride solution show that as the electrolyte layer becomes thinner the rate of oxygen reduction greatly increases and the limiting diffusion layer grows. It follows that a sharp increase of the rate of oxygen depolarization should be observed in thin layers of electrolytes.

This conclusion may seem at first sight to be commonplace since similar qualitative dependence might be predicted; however, quantitative data on the dependence of oxygen reduction rate on the electrolyte layer thickness were obtained making deeper analysis possible. The magnitude of the arising effects has been shown by the deeper analysis to be much greater than it could be expected proceeding from the usual conventional idea of oxygen diffusion.

It is accounted for by the fact that the mechanism of oxygen transfer through thin layers is somewhat different from that formerly believed (20). Our investigations have shown the convective oxygen transfer to take place even in electrolyte layers whose thickness is smaller than that usually assumed as thickness of diffusion layer. Therefore, oxygen is transferred in a purely diffusion way only through a small part of the total thickness of the electrolyte layer, much smaller than in bulk layers.

Using the Einstein equation determining the dependence of diffusion coefficient on viscosity of the medium, temperature and the size of a diffusing particle:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (15)$$

and the equation for the maximum rate of oxygen depolarization (i_d) observed at the highest value of the gradient of oxygen concentration in bulk and in diffusion layer.

$$(C_p - C_m) \rightarrow C_p \quad i_d = \frac{D n F C_p}{\delta}$$

the authors have deduced an equation which shows the dependence of the corrosion rate with oxygen depolarization on the thickness of the electrolyte film on the metal surface:

$$i_d = \frac{RT n F C}{\delta N 6 \pi \eta r} \quad (16)$$

where i_d is current density, n is the number of electrons assimilated during the cathode reaction, N is the Avogadro number, R is a gas constant, η is the viscosity coefficient of the medium, r is the radius of an oxygen molecule, F is a Faraday constant, δ is a diffusion layer thickness, C is oxygen concentration in solution.

Equation (16) is applicable only, to the case when oxygen is transferred to the metal surface only by diffusion. If all known values are substituted into the equation, the expression will be obtained:

$$i_d \delta = 0.191 \cdot 10^{-5} \quad (17)$$

which represents an equation of hyperbola. The calculation of the oxygen reduction rate according to this equation made in work (20), and comparing the results to the data obtained experimentally have shown the experimental results to be higher than those calculated theoretically (fig. 23) in all cases, and even for the film thicknesses formerly considered to be unstirred (21, 22). It shows that the convective oxygen transfer takes place only in thin layers of electrolytes and, hence, the effective thickness of a diffusion layer is only a small part of the electrolyte layer present on the metal surface.

On the basis of the above notions of the mechanism of oxygen transfer to the metal surface, i.e. having assumed that the convection oxygen transfer occurs in thin layers one should make a logical conclusion that any phenomena intensifying the stirring of upper layers should result in decreasing the efficiency of the diffusion layer thickness and in increasing the rate of oxygen reduction process.

In this connection one should pay attention to the effect detected and studied by the authors, consisting in a great change of the oxygen depolarization rate at the evaporation of an electrolyte from the metal surface. The amount of oxygen absorbed has proved to increase

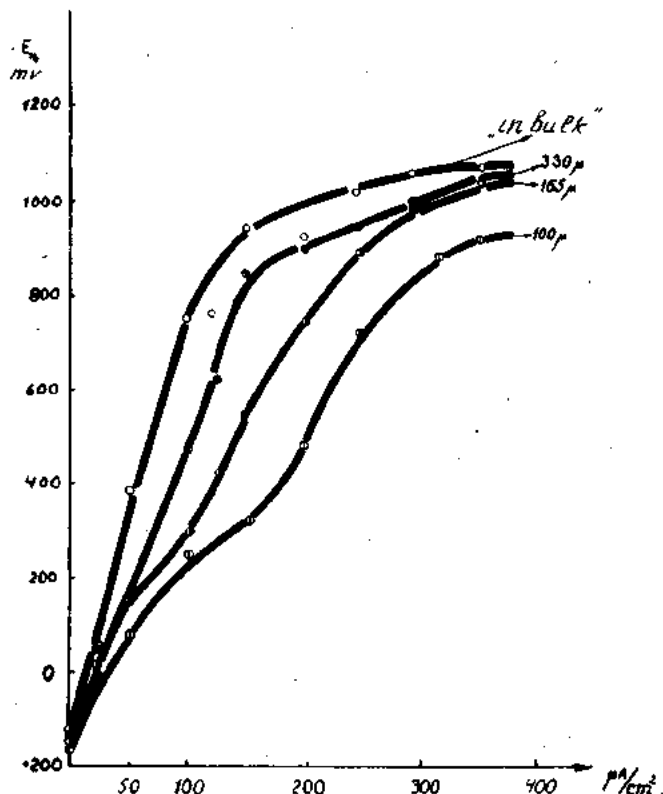


Fig. 22. — Effect of thickness of electrolyte film on cathodic iron polarization in 0,1 N NaCl solution.

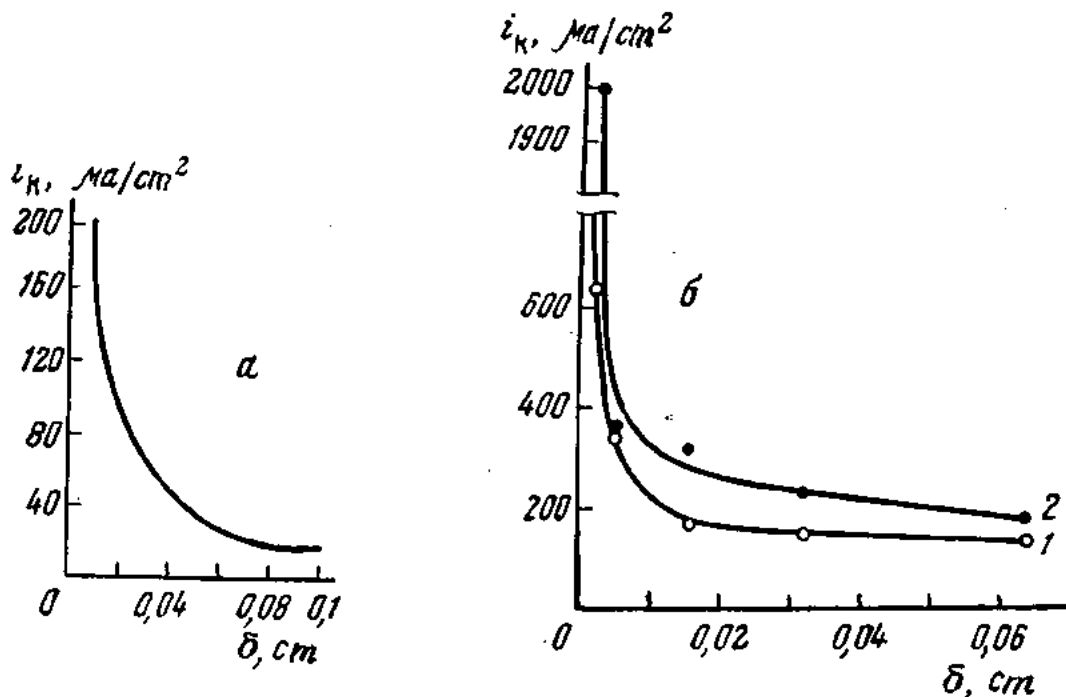


FIG. 23. — Dependence of oxygen reduction rate on thickness of electrolyte film: a) Theoretical curve; b) Experimental curves at the different vapour pressures: 1 - $p = 17$ mm Hg c.; 2 - $p = 11,5$ mm Hg c.
Electrolyte - 0,1 N NaCl solution; cathode material-copper.

greatly at the moment of electrolyte evaporation which may, for example, be observed in the atmosphere with low relative moisture (fig. 24). This phenomenon is shown by the curves of charging taken on copper in thin layers of the 0.1 N sodium chloride solution at various relative air humidity (fig. 25); as the relative humidity decreases the curves shift to the region of more positive potentials.

Taking into consideration the results presented in figure 22 one could suppose that at small relative humidities the acceleration of the cathode process is associated with the decrease of the film thickness during drying up.

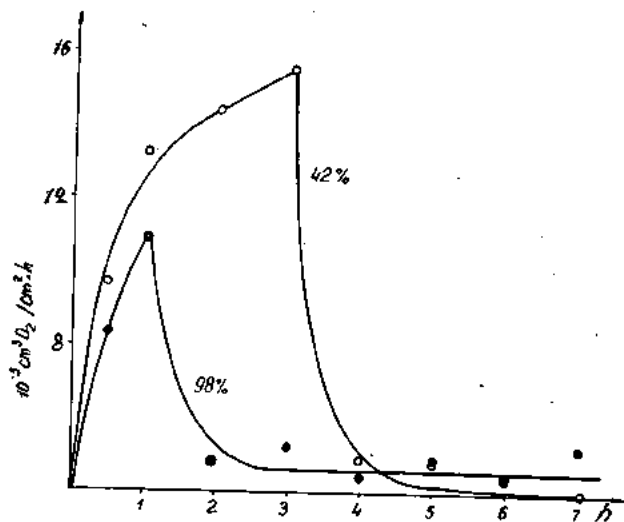


FIG. 24. — Dependence of steel corrosion rate on time and atmospheric humidity.

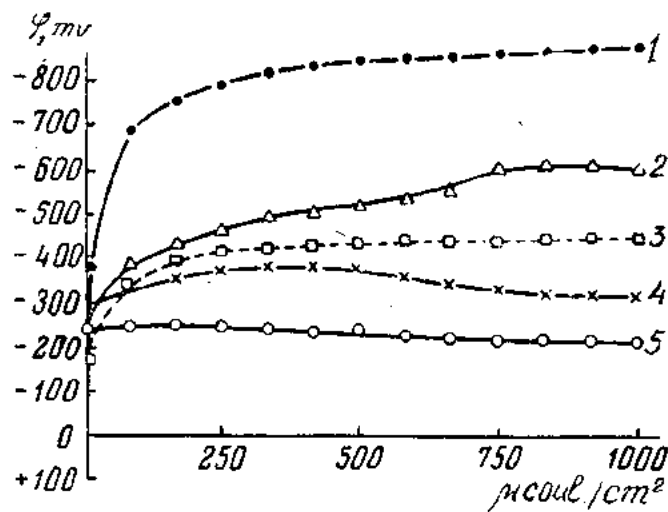


FIG. 25. — Effect of air relative humidity on charging the copper cathode ($i_a = 140 \mu A/cm^2$). Electrolyte 0,1 N NaCl solution. 1 - Volume of electrolyte; 2 - $H = 98\%$, $\delta = 160 \mu c$; 3 - $H = 98\%$, $\delta = 130 \mu c$; 4 - $H = 76\%$, $\delta = 160 \mu c$; 5 - $H = 66\%$, $\delta = 160 \mu c$.

However, if the change of the film thickness at the expense of its drying up at the 66% humidity (the film decreases by 30 microns) is taken into account and if the curve of charging is taken at 98% humidity in the electrolyte film of the same thickness (curve 3, fig. 25), then, as is seen in the figure, this curve does not coincide with curve 5 taken at 66% humidity and the film thickness equal to 160 microns. Curve 5 is shifted by 200 mV into the region of more positive potentials. Conse-

quently, the curve shift into the region of positive potential values at the decrease of relative humidity of surrounding air does not occur so much at the expense of the decrease of the electrolyte layer thickness as at the expense of some other effects arising at evaporation. This fact, as it was possible to prove (20), has been caused by self-stirring arising as a result of the change of surface tension in various points during evaporation. The change of surface tension in various points results in the films beginning to stir not only normally but in parallel to the electrolyte surface as well. The effect gives rise to a great increase of oxygen depolarization rate and corrosion growth. The extent of stirring depends on the electrolyte layer thickness on the metal.

Under thermostatic conditions the films have been shown by the authors experiments to stop stirring only at $30-40 \cdot 10^{-4}$ cm thickness. Under natural conditions the self-stirring effect will become even more apparent. As in thin renewed electrolyte layers on carbon-low steels an essential retarding of the anodic reaction of metal ionization is not observed (14) it becomes evident why at periodical wetting the corrosion rate increases so much.

Taking into account the effect, detected by the authors, of the sharp increase of oxygen depolarization rate during evaporation because of self-stirring one can imagine the appearance of high corrosion rates on constructions which are subjected to frequent wetting followed by rapid drying up of the film, which may, for example, be observed in summer time and in warm seas.

In this connection the results obtained by the authors when studying the temperature effect on steel corrosion at periodical wetting with the sodium chloride solution are of definite interest (fig. 26). As it should be expected from theoretical considerations stated above corrosion is affected by the temperature factor much greater under the conditions of periodical wetting than at complete immersion (compare the slope of curves 3 and 4 with that of curves 1 and 2).

The increase of the oxygen depolarization rate in thin layers could not cause such great corrosion growth if, as it might be expected, the retardation of the rate of the anodic rate of the metal ionization were observed. However, the investigations showed that in periodically renewed films of sodium chloride solution no appreciable retardation of the anode reaction was noticed. There-

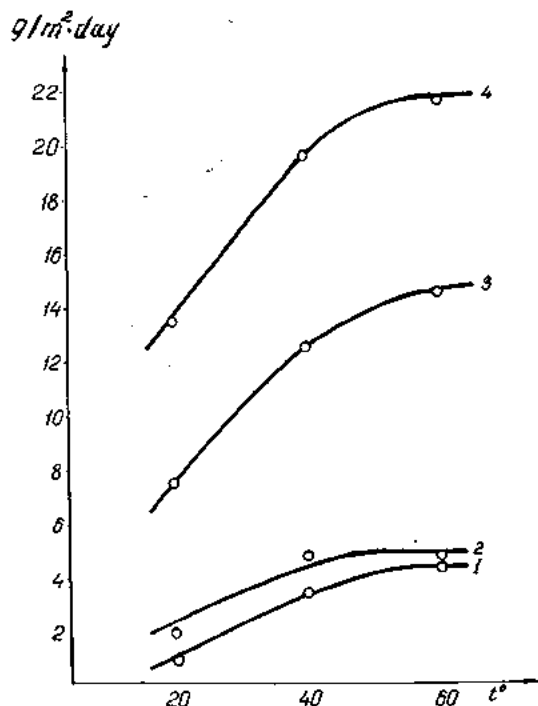


Fig. 26. — Effect of temperature on low carbon steel corrosion under periodical wetting with 0,5 N NaCl solution. 1 - In bulk ; 2 - In non renewed film ; 3 - Wetting once per day ; 4 - Wetting 24 times per day.

fore, the great increase of the corrosion rate of marine constructions at their periodical wetting with sea water should be associated only with the increase of the oxygen depolarization rate conditioned by the self-stirring of thin layers caused by the change of the electrolyte surface tension in various points. Under such conditions oxygen is delivered to the metal surface, mainly, due to convection ; while the diffusion layer thickness is by one-two orders less than in bulk layers.

CONCLUSIONS.

1° The effect of the relative electrolyte rate (the number of revolutions of rotating electrode) on corrosion and electrochemical behaviour of metals in sea water has been studied.

2° The possibility of using a rotating electrode as a model reproducing the conditions of work of corrosion microcells on the plating of a ship in motion has been shown.

3° It is found that the cathode process on metals in sea water is facilitated when the relative electrolyte rate is increased mainly at the expense of the increase of the limiting diffusion current of oxygen reduction. The cathode hydrogen reduction is unaffected by the increase of the relative electrolyte rate.

4° It is ascertained that the anode behaviour of metals in sea water is practically not affected by changing the relative electrolyte rate.

5° It is found that corrosion cells of the "macrogalvanic couple" type may be divided into three groups depending on the nature of the anode metal.

The current value of corrosion cells of the first group (magnesium is the anode) is independent of the relative electrolyte rate.

The current value of corrosion cells of the second

group (zinc is the anode) increases with the increase of the electrolyte rate similar to the change of the limiting diffusion current of oxygen reduction under these conditions.

The current value of corrosion cells of the third group (the anode is low-carbon and low-alloy-steels) raises with the increase of the electrolyte rate but considerably less than with the cells of the second group.

6° It is found that when a ship moves at the rate exceeding 7-8 knots the work of corrosion cells of the third group as well as the corrosion of low-carbon steel is to a considerable extent determined by the electrochemical reaction rate of oxygen reduction.

7° The mechanism of the corrosion process in periodically renewed thin electrolyte layers is considered.

The corrosion rate increase of metallic structures at their periodical wetting with sea water is shown to be associated with the increase of oxygen depolarization rate conditioned by self-stirring of thin layers caused by the change of the electrolyte surface tension in various points.

8° It is shown that in thin electrolyte layers the oxygen delivery to the metal surface is facilitated mainly by convection and the diffusion layer thickness is by one-two orders less than in bulk layers.

LITERATURE

1. — F. N. SPELLER, U. N. KENDALE. *Ind. Ing. Chem.*, 15, 134-139 (1923).
2. — F. X. LA QUE. *Corrosion*, n° 5, 33-34 (1957).
3. — G. BUTLER. *J. Appl. Chem.*, 10, n° 2, 90-93 (1960).
4. — H. R. COPSON. *Corrosion*, 16, 86-92 (1960).
5. — R. A. POMFRET, L. M. MOSHER. *Corrosion*, 4, n° 5, 227-243 (1948).
6. — W. K. CLARK. *Corrosion Technol.*, 7, n° 4, 114/7 (1960).
7. — G. G. KOSHELEV. *Trudy Vses. Soveshch. po borbe s Korroziiei, Baku* (1958).
8. — H. B. BOMBERGER. *J. Electrochem. Soc.*, 102, 53 (1955).
9. — JUNICHI SAKUNA. *J. Electrochem. Soc. Japan*, 28, 10-12, 235, 224 (1961).
10. — V. G. LEVICH. *Fiziko-khimicheskaya Gidrodinamika*. Fizmatgiz (1959).
11. — H. J. ENGEL. *Corrosion*, X, 23-30 (1958).
12. — G. B. KLARK, G. V. AKIMOV. *Tr. Inst. Fizicheskoi Khimii Akad. Nauk S.S.S.R.*, Vyp. IV (1952).
13. — E. N. PALEOLOG. *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 21, n° 4, 8 (1946).
14. — J. L. ROZENFELD. *Atmosfernaya Korroziya*; *Izd. A.N. S.S.S.R.* (1960).
15. — V. V. GERASIMOV, J. L. ROZENFELD. *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*; *Otd. Khim. Nauk*, n° 7 (1956).
16. — N. D. TOMASHOV. *Korroziya metallov s kislorodnoi de polarizatsiei*. M.-L., *Izd. A.N. S.S.S.R.* (1947).
17. — J. L. ROZENFELD, O. I. VASHKOV. *Zavodskaya Lab.* n° 7, 813-815 (1964).
18. — A. A. SUPRUN, P. S. SHCHERBAKOV. *Prikl. Khimii*, 26, n° 5, 1 071-1 076 (1962).
19. — J. L. ROZENFELD, K. A. ZHIGALOVA. *Zavodskaya Lab.*, 23, n° 6, 687 (1957).
20. — J. L. ROZENFELD, K. A. ZHIGALOVA. *Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 104, n° 6, 876 (1955).
21. — S. GLASTONE, A. HICKLING. *Electrolytic Oxidation and Reduction*, London (1935).
22. — T. AGAR, F. BOWDEN. *Proc. Roy. Soc.*, A, 169, 206 (1938).
23. — J. L. ROZENFELD, K. A. ZHIGALOVA. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 99, n° 1, 137 (1954).

INSTRUMENTATION AND AUTOMATION IN MARINE CATHODIC PROTECTION

BY J.H. MORGAN

MORGAN, BERKELEY & COMPANY LIMITED
ENGLAND

There are three principal uses for measuring instruments in marine cathodic protection.

1. A number of instruments are available that can be used to investigate the site conditions and the corroding structure. Some of these are used to determine the corrosivity of the water by measuring the bulk or a sample resistivity of the electrolyte. Sea water is comparatively uniform but there are marked differences when estuarine structures are to be considered. Pollution in an estuary will often affect the rate of corrosion because of the amount of polarisation that it allows on the steel surfaces and probes that measure the degree of polarisation are available.

Perhaps in a uniform electrolyte such as sea water the greatest indication of the susceptibility of a structure to corrosion is found by making a survey of the potential of the structure at various points. The anodic or corroding areas will show a more negative potential than the cathodes.

To find out the actual state of the structure itself the thickness of the steel can be measured or in some cases a chemical analysis of closed circulating water can be made to determine the rate of loss of iron. Finally, to investigate the possibilities of cathodic protection the continuity of the structure can be measured and a trial installation of cathodic protection made, usually referred to as a swing test.

2. There are a range of meters which can be used to investigate the cathodic protection system when it is installed. These usually measure the potential between the structure and its close environment and are capable of measuring potential to an accuracy of 2 to 3 millivolts. The same equipment should be capable of measuring potential differences of 1 to 2 millivolts as opposed to measuring the structure to half cell potential to this same accuracy. By placing half cells in various parts of the electrolyte and measuring the potential between them and by measuring the potentials between various parts of the protected structure the reasons for any particular spread of protection are rapidly determined. Continuity between jetty piles and between the moving shaft of a ship and the hull can also be measured with these instruments. Finally where there are large changes in potential, particularly where these occur rapidly, the potential can be recorded and compared with other sources of voltage variation.

3. There are a series of instruments which indicate the continued and proper operation of the cathodic protection equipment. With sacrificial anodes this is usually undertaken by making potential measurements around the structure on impressed current installations the current source usually equipped

with an ammeter and sometimes a voltmeter but the usual technique is to walk around the structure and to plot the metal to sea water potential at various points.

This last field of cathodic protection is a very much neglected one. Usually the results of the commissioning survey are not made available in detail to the owner of the protected structure and even if they are, they are so couched in technical jargon that the average engineer would have difficulty in deciphering them. Also he probably has not the instruments that would allow him to check the commissioning survey. He therefore relies blindly on the continued operation of the equipment which might well very quickly cease to give the best protection and certainly rarely continues to give the most economical protection.

Instrumentation.

It is absolutely essential that cathodic protection instrumentation, that is the third group, is suitable for use by the operator of the structure and by his engineering staff. This brings on four very real problems.

- a) That the operator's engineer will not understand cathodic protection terminology, he will be unlikely to understand negative potentials and he will certainly not appreciate the subtleties of potential variation in sea water and in the structure metal and correlate this accurately with negative potentials and positive current.
- b) While on a static structure in still sea water the engineer may pick up a *modus operandi* for something he does not fully understand, he cannot be expected to do this where there are changes in conditions such as might occur on a tidal jetty or to a ship that journeys into fresh water. He will not be able to decide on what are permissible variations in the protection criteria nor will he be able to appreciate the variations in the spread of the cathodic protection current under these different conditions.
- c) Should the engineer become versed in these techniques he will then discover the need for variations in the current and this will cause further headaches as he will be making instantaneous changes in current output yet the structure will be responding very slowly, if at all, initially. Some technique in simple terms giving a correction procedure is necessary and this should be correlated to the design of the power unit and the power unit designed so that it can be effectively and simply controlled.
- d) The variations that will take place from day to day in the cathodic protection system and the varia-

tions that occur over longer periods are essential information to the long term planning of the maintenance of the cathodic protection. These effects will not be interpreted by the owner's engineer but it is essential that they are recorded so that the cathodic protection engineer can advise on maintenance some time in advance as most marine structures are accessible only for brief periods either because they are only drydocked for a short time or because they are only accessible for working on during clement weather or because the use of the structure prohibits any work other than during a holiday period.

Simple Criterion of Protection.

It is generally agreed that depressing the steel potential to -0.85 volts to a copper sulphate electrode provides complete protection and that it is reasonable to assume that a structure held within 50 millivolts of this value would not corrode seriously. Certainly within 25 millivolts of this it would be well protected. This is the criterion to use and it would be possible to have a voltmeter which displays these potentials. It would be much better, however, to obtain a reference electrode which was at the protected steel potential and, use a centre zero voltmeter to indicate the adequacy of the protection or the degree of overprotection. Such an electrode, unfortunately, is not available.

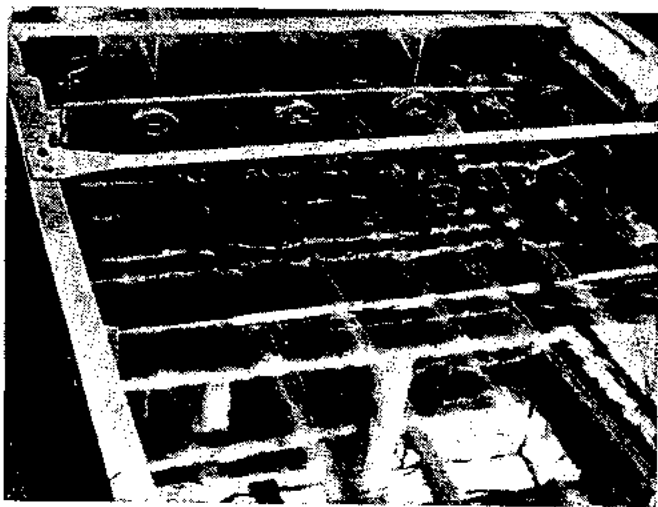


Fig. 1. — Typical Sea Water Installation Where Simple Instrumentation is Required.

It is possible, however, to use a zinc electrode of anode alloy purity. This reference electrode when immersed in sea or estuary water gives a comparatively constant potential. At zero millivolts at this scale the structure would be at the zinc anode potential and at 500 millivolts the structure would be at approximately its normal potential. Protection is achieved at 250 millivolts to the zinc. The normal 0—500 millivolt meter could now be used and the centre point would indicate protection, the zero point considerable overprotection and the 500 millivolt point complete lack of protection. This system would be much more easily interpreted if instead of being scaled the meter was sub-divided into coloured zones. Protection now becomes a simple matter. An increase in the millivolts requires an increase in current and a decrease in current causes an increase in millivolts.

Structure Variations.

Using this technique of determining the adequacy of the protection at any point there is now the problem of finding a method of protecting the structure under varying conditions. It is well known that the low voltage sacrificial anode provides a high degree of automatic control though to exercise this the anodes have to be available in very large numbers. It is possible to use impressed current in such a way that it appears to act, as a very large, very low voltage and very low resistance, sacrificial anode. To achieve this condition the anodes and reference electrodes are operated as pairs, or in a pattern which gives this effect. At the point where the reference electrode lies a small degree of overprotection is fixed, for example, 50 millivolts may be a reasonable figure. The equipotential through this point now surrounds the anode or anodes and acts, when controlled to this potential, as a source of current of the size of the equipotential envelope and with a driving voltage of 50 millivolts overprotection. Almost automatic regulation is now given under the various conditions of spread of protection providing the potential at the control point has been kept constant at 50 millivolts. There will not, of course, be adequate protection under some conditions and there may be overprotection under other conditions but these will generally lie well within the tolerated band and it will not be necessary for the operator to make any complex or detailed study of the structure potentials nor will he need to make any decisions as to the validity of his standard criterion.

Adjusting the Cathodic Protection.

The current output of the standard cathodic protection unit using impressed current is controlled by varying the output voltage through the system, though by comparatively simple electrical equipment the unit can be made to deliver a constant predetermined current. In either case the adjustments to the unit will be in current and this may be by a series of changing switches or by a continuous control unit using a variable transformer or other device. These controls will be operated by the engineer when he finds that the protection indicating meter deviates from its ideal reading. He must now be given some fairly simple rules to correct this error. The writer's company were, eighteen months ago, faced with this problem and using a multi-tapped transformer rectifier and a zinc reference electrode advised and marked on the millivolt meter that the current output control should be increased by one fine step where the millivolts exceeded the desired value by 15 to 25 millivolts and by two fine steps if the potential exceeded the desired level by more than 25 millivolts. Similarly the tappings were decreased by the same amount for errors in overprotection. This control was on a comparatively static structure which was a floating mooring berth and this operation was carried out daily until it was found that a week elapsed without any alteration being necessary and since then has been carried out weekly. The potential of the structure has remained substantially constant and the technique has worked extremely well. Smaller variations of millivolts can be used with very fine control and the period during which each adjustment is made, may be reduced considerably. With continuous control there is some danger that the operator will overset the control and constantly chase millivolt levels about the desired value.

Recording.

It is essential that all of the measurements taken are recorded both as evidence that they are being taken as when the unit settles down it is a great temptation to the man operating it to assume that it must be continuing to work and that it is working. The details that should be recorded are the protection potential, the output current and the output voltage. This last is not necessary and can be confusing if there are large changes in the electrolyte but if the structure is in sea water of constant density, and hence constant resistivity, the output voltage of the power unit will indicate the continued integrity of the anode system. Together with these results the operator should record the setting of the control equipment. This requires a considerable amount of logging and it is essential that some simple form, not only of recording the equipment but of holding the record cards and of transferring the data on the meters and dials directly to the card, should be supplied. The records should be regularly inspected either on site or by having them despatched to the cathodic protection engineer's office.

Automatic Control.

The conditions that have been described for simple manual operation are ideal for automatic control. The controller now becomes an amplifier which amplifies the error signal in the millivolts and uses this to control the output current.

There are two difficulties with automatic control. Firstly that in order to be effective it must be able to control the potential of the structure under all conditions and this involves an increase in capacity of the unit to allow for the correct potential at all times. While this may be comparatively easy with some materials the technique has to be carefully employed so that, for example, on a ship's hull the system does not try to protect the remoter parts of a ship when it is in fresh water and cause excessive potentials and paint stripping close to the anodes. Equally the automatic control must not be able to exceed other safety parameters such as the upper voltage limit on a titanium anode.

A second limitation applies with automatic control and this is related to the speed of response of the controller. Although the automatic control operates to

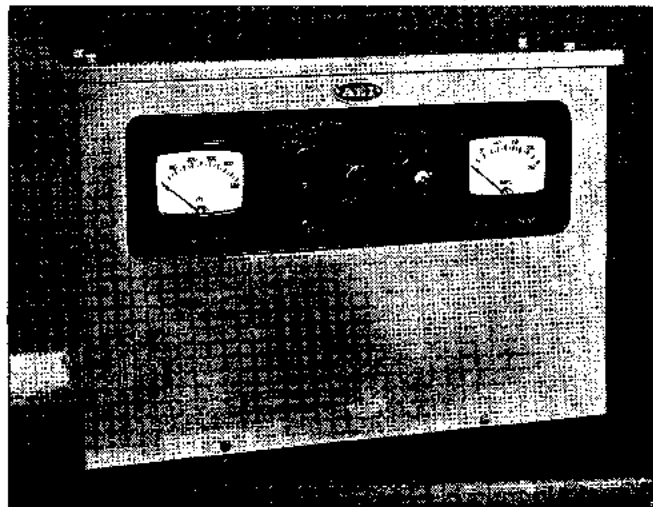


FIG. 2. — An Automatic Controller for Ship Hull Protection showing the degree of protection on the left hand meter, the amount of current required to achieve it on the right hand meter and checking and adjusting switches for the day to day variation of the system.

change the current over long periods of polarisation there is usually a level of current that will provide an instantaneous or nearly instantaneous change of potential from unprotected to protected potentials. This may take a heavy current but on a painted ship or where there is fast moving water this change can be rapid. It has been found that inductive devices in the control tend to oscillate under these conditions and the ideal form of automatic control for the widest variety of applications appears to be the silicon controller rectifier or thyristor.

Conclusions.

Continuous cathodic protection protects a structure whereas the best designed and most elegant systems of cathodic protection are of no use when not switched on. The continuous nature of cathodic protection makes instrumentation absolutely essential and its somewhat unusual nature means that this instrumentation must be most carefully designed.

DISCUSSIONS

— J. BIRN. — May be applied your cathodic protection system to the ships operating in ice?

REPLY. — There is no fundamental difficulty in applying cathodic protection in ice except for mechanical damage to anodes and reference electrodes. The system which I have described would work very well in ice and would protect the ship's hull though one would have to allow for the considerable area of bare steel and the high resistivity usually associated with ice bound waters. The anodes and electrodes would need to be redesigned and the anodes and electrodes I have described would not be suitable for this application. In fact the design of such anodes and electrodes would present a considerable number of difficulties.

— M. HEUZE. — Au fur et à mesure que le revêtement se dégrade ce n'est plus des potentiels absolus qui sont mesurés mais des potentiels relatifs. L'automatisation n'évite pas la vérification périodique des potentiels réels pour réactualiser les organes de mesure du potentiel. Avez-vous constaté une telle exigence?

RÉPONSE. — Nous avons des navires protégés depuis 1960 qui traversent régulièrement la Manche. Nous n'avons pas eu à changer le potentiel, car la peinture ne s'est pas dégradée, ni d'ailleurs l'acier après la réfection des peintures. Dans les conditions normales, nous n'avons pas fait de changement du niveau de potentiel.



LA RELATIVITÉ DU POTENTIEL DANS LES PROCÉDÉS SPÉCIAUX D'ÉQUIPEMENT ET DE SURVEILLANCE POUR LA PROTECTION CATHODIQUE DES OUVRAGES A LA MER

PAR Bernard HEUZÉ

SOCIÉTÉ D'ÉTUDES CONTRE LA CORROSION
FRANCE

RESUME

La relativité du potentiel est fondamentale à tous les stades de la détermination, de la réalisation et de l'exploitation des protections cathodiques.

Elle est liée au fait que pour obtenir l'immunité, on peut soit abaisser le potentiel électrique de l'ouvrage métallique, soit élever celui du milieu ambiant, soit combiner ces deux effets.

Il faut donc compter avec cette relativité pour éviter les surprotections et les lacunes imprévues, mais aussi pour modeler la protection cathodique au gré des nécessités.

C'est grâce à elle que l'on a pu limiter la protection cathodique aux parois intérieures d'une écluse métallique, sans crainte de répercussions gênantes à l'extérieur.

C'est à cause d'elle que l'on a choisi tel dispositif anodique pour protéger les portes multiples d'un ouvrage immergé tout en évitant les interactions, c'est-à-dire les interférences des champs électriques accompagnant la protection cathodique.

C'est conformément à cette relativité que sont utilisés les appareils spéciaux de surveillance et de régulation automatique qui permettent aujourd'hui

d'exploiter les protections cathodiques en toute objectivité.

Ayant ainsi exposé la malléabilité du potentiel électrique en quelques cas particuliers dont l'image a pu être reproduite et étudiée sur modèle réduit, l'auteur aborde les solutions nouvelles qui permettent d'égaliser les répartitions verticales et transversales des potentiels sur les ouvrages à la mer, ou tout au moins d'atténuer leurs divergences.

Ces solutions reviennent à employer utilement la marge de sécurité toute passive des dispositifs classiques de protection cathodique.

Elles sont déjà mises à profit dans de nombreuses installations soumises à des variations périodiques, saisonnières ou accidentelles dont elles régularisent les répercussions dans l'espace et le temps.

Elles consacrent la relativité du potentiel en prouvant qu'il est possible de conférer aux ouvrages métalliques une immunité permanente au moyen d'un apport de courant intermittent.

La relativité du potentiel de protection cathodique est donc d'actualité et s'incorpore plus que jamais aux techniques nouvelles.

CONGRES INTERNATIONAL DE LA CORROSION MARINE ET DES SALISSURES

1. — INTRODUCTION.

Il est devenu d'usage d'envisager la protection cathodique des ouvrages à la mer dès leur construction, lorsque ces ouvrages comprennent des parties métalliques telles que pieux, palplanches ou portes susceptibles d'être soumises à la corrosion.

Le but des études alors effectuées n'est pas tant de réaliser immédiatement le dispositif de protection cathodique que d'aménager l'ouvrage afin de faciliter la réalisation de cette protection si elle s'avère nécessaire après quelques années d'observations.

La corrosion n'étant pas instantanément dangereuse, on dispose, en effet, d'un délai qui permet de ne faire cette dépense supplémentaire qu'à bon escient en se basant par exemple sur le comportement de témoins de corrosion.

Les aménagements spéciaux doivent par contre être réalisés dès le stade de la construction sous peine de difficultés et parfois même d'impossibilités ultérieures.

Il faut en particulier assurer la continuité électrique qui rend l'ensemble métallique suffisamment équipotentiel, et ménager dans le couronnement en béton armé s'il en existe, les passages, caniveaux et

regards destinés à recevoir les anodes et leurs circuits d'alimentation.

Pour déterminer ces aménagements spéciaux, on est donc amené à étudier complètement le projet de protection cathodique en recourant s'il y a lieu à la pratique du modèle réduit.

Mais, la protection cathodique en puissance n'est pas que l'apanage des constructions neuves : elle s'impose parfois pour des ouvrages existants qui, plus anciens, n'ont pas été spécialement aménagés pour la recevoir.

La détermination du projet peut s'effectuer alors au réel, grâce à des soutirages de courant temporaires qui montrent les caractéristiques de l'équipement à réaliser.

Il faut en effet commencer par sonder la continuité électrique de l'ouvrage et de ses annexes, ce qui n'est pas toujours exempt de surprises.

L'étude analogique permet ensuite de détailler certaines particularités de l'équipement ou d'avoir une vue d'ensemble dans le cas où le courant exigé est trop important pour être à la portée d'un essai temporaire.

Que le projet de protection cathodique concerne un ouvrage en construction ou existant, il est basé

sur le même principe d'une différence de potentiel à réaliser entre le métal et le milieu environnant.

Il suffit que cette différence de potentiel selon laquelle le métal est rendu négatif, atteigne un seuil déterminé pour que l'immunité lui soit assurée grâce à un équilibre thermodynamique éliminant toute probabilité de corrosion électrochimique.

Ce principe fort simple en théorie n'est pas d'une application immédiate car le jeu des champs électriques et des chutes de tension dues à la propagation des courants de protection tant dans la structure métallique elle-même que dans le milieu environnant, provoque l'irrégularité de la différence de potentiel réalisée.

Il s'y ajoute l'influence de facteurs extérieurs tels que les marées, les courants vagabonds, les apports variables d'oxygène par les courants marins, qui contribuent à modifier dans l'espace et dans le temps la stabilité de la protection cathodique.

Dans la pratique, l'immunité conférée par cette protection est liée non pas au potentiel absolu de la structure métallique, mais uniquement à son potentiel relatif dans le milieu environnant.

Il faut bien se garder de les confondre car si le potentiel absolu peut être une expression simple dans l'espace et pratiquement constante dans le temps, le potentiel relatif par contre est essentiellement local et peut varier d'un point à un autre indépendamment du potentiel absolu.

C'est pourquoi la différence de potentiel mesurée avec une électrode de référence est la base de tout contrôle d'efficacité de la protection cathodique, mais cela pour autant que des gradients de potentiel ne faussent pas les mesures et leur interprétation.

La clé de la protection cathodique est de pouvoir être obtenue soit en abaissant le potentiel du métal, soit en élevant celui du milieu ambiant.

Le résultat est le même, mais les moyens mis ou à mettre en œuvre peuvent être totalement différents.

La relativité du potentiel intervient donc comme un facteur fondamental et il nous a semblé opportun d'en dégager l'importance grâce à l'exemple de procédés spéciaux qui ont été employés pour la protection cathodique d'ouvrages à la mer et pour leur surveillance en exploitation.

2. — DELIMITATION DES CHAMPS ELECTRIQUES DANS LES ETUDES ANALOGIQUES.

Pour la clarté d'un projet de protection cathodique, rien ne vaut l'étude analogique au bassin électrique, sur modèle réduit.

Les champs électriques mis en jeu étant Laplaciens, c'est-à-dire impliquant la conservation du flux de courant entre anode et cathode, les conditions théoriques d'homothétie se réalisent facilement.

Le modèle réduit représente tout ou partie de l'ouvrage, transposé avec un coefficient d'homothétie « h ».

Il est placé dans une solution électrolytique dont la résistivité est dans le rapport $\frac{1}{h}$ avec celle du milieu ambiant réel.

Il est préalablement traité dans une solution électrolytique permettant de le recouvrir d'un dépôt correspondant approximativement au film calco-magnésien qui résultera de la protection cathodique en exercice.

La méthode d'étude consiste à polariser le modèle réduit au moyen d'anodes dont on détermine les dimensions et la distribution de telle sorte que la répartition cathodique soit satisfaisante.

La figure 1 représente par exemple le champ de potentiel et les lignes de courant qui s'établissent entre

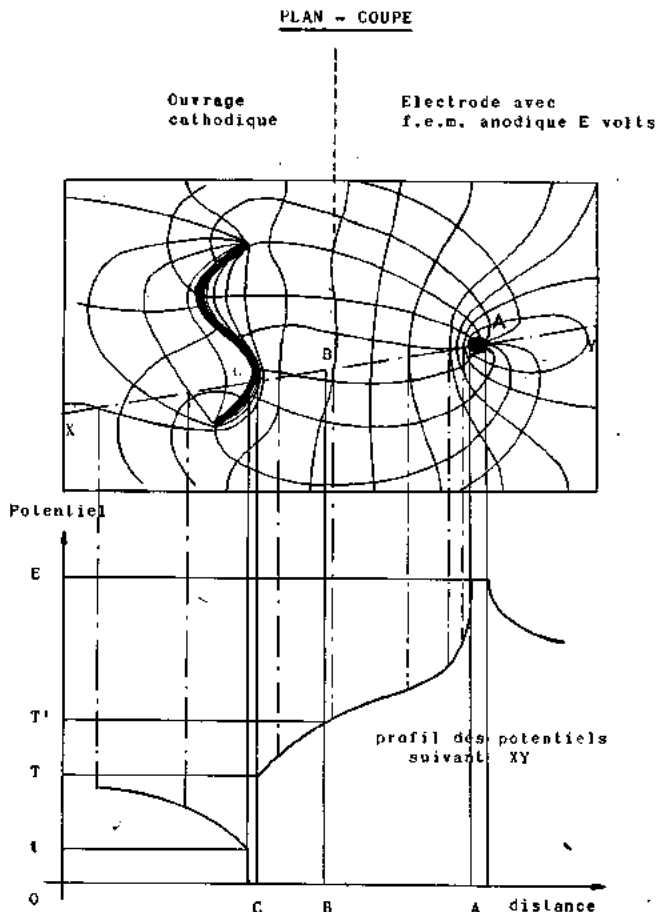


FIG. 1. — Champ de potentiel au bassin électrique. Les faces opposées du même ouvrage métallique « C » ont le même potentiel absolu, mais des potentiels relatifs très différents par rapport au milieu environnant.

une anode A et une cathode C représentant l'ouvrage à protéger.

Une fine électrode de référence et un voltmètre à faible consommation suffisent à cette recherche.

Le profil du champ électrique suivant une ligne telle que X Y est représenté sur le diagramme juxtaposé au plan-coupe du bassin électrique.

Le potentiel de l'ouvrage cathodique étant pris arbitrairement pour zéro de référence, le potentiel de l'anode est égal à sa force électromotrice E.

La tension d'électrode de l'ouvrage cathodique au point C n'est pas la même sur ses deux faces : ses valeurs T et t mesurées d'un côté et de l'autre avec l'électrode de référence placée contre l'ouvrage peuvent être très différentes.

Pour que la protection cathodique soit effective sur les deux faces, il faudrait que ces valeurs soient égales ou supérieures au critère nécessaire, ce qui, avec un tel dispositif, impliquerait une importante sur-protection exprimée par la différence $T - t$.

La protection des deux faces de l'ouvrage C nécessite par conséquent une deuxième anode, placée du côté opposé à A.

Du point de vue physique, on s'explique parfaitement l'inégalité des potentiels T et t dans le cas de la figure 1, par la différence des trajets que les courants de protection cathodique ont à parcourir entre l'anode et les différents points de la cathode.

Aux trajets différents correspondent des chutes de tension inégales.

Cette irrégularité n'est pas forcément gênante : on la recherche même, lorsqu'on désire limiter les répercussions extérieures d'une protection cathodique et nous verrons au chapitre 3 qu'elle est précisément mise à profit dans une écluse dont on ne veut protéger que les parois intérieures.

La limitation est d'autant plus efficace que la distance entre l'anode et la cathode est réduite.

Plus le dispositif est directif et plus la relativité du potentiel est intégrale. Il en résulte qu'on peut obtenir une protection cathodique T parfaitement efficace avec un champ très directif émanant de l'anode A, sans modifier le potentiel de l'ouvrage cathodique ni en valeur absolue, ni en valeur relative du côté opposé à A, c'est-à-dire t tendant vers zéro.

D'où les erreurs suivantes qui peuvent être commises dans les contrôles réels de protection cathodique :

$|T - t|$ si la mesure n'est effectuée que sur l'une des 2 faces de l'ouvrage cathodique, en négligeant l'autre;

$|T' - T|$ si l'électrode de référence est placée trop loin de l'ouvrage, en B par exemple.

Cette dernière erreur peut être évitée en arrêtant momentanément le courant de protection cathodique pour éliminer les gradients de potentiel à proximité de l'ouvrage protégé, mais cela ne supprime nullement les risques de la première erreur dont la cause est la forme propre du champ électrique et non ses gradients.

La position de l'électrode de référence pour des mesures qui se bornent à la surface du sol ou de l'eau ne doit donc jamais s'écarter de tolérances qui sont affaire d'expérience et de pratique.

D'autre part, pour un ouvrage de dimensions données, la répartition et l'amplitude du champ de potentiel général entre anode et cathode dépendent tant de la forme de l'anode que de la force électromotrice appliquée, elle-même liée à la conductivité du milieu ambiant où chaque ligne de courant élémentaire vérifie la loi d'Ohm.

Cette notion permet de tourner certaines difficultés qui se rencontrent dans les études analogiques sur modèle réduit, du fait que la résistivité de l'électrolyte homothétique serait trop élevée pour être obtenue ou maintenue au cours des mesures.

On modifie ainsi l'homothétie de résistivité sans compromettre l'exactitude des observations, à la condition de rétablir l'image exacte du champ de potentiel par le renforcement des densités de courant.

Dans d'autres cas, on néglige ce renforcement au profit d'une diminution de potentiel : l'essentiel est de reproduire la relativité, qui, dans toute étude de ce genre, est le but final de l'expérimentation.

Une autre notion fondamentale est que l'ouvrage soumis à la protection cathodique reçoit le courant électrique par l'intermédiaire du milieu ambiant, même si l'anode est directive, et que, ce faisant il ignore la nature du dispositif anodique qui lui envoie ce courant.

Peu importe l'origine de la force électromotrice, anode soluble ou anode à alimentation extérieure.

Il en est de même pour le modèle réduit; aussi est-ce en fonction des contingences réelles d'encombrement, de renouvellement, de prix de revient et d'énergie consommée, par exemple, qu'est choisi le véritable dispositif anodique.

Du côté cathodique, il est parfois difficile de représenter les états de surface et autres incidences qui modifient les exigences de l'ouvrage à protéger : revêtements, salissures, abrasion, aération différentielle sont problématiques; mais dans des limites connues qui permettent de définir au moins les ordres de grandeur extrêmes.

Un problème devenu classique par exemple est

celui de la protection cathodique des ouvrages de prise d'eau, et éventuellement de leurs pieux de fondation.

Que l'ouvrage soit déjà construit ou en projet, il ne peut être question d'introduire une électrode de référence à proximité suffisante de ces pieux pour faire des mesures réelles exactes, et c'est donc au modèle réduit que l'on a recours.

Les grilles elles-mêmes posent un dilemme car il existe entre l'écartement et la grosseur des barreaux un rapport au-dessous duquel, à résistivité d'eau égale, le flux de courant électrique émis d'un côté de la grille n'a plus la possibilité de la traverser en quantité suffisante pour assurer une protection efficace de l'autre côté.

Il s'agit donc de savoir s'il suffit d'une seule anode placée à l'extérieur du conduit dans l'ouvrage de prise d'eau, ou s'il faut lui adjoindre une autre anode de l'autre côté de la grille, c'est-à-dire dans le conduit. Le bassin électrique donne une vue d'ensemble des dispositifs anodiques possibles, et de leurs répercussions sur les différentes parois qui limitent le champ électrique réalisé : conduit, radier, têtes des ouvrages supportant les grilles.

Les problèmes de mutuelle action et de limitation des champs de potentiel dont les barreaux de grille offrent un exemple élémentaire, se retrouvent à une autre échelle, et de façon souvent plus complexe, dans les ouvrages à la mer tels que pieux ou gabions de fondation, installations off-shore, écluses et leurs portes, bateaux-portes des formes de radoub. La protection cathodique d'un dock flottant même, quoique d'apparence simple, est néanmoins soumise à des restrictions du fait de l'emprisonnement des courants électriques dans la hauteur d'eau relativement faible disponible sous la grande surface horizontale de la carène.

Les exemples d'applications qui suivent permettent d'en juger.

3. — APPLICATIONS.

L'écluse Trystram, à Dunkerque, a été reconstruite, figure 2, avec des bajoyers en palplanches métalliques.

Elle a été mise en service en 1955.

Sa longueur est de 175 mètres entre portes, sa largeur de 25 mètres et sa profondeur de 13 mètres.

Le schéma de la construction est représenté figure 3, les palplanches à module ayant une longueur totale de l'ordre de 18 mètres et étant ancrées en tête par l'intermédiaire de tirants, à des rideaux réalisés également en palplanches métalliques.

Le problème de la protection cathodique a été envisagé dès l'époque du projet, en 1951, et c'est donc sur modèle réduit qu'ont été effectuées les études de détermination.

Les terrains naturels et les remblais ne présentent aucune agressivité notable, il était inutile de protéger les parois extérieures et en fiche des palplanches. La protection cathodique ne s'imposait donc qu'à l'intérieur du sas, sur les surfaces immergées.

Or, les courants de protection cathodique émis à l'intérieur du sas ont la plus grande facilité à passer par les fonds et à se perdre sur les surfaces extérieures qui n'en tirent aucun bénéfice.

La perte atteindrait ainsi 70 % car le radier en béton ne s'oppose nullement au passage du courant, sa conductivité étant du même ordre que celle du terrain naturel.

L'étude sur modèle réduit a permis de mettre au point une solution avantageuse en montrant qu'il était possible d'emprisonner les courants électriques dans l'écluse au moyen d'un écran isolant fermant le fond du sas. C'est ce qui a été réalisé en coulant sur le

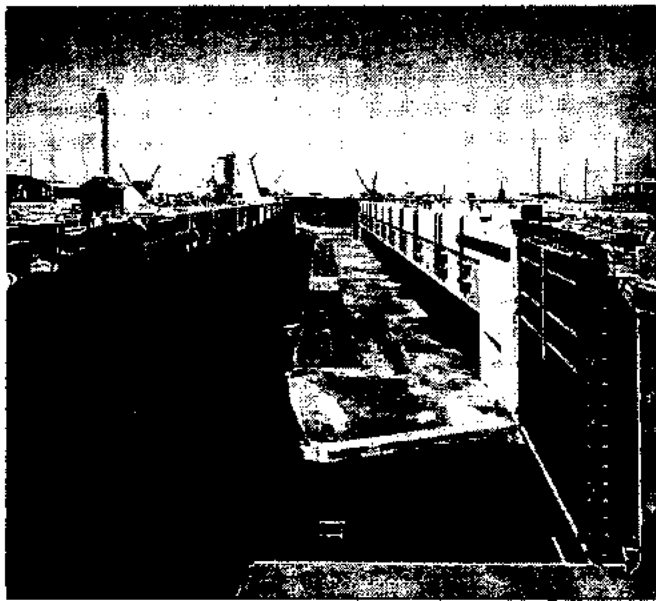


Fig. 2. — L'Écluse Trystram (Dunkerque) en 1955 avant sa mise en eau. Les bajoyers en palplanches métalliques et les portes sont équipés d'une protection cathodique. Les compartiments étanches des portes sont remplis d'eau douce et passivés par un inhibiteur. On remarque l'anode en acier de 200 t posée sur le radier revêtu d'asphalte.

radier de béton un revêtement asphaltique de 15 mm d'épaisseur.

Grâce à ces précautions, le rayonnement de la protection cathodique est pratiquement nul à l'extérieur de l'écluse et il n'en résulte aucune interaction sur les masses métalliques ainsi que sur les canalisations qui l'environnent.

L'efficacité de cet écran est telle que la protection cathodique des portes à l'extérieur de l'écluse a nécessité des anodes séparées, placées à l'extérieur.

Cela prouve que la protection cathodique de toutes les parois métalliques situées à l'intérieur de l'écluse est obtenue sans aucun abaissement de leur potentiel absolu : la différence de potentiel active est uniquement réalisée par élévation du potentiel de l'eau dans le sas.

La relativité du potentiel est ainsi pleinement exploitée, d'une part pour délimiter franchement le champ d'action de la protection cathodique et d'autre part, pour supprimer les interactions qui pourraient être fâcheuses.

Les précautions spéciales prises à l'extérieur du sas se sont bornées à souder les palplanches sur la pièce métallique qui borde la base du couronnement

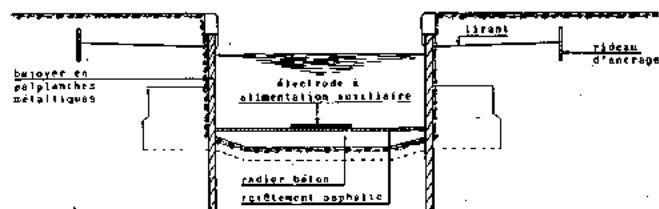


Fig. 3. — Coupe schématique de l'Écluse Trystram. Le revêtement isolant du radier enferme les courants de protection cathodique dans le sas en évitant les pertes sur les parois extérieures qui n'ont pas besoin de protection.

en béton et à relier cette pièce aux portes par des connexions appropriées.

Pas de plan compliqué pour la soudure des fers à béton car les lignes équipotentielles leur sont parallèles et ils ne risquent de ce fait aucune circulation de courant parasite.

La hauteur du couronnement a été choisie de telle sorte que le taux d'immersion des palplanches dans le temps soit suffisant malgré les périodes d'émersion, pour qu'elles bénéficient intégralement de la protection cathodique.

C'est donc par pur souci d'esthétique qu'elles ont été revêtues avec une peinture au zinc à liant vinylique, et ce revêtement est limité à la seule partie supérieure qui émerge lorsque le niveau de l'eau s'abaisse dans l'écluse.

Aucune autre partie des palplanches n'a été revêtue.

Après plus de huit ans de service, aucune trace de rouille n'est visible : la protection cathodique et son dépôt calco-magnésien ont parfaitement conservé le revêtement initial. Il serait d'ailleurs impossible de le rénover.

L'anode, que l'on distingue figure 2 sur le radier asphalté, a été constituée à l'époque, de tôles soudées bord à bord pour former une plaque continue de même longueur que les bajoyers. Le câble qui l'alimente est connecté dessous, dans un caniveau rempli de brai de pétrole coulé à chaud.

Lorsqu'il faudra la renouveler, on lui substituera un dispositif d'anodes insolubles comme celles qui ont été installées à l'intérieur des portes.

Les surfaces apparentes ne sont en effet pas les seules soumises à la protection cathodique. Les portes sont entièrement revêtues d'un produit bitumineux et comprennent des compartiments intérieurs de deux sortes, les uns étanches et lestés d'eau, les autres ouverts et soumis au marnage.

La coexistence des moyens de protection qui ont été employés pour les uns et les autres consacre la relativité du potentiel car les compartiments étanches ont été remplis d'eau douce contenant 2 g/litre de nitrite de sodium et une quantité suffisante de soude pour amener le pH aux environs de 9.

La protection ainsi réalisée est une passivation et les contrôles régulièrement effectués montrent qu'elle s'accompagne d'une élévation du potentiel relatif de l'acier par rapport à l'eau, preuve de l'ennoblissement du métal.

Sans la notion de relativité, on trouverait paradoxal que dans le compartiment voisin ouvert au marnage, le même élément métallique puisse subir un déplacement de potentiel en sens contraire du fait qu'il est équipé de la protection cathodique.

Il n'y a pourtant là aucune incompatibilité : la cloison métallique est intrinsèquement équipotentielle et c'est uniquement le potentiel de l'eau qui varie à son contact, en s'abaissant du côté inhibiteur et en s'élevant du côté protection cathodique.

Cet exemple illustre bien la malléabilité de la protection cathodique et les nombreuses possibilités d'un potentiel purement relatif.

Le schéma d'ensemble de la protection cathodique de l'écluse permet d'en juger, figure 4.

Il est à remarquer que le procédé de protection des parois extérieures et intérieures des vantaux est plus complexe que celui des bajoyers en raison du nombre de compartiments électriques délimités séparément par l'ensemble des 4 vantaux.

Ces derniers étant en effet indépendants les uns des autres, on se trouve en présence de 4 dispositifs, un par vantail, dont chacun doit assurer la protection de compartiments électriquement distincts situés respectivement à l'intérieur du sas, à l'extérieur de l'écluse et dans le vantail.

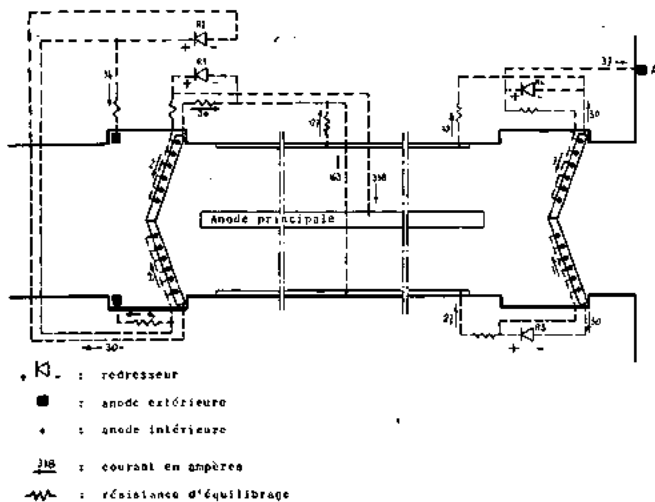


Fig. 4. — Ecluse Trystram.

Schéma électrique du dispositif de protection cathodique.

La protection cathodique des 4 vantaux s'adresse donc à 12 catégories de surfaces qui, en raison de la relativité du potentiel, sont à traiter séparément.

Si le nombre des anodes a pu être réduit à 4 pour les surfaces externes et 4×6 en parallèle pour les surfaces internes, c'est uniquement grâce à l'interdépendance que réalise un câblage approprié.

Chaque vantail est ainsi solidaire des autres, et même des bajoyers, de façon à utiliser et à simplifier au mieux les circuits.

Il en résulte notamment que le redresseur R. 3 assure la protection des deux côtés du vantail correspondant sans être connecté à aucune anode propre. Il débite en réalité sur l'anode A 2 par l'intermédiaire des deux bajoyers dont la liaison est assurée par la connexion d'équilibrage du redresseur principal, et par l'intermédiaire du redresseur R. 4 affecté à l'autre vantail aval.

Cette superposition de courants électriques dans le cas de l'écluse Trystram est un exemple très complet d'utilisation de l'ouvrage lui-même et du milieu envi-

ronnant pour la propagation rationnelle des courants de protection cathodique.

L'équilibrage de ce complexe est relativement facile à condition de commencer les réglages par les mailles les plus chargées. Sa stabilité dans le temps ne pose aucun problème, grâce aux solutions apportées par l'étude des répercussions ou interférences que peut entraîner un dérèglement ou une modification locale.

Un cas de protection cathodique apparemment plus simple, mais n'ayant pas moins que l'écluse Trystram impliqué d'études approfondies, est celui de l'ouvrage Tixier, figure 5, barrage régularisant l'écoulement à la mer des eaux d'un canal d'assainissement.

Il comporte 5 pertuis équipés chacun de deux vantaux de 3 mètres de large et 10 mètres de haut environ.

Chaque vantail comprend une tôle de bordé sans armature côté mer, mais raidie par des cornières côté canal.

Les surfaces immergées varient selon la marée d'un côté et la hauteur d'eau dans le canal de l'autre, mais l'exposition de la surface totale des vantaux qui est de 1 750 m² peut se détailler en moyenne comme suit :

Côté mer.

| | |
|----------------------------|--------------------|
| Immersion permanente | 100 m ² |
| Marnage moyen | 200 m ² |
| Atmosphère | 50 m ² |

Côté canal.

| | |
|----------------------------|--------------------|
| Immersion permanente | 600 m ² |
| Atmosphère | 800 m ² |

Les paramètres de la protection cathodique sont ici nombreux.

Le principal est la résistivité des eaux séparées par les vantaux : d'un côté, eau de mer à 0,4 ohm.m et de l'autre, eau du canal allant de 0,8 à 2 ohms.m et plus, suivant l'apport d'eau douce interférant avec l'eau de mer.

Il s'y superpose l'abrasion et la dépolarisation dues à un fort ressac côté mer et à un courant d'eau rapide lorsque les portes sont ouvertes à marée basse.

A marée haute, lorsque les portes sont fermées, les fuites d'eau de mer provoquent à leur tour des remous, d'où un apport incessant d'oxygène frais qui tend à neutraliser la protection cathodique.

Les revêtements des vantaux ont donc une impor-



Fig. 5. — L'ouvrage Tixier à Dunkerque, vu du côté mer. On distingue l'extrémité supérieure de certaines anodes fixées le long des piles.

tance déterminante et c'est pourquoi ils ont été choisis minutieusement à l'occasion d'une réparation.

Comme il s'agit d'un ouvrage existant de longue date, on a pu discriminer en toute connaissance de cause leur nature et leur réparation : métallisation au zinc et couche colmatante bitumineuse pour les surfaces soumises à la violence du ressac; peinture au zinc et peinture bitumineuse pour les surfaces situées en eau calme du côté canal.

Ces revêtements n'ont toutefois été appliqués que progressivement au fur et à mesure de la réparation des vantaux et c'est sans tenir compte des améliorations qu'ils pouvaient apporter que le projet de protection cathodique a dû être établi, au début 1957, dans l'état où se trouvaient les vantaux à l'époque.

Étant donné la surface relativement faible des éléments métalliques à protéger, il était facile d'effectuer l'étude au réel plutôt que sur modèle réduit : c'est ce qui a été réalisé au moyen d'un générateur débitant 100 ampères de courant continu entre les vantaux et une anode provisoire installée successivement aux places 1, 2 et 3, figure 6.

Les lignes équipotentielles tracées sur cette figure ont été obtenues avec l'anode en position 2; elles sont des plus expressives, mais inattendues car malgré la grande conductivité de l'eau du canal et quarante-huit heures de débit permanent, la protection cathodique s'établit plus facilement du côté mer que du côté canal bien que les surfaces y soient en vue directe de l'anode et que les vantaux soient restés fermés.

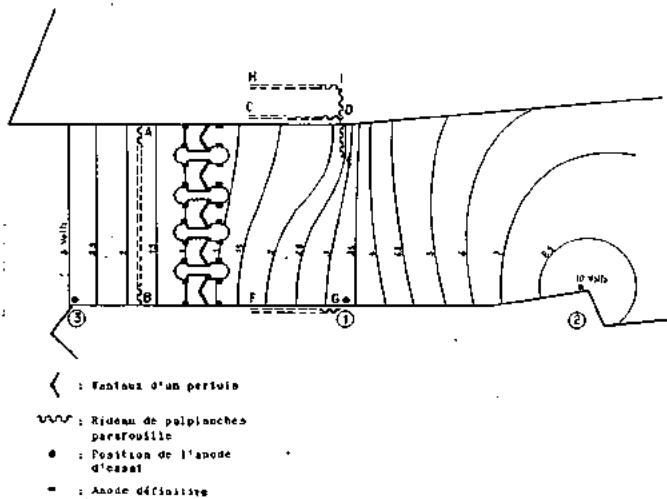


FIG. 6. — Champ de potentiel observé sur l'ouvrage Tixter, avec un courant de 100 ampères entre les 10 vantaux et l'anode provisoire placée au point 2.

Le rideau parafouille est décelé par le resserrement des lignes équipotentielles.

On est tenté d'expliquer cette anomalie par le fait que les vantaux offrent du côté mer une surface moitié plus petite que du côté canal où se trouvent les raidisseurs, mais la facilité évidente avec laquelle l'ouvrage est contourné par les courants de protection ne peut manquer d'attirer l'attention.

Le resserrement des lignes équipotentielles dans la région DE, juxtaposé à leur élargissement en DC, dénote le renforcement local, puis l'affaiblissement du flux de courant provenant de l'anode.

Cette perturbation du champ de potentiel traduit la fuite locale d'un courant électrique quittant le canal en passant par un rideau de palplanches parafouille dont

la tête est complètement noyée dans le radier bétonné du canal.

C'est évidemment ce rideau de palplanches qui permet aux courants électriques de contourner l'ouvrage par-dessous pour atteindre les vantaux côté mer.

Le relevé du champ de potentiel, bien qu'effectué seulement à la surface de l'eau, est donc un moyen de détection et d'information très sensible.

Aussi séduisante que paraisse la solution de protection cathodique qui, comme dans cet essai, comporterait une seule anode en position 2, il faut y renoncer par crainte d'électrolyser les palplanches du rideau parafouille et de faire diffuser dans l'infrastructure de l'ouvrage des courants devenant alors dangereux en raison de leur vagabondage.

La solution de protection cathodique qui a été utilisée est moins simple, mais plus sage : elle comporte une anode de part et d'autre de chaque vantail, soit au total 20 anodes pour les 10 vantaux des 5 pertuis.

Contrairement aux portes d'écluses, les vantaux ne comportent pas de compartiment intérieur.

Ainsi réalisée, la protection cathodique est essentiellement directive, ce qui n'était pas le cas avec le dispositif d'essai de la figure 6.

Il va sans dire que sa mise en œuvre a nécessité la détermination des chutes de potentiel dans l'ouvrage, et des circuits permettant d'alimenter les anodes séparément tout en obtenant une protection cathodique homogène et uniforme.

Pour cela, le potentiel absolu des vantaux est fixé et égalisé grâce à une interconnexion complète, tandis que le potentiel relatif de protection cathodique est dosé sur chaque vantail au moyen de résistances réglant séparément les débits des anodes.

4. — REPARTITION VERTICALE ET TRANSVERSALE DES POTENTIELS.

Les exemples qui précèdent font apparaître les irrégularités de potentiel absolu et relatif dont peuvent être affectés tant dans le sens vertical que transversal, des ouvrages dont les parties métalliques semblent pourtant interdépendantes.

Lorsque l'ouvrage lui-même est le siège de ces irrégularités, elles se réduisent à un simple problème de continuité électrique qui se rencontre plus fréquemment dans le sens transversal que vertical.

Il est résolu par les liaisons équipotentielles qui peuvent être réalisées au moyen de fers de section suffisante soudés à intervalles réguliers le long des rideaux de palplanches ou autres éléments métalliques.

Une solution avantageuse consiste aussi à profiter de la grande conductivité d'éléments existants, grâce à des maillages appropriés : les rails de roulement des portiques et engins de manutention situés sur les quais sont par exemple tout indiqués pour servir de barres équipotentielles et il est donc judicieux d'y connecter de place en place les rideaux de palplanches ou les pieux de fondation.

Indépendamment de toute question d'interactions et de courants parasites susceptibles de s'y propager, les fers à béton des couronnements peuvent être eux-mêmes maillés grâce à des soudures convenablement réparties pour constituer une cage conductrice servant de collecteur principal de courant.

Il n'y a en effet aucun danger à faire circuler les courants de protection cathodique dans les fers à béton si ces fers offrent une continuité suffisante : la preuve en a été faite depuis de nombreuses années pour les ouvrages en béton précontraint dont les aciers ne manqueraient pas de révéler rapidement les inconvénients les plus infimes, étant donné leur faible marge de sécurité vis-à-vis de toute corrosion.

Or, ces aciers sont utilisés pour conduire leurs

propres courants de protection cathodique, sous réserve bien sûr que leur continuité soit réalisée et utilisée à bon escient.

Dans la plupart des cas, on est donc amené à exiger la meilleure continuité électrique possible pour l'ouvrage lui-même, mais les problèmes liés à la relativité du potentiel n'en sont pas pour autant résolus.

L'ouvrage ne constitue en effet qu'un élément du complexe dans lequel s'opère la protection cathodique : le milieu ambiant et le dispositif anodique peuvent être tout aussi bien le siège d'irrégularités.

Dans le sens vertical, c'est en général le marnage qui est déterminant car il provoque périodiquement non seulement une variation de la surface immergée à protéger, mais aussi, par le jeu de l'aération différentielle, une modification de ses exigences locales en courant de protection cathodique.

Le couple électrique résultant de cette aération différentielle est surtout sensible à marée montante, car l'eau de mer vient alors recouvrir des surfaces fraîchement aérées.

Il atteint souvent 0,1 volt, cette tension pouvant être mesurée entre deux électrodes immergées contre l'ouvrage, l'une en profondeur et l'autre à la surface de l'eau montante.

Bien que la tension soit relativement faible, le courant mis en jeu est important en raison de la forte conductivité de l'eau de mer et c'est ce qui explique la localisation de certaines attaques intenses juste au-dessous du niveau moyen des basses eaux.

D'autres couples peuvent aussi se rencontrer plus bas entre l'eau et les fonds marins où les éléments métalliques sont en fiche.

Ces couples sont variables dans le temps car la teneur en oxygène dépend elle-même des mouvements d'eau et de la végétation aquatique.

Toutes ces irrégularités de potentiel qui, dans le sens vertical, proviennent de l'état de surface et de la nature locale du milieu ambiant ne sont appréciables qu'à l'état naturel : elles s'effacent et deviennent complètement négligeables en présence de la protection cathodique qui met en jeu des champs électriques beaucoup plus importants.

Par contre, les inégalités de conductivité électrique entre l'eau et les fonds marins par exemple, jointes à celles que déterminent les revêtements éventuels, conditionnent directement la répartition de ces champs électriques.

Pour sa part, le revêtement modifie le potentiel relatif en facilitant l'étalement et la rémanence de la protection cathodique.

C'est pourquoi il est un auxiliaire indispensable de la protection cathodique pour les surfaces qui, à marée basse, émergent trop longtemps pour que l'immunité de l'acier nu reste permanente.

Dans le même ordre d'idées, le principe du couronnement en béton abaissé jusqu'au niveau moyen des plus basses eaux n'a d'autre raison que d'éviter une émergence trop prolongée des surfaces en acier et de supprimer du même coup la sujétion d'un revêtement dont l'entretien est parfois problématique, sinon impossible.

En l'absence de tout revêtement, la répartition des champs électriques et des courants dans le milieu ambiant apparaît alors dans le sens vertical comme directement liée à celle du dispositif anodique vu à travers la conductivité électrique.

Dans le sens transversal, il n'est pas rare que des couples se développent entre les extrémités d'un ouvrage, même de faible longueur : ils proviennent des différences d'aération et de courants marins et sont eux aussi de second ordre en matière de protection cathodique où seule compte l'uniformité du champ réalisé entre anode et cathode à travers le milieu conducteur ambiant.

Ces effacements contribuent fort heureusement à simplifier les problèmes de protection cathodique et à faciliter les études analogiques.

En résumé, c'est donc essentiellement dans un régime de potentiels forcés et non pas spontanés que doit être considérée la continuité aussi bien verticale que transversale de l'ouvrage à protéger et du milieu ambiant.

L'exemple en est offert par les docks flottants.

Tant que le revêtement de leur carène est neuf et que le courant nécessaire à leur protection cathodique se borne à une densité apparente de quelques milliampères/mètre carré, il est possible de réaliser cette protection au moyen d'une seule anode immergée au fond de l'eau, à une distance quelconque du dock.

Cet état de choses n'est cependant pas durable car si la protection cathodique s'oppose efficacement à la destruction du revêtement sous l'effet du foisonnement des produits de corrosion, elle est inopérante contre son vieillissement éventuel ainsi que les incrustations animales et végétales.

Ces salissures sont en elles-mêmes sans importance puisqu'à l'encontre des carènes de navires, le travail du dock à poste fixe n'implique aucun poli de surface.

En évitant toute corrosion, la protection cathodique des docks flottants supprime donc les sujétions de carénage, mais la destruction lente du revêtement par vieillissement et salissures ramène au bout de quelques années, sinon de quelques mois, la densité du courant de protection nécessaire, au niveau de 30 à 50 mA/m².

Il faut alors 300 à 500 ampères pour la protection cathodique d'un dock flottant de 20 000 tonnes.

Il n'est plus question de réaliser l'équipement nécessaire avec un dispositif anodique laissé au hasard car la hauteur d'eau disponible sous le dock, 10 à 15 mètres en général, n'est plus apte à conduire et à répartir un tel flux de courant sans une chute de potentiel prohibitive qui aurait pour résultat de surprotéger une partie de la carène sans parvenir à la moindre efficacité sur l'autre.

D'où la nécessité de répartir le dispositif anodique au fond de l'eau, sous le dock, en le réalisant par exemple au moyen de séries d'anodes alimentées par une ou plusieurs sources de courant installées à bord du dock.

Les équipements de ce type le plus couramment réalisés à ce jour comprennent à bâbord et à tribord 3 à 4 cables porte-anodes connectés à 2 redresseurs répartis de chaque côté du dock.

Tel est le genre de précaution à prendre pour uniformiser la protection cathodique par le simple jeu du dispositif anodique.

Bien que ces techniques soient satisfaisantes, elles peuvent être encore améliorées grâce à un nouveau procédé qui fait l'objet du chapitre suivant.

5. — THEORIE ET PRATIQUE DE LA PROTECTION CATHODIQUE PERMANENTE PAR QUANTITES DE COURANT INTERMITTENTES.

La perfection dans l'uniformité des potentiels de protection cathodique est souvent limitée par le prix de revient des dispositifs anodiques.

L'équipement choisi réalise en effet un compromis entre les irrégularités prohibitives émanant d'une anode ponctuelle bon marché et la répartition cathodique idéale impliquant un dispositif anodique très développé, mais malheureusement trop cher, sinon impossible à mettre en place.

Il s'ensuit une tolérance forcée de surprotection cathodique dans nombre de réalisations où l'on est amené à suralimenter la majeure partie des surfaces à

protéger, pour atteindre de justesse un faible pourcentage de surfaces défavorisées par leur éloignement ou les recoins qui les masquent.

On peut rétablir parfois une meilleure distribution du potentiel en ayant recours à des anodes auxiliaires spécialement affectées à ces surfaces défavorisées, pour soulager le dispositif principal en améliorant son rendement, mais encore faut-il que la conception de l'installation s'y prête.

La surprotection cathodique n'est cependant pas obligatoirement une perte pure et simple d'énergie électrique car, sous certaines conditions, elle peut être accumulée puis restituée au profit du rendement.

C'est l'un des buts du cycle de protection cathodique basé sur l'ajustement de la quantité d'électricité au potentiel, qui a fait l'objet d'une précédente communication au premier Congrès International de la Corrosion Métallique à Londres en avril 1961.

Sa consistance essentielle est la suivante.

Dans les procédés classiques de protection cathodique, le courant électrique circule en permanence et avec une intensité fixe, sans s'adapter spontanément aux modifications saisonnières, systématiques ou accidentelles, survenant dans le complexe constitué par la structure protégée, son dispositif de protection cathodique et le milieu ambiant.

On remédie tant bien que mal à ce manque de souplesse en réglant fréquemment le courant débité, et surtout en prenant sur le potentiel une marge de sécurité permettant de parer à toute éventualité d'un contrôle à l'autre.

On peut se contenter de ce mode d'exploitation et des résultats ainsi obtenus, car la preuve est faite de leur bien-fondé : l'essentiel est que la structure protégée soit toujours maintenue dans un domaine de potentiel suffisamment négatif.

La nouvelle technique de protection cathodique par quantité d'électricité intermittente constitue cependant un progrès car, sans réduire aucunement la marge de sécurité habituelle, elle l'emploie utilement pour surveiller, vérifier et régler automatiquement la protection cathodique beaucoup plus justement que ne peut le faire le personnel le plus avisé et assidu.

En effet, soit v , figure 7, le potentiel prescrit comme limite d'efficacité de la protection cathodique : dans une installation classique à courant fixe, on règle ce

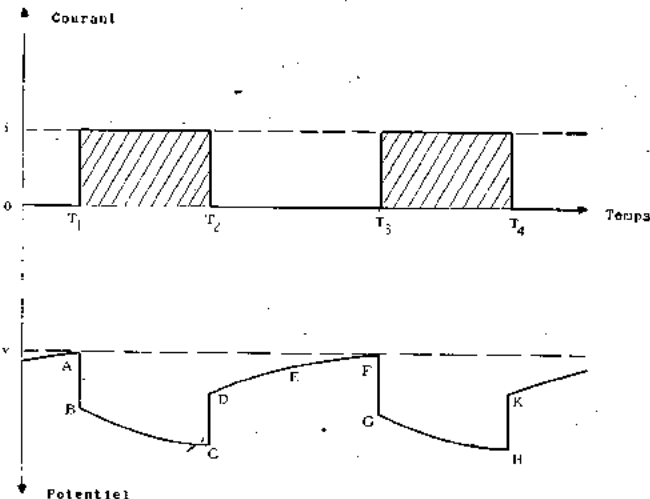


FIG. 7. — Protection cathodique asservie au potentiel. La durée ($T_2 - T_1$) de l'émission de courant est fixée par une minuterie. Le temps d'arrêt ($T_3 - T_2$) ne dépend que de la vitesse de dépolarisation. Il s'agit donc d'un cycle à relaxation.

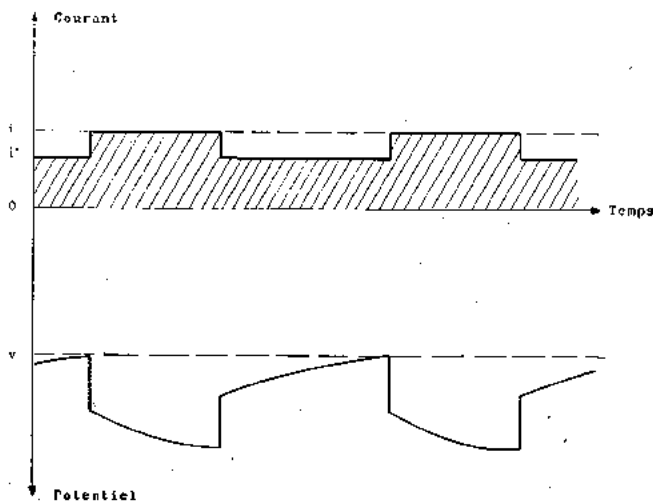


FIG. 8. — Régulation automatique de la protection cathodique à partir d'un courant fondamental permanent.

courant de façon à obtenir une marge de sécurité permanente de 100 à 200 mV au-dessous de v .

Avec la nouvelle technique, le potentiel de la structure protégée évolue constamment à l'intérieur de cette marge de sécurité suivant un cycle tel que A, B, C, D, E, F, au cours duquel, après émission d'une quantité d'électricité limitée, le courant est interrompu pour détecter les exigences réelles de la protection cathodique et ne répéter automatiquement l'émission que lorsqu'elle devient nécessaire.

En d'autres termes, l'efficacité de la protection cathodique est la même, mais le courant n'est débité que par intermittence dès que la structure protégée a tendance à sortir du domaine d'immunité.

La durée du cycle est déterminée par la vitesse de dépolarisation, qui est elle-même conditionnée par la facilité avec laquelle l'oxygène accède aux surfaces protégées.

Le film qui se dépose sur le métal protégé est un facteur de ralentissement.

La rémanence du potentiel sur les ouvrages métalliques à la mer est beaucoup plus longue après quelques mois de protection cathodique qu'au moment de la mise en service car le film est alors devenu suffisamment consistant.

Une rémanence analogue se réalise d'ailleurs sur les ouvrages enterrés tels que pipe-lines et colonnes de forages.

Quant aux ouvrages en béton armé ou précontraint, ils constituent un cas très particulier, du fait que le passage de la passivation à l'immunité demande parfois plusieurs mois à partir de la mise en service d'un équipement de protection cathodique, et que réciproquement les armatures conservent spontanément leur potentiel d'immunité très longtemps après l'arrêt du courant de protection cathodique.

Cette rémanence qui peut durer plusieurs semaines est d'autant plus prolongée que le béton est de bonne qualité et se comporte comme un meilleur diaphragme, s'opposant à l'accès direct vers l'acier des agents dépolarisants.

A ce point de vue, la perméabilité à l'air et la perméabilité à l'eau du béton de recouvrement sont déterminantes.

Il en est de même pour les ouvrages en béton armé exposés à la mer.

On a pu le constater au cours d'observations qui durent depuis plus de six ans sur des éprouvettes en

béton armé installées dans une station d'essais Electricité de France dans l'estuaire de la Rance où l'amplitude des marées atteint couramment 12 à 14 mètres.

Les éprouvettes, figure 9, comportent des armatures témoins, accolées aux fers à béton ordinaires et reliées à des circuits électriques permettant de mesurer leur résistance afin d'évaluer leur corrosion sans détruire le béton.

Elles sont réparties à 5 étages différents et sont reliées électriquement entre elles par des connexions qui assurent la continuité électrique verticale de telle sorte que 5 éprouvettes superposées représentent une poutre de 14 mètres de hauteur.

L'un des buts de ces observations est de comparer les comportements d'éprouvettes avec et sans protection cathodique, compte tenu de la granulométrie, du dosage et de l'homogénéité du béton.

Dans le même ordre d'idée que pour le béton, la rémanence du potentiel d'immunité pour tous les ouvrages métalliques enterrés est conditionnée par la perméabilité des sols. Elle subit donc des variations saisonnières et l'un des buts de la nouvelle technique est précisément de s'adapter spontanément à ces variations.

Lorsque les modifications subies extérieurement par l'ouvrage protégé ne sont que partielles, on utilise le cycle de la figure 8 suivant lequel le courant de protection cathodique n'est jamais coupé complètement, mais oscille entre une valeur fondamentale et une valeur temporairement renforcée.

Ce cycle est par exemple approprié aux ouvrages portuaires dont une partie relativement faible est soumise au marnage, de même qu'aux docks flottants, dont



Fig. 9. — Plate-forme supérieure de la station expérimentale pour béton armé d'Electricité de France à Dinard.

Les éprouvettes comportent des armatures-témoins dont on évalue la corrosion en mesurant la résistance électrique. Un tableau central permet d'effectuer en un seul jour les 1 000 mesures intéressant les 120 éprouvettes de cette station.

la ligne de flottaison varie fréquemment, mais peu.

En pareil cas, le cycle mixte dont le courant fondamental correspond aux exigences fixes des surfaces toujours immergées, est évidemment préférable au cycle élémentaire dont le rendement serait d'ailleurs moins bon.

L'appareil réalisé figure 10 pour l'application de cette nouvelle technique est en fait un organe de régulation automatique qui commande par tout ou rien la marche du dispositif de protection cathodique.

Comme il a pour mission de comparer le potentiel réel de la structure métallique à celui qui lui a été prescrit, il exerce une surveillance permanente de la protection cathodique et cela sans erreur possible puisque ce potentiel est défini par rapport à une électrode de référence qui peut être fixée contre la structure en question.

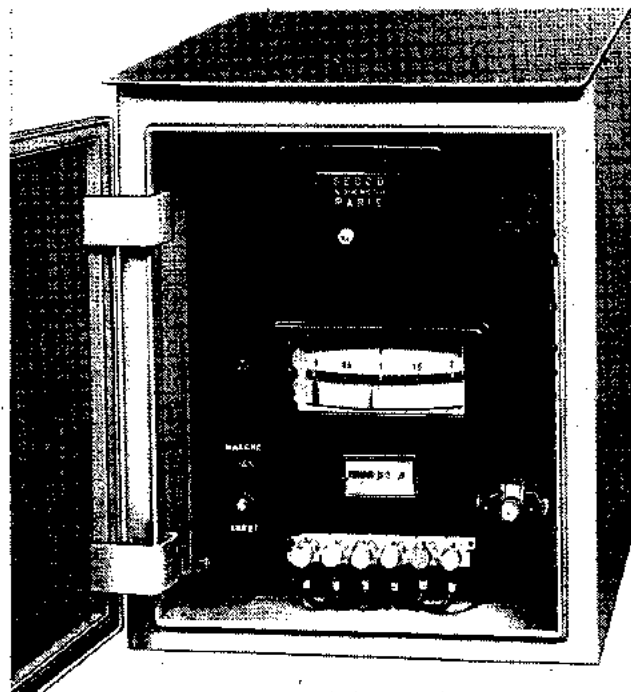


Fig. 10. — Appareil de surveillance et de régulation automatique. Le voltmètre indique à tout moment le potentiel effectif de la protection cathodique réalisée. Le compteur totalise le temps de fonctionnement du redresseur contrôlé.

La justesse de cette application revient finalement à un problème de relativité consistant à choisir pour l'électrode de référence une position qui soit représentative ou tout au moins caractéristique de la protection cathodique effectivement réalisée.

Le choix de cette position exacte implique une connaissance suffisante des potentiels relatifs dont les répartitions verticales et transversales doivent être déterminées ou vérifiées lors de la mise en service de la protection cathodique.

Malgré l'atténuation représentée figure 11, il n'y a pas d'inconvénient à placer l'électrode de référence à proximité du poste de protection cathodique afin de simplifier le câblage au profit de l'économie, mais il

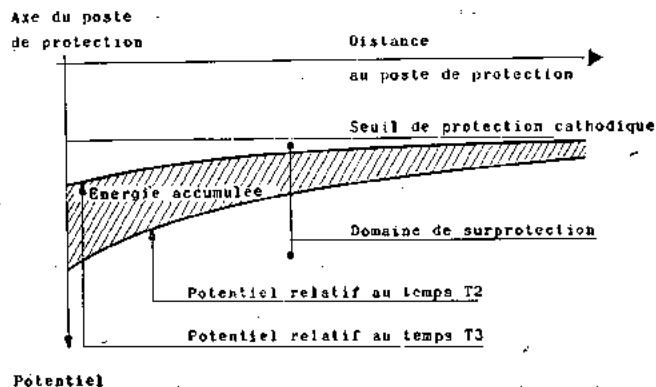


Fig. 11. — Répartition des potentiels à distance du poste de protection cathodique aux instants T2 et T3 du cycle de la figure 7.

L'énergie accumulée par surprotection (aire hachurée) dans la phase active T1 - T2 est récupérée dans la phase libre T2 - T3.

faut alors régler le niveau de fonctionnement du dispositif compte tenu de l'atténuation, de telle sorte que le potentiel relatif au point le plus défavorisé reste toujours suffisant.

Le diagramme de la figure 12 a été enregistré sur l'ensemble des vantaux de l'Ouvrage Tixier dont il a été question au chapitre 3 et qui pour les besoins de la mesure, avait été équipé de cette régulation.

Il montre clairement l'adaptation spontanée des cycles à la marée descendante qui découvre progressivement la surface immergée et réduit ainsi la demande d'électricité.

Aux approches de la basse mer, l'activité du dispositif de protection cathodique se borne à deux fonctionnements de dix minutes par heure.

On conçoit l'économie d'énergie électrique et d'anodes qui peut en résulter.

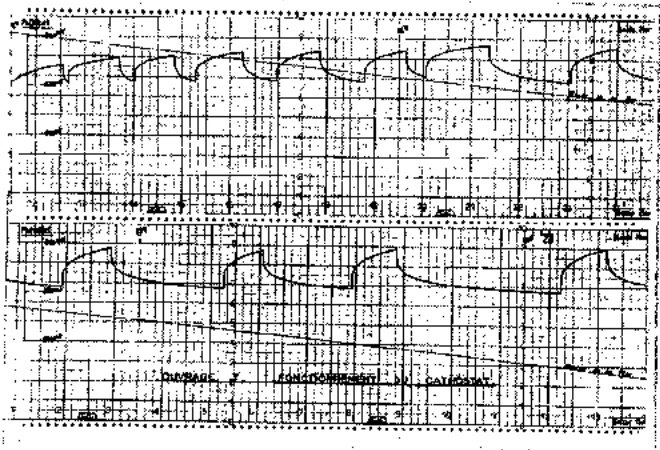


FIG. 12. — Extrait d'un diagramme de potentiel enregistré sur l'ouvrage Tixier, figure 5, à marée descendante, avec une régulation automatique suivant le cycle figure 7.

6 — EPROUVETTES-TEMOINS.

Etant donné la tendance à différer la réalisation de la protection cathodique des ouvrages à la mer pour réserver les quelques années d'observations permettant d'en décider à bon escient, il est nécessaire de pouvoir juger de la corrosion avec des moyens précis et autant que possible simples. C'est le cas des éprouvettes-témoins qui peuvent avantageusement remplacer les reconnaissances par plongeurs ou les mesures d'épaisseur par ultra-sons, sans parler des découpages d'échantillons prélevés pour l'examen direct.

Les figures 13 et 14 représentent les dispositifs qui ont été adoptés depuis quelques années et donnent satisfaction.

L'éprouvette-témoin dont le poids est de l'ordre de 120 grammes est fixée sur une embase au moyen de 2 cales, qui sont elles-mêmes constituées d'une éprouvette coupée en deux et retournée.

L'ensemble des pièces est prévu pour être usiné dans les chutes des éléments de construction de l'ouvrage métallique considéré : palplanches, profilés divers et même pieux tubulaires.

L'embase est nécessaire pour éviter les effets de frange qui pourraient modifier la corrosion de l'éprouvette si elle était directement fixée sur le support.

Ce dernier peut ainsi sans inconvénient être constitué d'un acier de nuance un peu différente.

Le dispositif de fixation coulissant dans une pal-

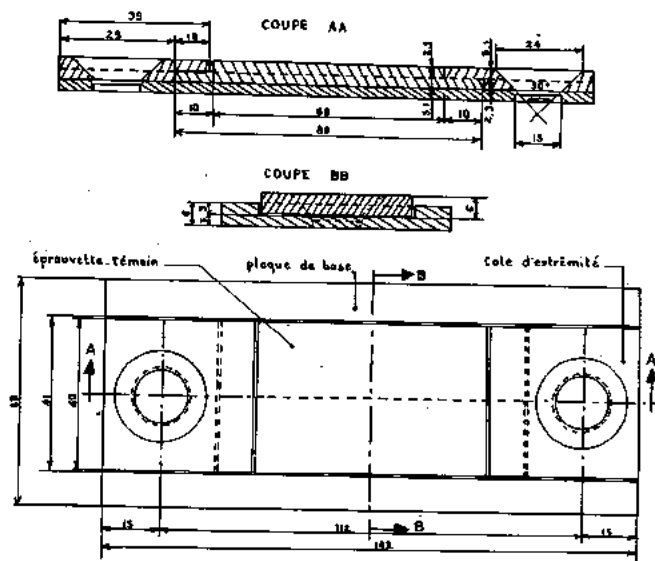


FIG. 13. — Epruvette-témoin pour la mesure de la corrosion.

planche par exemple, comme le montre la figure 14, peut être extrait à travers un regard ménagé dans le couronnement de l'ouvrage.

Il existe deux techniques d'observation. L'une consiste à examiner périodiquement les éprouvettes à intervalles de temps croissants, l'autre, à les laisser en place deux ou trois ans avant de les relever.

La première offre l'intérêt de montrer le ralentissement du taux de corrosion en fonction du temps car, aux attaques initiales relativement rapides succède presque toujours une activité plus réduite de la corrosion aussi bien pour les surfaces immergées ou exposées au marnage que pour celles qui sont à l'atmosphère.

Elle offre par contre l'inconvénient de désorganiser cette stabilisation naturelle puisque pour examiner les éprouvettes, c'est-à-dire en fait les peser et apprécier la répartition des attaques, il faut au préalable les nettoyer en les débarrassant des oxydes et des salissures éventuels.

A chaque remise en place, les éprouvettes-témoins se retrouvent ainsi en présence du taux d'attaque initial qui peut être prépondérant.

Il en résulte que l'interprétation des résultats est délicate et demande une certaine pratique.

La deuxième méthode par contre n'offre aucune difficulté et sa précision est satisfaisante à condition que la période totale d'exposition soit suffisamment

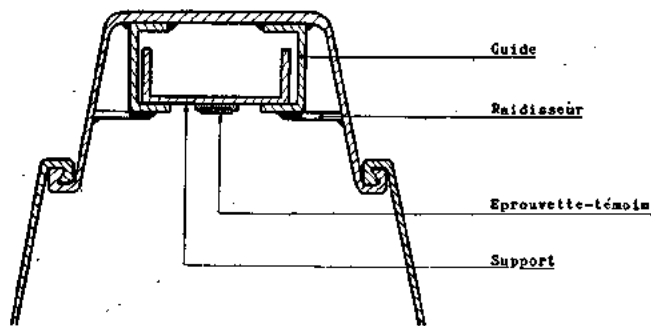


FIG. 14. — Fixation d'éprouvettes-témoins sur un support coulissant entre des guides dans le creux d'une palplanche. Les éprouvettes sont espacées de 1 mètre sur le support dont l'extrémité supérieure est connectée par boulons à la palplanche.

longue pour étaler l'incidence transitoire des fortes attaques initiales. Sans cette précaution, la perte de poids moyenne serait trop influencée et conduirait à surestimer le taux final de corrosion.

Il est à remarquer que les conclusions des observations ainsi effectuées ne peuvent être valables que dans la mesure où les éprouvettes-témoins reflètent exactement le comportement de l'ouvrage métallique : on retrouve là encore le critère du potentiel relatif et c'est pour le satisfaire qu'il faut nécessairement établir une connexion électrique directe entre les éprouvettes, leur support et la structure métallique représentée.

Au contraire, les éprouvettes-témoins qui, dans un but de comparaison, sont installées sur des isolants appropriés, fournissent généralement des résultats très différents représentant la corrosion absolue d'éléments de petites dimensions, et d'ailleurs leur potentiel d'éprouvettes « libres » n'a rien de commun avec le potentiel relatif des éprouvettes connectées.

Les mêmes éprouvettes-témoins ont également l'avantage de rester utiles par la suite sur les ouvrages équipés de la protection cathodique, encore qu'il soit indis-

pensable de les considérer dans le cadre des différents niveaux de potentiel relatif qui peuvent se rencontrer dans le sens vertical et transversal sur l'ouvrage protégé.

7. — CONCLUSION.

A tous les stades de la détermination, de l'équipement et de la surveillance des protections cathodiques, la relativité du potentiel est bien plus que la base classique de l'immunité : répartition et limitation des champs électriques, mutuelles influences, interactions, états de surface et revêtements en sont d'autres thèmes courants.

Autant dire qu'elle est la clé de toute réalisation car bien peu de problèmes relèvent du potentiel absolu, surtout pour les ouvrages à la mer.

D'où l'importance fondamentale qu'il faut lui attribuer.

Photos : SECCO-PARIS et DESREUMAUX, photographe à Malo-les-Bains.

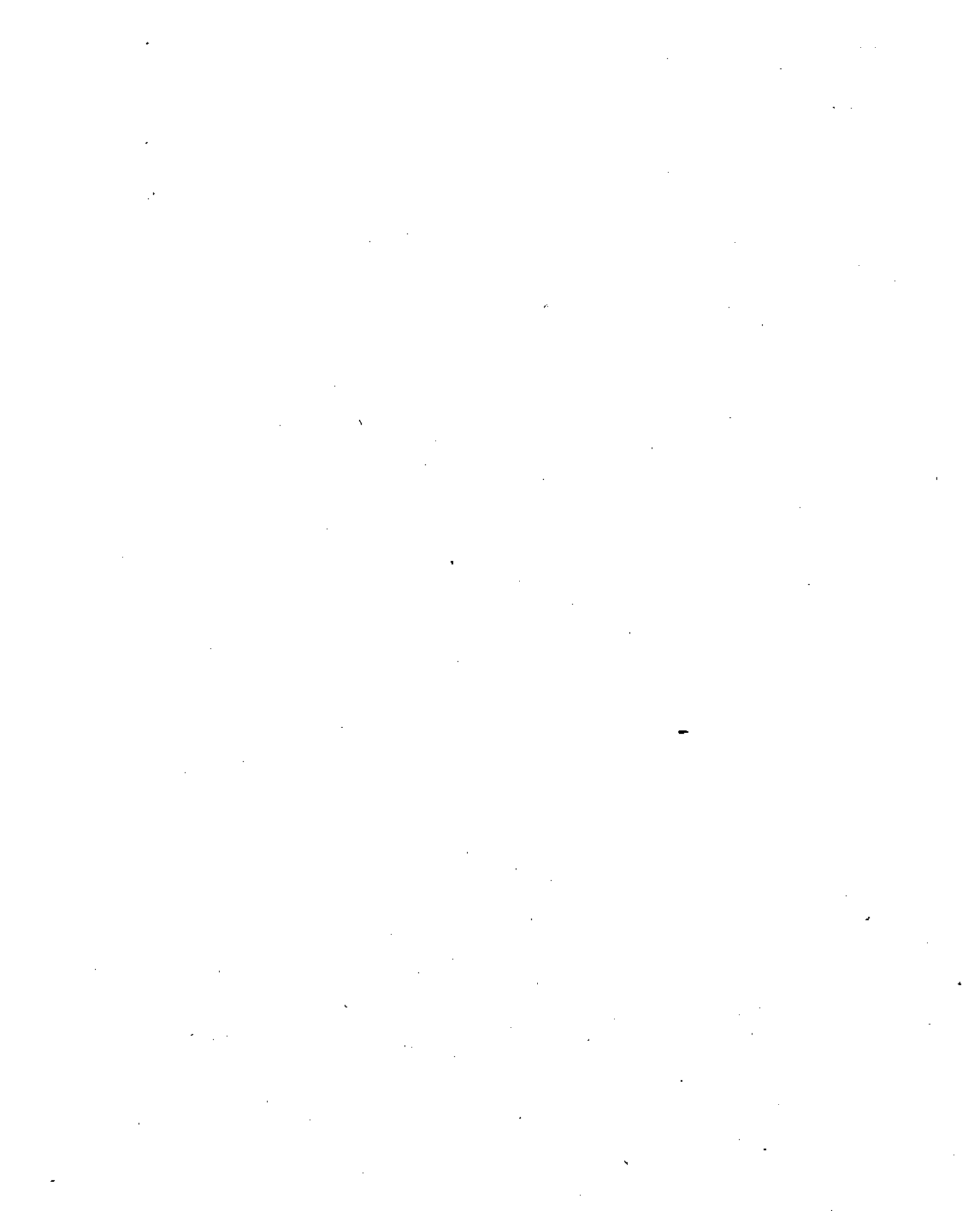
DISCUSSIONS

— Mr. J. H. MORGAN. — Did you add molybdenum to your silicon iron anodes ?

RÉPONSE. — Nos anodes qui sont fabriquées par la Société des Forges et Ateliers du Creusot — Usines Schneider — sont à 16 % de silicium.

Les essais ont montré que cette qualité est supérieure à celle d'un alliage au molybdène comportant seulement 14,5 à 15 % de silicium, et qu'elle a l'avantage d'être moins chère.

Pour les applications spéciales, notamment en présence de chlorures, nous utilisons le même alliage à 16 % de silicium, avec addition de 5 % de chrome.



SOME DEVELOPMENTS IN MARINE CATHODIC PROTECTION WITH PARTICULAR REFERENCE TO SHIPS

BY R.A. LOWE AND C. RICHARDSON

ENGLAND

1. — INTRODUCTION.

Whilst the technique of cathodic protection for combatting marine corrosion has been known for 130 years, it is only in the last 25 years that any substantial advances in techniques have been accomplished. This paper describes some of the advances and indicates where problems have arisen with certain plant and equipment, how these have been overcome, and the expected trend of future developments.

2. — SOME EARLY DEVELOPMENTS.

For many years exterior hull cathodic protection installed on ships has been of the galvanic anode type, initially by the use of zinc and later by magnesium and aluminium anodes. At first, the use of galvanic anodes was intended to protect small areas or particular parts of a vessel to reduce the worst corrosion usually found in the vicinity of the stern, rudder and sea water intakes. As the value of cathodic protection became more appreciated these anodes were used to extend the protection to the entire hull, and many ships today are so protected. However, this fuller use of galvanic anodes presented many new problems.

A ship's hull is designed to move easily through the water and the attachment of large numbers of bulky anodes to the hull did not assist this function. In cases where it was required to provide protection to both the hull and the propellers, then first it was necessary to bond the propeller shafts to the hull, and second to install a great number of additional anodes in the vicinity of the stern. As it is generally uneconomic to design this type of system to last more than two years, constant replacement is essential.

In the early days unsatisfactory zinc became passive and protection was not achieved. This led to a wider use of magnesium as an anode material. The higher potential and output current of magnesium posed a new set of problems. Whilst a good zinc installation is semi self regulating, a magnesium installation does not have this characteristic to the same extent and can only be controlled by means of internal connections or resistors. In certain circumstances over protection arising from uncontrolled magnesium anode installations can damage saponifiable paint coatings. The inability of a sacrificial system to comply with all the cathodic protection requirements will be shown later in this paper as there is a vast difference in the current required between a vessel at rest and at speed, loaded or light, as well as differences caused by water salinity and temperature.

As experience was gained it was found that this problem of cathodic protection had five basic requirements :

1) To provide enough current only to hold the hull at the desired protection level at all times;

- 2) To distribute this current evenly around the vessel;
- 3) To assist the paint coating in providing overall protection;
- 4) To provide protection to the propeller whilst the shaft is turning;
- 5) To present no « drag » to the vessel's movement through the water.

It was at this stage that the power impressed systems of cathodic protection developed for the oil industry were seriously considered as providing a base from which to develop a more satisfactory system for ships. Over the last five years considerable progress has been made.

3. — DEVELOPMENT OF THE POWER IMPRESSED SYSTEM.

The five requirements mentioned above can be satisfied by a system of hull attached anodes, propeller shaft slip ring and brush gear and an automatic C.P. transformer/rectifier with a suitable half cell electrode on the outside of the ship.

Of these items there is not doubt that the most vulnerable, inaccessible and therefore vital are the hull attached anodes and half cells, as all the rest are inside and therefore can be serviced and inspected as and when required. The anodes must be designed to present negligible drag to the ship and can, if considered early enough, be built into the hull. They must be manufactured to comply with the extremely rugged duty they have to endure, particularly in the vicinity of the propellers of large and fast ships. The normal form of attachment is by studs welded to the hull and we consider that it is essential that these are fully shrouded to prevent any damage to or attack on them. Further, the attachment of the anodes should be carried out in a manner compatible with the coating applied to the hull in their vicinity to prevent gaps between the anode and the hull. This also applies to the half cell electrode. All external hull equipment should have a minimum working life of 10 years.

The power plant used up to the present has been a transformer/rectifier controlled by a magnetic amplifier which in turn is controlled by a half cell by means of certain electronic devices. This equipment is robust and reliable and comparatively simple to service and adjust.

The other item of equipment in the ship is the propeller shaft bonding gear to ensure that propellers are not insulated by an oil film when turning. This gear should be one which can be readily fitted, cleaned, inspected and kept free of oil. It may also be necessary to bond the rudder post to the hull by a flexible cable.

For the convenience of ship owners a world wide port service is desirable.

We will now describe possible anode materials and show how improvements have been achieved.

High Silicon Iron.

Although high silicon iron is quite cheap, it is extremely brittle and difficult to machine. This material used as an anode is consumable and the normal weight loss is of the order of 1 lb. per amp year. Unless heavy anodes are used frequent replacement is necessary. The chief use of this material at present is on land, where in buried groundbeds its brittle structure is unimportant.

Lead Silver Alloy Anodes.

Probably more development and use has been made of this material than any other, with a certain amount of success. To function properly a lead alloy anode requires the formation of a conducting layer of oxide on the anode surface to inhibit corrosion of the lead. This oxide layer can only be formed by energizing the anode in clean sea water, and during the process the anode current density must be carefully controlled within prescribed limits. However, this anodising requirement may be at variance with the ship's requirement and location. Raising the silver percentage from 1 % to 2 % improves the anodising characteristics but doubles the cost of the material. This material is not generally operated at more than 7—10 amps per square foot, which entails large anodes and consequently complicates anode design and mountings. Many failures have resulted from inadequate design and the material is now falling into disuse for this service.

Trailing Anode System.

Considerable success has been experienced with this system, which consists of trailing a wire anode over the stern of the vessel and feeding the current to it. If sacrificial material, such as aluminium, is used then arrangements have to be made to continually replace consumption. Mechanical breakages are quite frequent and it is generally necessary to stow the anode when the ship is not under way, otherwise complications with the propeller may arise and obviously all protection is lost when in port. Thus, the major disadvantage of this system is inconvenience.

Platinised Titanium and Tantalum Anodes.

Deposition of a thin layer of platinum, say 1/10 to 2/10 of one thousandth of an inch thick, on to the surface of either metal allows current to flow from the titanium or tantalum through the platinised area into the electrolyte whilst the base metal remains inactive, even though the platinised film can be considered as porous. The anodes can be operated at extremely high current densities, thus the anode surface area for a given output is quite small. Both materials have good mechanical properties. Due to the price differential between them titanium, being much cheaper, is commonly used and is, without doubt, the most successful material developed to date.

It is now possible to design a ship's hull anode which will fulfil all the arduous requirements met within service. For efficient operation of these anodes it is necessary to drive them at a relatively high voltage, which results in an intense electric field in their immediate vicinity. This necessitates the employment of what is commonly called a current shield around the anode but is really an insulating film capable of withstanding voltage stress. Our experience would indicate that either an epoxy base coating sprayed or brushed on to the hull, or a

synthetic rubber sheet cemented to the hull, is necessary. Or the two we prefer the epoxy resin paint, which is easier to apply and appears to be more permanent.

Power Plant.

The ship's electrical supply is the source of power employed to operate a power impressed system. A.C. is required for this and if only D.C. is available it is necessary to install a suitable converter.

In the early days « on load » manually operated transformer/rectifiers were used. With this type it was necessary to make periodic adjustments to limit or increase the current after sample potential readings had been taken. From the graph of hull current requirements versus continually varying conditions it will be seen that, in order to provide adequate protection at all times, continuous adjustment of the output of the rectifier equipment is necessary. It thus becomes essential to employ automatically controlled units for this service.

Manually controlled units have now been largely replaced by automatic units using magnetic amplifiers to control the current output. Automatic control is achieved by reference to a half cell or electrode mounted on the hull. The potential from this electrode is fed to the controller which then automatically adjusts the current output to the correct level. A refinement of this device is one employing more than one reference electrode, the equipment automatically selecting that one which indicates the least level of protection. With this method of control it is possible to hold the ship's hull within close limits of the required value. A schematic diagram of this type of automatic control is shown on figure 1.

This system of automatic control primarily developed for ships' hulls is now being used on other structures, such as sea water intakes, power station and refinery cooling systems, wharfs and jetties where the current requirements can vary substantially. A more detailed explanation of the operation of a modern automatically controlled rectifier unit is given in Appendix A.

It should be emphasized that automatically controlled systems will not operate satisfactorily on ships unless they have adequate capacity to deal with the maximum demand under the worst conditions. Under these circumstances we consider the installed plant should be capable of supplying at least a minimum of 3 milliamps per square foot of wetted surface area, whilst 5 milliamps per square foot is to be preferred. Multiple units are generally employed in the larger ships. These values will allow for the usual demands of the propellers.

4. — FUTURE DEVELOPMENTS.

Probably the greatest marine development taking place is the fully automatic ship. On such a ship it is envisaged that cathodic protection will be built into the vessel right from the drawing board stage. Automatic units for controlling the desired current will be small and compact. Development is now well in hand to achieve this by the use of silicon controlled rectifier equipments. The level of protection will be continually monitored by recorders feeding the information into data logging systems which will record all the ship's running information. This equipment would assimilate data on speed, fuel consumption, hull potential and current output of the cathodic protection and produce information for the owner indicating when docking of the ship is required. This would enable the ship to be used to the maximum

possible extent and consequently reduce the operating cost. Suggestions on the use of this data are given in Appendix B.

5. — CONCLUSION.

From a Corrosion Engineer's point of view it is extremely uneconomical to place various metals in sea water without guaranteeing to maximum possible extent that they will remain servicable for as long as is necessary under the conditions in which they are

used. It is well known that a high percentage of the world steel production is employed for replacement of corroded and defective material, and it is therefore incumbent on all engineers to ensure that the world makes the best possible use of the materials at its disposal. If this general comment was accepted in the marine field, then the modern cathodic protection techniques for ships outlined in this paper would be regarded as of equal importance as painting, for the two are complimentary, and ship owners would consider them both to be essential for the economical operation of their ships.

APPENDIX A

POWER EQUIPMENT FOR AUTOMATIC CATHODIC PROTECTION

All marine power impressed cathodic protection systems require low voltage D.C. supplies and in the case of ships' automatic systems the power units have a voltage range up to 12 volts with outputs from 60 to 300 amps.

To maintain efficient cathodic protection under the changing conditions encountered in marine applications, including such variations as the saline content of the sea water, speed of the vessel, condition of the paint coating, it is necessary to continually vary the protective current so that a constant protective potential is maintained on the hull.

Special types of power equipment have been developed to meet these requirements, based on a controller which will automatically vary the protective current, using the potential measured at the reference cells to control the output at the required level.

Several types of reference cells are available, each type having a specified potential with respect to steel when the correct protective level is being maintained. The controller is arranged to detect any difference between the reference cell emf and a preset protective potential, and to make a corresponding change in the protective current being fed to the anode/hull circuit the desired potential is obtained.

The power unit has three basic sections, see figure 1.

- Reference Potential :** This is a stabilised potential, which can be preset to the protective potential required.
- Amplifier :** This amplifies the error signal obtained from the difference in potential between the internal stabilised preset potential and external reference cell potential. The output from the amplifier is used to control the main section of the power unit. The amplifier is a transistor high gain unit incorporating the latest techniques of solid state semi-conductors in the design. A typical sensitivity is such that an error of 20 mV will vary the output of the main power circuit over the whole control range. The input power required from the reference cell to operate the system is extremely low, using a zinc half cell, for example, only 100 micro-watts is necessary.

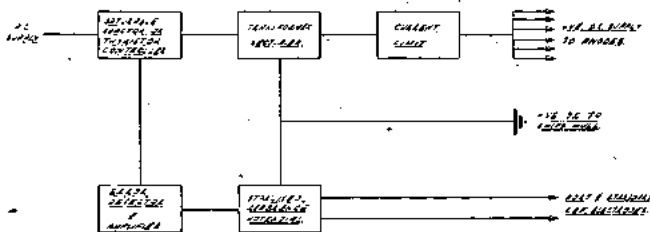


FIG. 1. — Block diagram of controller

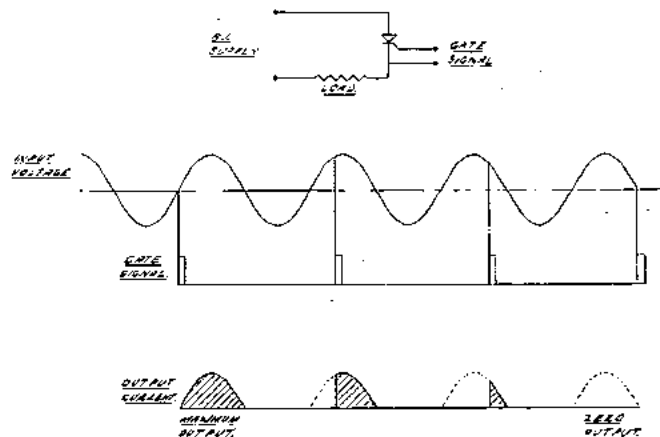


FIG. 2. — Principles of Thyristor control.

With other types of reference cell, where the permissible current drain may be limited, the equipment can be arranged to work on input power as low as 10 micro-watts.

The amplifier will accept signals from two separate reference cells located on say the Port and Starboard sides of the vessel, and will automatically control from the reference cell indicating the highest protective requirement. Provision is made for switching to single operation from either cell if required.

- Main Power Circuit :** The D.C. supply for the anodes is obtained from a step-down transformer and rectifier circuit designed to operate from the ship's A.C. supply. In cases where the ship's system is D.C. a small converter is required to produce the necessary A.C. A smoothing circuit is incorporated to remove D.C. ripple from the rectifier output.

Control of the power output transformer/rectifier on systems at present in use is based on well known saturable reactor or magnetic amplifier as it is commonly called. This provides a variable impedance in the supply to the transformer/rectifier, its condition being controlled by the variation in control current from the amplifier and sensing circuit previously described.

Recent developments in the semi-conductor field have resulted in the introduction of the silicon controlled rectifier or Thyristor, and the use of this device to replace the saturable reactor form of control will offer several advantages, foremost of which are (i) higher efficiency, (ii) more compact dimensions, (iii) reduction in cost.

The silicon controlled rectifier (Thyristor) is a rectifier device which has a very high forward and reverse impedance with no signal applied to the gate terminal. The application of a small signal to the gate will switch the device to a state of low forward resistance in which condition it will act as a normal rectifier with uni-directional conducting properties. By delaying the time at which the gate signal is applied, the device can be made to start conducting at any part of the forward half cycle of A.C. voltage, and the output voltage and current to the load can be varied from zero to nominal rating see figure 2. New types of equipment are being developed utili-

sing these devices, the amplifier operating from reference cells as previously described, control then being effected from the signal passed to the trigger units which then fire the Thyristors such that the current in the main circuit is maintained at the correct level for continuous cathodic protection. Both forms of equipment described contain no moving parts and are entirely static in operation. They are robust in construction and provide complete automatic control of the protection systems over long periods with little adjustment or maintenance.

APPENDIX B

The well known Admiralty Co-efficient :

$$\frac{D^{2/3} \text{ rds.} \times V^3}{\text{S.H.P.}} \quad \text{which equals}$$

$$\frac{D^{2/3} \text{ rds.} \times V^3}{K \times \text{Tons per day of fuel}}$$

D = displacement in tons.

V = Speed in knots.

SHP = Shaft Horse Power.

indicates by a falling value when a ship gets rough or fouled. In other words, it will indicate the poor condition of a hull from a propulsion view but does not discriminate between fouling and corrosion. It does show, of course, when a ship requires docking for cleaning and repainting with anti-fouling paint.

We suggest an additional co-efficient which we have designated the L.R. Co-efficient, which is,

$$\frac{\text{Current to provide full protection}}{\text{Hull Potential}}$$

This factor will vary on a ship depending on the operating circumstances, but as the paint deteriorates it will become greater, in the end reaching a stage when the equipment on the vessel will not maintain the desired hull potential. This value can be calculated quite easily for any particular hull and if these two factors are considered together they should provide the owner with a very fair indication of the condition of the underwater part of the ship without visual inspection. By plotting values of these co-efficients under certain prescribed running conditions, say at monthly intervals, it should be possible to predict the maximum economical docking period from a hull point of view.

DISCUSSIONS

— Mr. HEUZE. — Quelle est la nature des électrodes de référence?

RÉPONSE. — Les électrodes de référence sont constitués d'un bloc de zinc extra pur, robuste, fixé par boulons et goujons soudés. Le tout étant isolé sur une plaque en PVC non plastifiée. Le câble de liaison passe par une presse étoupe, puis par un petit cofferdam à l'intérieur du navire. La durée de telle électrode est probablement de 30 à 40 ans.

PROTECTION CATHODIQUE EN PRÉSENCE D'EAU DE MER

PAR M. POURBAIX

CENTRE BELGE D'ÉTUDE DE LA CORROSION
BELGIQUE

I. — Lors d'études potentiocinétiques effectuées en solutions agitées, qui ont été décrites dans de précédents Rapports Techniques du CEBELCOR (1), ont été observées des courbes tension-courant telles que représentées à la figure 1, relatives au comportement d'acier au chrome AISI 410 dans des solutions de bicarbonate de sodium 0,10 molaires (8,3 gr NaHCO_3 par litre) renfermant différentes quantités de chlorure de sodium.

Pour de faibles teneurs en chlorure, la courbe présente l'allure 1 a, caractéristique d'une absence de corrosion. Pour des teneurs égales ou supérieures à environ 0,5 gr NaCl par litre apparaît, lors d'une polarisation à tension croissante, une « tension de rupture » E_r (« break-through potential » de Brenner), pour laquelle, comme indiqué aux figures 1 b, 1 c et 1 d, le courant croît brusquement avec apparition fréquente

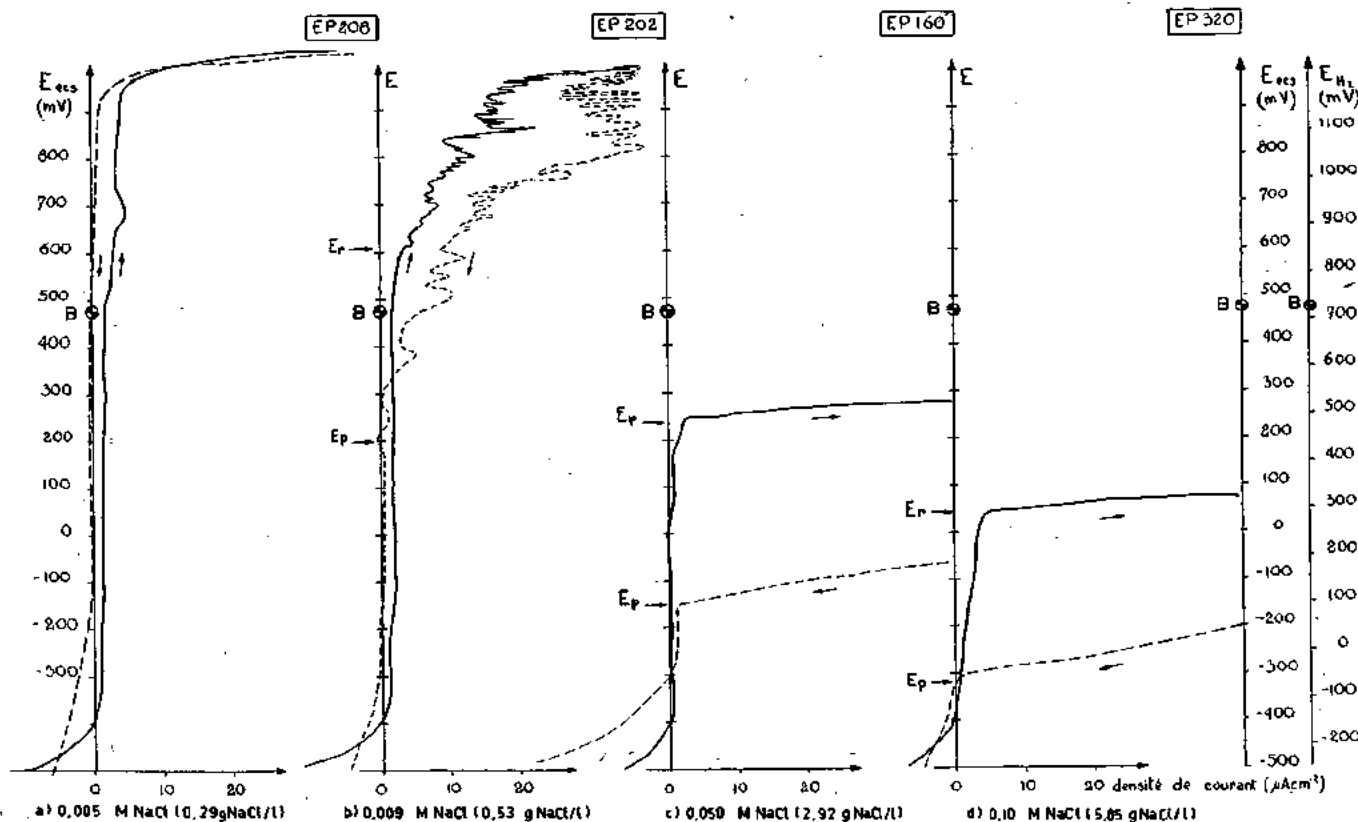


FIG. 1. — Essais potentiocinétiques — influence de NaCl sur les courbes tension-courant, à 20°C — Acier AISI 410 (tiges d'origine polies à l'émeri).

d'oscillations caractéristiques d'une corrosion par piqûres; lors d'une polarisation à tension décroissante, apparaît une tension E_p , pour laquelle le courant devient nul, ce qui caractérise une absence d'oxydation, et par conséquent une absence de corrosion; nous avons appelé cette tension « tension de protection ».

Il résulte de ces courbes que le comportement de l'acier en présence de la solution variera comme suit, selon la valeur de la tension d'électrode :

— Pour des tensions égales ou supérieures à la tension de rupture E_r se manifesterà une corrosion localisée;

— Pour les tensions égales ou inférieures à la tension de protection E_p ne se produira aucune corrosion,

(1) Rapports Techniques CEBELCOR RT 103, 104, 105, 120. Voir aussi *Corrosion Science*, 3, 239-259 (1963).

même si la surface du métal a été précédemment endommagée;

— Pour les tensions comprises entre la tension de protection E_p et la tension de rupture E_R , le métal demeurera non corrodé si sa surface n'est pas endommagée; le métal se corrodera par piqûres si la surface a été endommagée.

Les valeurs de la tension de rupture E_R et de la tension de protection E_p dépendent de la composition de l'acier, de son traitement thermique et de son état de surface, ainsi que de la composition de la solution, particulièrement de sa teneur en chlorure.

2. — Afin de vérifier la validité de ces prévisions, on a procédé à des essais potentiostatiques, consistant à mettre un acier déterminé (AISI 410 poli au carborundum) en présence d'une solution déterminée (3 gr NaHCO_3 et 200 gr NaCl par litre à 20°C , saturée en oxygène) et à maintenir pendant quelque temps, au moyen d'un potentiostat, cet acier à différentes tensions d'électrode situées, soit au-dessus de la tension de rupture (-150 mV/ecs), soit entre la tension de rupture et la tension de protection (-300 mV/ecs), soit en-dessous de la tension de protection.

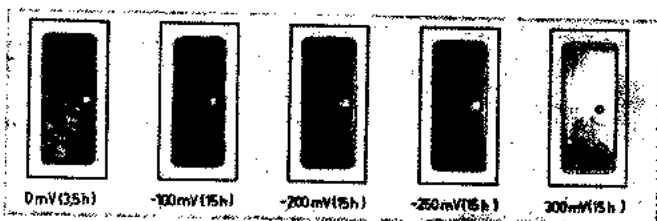


FIG. 2. — Essais corrosimétriques potentiostatiques — Acier AISI 410 (Tôles d'origine polies au carborundum) en solutions renfermant 8,3 gr NaHCO_3 et 200 gr NaCl par litre, saturées en oxygène sous pression atmosphérique, après maintien pendant une minute à la « tension libre » à 20°C .

Dans une première série d'essais, on a opéré sur des échantillons d'acier dont l'état de surface n'avait pas été endommagé; dans une deuxième série d'essais, on a opéré sur des échantillons d'acier maintenus pendant une minute à la tension libre (c'est-à-dire sans polarisation), laquelle était supérieure à la tension de rupture et provoquait donc une légère dégradation de la surface par la création d'amorces de corrosion.

On a observé ce qui suit :

| | (1) Dans le cas de polarisation immédiate | (2) Dans le cas de polarisation après une minute de maintien sans polarisation |
|---------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Au-dessus de -150 mV | Fortes piqûres | Fortes piqûres |
| Entre -150 et -300 mV | Pas de corrosion | Faibles piqûres |
| A -300 mV et en - dessous | Pas de corrosion | Pas de corrosion |

La figure 2 représente les échantillons relatifs au deuxième cas.

| | |
|--------------------------------------|------------------|
| A 0 et à -100 mV/ecs. | Fortes piqûres |
| A -200 et à -250 mV/ecs. | Faibles piqûres |
| A -300 mV/ecs | Pas de corrosion |

3. — La tension d'électrode de l'acier peut être modifiée, non seulement par une polarisation électrolytique telle que celle que nous venons de considérer jusqu'ici, mais aussi par addition d'un oxydant ou d'un réducteur à la solution.

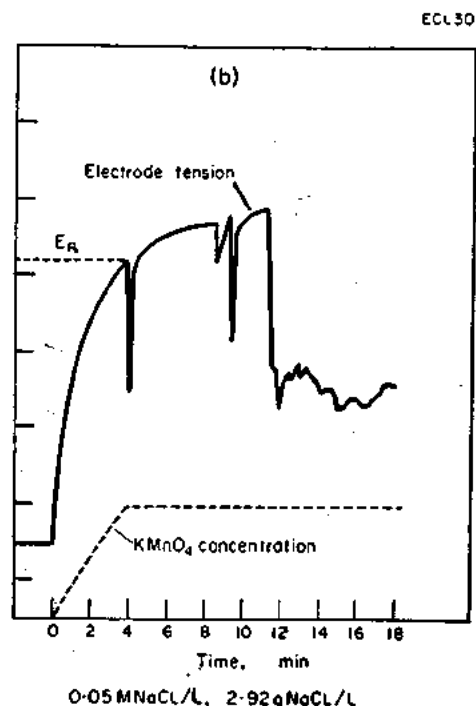
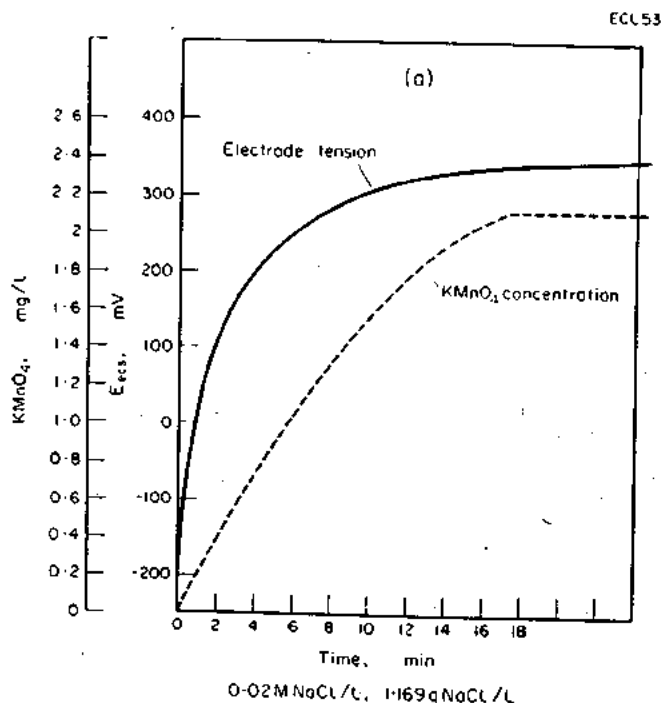


FIG. 3. — Essais chimiques — courbes tension / temps lors d'addition progressive de KMnO_4 — Acier AISI 410 (fil d'origine) en solutions chlorurées renfermant 8,3 gr NaHCO_3 par litre, à 20°C .

La figure 3 représente, à titre d'exemple, la manière dont varie la tension d'électrode d'acier AISI 410 en présence de deux solutions de NaHCO_3 0,10 molaires renfermant respectivement 1,17 et 2,92 gr NaCl /litre, auxquelles on ajoute des quantités croissantes de permanganate de potassium.

Dans le cas de la solution la moins concentrée en chlorure, l'addition de permanganate provoque une élévation régulière de la tension d'électrode, sans aucune corrosion du métal.

Dans le cas de la solution la plus concentrée en chlorure, on observe, lorsque la tension d'électrode atteint une certaine valeur, une brusque chute de la tension, avec apparition d'une piqûre de corrosion; cette chute de tension est suivie d'autres chutes, associées chacune à l'apparition d'une nouvelle piqûre. La tension d'électrode critique, pour laquelle se manifeste la première piqûre, est exactement la tension de rupture E_{cr} déterminée par voie potentiocinétique.

A la figure 4 on a tracé, en fonction de la teneur en NaCl de solution 0,10 molaires en NaHCO_3 , une ligne représentant les valeurs de la tension de rupture déterminées par voie potentiocinétique. On y a indiqué aussi quelques valeurs de la tension de rupture déterminées par voie chimique, par addition à la solution

bicarbonique de quantités croissantes de différents oxydants : KMnO_4 , NaClO , H_2O_2 et O_2 .

On voit qu'il y a concordance pratiquement parfaite entre les tensions de rupture déterminées par voie potentiocinétique et les tensions de rupture déterminées par voie chimique.

Le critère de tension de rupture présente donc un caractère formel, et il en est certainement de même pour le critère de tension de protection : quelles que soient les raisons pour lesquelles la tension d'électrode de l'acier présente telle ou telle valeur, le comportement de l'acier dépendra, comme indiqué ci-dessus, de la manière dont se situe cette tension d'électrode par rapport à la tension de rupture et par rapport à la tension de protection, lesquelles peuvent être déterminées rapidement et aisément par voie potentiocinétique.

4. - Ce qui vient d'être dit à propos des aciers inoxydables est probablement valable pour tous les métaux et alliages passivables, c'est-à-dire pour les métaux et alliages dont la plus ou moins bonne résistance à la corrosion dépend de la plus ou moins bonne qualité d'un film d'oxyde; ceci concerne par exemple l'aluminium et ses alliages, le titane, le zirconium, et certains alliages de nickel. D'une manière générale, une bonne connaissance de la manière dont ces deux tensions dépendent de la nature du métal et de l'alliage, de son traitement thermique, de son état de surface et de la composition de la solution, peut présenter une grande importance scientifique et technique.

En ce qui concerne le cas particulier de la protection cathodique qui a été évoqué ci-dessus, et qui consiste à abaisser la tension d'électrode du métal en-dessous de sa tension de protection E_p , il est probable qu'elle ne pourra être réalisée effectivement que si la tension de protection se situe sensiblement au-dessus de la tension d'équilibre de l'hydrogène dans la solution (point A des diagrammes CEBELCOR); s'il n'en est pas ainsi, une polarisation cathodique insuffisamment forte risquera en effet de provoquer une corrosion avec dégagement d'hydrogène particulièrement dommageable.

Des recherches systématiques concernant les valeurs et la portée pratique des tensions de rupture et des tensions de protection de métaux et d'alliages en présence de solutions chlorurées, et particulièrement en présence d'eau de mer, présenteraient probablement une grande utilité.

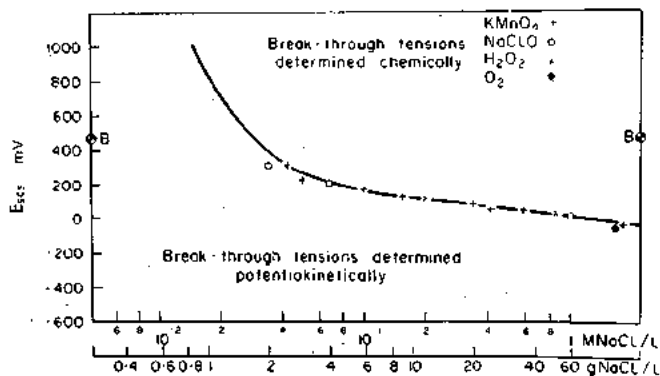
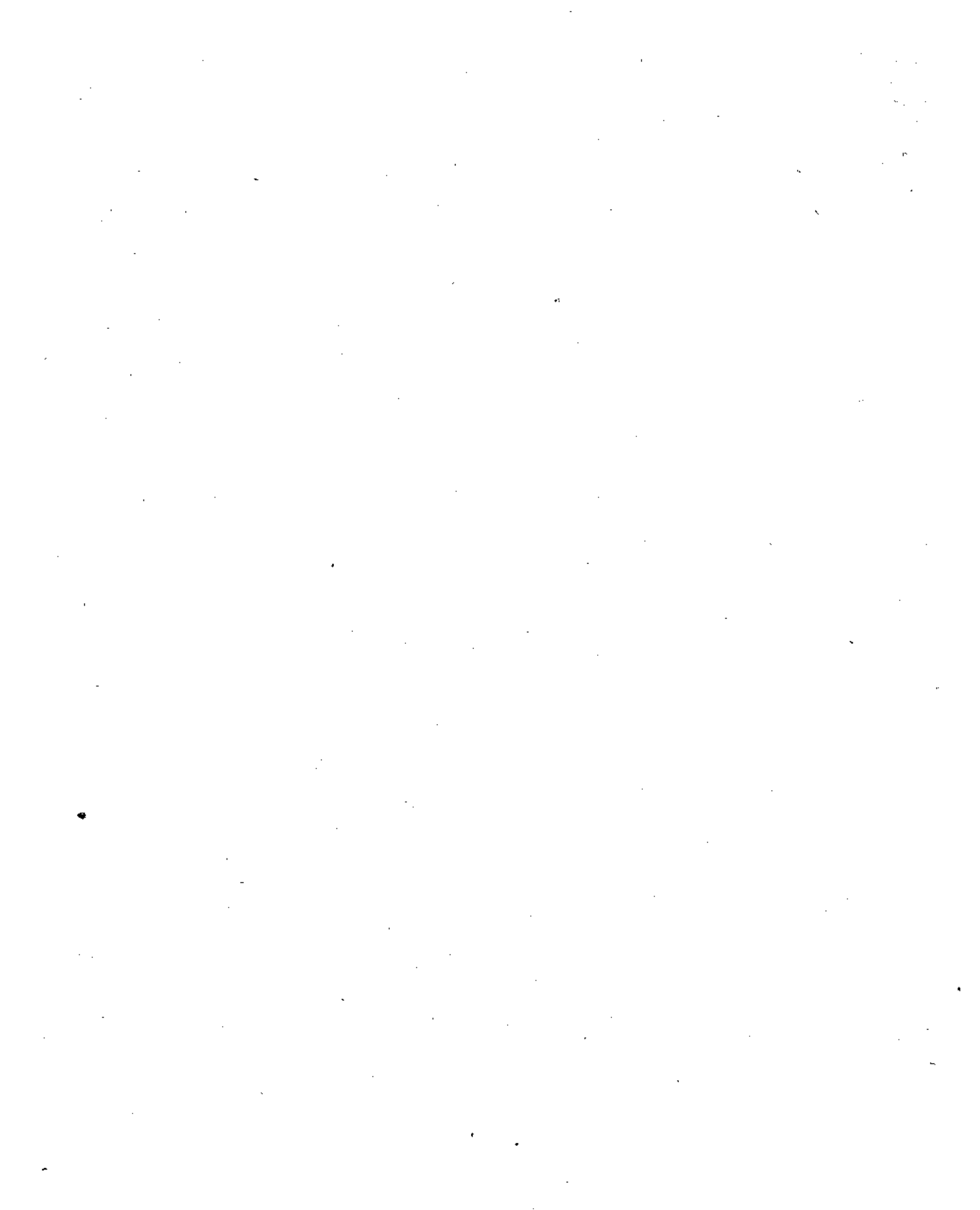


FIG. 4. — Tensions de rupture déterminées par voie potentiocinétique et par voie chimique — Acier AISI 410 (fil d'origine) en solutions chlorurées renfermant 8,3 gr NaHCO_3 par litre, à 20°C.



PERMEABILITY OF PAINT FILMS TO WATER

BY J.H. DETERDING, D.W. SINGLETON AND R.W. WILSON

"SHELL" RESEARCH LTD.,
THORNTON RESEARCH CENTRE
ENGLAND

SUMMARY

This paper presents the results of water permeability measurements made with radioactive tracers on detached marine paint films prepared by the doctor blade method. By this technique the permeation of microgram quantities can be measured accurately. Epoxy paints were investigated in some detail, but results on other types of paint are also given. To measure water permeability tritiated water was allowed to diffuse through detached films until steady transfer rates were attained. Results obtained in this way were used to calculate both permeability constants and diffusion constants. Permeability constants on paints examined ranged from 2 to 300×10^{-10} g/cm² hr mmHg whereas diffusion constants varied between 0.7 and 7.1×10^{-6} sq.cm/hour. Most experiments were carried out with water on only one side of the detached paint films, but some measurements were made with water on both sides: the rates of transfer of sodium and chloride ions were also measured.

Water transfer experiments were usually carried out in triplicate, and the rates of water transfer through different parts of the same multi-coat film were repeatable to $\pm 20\%$.

The effects of factors which could influence water permeability were determined as follows:

(1) Radioactivity. Within the level of activity of the materials employed, radioactivity has no effect on permeability.

- (2) Nature of water. Water transfer rates for fresh and salt water were similar.
- (3) Relative humidity during application and curing had little effect on the permeability of epoxy films.
- (4) Ageing of films. Epoxy paint films show a decrease in permeability with increased age of film.
- (5) Dirt in the film. Dirt had no effect on permeability provided it did not produce pin-holes.
- (6) Thickness of film. Permeability constants of epoxy paints tend to increase with increasing film thickness.
- (7) Temperature of test. In the apparatus used in these tests the permeability constants increased with temperature.
- (8) Amount of water absorption. The amount of water taken up by a comprehensive selection of paints was determined in two ways: the results do not always agree and the reasons for this are discussed.

Finally the results of water transfer measurements on a variety of marine paints are given. It appears that for paints of a particular type, service performance may be related to water permeability, but when paints of different types are compared, other factors must be taken into consideration.

INTRODUCTION

It is generally accepted that one of the principal factors governing the performance of marine paints is their resistance to penetration by water. However, the mechanism by which fresh and salt water pass through paint films is not fully understood. The experimental techniques employed in this paper may lead to a better understanding of the transfer process.

Ideally, assessment of the properties of paints should be carried out on films attached to an appropriate substrate but no satisfactory method for quantitatively measuring water permeabilities of paint films attached to substrates has been devised. Therefore, detached paint films have been used in our experiments, in most of which the passage of tritiated water (water containing HTO) through the films was measured. Tritiated water was used in order to increase the sensitivity of the measurements.

These experiments were initiated in the hope that measurements of the permeability of marine paints to water would provide a quick screening test for new untried products and commercially available paints were employed in all the experiments. Brief descriptions of the paints are given in an appendix. The preliminary results proved so interesting that the scope of the investigation was extended to examine factors which could

influence permeability; however, an initial interest in epoxy films explains why paints of this type featured in many of the experiments.

Transfer rates have been measured in the following systems:

| | | | |
|-----------|----------------------------------|------|-----------------------------------|
| | Tritiated water | film | air. |
| | Tritiated water | film | water. |
| Tritiated | water containing sodium chloride | film | air. |
| Tritiated | water containing sodium chloride | film | water. |
| | Tritiated water | film | water containing sodium chloride. |
| Tritiated | water containing sodium chloride | film | water containing sodium chloride. |

To determine the rate of transfer of chloride ions the radioactive isotope, chlorine-36, was used; the transfer of sodium was estimated initially by flame photometry, but radioactive sodium-22 was used later.

The permeability of a paint film to water can be expressed by either a permeability constant or a diffusion constant. Neither method has proved entirely satisfactory. The permeability constant is the weight of

substance transferred through unit thickness and unit area in unit time under unit vapour pressure; its dimensions are g/cm hr mmHg , it depends on the gradient across the film of equilibrium vapour pressure of substance transferred. The diffusion constant is the weight of substance transferred through unit area in unit time under unit gradient of concentration of the substance in the film; its dimensions are cm^2/hr . Permeability constants have been used in this work because the vapour pressure gradients can be measured directly.

If required, diffusion constants may be calculated by a method described by BARRER (1). The total amount of water transferred through a film of known thickness is plotted against time (fig. 1) and the diffusion constant determined from the intercept L on the time axis of the extrapolated linear portion of the plot. The intercept is related to the diffusion constant D by the expression $L = l^2/6D$ where l is the film thickness. Measured diffusion constants on paints examined have varied between 0.7 and $7.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hr}$, whereas permeability constants have ranged from 2 to $300 \times 10^{-10} \text{ g/cm hr mmHg}$.

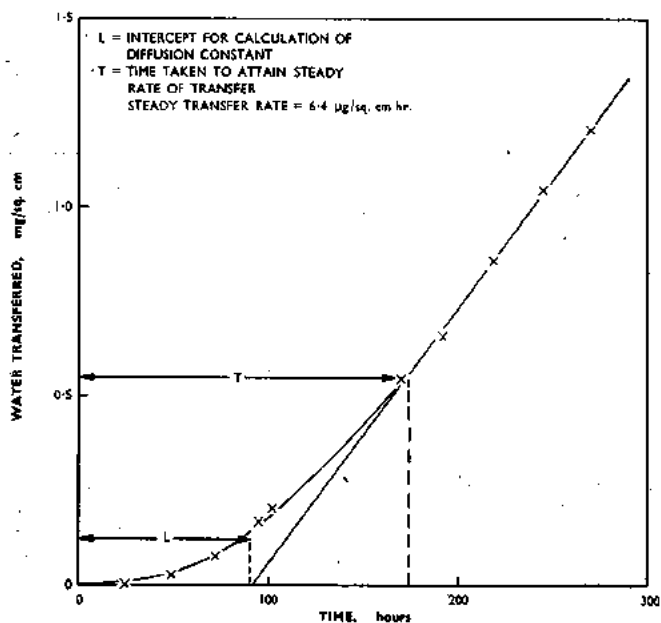


FIG. 1. — Water transfer through a typical epoxy paint film 260 microns thick.

The amount of water required to saturate a film can be determined by dividing the permeability constant by the diffusion constant and multiplying the result by the vapour pressure of water at the temperature concerned. Results obtained in this way have been compared with values determined directly by weighing.

Although the paper is devoted mainly to marine paints, fresh water was used in most experiments because the rate of water transfer through a paint film was the same, regardless of whether the film was in contact with salt or fresh water.

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The experimental method has been described in detail elsewhere (2); only a brief account is given here. The permeability measurements were made in apparatus

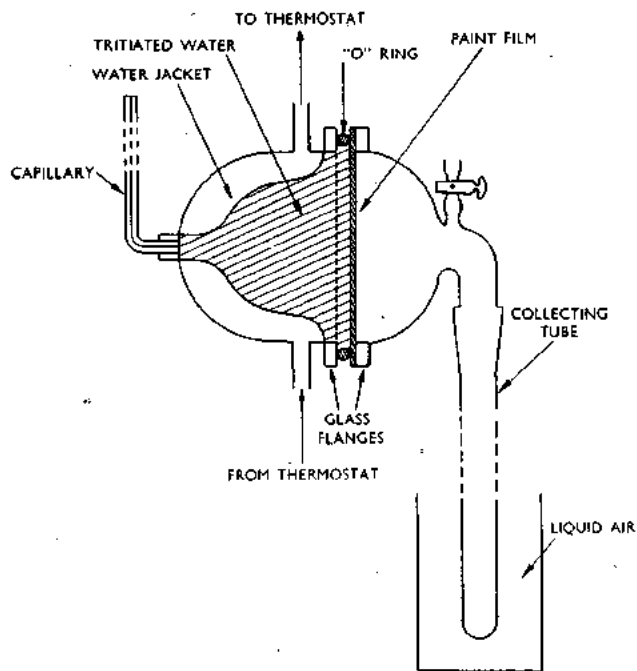


FIG. 2. — Diffusion apparatus—water on one side of film.

of the types shown in figures 2 and 3. In the apparatus shown in figure 2 tritiated water permeates a detached paint film supported vertically between two glass flanges. The tritiated water on one side of the film is kept at constant temperature and is in contact with the atmosphere. The other side of the film is also at atmospheric pressure and is connected to a tube cooled with liquid air in which any water transferred across the film collects. The collecting tube is changed for an empty one when convenient and the sample assayed by liquid scintillation counting in a very sensitive Packard Tricarb Liquid Scintillation Spectrometer. Samples are collected until a steady rate of transfer of water is attained. The time taken to reach a steady rate may be from a few hours to several weeks, depending on the type of paint film used, its thickness and the temperature of the experiment.

Typical results are shown in figure 4; because equilibrium transfer rates are not necessarily established

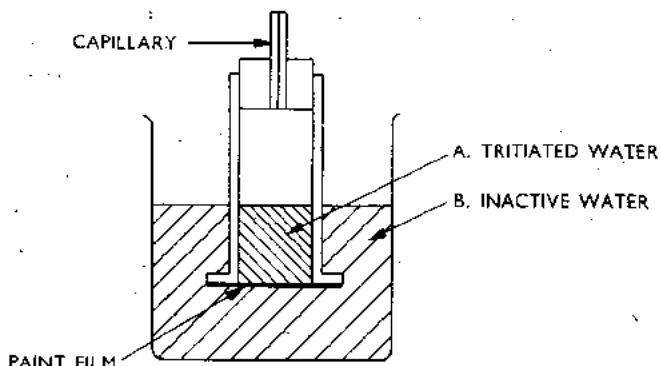


FIG. 3. — Diffusion apparatus—water on both sides of film.

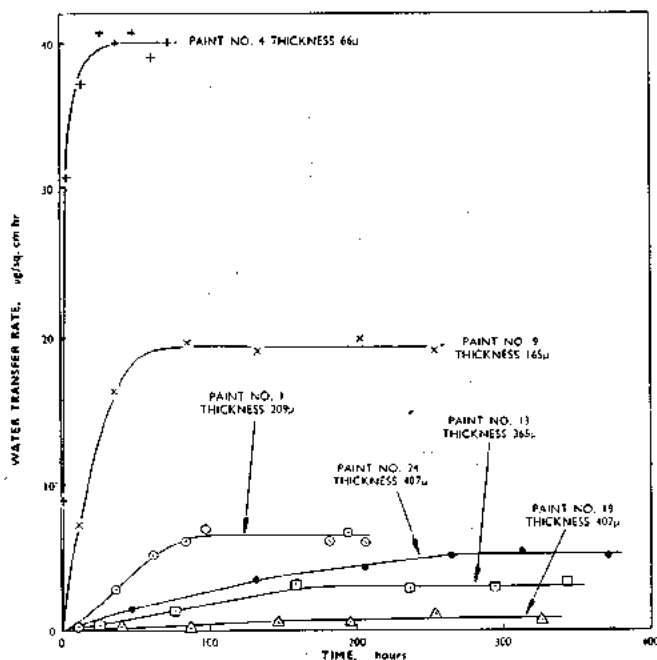


FIG. 4. — Water transfer rates for a number of paints at 20°C.

quickly tests may have to be continued for as long as 600 hours. This fact has not always been appreciated and some permeability constants given in the literature may be inaccurate. This point is amplified by LEE (3). Experiments in the apparatus shown in figure 2 are usually carried out in triplicate; as many as 18 cells have been in use at once.

The processing of the results is greatly simplified by the use of computing techniques. The scintillation spectrometer can be loaded with up to 100 samples and measures their activities automatically, each sample being "counted" several times and the results recorded on punched tape. This tape, together with other essential data, is fed into a computer which analyses the results and prints the water transfer rates in tabular form. The level of activity of the tritiated water, 250 microcuries/ml, is so low that no elaborate safety precautions are required. Nevertheless, the transfer of microgram quantities of water can be measured with an accuracy of $\pm 2\%$.

The apparatus shown in figure 3 is used for measurements with water on both sides of a film; films already used in the apparatus shown in figure 2 can be tested in it. The film is cemented to the glass flange with epoxy cement and the rate of transfer of radioactive atoms determined by measuring the increase in activity of the initially inactive solution in B, due to transfer through the film of tritiated water from A. For one-millilitre samples taken from B, the detection limits are given in Table 1.

TABLE 1
Detection limits in transfer experiments.

| ISOTOPE | SPECIFIC ACTIVITY | TOTAL ACTIVITY | BACKGROUND | COUNTING EFFICIENCY | DETECTION LIMITS (30 min. counts; 1 ml samples) |
|------------------|-------------------|----------------|------------|---------------------|-------------------------------------------------------|
| | $\mu\text{C/g}$ | μC | c.p.m. | % | $\mu\text{g/sq. cm}$ |
| Tritium..... | 750 | 3,000 | 50 | 10 | 10 ± 0.2 |
| Chlorine-36..... | 95 | 10 | 15 | 90 | 10 ± 0.2 |
| Sodium-22..... | 160 | 10 | 450 | 80 | 10 ± 1 |

Both tritium and chlorine-36 can be counted simultaneously in the liquid scintillation counter, which can distinguish between the scintillations due to the soft β -particles from the tritium and the hard β -particles from the chlorine-36. Sodium-22 is a γ -emitter and was counted in the well of a sodium iodide crystal, which is not sensitive to tritium or chlorine-36 radiation. Initially an attempt was made to measure the transfer of sodium by flame photometry; by this technique the transfer of $0.05 \mu\text{g/sq. cm/hr}$ of sodium can be detected; however this detection limit was not adequate and sodium-22 was utilized.

The paint films were prepared by the "doctor blade" technique, which was found to be the only satisfactory method for building up multicoat films of controlled thicknesses. Permeability constants of films prepared in this way were found to be similar to those of films prepared by brushing or spinning.

Most films were prepared on a tin foil substrate which was afterwards dissolved in mercury. Recently polytetrafluoroethylene (P.T.F.E.) substrates have been employed from which the films could be peeled. Aluminium-pigmented paint films prepared on both substrates gave similar results, so it was concluded that the mercury did not readily react with metallic pigment in the paints. The thickness of the detached paint films was measured to ± 1 micron with a lightly loaded ratchet-stop micrometer.

Repeatability.

The measured rates of water transfer through different parts of the same multicoat paint film are repeatable to $\pm 20\%$. Larger variations as high as $\pm 30\%$ were found on different multicoat films of equal thicknesses of the same paint. However permeability constants ranging from 2×10^{-10} to $300 \times 10^{-10} \text{ g/cm hr mmHg}$, have been recorded on different types of paint, and the repeatability of results must be viewed in this context. The results on single-coat films less than 50 microns thick proved unreliable, owing to the frequent occurrence of pin holes but the preparation of satisfactory multicoat films and thick single coat films (e.g. of epoxy coal-tars) presents no problems.

FACTORS WHICH COULD INFLUENCE WATER TRANSFER RATES

The water permeability of paint films depends not only on their composition but also on factors such as preparation and ageing and on the measuring techniques employed. In order to elucidate the effect of these variables, the experiments described below were carried out. Except where otherwise stated these experiments were performed in triplicate at a temperature of 20°C in the apparatus shown in figure 2.

Effects due to the use of radioactive atoms.

It is possible that the apparent permeability of the paint films is influenced by the radioactivity. Thus exchange reactions may occur between the HTO and reactive hydrogen atoms in the paint films, leading to low measured transfer rates in the early stages of the experiments. A number of paint films were ignited after use in test cells and all the water produced was frozen out and assayed. In all cases the level of activity was extremely low; it was too low to have had any detectable effect on the results of the experiments. It is also possible that if highly radioactive solutions were employed changes might be induced in the film which would alter its permeability. Since the level of activity of the solutions employed was extremely low it is not likely to have had a significant effect. The results of extended tests on paint films (fig. 5) support this view. The difference in size between the H₂O and HTO molecules would not be expected to alter the results by more than 5% (4).

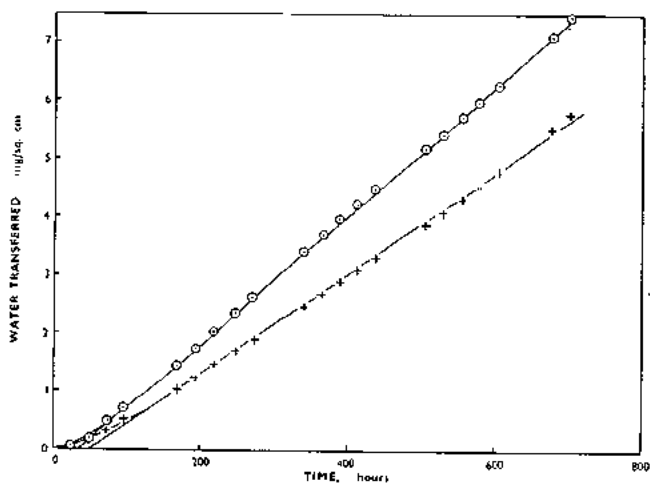


Fig. 5. — Water transferred through zinc chromate-pigmented polyamide-cured epoxy paint.

Use of fresh or salt water.

Water transfer rates were determined for fresh water and for salt water (British Drug Houses "salt" tablets; 32 mg/ml water) through four samples of two-coat amine-cured aluminium-pigmented epoxy paint film, 89 microns thick. Two films were tested with fresh water and two with salt water; when steady transfer rates had been established the fresh and salt water were interchanged and the experiment continued. The results are shown in figure 6 in which, in order to separate the results, a different origin has been employed for each graph. It is obvious that the water transfer rates are not significantly affected by the nature of the water.

In a previous publication (2) it was shown that the rate of transfer of water across a detached paint film was the same whether it was measured in the apparatus shown in figure 2 or in that in figure 3. In other words, the presence of water on both sides of a film makes no difference to the equilibrium water transfer rates. Also the presence of salt in vessel A and/or B (fig. 3) had no measurable effect on water transfer rates.

The rate of transfer of sodium and chlorine present as sodium-22 and chlorine-36 across two typical paint films has been measured. The transfer rates for both ions was less than 0.0005 $\mu\text{g}/\text{sq. cm hr}$. These particular experiments are not complete and further work is planned.

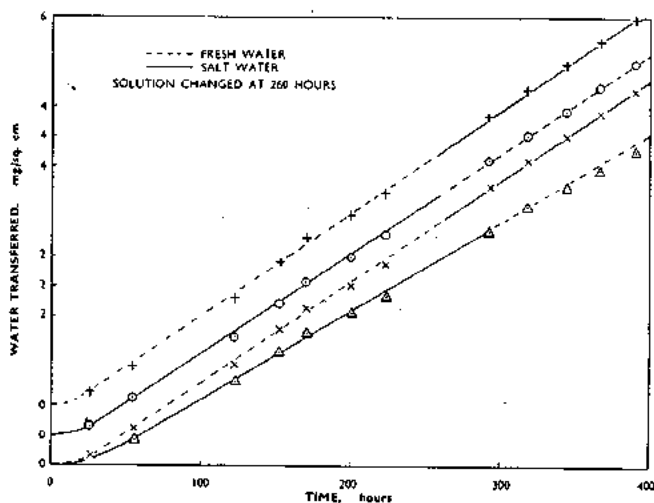


Fig. 6. — Water transferred through aluminium-pigmented amine-cured epoxy paint, 89 microns thick.

Relative humidity during drying.

In performance tests epoxy paints applied and cured in either very dry or very humid atmospheres were inferior to those applied in intermediate humidities. Similar observations have been reported for other paints (5). This could be an adhesion effect but it is possible that films cured at different relative humidities reach different stages of molecular growth which in turn might have an effect on water permeability.

Because of the effects of extremes of humidity all paints tested were applied in atmospheres of intermediate humidity (30 to 60% R.H.). However, some experiments were carried out on epoxy paint films cured with ketimines which were expected to be extra sensitive to low humidities. The paint films were prepared and allowed to cure for two weeks in moving air at controlled relative humidities. The results, shown in Table 2, suggest that the relative humidity during drying had little effect on the water permeability of epoxy paints.

TABLE 2

Effect of relative humidity during curing on permeability. Aluminium-pigmented epoxy paint cured with ketimines.

| RELATIVE HUMIDITY | SUBSTRATE | FILM THICKNESS | PERMEABILITY CONSTANT |
|-------------------|-----------|----------------|------------------------------|
| % | | microns | $\text{g}/\text{cm hr mmHg}$ |
| Dry | Tin | 75 | 37×10^{-10} |
| 35 | Tin | 75 | 38×10^{-10} |
| 85 | Tin | 75 | 42×10^{-10} |
| 85 | P.T.F.E. | 75 | 27×10^{-10} |
| 100 | Tin | 75 | 40×10^{-10} |
| 100 | P.T.F.E. | 75 | 36×10^{-10} |

Ageing of films.

All paints were mixed and applied according to the manufacturers instructions and each separate coat allowed at least 24 hours drying time. When completed the films were left for at least two weeks before being stripped and then allowed to stand for another four weeks before testing. The temperature during curing was about 20°C. Individual paint films cured in this way gave very uniform results as typified in figures 5 and 6. Only two paints (a chlorinated rubber and a

wood oil phenolic) of the many tested exhibited any behaviour during the period of testing in the cell which might be attributed to retained solvent or inadequate curing.

Some epoxy paints have been tested again after being kept for some years. The results given in Table 3 suggest that there is a decrease in water permeability with time, which could be due to further polymerization, or to very slow evaporation of polar solvents, which when still present caused higher permeability.

If the latter explanation holds the paints with the highest solvent retention would show the highest decrease in permeability over the years. There is an indication from the compositions of the paints that this is so. Also, higher water absorption figures can be related to the high solvent retention referred to above. The effect would be expected to be greatest for thick films of solvent-containing paints applied in one coat, and least for solventless coatings. The values given in Tables 3, 4 and 5 support this hypothesis.

TABLE 3
Variation with time of the water permeability of paint films.

| PAINT NO. (*) | NO. OF COATS | FILM THICKNESS | DATE PREPARED | DATE MEASURED | EQUILIBRIUM WATER TRANSFER RATE | PERMEABILITY CONSTANTS |
|---------------|--------------|----------------|---------------|---------------|---------------------------------|------------------------|
| | | | | | $\mu\text{g}/\text{sq. cm hr}$ | |
| 3 | 3 | 130 | Jan. 1960 | Feb. 1960 | 8.5 | 62×10^{-10} |
| | | | | March 1963 | 5.4 | 40×10^{-10} |
| 6 | 3 | 142 | Feb. 1960 | March 1960 | 12.0 | 93×10^{-10} |
| | | | | Jan. 1963 | 9.7 | 75×10^{-10} |
| 1 | 3 | 214 | Oct. 1959 | Nov. 1959 | 6.5 | 79×10^{-10} |
| | | | | Aug. 1961 | 4.0 | 49×10^{-10} |
| 3 | 4 | 173 | Jan. 1960 | Feb. 1960 | 5.0 | 49×10^{-10} |
| | | | | April 1963 | 2.5 | 25×10^{-10} |
| 7 | 2 | 470 | Feb. 1960 | March 1960 | 2.5 | 67×10^{-10} |
| | | | | Jan. 1963 | 1.3 | 34×10^{-10} |

(*) A brief description of the paints used is given in the Appendix.

Dirt in the film.

Tests were carried out on films prepared from filtered and unfiltered paints, and on films dried in moving air under dust covers and in the open. In all cases it was found that provided the foreign particles had not produced any pores in the film they did not cause an appreciable change in the permeability constant of the film (having regard for the repeatability of the measurements).

Some measurements were made on composite films containing a centre layer of electrolytic iron powder. Iron "sandwich" films were made from a clear epoxy paint and paints 20 and 23. As soon as they were dry enough to handle, they were stripped from their substrates and tested. The iron powder began to rust before the films could be placed in the cells and rusting continued during the experiments. Thus the effect of a rusting surface underneath a paint film (under rusting) was simulated. These experiments are not concluded but it appears that, after rusting is substantially complete, for the three paints tested the rate of water transfer is the same for films with and without iron powder. However, for those films containing iron powder, there is a stage, before equilibrium is established when the rate of water transfer is higher than the final equilibrium rate.

Thickness of film.

As would be expected the rate of water transfer through a particular paint decreases with increasing film thickness. It is therefore convenient to use an expression such as the permeability constant which takes film thickness into account. For some materials the permeability constant is not very dependent on film thickness, but epoxy paints show an increase in permeability constant with increasing film thickness. Typical results are given in Table 4. It has not been established whether all other types of paint behave similarly, but there is some evidence that this is so (6).

TABLE 4

Water permeability of paint films of different thicknesses.

| PAINT NO. | NO. OF COATS | FILM THICKNESS | EQUILIBRIUM WATER TRANSFER RATE | PERMEABILITY CONSTANTS |
|-----------|--------------|----------------|---------------------------------|------------------------|
| | | microns | $\mu\text{g}/\text{sq. cm hr}$ | |
| 5 | 2 | 81 | 12.1 | 56×10^{-10} |
| | 3 | 119 | 9.8 | 67×10^{-10} |
| | 4 | 183 | 7.4 | 77×10^{-10} |
| 2 | 2 | 71 | 13.0 | 53×10^{-10} |
| | 3 | 119 | 9.0 | 61×10^{-10} |
| | 4 | 175 | 5.5 | 55×10^{-10} |
| 6 | 5 | 259 | 6.4 | 95×10^{-10} |
| | 2 | 94 | 14.0 | 73×10^{-10} |
| | 3 | 142 | 12.0 | 93×10^{-10} |
| 3 | 4 | 188 | 14.0 | 150×10^{-10} |
| | 1 | 62 | 10.7 | 38×10^{-10} |
| | 1 | 87 | 11.4 | 58×10^{-10} |
| 7 | 1 | 120 | 15.0 | 100×10^{-10} |
| | 1 | 273 | 12.0 | 190×10^{-10} |
| | 2 | 470 | 2.5 | 67×10^{-10} |

Measurements on single-coat films of less than 50 microns thickness often give very high values, owing to the presence of pin holes. This cause of increased permeability was avoided by applying films of adequate thickness. Generally a multicoat film is less permeable than a single coat film of the same thickness as is shown

in Table 5. Since the evaporation of the solvents from each separate coat is comparatively easy this may be explained in terms of the solvent retention hypothesis already advanced.

TABLE 5
Comparison of single and multicoat films.

| PAINT NO. | NO. OF COATS | FILM THICKNESS | EQUILIBRIUM WATER TRANSFER RATE | PERMEABILITY CONSTANTS |
|-----------|--------------|----------------|---------------------------------|------------------------|
| | | | $\mu\text{g}/\text{sq. cm hr}$ | |
| 18 | 1 | 275 | 0.22 | 3×10^{-10} |
| | 4 | 300 | 0.14 | 2×10^{-10} |
| 12 | 1 | 387 | 4.7 | 75×10^{-10} |
| | 2 | 388 | 3.5 | 58×10^{-10} |
| 3 | 1 | 87 | 11.4 | 58×10^{-10} |
| | 2 | 89 | 8.0 | 42×10^{-10} |
| 3 | 1 | 120 | 15.0 | 100×10^{-10} |
| | 4 | 170 | 5.0 | 49×10^{-10} |

Effect of temperature and vapour pressure.

The formula for permeability constant indicates that water transfer is dependent on vapour pressure. It would be expected that water transfer would also be dependent on temperature. Some preliminary tests at different temperatures were carried out on polyvinyl chloride (P.V.C.) films cut from the same sheet. The tests were carried out in triplicate and the results are given in Table 6.

Following this experiment in which permeability constants were not affected by temperature, a number of paint films were tested at temperatures of 20°, 30° and 40°C. Results are given in figure 7 and Table 7 and are the mean values for several different films of each of three types of paint. In these experiments both water transfer rates and permeability constants increase with increasing temperature.

For the paint films it appears that the rate of water transfer depends on both the gradient of vapour pressure across the film and the energy of the water molecules.

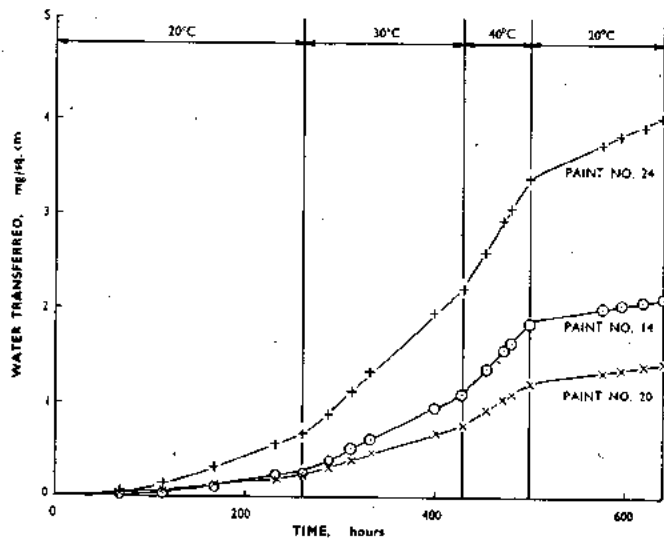


FIG. 7. — Water transfer through films at different temperatures.

TABLE 6

Water permeability of P.V.C. film
300 microns thick.

| TEMPERATURE | VAPOUR PRESSURE | TRANSFER RATE | PERMEABILITY CONSTANT |
|-------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| °C | mmHg | $\mu\text{g}/\text{sq. cm hr}$ | $\text{g}/\text{cm hr mmHg}$ |
| 20 | 17.5 | 20 ± 3 | $(340 \pm 50) \times 10^{-10}$ |
| 40 | 55.3 | 73 ± 6 | $(390 \pm 40) \times 10^{-10}$ |
| 60 | 149.4 | 160 ± 20 | $(340 \pm 50) \times 10^{-10}$ |

TABLE 7

Water permeability of paint films
at different temperatures.

| PAINT NO. | TEMPERATURE | VAPOUR PRESSURE | TRANSFER RATE | PERMEABILITY CONSTANT |
|---------------------|-------------|-----------------|--------------------------------|-----------------------|
| | | | $\mu\text{g}/\text{sq. cm hr}$ | |
| 14 (279 microns) | 20 | 17.5 | 1.6 | 26×10^{-10} |
| | 30 | 31.8 | 5.1 | 45×10^{-10} |
| | 40 | 55.3 | 10.5 | 53×10^{-10} |
| 20 (305 microns) | 20 | 17.5 | 1.3 | 23×10^{-10} |
| | 30 | 31.8 | 3.1 | 30×10^{-10} |
| | 40 | 55.3 | 6.2 | 35×10^{-10} |
| 24 (406 microns) | 20 | 17.5 | 3.9 | 91×10^{-10} |
| | 30 | 31.8 | 9.2 | 120×10^{-10} |
| | 40 | 55.3 | 17.5 | 130×10^{-10} |

TABLE 8

Equilibrium water absorption at 20°C

| PAINT NO. | DIFFUSION CONSTANT | PERMEABILITY CONSTANT | CALCULATED ABSORPTION | ABSORPTION BY WEIGHING |
|-----------|----------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| | sq. cm/hr | $\text{g}/\text{cm hr mmHg}$ | g/cm^3 | g/cm^3 |
| 1 | 1.3×10^{-6} | 79×10^{-10} | 0.106 | 0.016 |
| 2 | 1.2×10^{-6} | 95×10^{-10} | 0.140 | 0.013 |
| 3 | 0.8×10^{-6} | 49×10^{-10} | 0.107 | 0.025 |
| 5 | 2.5×10^{-6} | 77×10^{-10} | 0.054 | 0.013 |
| 6 | 4.9×10^{-6} | 150×10^{-10} | 0.054 | 0.039 |
| 7 | 1.4×10^{-6} | 44×10^{-10} | 0.055 | 0.018 |
| 8 | 1.7×10^{-6} | 67×10^{-10} | 0.069 | 0.013 |
| 9 | 1.8×10^{-6} | 160×10^{-10} | 0.156 | 0.015 |
| 10 | 2.5×10^{-6} | 280×10^{-10} | 0.196 | 0.055 |
| 11 | 2.0×10^{-6} | 97×10^{-10} | 0.085 | 0.033 |
| 13 | 2.8×10^{-6} | 59×10^{-10} | 0.037 | 0.011 |
| 14 | 1.0×10^{-6} | 69×10^{-10} | 0.121 | 0.034 |
| 15 | 1.1×10^{-6} | 85×10^{-10} | 0.135 | 0.028 |
| 16 | 3.0×10^{-6} | 157×10^{-10} | 0.092 | 0.026 |
| 18 | 0.9×10^{-6} | 2×10^{-10} | 0.004 | 0.013 |
| 20 | 7.1×10^{-6} | 31×10^{-10} | 0.0076 | 0.007 |
| 22 | 1.6×10^{-6} | 6×10^{-10} | 0.0066 | 0.004 |
| 23 | 2.3×10^{-6} | 40×10^{-10} | 0.030 | 0.067 |
| 24 | 2.8×10^{-6} | 135×10^{-10} | 0.085 | 0.041 |
| 25 | 0.7×10^{-6} | 64×10^{-10} | 0.160 | 0.072 |
| 26 | 1.4×10^{-6} | 159×10^{-10} | 0.199 | 0.244 |

Paints 1-16 are epoxy-type paints.

With P.V.C. the gradient of vapour pressure alone is sufficient to account for the increased water transfer rate. It is possible that the water transfer process in a P.V.C. film is different from that in the paints tested.

Amount of water absorption.

The amount of water absorbed by a paint film can be calculated if the permeability constant and the diffusion constant are known. The water absorbed can also be determined directly by weighing. The weights of water taken up by films used in the permeability experiments have been measured by placing dried films in air-free distilled water for several weeks. (An estimate of the time taken to attain equilibrium can be made from the results of the permeability measurements). Results obtained by the two methods are given in Table 8; the values for non-epoxy paints generally show a reasonable measure of agreement, whereas for epoxy-containing paints the agreement is poor. It has been suggested (6) that when the agreement is reasonable water transfer is by osmotic diffusion.

COMPARISONS OF WATER PERMEABILITIES OF MARINE PAINTS

The results of tests on a representative selection of marine paints have been summarized in Tables 9-11. The tests were carried out at 20°C; all the paints were prepared according to the manufacturers' instructions and allowed at least 6 weeks curing time. The water transfer rates in Tables 9, 10 and 11 are the means of

three separate experiments. In every case complete paint systems were tested, but with some paints undercoats were formulated differently to the finishing coats. Consequently some results have been included which represent tests on undercoats or incomplete systems. Figures showing the time taken to attain an equilibrium water transfer rate (T in fig. 1) are included in the tables. These values are rather difficult to measure accurately but the relatively long times taken to attain equilibrium indicate that transfer rates determined in short time tests are inaccurate. Brief descriptions of the paints are given in an Appendix.

As was stated in the Introduction, it was hoped that measurements on their water permeability might provide a useful screening test for paints. This expectation has been only partly fulfilled. A considerable amount of service experience has been accumulated for some of the paints tested, but direct comparisons are difficult because in practice paints are applied to substrates with different standards of surface preparation, and the service conditions are not always similar. Properties such as adhesion, abrasion resistance and flexibility are also very important. The fact that the permeability constant is not independent of thickness is not a major obstacle. However, for epoxy paints in general there appears to be some correlation between permeability and performance. This is particularly true for paints intended for use in contact with water i.e. in ballast tanks and on ships' hulls. Thus, service experience has shown paint No. 3 to be outstandingly good among epoxy paints and paints 4 and 6 have given disappointing results. Paints 9, 10 and 16 also gave poor results in service. The remaining paints in this section appear satisfactory with 12 and 13 giving very good results.

TABLE 9

Water permeability of epoxy paint films (intended for use in ballast tanks)

| PAINT NO. | NO. OF COATS | THICKNESS | EQUILIBRIUM WATER TRANSFER RATE | TIME TO ATTAIN EQUILIBRIUM | PERMEABILITY CONSTANT |
|-----------|--------------|-----------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | | | $\mu\text{g/sq. cm hr}$ | hr | g/cm hr mmHg |
| 1 | 2 | 83 | 11.0 | 40 | 53×10^{-10} |
| | 3 | 125 | 9.0 | 60 | 65×10^{-10} |
| | 4 | 209 | 6.5 | 100 | 79×10^{-10} |
| 2 | 2 | 71 | 13.0 | 30 | 53×10^{-10} |
| | 3 | 120 | 9.0 | 40 | 61×10^{-10} |
| | 4 | 175 | 5.5 | 45 | 55×10^{-10} |
| | 5 | 260 | 6.4 | 150 | 95×10^{-10} |
| 3 | 2 | 94 | 8.0 | 25 | 42×10^{-10} |
| | 3 | 130 | 8.5 | 45 | 63×10^{-10} |
| | 4 | 173 | 5.0 | 60 | 49×10^{-10} |
| | 4 | 125 | 6.5 | 150 | 47×10^{-10} |
| | 4 | 176 | 4.7 | 150 | 48×10^{-10} |
| 4 | 2 | 77 | 29.0 | 25 | 130×10^{-10} |
| | 4 | 154 | 17.0 | 45 | 152×10^{-10} |
| 5 | 2 | 81 | 12.1 | 20 | 56×10^{-10} |
| | 3 | 119 | 9.8 | 30 | 67×10^{-10} |
| | 4 | 183 | 7.4 | 35 | 77×10^{-10} |
| 6 | 2 | 94 | 14.0 | 15 | 73×10^{-10} |
| | 3 | 142 | 12.0 | 25 | 93×10^{-10} |
| | 4 | 188 | 14.0 | 40 | 150×10^{-10} |
| 7 | 1 | 89 | 5.2 | 45 | 26×10^{-10} |
| | 2 | 216 | 3.6 | 90 | 44×10^{-10} |
| 8 | 1 | 165 | 4.0 | 68 | 39×10^{-10} |
| | 2 | 470 | 2.5 | 245 | 67×10^{-10} |

TABLE 10

Water permeability of epoxy paint films (intended for use on ships' hulls).

| PAINT NO. | NO. OF COATS | THICKNESS | EQUILIBRIUM WATER TRANSFER RATE | TIME TO ATTAIN EQUILIBRIUM | PERMEABILITY CONSTANT |
|-----------|--------------|-----------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | | microns | $\mu\text{g}/\text{sq. cm hr}$ | hr | $\text{g}/\text{cm hr mmHg}$ |
| 9 | 4 | 165 | 17.0 | 55 | 160×10^{-10} |
| 10 | 4 | 165 | 30.0 | 60 | 280×10^{-10} |
| 11 | 2 | 292 | 5.8 | 140 | 97×10^{-10} |
| 12 | 2 | 291 | 3.5 | 150 | 58×10^{-10} |
| 13 | 2 | 365 | 2.8 | 80 | 59×10^{-10} |
| 14 | 2 | 278 | 4.3 | 240 | 69×10^{-10} |
| 15 | 2 | 305 | 4.9 | 220 | 85×10^{-10} |
| 16 | 2 | 356 | 7.7 | 140 | 157×10^{-10} |

TABLE 11

Water permeability of typical marine paints (intended for use on ships' hulls).

| PAINT NO. | NO. OF COATS | THICKNESS | EQUILIBRIUM WATER TRANSFER RATE | TIME TO ATTAIN EQUILIBRIUM | PERMEABILITY CONSTANT |
|-----------|--------------|-----------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | | microns | $\mu\text{g}/\text{sq. cm hr}$ | hr | $\text{g}/\text{cm hr mmHg}$ |
| 17 | 4 | 342 | 3.0 | 95 | 59×10^{-10} |
| 18 | 4 | 305 | 0.14 | 210 | 2×10^{-10} |
| 19 | 4 | 407 | 0.59 | 140 | 14×10^{-10} |
| 20 | 4 | 304 | 1.8 | 60 | 31×10^{-10} |
| 21 | 3 | 253 | 2.9 | 80 | 42×10^{-10} |
| 22 | 4 | 365 | 0.29 | 230 | 6×10^{-10} |
| 23 | 1 | 329 | 2.1 | 170 | 40×10^{-10} |
| 24 | 4 | 407 | 5.8 | 200 | 135×10^{-10} |
| 25 | 4 | 178 | 6.3 | 160 | 64×10^{-10} |
| 26 | 4 | 189 | 14.6 | 160 | 159×10^{-10} |

The results given in Table 11, in which non-epoxy paints are compared show that water permeability constants cannot be used to compare the service performance of different types of paint. For example two aluminium-pigmented bituminous paints (18 and 22) have very low permeabilities, but service experience shows that they are no better than many epoxy or chlorinated rubber paints, which are markedly superior in other ways.

CONCLUSIONS

The data presented in this paper are part of a continuing investigation and much work remains to be done before the mechanism of permeation by water and the protective action of marine paints is fully understood (7). However, it has been demonstrated that:

1° Radioactive labelling techniques can be used to measure the rates of transfer of water, sodium ions and chloride ions through detached paint films. Within the level of activity of the materials employed, radioactivity has no effect on permeability.

2° Water transfer rates for fresh and salt water were similar.

3° The permeability to sodium ions and chloride ions of the paints tested was extremely low (below $0.0005 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ hr}$).

4° The water permeability constants of three different classes of paint all increased with increasing temperature.

5° The water permeability constants of epoxy paints tend to decrease with age and increase with film thickness.

6° Equilibrium water transfer rates on commercial marine paints may not be attained in less than 250 hours.

7° Dirt had no effect on permeability provided it did not produce pin holes.

8° The Relative Humidity during application and curing had little effect on the permeability of epoxy paints.

9° Water absorption determinations suggest that the water transfer mechanism for epoxy paints may be different from that for other paints.

10° Water permeability constants may provide a measure of the performance of similar types of marine paints, but cannot be used to compare paints in different classes.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the assistance they have received from their colleagues in the "Shell" Group of companies and from various paint manufacturers.

REFERENCES

1. — R. M. BARRER. Diffusion in and through solids. Cambridge University Press, 1941.
2. — J. H. DETERDING, D. W. SINGLETON, and R. W. WILSON. Bestimmung der Wasserdurchläs-

sigkeit von Anstrichfilmen auf Epoxydharzbasis nach einer radioactiven Indikatormethode. *Farbe und Lack*, 1964, Vol. 70, No. 1, p. 35.

3. — H. LEE. *Materials Research and Standards*, 1963, Vol. 3, No. 11, p. 910.

4. — E. E. FINKEL. Studying the diffusion of Aqueous Vapours in Synthetic Materials by Means of Tritium. *International Conference on Radio-isotopes in*

Scientific Research. Proc. Int. Conf. Paris 1957, 2, 463-77.

5. — *Corr. Prev. and Control*, Dec. 1960, p. 465.

6. — A. M. THOMAS and W. L. GENT. *Proc. Phys. Soc. London* 1945, 57, 324.

7. — J. E. O. MAYNE. *Corrosion*, Vol. 2, George Newnes Ltd., 1963, Section 15:3.

APPENDIX

General descriptions of paints.

| NO. | PAINT SYSTEM | TYPE | PIGMENTS |
|-----|----------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 1. | First two coats. | Polyamide cured epoxy. | Zinc chromate. |
| | Second two coats. | Polyamide cured epoxy. | Titanium dioxide. |
| 2. | First coat. | Non-epoxy primer. | Zinc chromate. |
| | Remaining 4 coats. | Polyamide cured epoxy. | Titanium dioxide. |
| 3. | All coats | Amine cured epoxy. | Aluminium. |
| 4. | All coats | Amine cured epoxy. | Not known. |
| 5. | First two coats | Amine cured epoxy. | Chromate. |
| | Second two coats | Amine cured epoxy. | Titanium dioxide. |
| 6. | First coats | Epoxy ester. | Red lead, aluminium. |
| | Top coats. | Adduct cured epoxy. | Not known. |
| 7. | | | |
| 8. | | Epoxy/coal-tar. | |
| 9. | First two coats | Polyamide cured epoxy. | Red lead. |
| | Second two coats | Polyamide cured epoxy. | Not known. |
| 10. | First two coats | Polyamide cured epoxy. | Not known. |
| | Second two coats | Polyamide cured epoxy. | Not known. |
| 11. | | Epoxy/coal-tar. | |
| 12. | | Epoxy-coal-tar. | |
| 13. | | Epoxy/coal-tar | |
| 14. | | Bituminous epoxy. | |
| 15. | | High build epoxy. | Aluminium. |
| 16. | | High build epoxy. | Inert. |
| 17. | | Navy specification for ships hulls. | Not known. |
| 18. | | Bituminous. | Aluminium. |
| 19. | | Chlorinated rubber. | Not known. |
| 20. | | Chlorinated rubber. | Inert. |
| 21. | | Pitch coumarone. | Inert. |
| 22. | | Pitch. | Aluminium. |
| 23. | | Bitumen. | Inert. |
| 24. | | Linseed oil phenolic. | Lead sulphate. |
| 25. | | Alkyl phenolic. | Zinc chromate. |
| 26. | | Tung oil phenolic. | Inert. |

DISCUSSIONS

— M. PETROCOKINO (France) demande à M. WILSON si l'on peut établir, dans l'essai en phase « eau-eau » une corrélation avec la résistance ohmique de passage.

REPLY. — Mr. WILSON points out that as a principle it could be done, but mode of procedure difficulties must be first overcome.



ÉTAT ACTUEL DE LA PROTECTION CATHODIQUE PAR LE ZINC EN FRANCE DANS LES OUVRAGES MARITIMES

PAR R. SOUSKÉ

FRANCE

Le zinc dans la protection cathodique occupe une place qui lui revient du fait de sa position dans l'échelle des potentiels des métaux. Par rapport à l'électrode normale à hydrogène prise comme zéro, son potentiel est de $-0,762$ V, celui du fer étant de $-0,441$ V.

Le chimiste anglais DAVY, en 1824, eut l'idée d'utiliser le zinc dans la protection cathodique des navires. Depuis donc beaucoup plus d'un siècle le procédé est connu, mais ce n'est que depuis quelques années que, grâce aux perfectionnements apportés à l'industrie du zinc, cette protection a l'essor qu'elle mérite.

Les caractéristiques des anodes actuellement employées, dont le zinc est allié ou non allié, sont les suivantes :

- Potentiel en volt par rapport au fer $-0,320$ V;
- Potentiel par rapport à l'électrode argent-chlorure d'argent $1,1$ V environ;
- Densité de courant 80 à 120 mA/dm²;
- Rendement électrochimique 90 à 95 %;
- Consommation moyenne par ampère par an : 12 kg.

Depuis 1954, nous avons réalisé un grand nombre d'essais ayant pour but de déterminer si certaines additions pouvaient donner au zinc une résistance à la polarisation. Cette propriété est, en principe, obtenue par la présence de métaux dont les sels, dans le milieu étudié, constituent une couche poreuse ne pouvant servir d'écran étanche avec le liquide environnant.

Il est d'ores et déjà connu que le plomb et le fer sont à la base de la polarisation des anodes de zinc.

Le fer, particulièrement nocif, doit se trouver à une teneur inférieure à $0,0014$ %; c'est la teneur qu'impérativement on ne doit pas dépasser dans les anodes alliées.

Cependant, les conditions d'élaboration d'un zinc de telle pureté étant réalisées maintenant d'une façon courante, nous avons pris, pour les essais d'anodes alliées qui seront décrits à la suite, des compositions où le zinc utilisé sera de teneur inférieure ou égale à 14 p p m en fer.

ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONSTITUANTS SUR LE COMPORTEMENT DES ANODES DE ZINC

Essais en eau de mer naturelle.

Au début de l'année 1955, nous avons installé à Tamaris une série d'essais ayant pour but d'étudier dans quel sens les additions faites à du zinc pur pouvaient améliorer le rendement des anodes.

La protection cathodique était expérimentée sur des plaques d'acier nu de $0,20$ m \times $0,30$ m, placées dans des montages en matière plastique. Ces plaques étaient raccordées aux anodes par du fil bougie, soudé à la plaque par de la brasure à l'argent. L'âme de l'anode était, de même, soudée à du fil bougie, et les deux parties raccordées entre elles par des fiches bananes

dont la partie mâle avait été argentée; un tube de plastique coulissant sur le fil recouvrait ce contact et assurait sa protection en dehors des mesures. Un montage fixe, en tube d'acier, permettait grâce à sa fixation aux traverses du radeau, de maintenir constamment l'anode et le montage à 20 cm au-dessous du niveau de la mer.

Les soudures étaient recouvertes d'une forte épaisseur de peinture bitumineuse. La distance entre anode et cathode était de $0,90$ m environ, pour la plupart des essais. Cependant, afin de déterminer l'influence de la distance, trois essais avaient été réalisés à une distance de 2 m environ entre anode et cathode.

Les compositions d'anodes suivantes avaient été mises en essai :

- Zinc extra pur $99,99$;
- Zinc extra pur additionné de 5 % de cadmium;
- Zinc extra pur additionné de $0,25$ % de magnésium;
- Zinc extra pur additionné de 1 % de magnésium;
- Zinc extra pur additionné de $0,8$ % d'aluminium et de traces de magnésium.

Les mesures étaient effectuées par rapport à l'électrode argent-chlorure d'argent tous les 6 mois environ. Fin juillet 1956, les résultats pouvaient se résumer ainsi :

Aucune des additions n'avait amené de performance particulière aux anodes essayées. Les résultats étaient considérés sur trois anodes du même type : Après 23 mois d'exposition, aucun des montages n'avait vu son potentiel descendre au-dessous de $-0,940$ V.

Le débit des anodes était surveillé de la façon suivante : à chaque examen, une mesure de débit était effectuée avant nettoyage de la cathode, et après nettoyage, c'est-à-dire, après que les plaques d'acier aient été débarrassées de leur dépôt calco-magnésien. Il nous était ainsi possible de vérifier le bon fonctionnement de ces anodes.

En résumé, après 2 ans d'essai environ, aucune plaque d'acier exposée ne présentait de marque de corrosion, et la protection d'une plaque d'acier de 12 dm² pendant 2 ans avait nécessité expérimentalement une consommation moyenne de 70 g de zinc environ.

Cependant, à l'examen des anodes après la fin de l'essai, nous avons constaté que la composition de l'anode agissait sur la tension de dissolution, le rendement en courant, le débit, et la polarisation. Elle agit sur les propriétés des produits de corrosion de l'anode, leur porosité, leur dureté, leur adhérence et leur conductibilité électrique.

L'aluminium seule ne semble pas améliorer le comportement des anodes.

Le magnésium semble donner au zinc les qualités du zinc extra pur, et ceci, même pour des quantités inférieures à 1 %, ce qui semblerait ne pas être l'avis de certains auteurs.

Enfin, il nous était possible de constater que les additions de cadmium seul, et d'aluminium seul, ne

provoquaient pas une amélioration sensible, pas plus qu'une diminution, des qualités du zinc.

Le choix actuel pour les anodes de protection cathodique a été fixé à un alliage zinc-aluminium-cadmium, dont le zinc comporte au maximum :

- 0,0014 % de fer;
- de 0,1 à 0,2 % d'aluminium;
- et de 0,04 à 0,06 % de cadmium.

Les travaux de l'ASARCO (1) ont été à la base de ce choix, que l'American Navy a sanctionné par l'utilisation d'anodes en cet alliage, suivi par la Marine Française. Nous avons cru bon de vérifier la qualité de non polarisation de cet alliage.

Il est possible actuellement, comme nous l'avons dit précédemment, de réaliser des alliages comportant 0,0014 % de fer et même moins; il est cependant difficile d'atteindre le chiffre de 0,0002 % qui donne aux anodes de zinc leur maximum de performances.

Nous avons donc, tout en utilisant un zinc de teneur en fer moyenne de 0,0013 %, réalisé avec ce métal un alliage comportant de l'aluminium et du cadmium dans les proportions citées. Il nous a été donné de vérifier la qualité de ce choix de deux façons :

- Par des essais de laboratoire en eau de mer artificielle;
- Sur des navires marchands dont nous avons pu contrôler l'usure des anodes lors de leur mise en cale sèche.

Essais de Laboratoire.

Ils ont été exécutés dans des cuves de matière plastique de 120 litres. L'eau de mer avait la composition suivante :

| | |
|-------------------------------|------------|
| — Chlorure de sodium | 24,500 g/l |
| — Chlorure de magnésium | 11,110 g/l |
| — Sulfate de soude | 4,090 g/l |
| — Chlorure de calcium | 1,160 g/l |
| — Chlorure de potassium | 0,695 g/l |
| — Bicarbonate de sodium | 0,201 g/l |
| — Bromure de potassium | 0,101 g/l |
| — Eau distillée pour 1 litre. | |

Cuve : dimensions 100 cm de longueur, 50 cm de largeur et 25 cm de hauteur.

Le pH de cette solution est ajusté à 8,2. Les cathodes à protéger étaient constituées par des plaques d'acier correspondant au rapport de 2 m² d'acier nu pour 1 dm² d'anode de zinc.

Le raccord anode-cathode était réalisé par du fil électrique soudé à l'âme de l'anode et à la structure à protéger.

Nous avons obtenu 1,090 V aux premières mesures par rapport à l'électrode argent chlorure d'argent. Nous avons constaté, au cours de ces essais, que l'eau de mer artificielle variait rapidement au point de vue pH et que celui-ci tombait à 6,6 en 7 jours. Nous étions donc amenés à maintenir le pH à 8,2 par des additions fréquentes de soude décimale.

Nous avons poursuivi ces essais pendant 18 mois, sans que la moindre trace de corrosion n'apparaisse sur les cathodes, et sans que le potentiel subisse une variation notable.

Autant que des essais de laboratoire, dans ce genre de travail, puissent être considérés comme valables, nous pouvions considérer que les travaux de REICHARD et LENNOX correspondaient à la plus parfaite réalité puisque leurs travaux étaient basés sur des essais faits sur des navires.

En ce qui nous concerne, les vérifications faites sur navires équipés d'anodes de zinc, donnaient la plus grande satisfaction puisque les anodes ne lais-

saient plus voir que leurs âmes, ou mieux, ne montraient qu'une mince plaque de zinc résiduelle, ce qui démontrait que l'anode avait fonctionné normalement sans polarisation, ni désagrégation.

Les possibilités actuelles d'obtenir industriellement, en prenant les précautions voulues (graphitage des lingotières), du zinc à basse teneur en fer, ont fait que nous n'avons pas jugé utile d'expérimenter des anodes de zinc comportant une addition d'aluminium et de silicium, les quantités de fer à neutraliser se trouvant trop faibles.

ESSAIS DES ANODES A L'ALUMINIUM ET AU CADMIUM AVEC DES CATHODES RECOUVERTES DE DIFFERENTES PEINTURES.

Afin d'étudier l'action de la protection cathodique en général, et celle obtenue à l'aide d'anodes en zinc en particulier, sur des peintures de différentes natures en milieu marin, nous avons réalisé les essais suivants, sur éprouvettes peintes :

Les éprouvettes étaient cylindriques et recouvertes de peinture en deux ou trois couches, pour un poids au mètre carré correspondant à celui indiqué par le fabricant. Elles étaient immergées aux 2/3 de leur hauteur dans des bacs remplis d'eau de mer synthétique;

Les éprouvettes étaient doublées et disposées de part et d'autre de l'anode de zinc.

Les essais ont duré environ quatorze mois.

La surface relative du zinc par rapport à celle de l'éprouvette à protéger était, bien que réduite au minimum, trop importante, les anodes de zinc étant peintes et trempées pour une petite partie de façon à réduire la surface active.

Les peintures ou combinaisons de peintures suivantes, étaient appliquées :

- *Éprouvettes n° 1* : Wash-primer 70 g/m², émulsion bitumineuse, 3 couches de 300 g/m²;
- *Éprouvettes n° 2* : Wash-primer 70 g/m², émulsion bitumineuse, 1 couche de 300 g/m²;
- *Éprouvettes n° 3* : Wash-primer 70 g/m², peinture bitumineuse fluide, 2 couches de 200 g/m²;
- *Éprouvettes n° 4* : Wash-primer 70 g/m², peinture bitumineuse fluide, 2 couches de 200 g/m²;
- *Éprouvettes n° 5* : Peinture bitumineuse épaisse, 2 couches de 600 g/m²;
- *Éprouvettes n° 6* : Peinture bitumineuse épaisse, 2 couches de 600 g/m²;
- *Éprouvettes n° 7* : Polyuréthane, 2 couches de 58 g/m²;
- *Éprouvettes n° 8* : Polyuréthane, 2 couches de 58 g/m².

Dès la première semaine des essais, les constatations suivantes pouvaient être faites :

— Tous les échantillons se trouvaient à un potentiel voisin de 900 mV par rapport à l'électrode argent chlorure d'argent; par contre, le débit de ces anodes, toutes du même type (alliage zinc pur, cadmium et aluminium était différent suivant les peintures essayées.

Débit mesuré au départ des essais :

- Échantillons n° 1 et 2 : 0,40 et 0,40 mA.
- Échantillons n° 3 et 4 : 0,02 et 0,08 mA.
- Échantillons n° 5 et 6 : 0,04 et 0,02 mA.
- Échantillons n° 7 et 8 : 0,12 et 0,34 mA.

Après 4 semaines, on a constaté un léger fléchissement de ces valeurs indiquant que la colmatation des porosités s'effectuait, mais les différences données par les peintures du même type subsistaient, montrant que l'opérateur qui avait déposé la peinture, avait appliqué en même temps un coefficient personnel affectant les résultats visibles.

(1) American Smelting and Refining Co.

Après 4 mois, les éprouvettes 5 et 6 présentaient des petites cloques, et le débit des anodes de zinc protégeant les échantillons 3 et 4 dépassait largement les valeurs de départ : 0,26 mA, et 0,24 mA pour 0,02 et 0,04 mA.

Après 4 mois, les peintures bitumineuses épaisses commençaient à subir l'altération, qui se traduisait non pas par des porosités obturées par les produits de corrosion calco-magnésiens, mais par une décomposition de l'eau de mer, amenant un début de soulèvement du revêtement.

Après 8 mois, les échantillons 1, 2, 3 et 4 présentaient le même phénomène : petites cloques, augmentation du débit des anodes pour les échantillons 3 et 4, et stabilisation à une valeur du même ordre pour les échantillons 1 et 2, dont le débit des anodes partant d'une valeur beaucoup plus forte s'était stabilisé, même après cloquage, à une valeur très voisine des échantillons dont le revêtement semblait beaucoup plus étanche au départ.

A partir du 10^e et 11^e mois, sans constater le cloquage par examen visuel, on voit le débit des anodes placées aux échantillons 7 et 8 dépasser les débits du début des essais qui, après avoir été au départ de 0,12 et 0,34 mA, être descendus à 0,12 et 0,14 mA après 4 mois, atteignant 0,30 et 0,34 mA au 11^e mois.

A partir de ce moment, les anodes, quel que soit le type de peinture, ont un débit voisinant autour de 0,40 mA. Ce débit monte ensuite pendant 5 mois très légèrement, et l'examen des échantillons après 14 mois donne les résultats suivant :

— *Echantillons 1 et 2 :*

Ces deux revêtements présentaient les caractéristiques suivantes : quelques cloques, décollement par bande de la peinture, pas de points de rouille sous les cloques

— *Echantillons 3 et 4 :*

Ces revêtements sont caractérisés par quelques petites cloques et plusieurs zones de points noirs — léger blanchiment de la peinture.

— *Echantillons 5 et 6 :*

Ce revêtement, qui, ainsi que nous l'avons vu précédemment, est le premier ayant donné lieu à un cloquage après 4 mois, est caractérisé par les remarques suivantes après 14 mois : quelques grosses cloques, peinture devenue cassante à l'endroit des cloques — pas de points de rouille sous les cloques.

— *Echantillons 7 et 8 :*

Ces échantillons ont donné, après 14 mois d'essais : quelques petites cloques, blanchiment et légères fissuration de la peinture.

Remarques concernant ces résultats :

Après la constatation des premiers cloquages, le potentiel des échantillons par rapport à l'électrode argent-chlorure d'argent n'a pas sensiblement varié par rapport au potentiel de début. Les échantillons sont tous aux environs de — 850 mV, ce qui d'ailleurs est logique puisque, sauf légère détérioration de la peinture, aucune corrosion n'a été constatée.

Par contre, en suivant le débit des anodes, il est possible de déterminer très approximativement le moment où la peinture commence à se détériorer.

Tout en nous gardant de vouloir apprécier les peintures qualitativement, nous constatons que :

- Les échantillons revêtus de peinture bitumineuse épaisse pour 1 200 g/m², mais sans couche d'apprêt, ont présenté la plus grande fragilité à la protection cathodique;
- Les échantillons revêtus d'une couche d'apprêt et, quelle que soit l'épaisseur et le nombre des couches appliquées après, résistent près d'un an avant détérioration;
- Enfin, deux couches de peinture polyuréthane de 58 g/m² chacune, donc qui représentent le revêtement le plus mince, ont donné lieu à la détérioration venue la plus tard et la moins marquée.

ESSAIS EFFECTUES AVEC DES ANODES ALLIEES OU NON, ET AVEC ADDITION DE MERCURE.

La régularisation du débit des anodes de zinc par addition de mercure est un fait connu, qui a été longtemps, et est encore parfois utilisé en électrolyse.

Il semblait intéressant d'étudier, en tenant compte des nouvelles techniques de fabrication qui ont permis d'obtenir un zinc particulièrement pur, l'action d'additions de mercure.

Deux compositions ont été essayées : les anodes à base de zinc et de mercure (comportant 0,30 % de mercure), et les anodes à base de zinc additionné de 0,18 % d'aluminium et de 0,30 % de mercure. Il était nécessaire de déterminer :

- Si les additions de mercure faites au zinc permettaient à celui-ci de maintenir les structures en fer dans la zone de passivité;
- Si le potentiel de l'anode restait stable et si son débit, dans le cas où la cathode perdait la passivité acquise par l'action de l'anode, permettait de rendre cette passivité dans les mêmes conditions.

Pour répondre à ces deux questions, nous avons réalisé les essais suivants :

Essais en eau de mer artificielle :

Une eau de mer à pH 8,2, de composition déjà citée, a été constituée pour observer le comportement des anodes en présence de cathodes en acier nu.

Une cathode, correspondant au rapport de 2 m² d'acier nu pour 1 dm² d'anode, a été installée pour chacune des deux sortes d'anodes. Ces anodes ont été aménagées avec de la peinture bitumineuse pour respecter le rapport précité.

Une anode de zinc alliée (aluminium-cadmium-zinc) était mise dans chaque cuve et servait à faire des mesures parallèles à celles des anodes essayées.

Dès les premières mesures, nous n'avons pu constater de différence dans les chiffres obtenus entre les anodes zinc-mercure, zinc-aluminium-cadmium et zinc-aluminium-mercure. Les chiffres étaient sensiblement les mêmes avec une légère infériorité de l'anode zinc-mercure par rapport aux deux autres. Ainsi qu'il a été dit auparavant, un des inconvénients de l'eau de mer artificielle est de changer de PH, celui-ci devant être ramené constamment à sa valeur initiale. Après 3 mois, les anodes se stabilisaient à un potentiel d'environ 880 mV pour l'ensemble zinc-fer par rapport à l'électrode argent-chlorure d'argent.

On constatait toujours une tendance à une faiblesse de l'alliage zinc-mercure par rapport à l'anode zinc-aluminium-mercure et à l'anode lémoine.

Après 15 mois d'essais, nous avons constaté que les anodes zinc-mercure étaient à la limite inférieure de la zone de protection, et les anodes zinc-aluminium-mercure à peine au-dessus. Cependant les structures à protéger ne présentaient absolument aucune trace de corrosion.

En ce qui concerne le débit, nous avons constaté que les anodes zinc-aluminium-mercure étaient plus actives à la mise en route que les anodes zinc-mercure, nous avons mesuré 10 mA pour ces dernières, et 20 mA pour les autres. Il est évident que ces chiffres s'équilibrent très rapidement et baissent de valeur avec la polarisation des cathodes.

Enfin, l'usage de bacs de laboratoire nous a permis de constater que les anodes au mercure produisaient une boue semblant correspondre à une corrosion chimique de l'anode, boue que nous ne trouvions pas dans les essais avec les anodes témoins.

L'usure de ces deux types d'anodes paraît extrêmement régulière.

Essais en eau de mer naturelle.

Afin de mesurer si ces anodes présentaient le même comportement vis-à-vis de l'acier peint, nous avons mis en essai, sur un radeau au Havre, des plaques d'acier peint protégées par des anodes zinc-mercure, zinc-d'aluminium-mercure, et des anodes types.

Ces anodes étaient placées à 1,5 m de la plaque d'acier de 20x30 cm à protéger.

Une des plaques était recouverte de peinture au caoutchouc chloré sur les deux faces. Elle était connectée avec une anode zinc-mercure. Au départ la différence de potentiel du système par rapport à l'électrode argent-chlorure d'argent était de 800 mV, et le débit de 0,6 mA.

Une autre plaque, protégée par une anode zinc-aluminium-mercure, était recouverte de quatre couches de peinture bitumineuse. Sa différence de potentiel était également de 800 mV, et son débit de 1,2 mA.

Après 6 mois, les potentiels étaient sensiblement les mêmes, les débits avaient doublé environ, et l'examen des plaques indiquait la présence de cloquage. Quant à l'usure des anodes on pouvait constater pour l'anode zinc-mercure-aluminium une usure très régulière, avec quelques trous.

Après 14 mois d'essai, le potentiel des deux systèmes était de 1,040 V, et le débit de 2 et 2,4 mA pour les anodes zinc-mercure-aluminium et zinc-mercure. Quant à l'attaque des anodes, elle était plus prononcée que pour 6 mois d'essais, mais du même type. Les plaques d'acier ne présentaient aucune trace de corrosion.

— Mr. HACHE. — M. SOUSKÉ nous a parlé des différents degrés de pureté du zinc et des différences de comportement de tôle de zinc de différentes natures, or d'après les données scientifiques, le métal extra pur se corrompt moins que le métal impur. Or la dissolution du zinc extra pur montre que celui-ci se corrompt bien.

RÉPONSE. — Les impuretés résiduelles — Pb — C5 — se rassemblent pour former des couples locaux.

— M. PITANCE. — J'ajouterais en complément à ce que vient de dire M. SOUSKÉ que les zincs extra purs contenant 1 ppm de Ni se corrompent très fort, mais si on ajoute un métal passivant on réduit le taux de corrosion, car des phénomènes complexes se présentent pour des traces très faibles, ainsi 0,01 % de Cd compense l'effet de 1 ppm de Ni.

M. MARTINEZ. — Je voudrais confirmer les données de M. SOUSKÉ sur le pouvoir antifouling du zinc. Les peintures

En définitive, cette étude démontrait que l'addition de mercure au zinc des anodes ne semblait pas procurer un avantage probant à aucun point de vue.

Pouvoir anti-fouling du zinc.

M. ROMANOVSKY a fait une très intéressante étude sur les propriétés anti-fouling du zinc sous toutes ses formes de revêtements.

N'ayant aucune expérience personnelle en la matière, et pensant que cette question présentait un certain intérêt, nous croyons utile de citer ses résultats en essayant de les commenter.

M. ROMANOVSKY a constaté que le pouvoir anti-fouling du zinc ne suivait pas sa tenue à la corrosion par immersion dans l'eau de mer. Ainsi, si nous examinons l'intéressant document publié dans *Corrosion et anti-corrosion* de août 1962, nous voyons que le zinc à 99,99 % est celui qui supporte le moins les salissures, et que par contre, il se dissout plus vite que le zinc à 98,5 %.

L'explication suivante nous paraît plausible : lorsque le zinc se dissout, sa solution doit être toxique vis-à-vis des organismes tendant à se développer sur lui, par contre, du zinc contenant des impuretés voit se former à sa surface un film de produits insolubles dont la toxicité est moindre.

Ici naturellement intervient la nature des impuretés qui, pour une même quantité, peuvent également provoquer une corrosion intercrystalline facilitant la solubilisation du revêtement.

Dans le cas d'anodes de protection cathodique dont le rôle est de se solubiliser, nous voyons dans les observations de M. ROMANOVSKY une confirmation de la nécessité d'une composition très étudiée. De plus, il ne nous a jamais été donné d'observer des salissures sur des anodes de zinc en fonctionnement sur une structure immergée.

CONCLUSION

Le zinc présente un grand nombre d'avantages à être utilisé pour la protection cathodique dans les électrolytes à faible résistance; l'eau de mer est le type même de ces électrolytes, d'où l'utilisation de plus en plus grande du zinc dans ce milieu.

DISCUSSIONS

à la poudre de zinc, assurent 12 mois d'antifouling alors qu'avec la métallisation on peut atteindre 24 mois.

— M. RACLOT. — La comparaison des données scientifiques sur la corrosion de zinc pur ou impur et la dissolution du zinc extra pur en tant qu'anode ne peut être valablement faite. Dans le premier cas les études de corrosion ont été faites dans l'acide sulfurique concentré, ou certaines solutions salines et sur un élément de zinc en dissolution libre.

Dans le second cas le zinc est relié à une cathode et son potentiel d'électrode en dissolution anodique est fonction des impuretés qu'il contient. Si ces impuretés provoquent un anoblissement important du zinc, ce qui est montré par la courbe de polarisation anodique E en f (1), le courant émis par l'anode diminuera rapidement et le zinc impur ne se dissoudra qu'à une très faible vitesse. Par contre le zinc extra pur qui se présentera par cette passivation anodique continuera à débiter un courant important et il se dissoudra.

Il n'y a absolument pas de contradiction entre les essais de corrosion chimiques et la dissolution électrochimique. Ce sont deux problèmes différents de corrosion.

SECTION II

Corrosion et protection des ouvrages émergés en atmosphère marine.

Influence des climats marins.

Président : Professeur H. ENGELL (Allemagne).

Rapporteur : Ingénieur HACHE (France).



QUELQUES LIMITES DE LA NOTION DE MICROCLIMAT

PAR R. ARLÉRY

FRANCE

Les effets de la corrosion ne devraient pas laisser les météorologistes indifférents, puisque certains des dispositifs de mesure utilisés pour suivre, de manière continue ou à intervalles réguliers, l'évolution de l'atmosphère, doivent rester exposés en permanence aux intempéries et risquent, à la longue, de subir des altérations ou dégradations, du fait des éléments mêmes qu'ils ont à mesurer. Et singulièrement dans la conception des stations climatologiques automatiques, les ingénieurs se trouvent dans l'obligation de prévoir les dangers de la corrosion, source d'interruption ou de dérèglement du fonctionnement des appareils enregistreurs.

Par ailleurs, le climat agissant constamment sur tous les êtres animés ou inanimés, les diverses sciences ou techniques qui s'occupent de ces êtres sont conduites, à un moment ou à un autre, à examiner les actions climatiques et leurs modalités. Ces modes d'action du climat devraient aussi être l'objet d'études rigoureuses de la part des climatologistes, mais les activités intéressées sont si variées et les problèmes revêtent des aspects si multiples que les recherches ont longtemps été limitées aux influences du climat sur les êtres vivants. On connaît sans doute plusieurs travaux de météorologistes consacrés aux effets du temps sur les matériaux inertes. C. E. P. BROOKS (1950) en a signalé quelques-uns dans le chapitre VIII (Climate and the deterioration of material) de son ouvrage de vulgarisation bien connu : « *Climate in every-day life* ». Mais ce sont en définitive les ingénieurs quotidiennement aux prises avec ces difficultés qui sont les plus opiniâtres pour développer les recherches méthodiques dans ce domaine. Comme ils se trouvent souvent embarrassés pour démêler, dans le complexe climatique, les facteurs physiques qu'il est nécessaire de contrôler ou choisir les valeurs les plus significatives des éléments mesurables (températures ou humidité de l'air et leurs gradients, évaporation, vitesse du vent, etc.) à prendre en considération, ils souhaitent évidemment trouver, auprès des météorologistes, les conseils et la coopération profitables pour une meilleure connaissance de l'action des conditions météorologiques en matière de corrosion. Mon incompetence m'interdit d'aborder ce problème avec des vues suffisamment élargies et je me contenterai de proposer à vos méditations un thème qui fait encore l'objet de discussions parmi tous ceux qui s'occupent de climatologie appliquée.

L'expérience de tous les jours montre, en effet, que les valeurs de beaucoup d'éléments dits « météorologiques », déterminées en des points peu éloignés d'un même milieu, peuvent présenter entre elles des écarts très importants, qui tiennent leur existence de causes variées sur lesquelles nous aurons à revenir. Il suffit, pour l'instant, de souligner ce fait pour comprendre l'embaras du chercheur soucieux de ne retenir que les valeurs vraiment représentatives de l'état du milieu, qui, seules, le mettront en bonne position pour caractériser les qualités agressives de ce milieu vis-à-vis des matériaux dont il étudie les risques de détérioration.

En réalité, dans la plupart des problèmes pratiques

de climatologie appliquée, on se heurte souvent à cette impossibilité de définir de façon significative un ensemble dans lequel chaque élément ou paramètre soit chiffrable par un nombre unique. Le milieu étudié, si restreint qu'il soit, ne peut alors être appréhendé, pour l'interprétation de son influence globale, que comme un complexe indisséparable, tant qu'on n'aura pas réussi, par des moyens détournés, à identifier les seuls constituants de ce milieu qui sont effectivement agissants et qu'il importe de soumettre à l'investigation; ceci ne signifie d'ailleurs pas que les constituants reconnus sans effet direct puissent dès lors être négligés : il arrive souvent au contraire qu'on soit obligé de tenir compte des nuances qu'ils provoquent dans le mécanisme d'intervention des autres agents physiques immédiatement incriminables.

Quand le milieu avec lequel on a affaire est l'atmosphère, vu tout le flou qu'elle comporte, on est, à bien des égards, incapable d'en apprécier les qualités ou les propriétés malaisées à mesurer, et, pour déceler les modalités de son action, on recourt à des notions guère moins confuses, telles que celle du *microclimat* à laquelle il nous est demandé ici d'apporter notre attention.

Le terme *microclimat* est employé un peu à tort et à travers, le plus souvent pour englober un ensemble de conditions locales qu'on ne se donne pas le temps d'explicitier, mais qu'on juge responsables de certaines particularités qui différencient le lieu donné de son voisinage immédiat. L'arboriculteur qui a remarqué que telle portion de son verger est plus gélive que le reste dit couramment qu'il y a là un *microclimat*, ce qui ne signifie pas grand-chose s'il ne recherche pas les raisons d'ordre extramétéorologique qui expliquent pourquoi, dans diverses situations, l'air au voisinage du sol a davantage de chances d'être plus froid dans cette portion qu'en une autre partie du verger. En réalité, en tout point d'observation, on est en droit de parler de *microclimat* et chacun, selon ses propres préoccupations, ne se soucie du dit *microclimat* que dans la mesure où il lui attribue inconsciemment une influence déterminée et sensible.

Les climatologistes considèrent habituellement que l'on ne saurait, dans ces conditions, donner une définition universelle et indiscutable du *microclimat* et admettent que, même en faisant abstraction de tous les éléments subjectifs entrant en jeu dans l'appréciation des caractères « ponctuels » du climat, il serait vain de rechercher un accord tenant compte de tous les points de vue auxquels on peut se placer pour étudier scientifiquement les *microclimats*. Ces réserves n'étonneront pas ceux qui connaissent la variété des définitions proposées pour le terme même de climat ou les controverses qui prennent naissance dès qu'il s'agit de discuter les différentes échelles spatiales ou temporelles du climat. C'est pourtant sur ce concept d'échelle que l'entente est le plus facilement réalisée. Si nous considérons les éléments climatiques tels qu'on les mesure habituellement à l'air libre dans un poste d'observation, le climat qui peut être caractérisé par ces éléments et leurs variations sera celui d'une région

plus ou moins étendue aux alentours du poste. Pour que ce climat soit utilement défini, il faut que les observations du poste de référence représentent avec une précision acceptable chacun des éléments du climat de la région. En d'autres termes, on doit être assuré que, si la région était peuplée de nombreux autres postes climatologiques, les valeurs moyennes aux différentes stations des éléments retenus pour caractériser le climat ne devraient pas présenter entre elles trop d'écart significatifs. C'est, en définitive, cette condition de représentativité des observations qui fixe l'échelle de validité de la définition du climat. Sous cet angle, le microclimat serait à considérer comme le climat de points où l'environnement immédiat exerce des influences tellement prépondérantes que les éléments peuvent varier rapidement d'un point à l'autre ou dans le temps; alors la représentativité des mesures ponctuelles ne s'étend qu'à un espace très restreint autour du point considéré; les moyennes sont pratiquement sans intérêt pour traduire les propriétés de ce microclimat ou étudier ses effets; enfin, les appareils de mesure risquant de provoquer par eux-mêmes d'importantes perturbations, il est indispensable de mettre en œuvre des instruments de faibles dimensions permettant une grande précision des mesures relatives et se prêtant à une utilisation en réseau dense.

On ne peut examiner ici en détail la façon dont a été évalué la microclimatologie depuis les premiers travaux des fondateurs de cette discipline, Th. HOMEN (1897) en Finlande, KRAUS (1911), WILH. SCHMIDT (1925), R. GEIGER, en Allemagne, N. K. JOHNSON (1929) en Angleterre. On retrouverait d'ailleurs les étapes de cette évolution dans les éditions successives de l'ouvrage classique de R. GEIGER : *Das Klima der bodennahen Luftschicht : ein Lehrbuch für die Mikroklimatologie*. Mais quand on examine les divers types de problèmes qu'on a coutume de qualifier de « microclimatologiques », on est tenté de définir la microclimatologie comme l'étude du comportement habituel de l'atmosphère à faible distance de parois solides ou liquides.

Les deux faits constants que l'on relève dans toutes ces études sont les suivants :

- 1° Il s'agit toujours, si restreint que soit l'espace considéré, de l'atmosphère et de paramètres physiques qui caractérisent son état;
- 2° L'environnement joue un rôle prédominant dans le comportement de l'atmosphère en question. Celle-ci se trouve, en effet, au contact d'une surface, lisse ou rugueuse, plus ou moins déformée : sol nu ou recouvert de végétation, étendue d'eau, couche de neige, murs, parois ou obstacles variés.

R. GEIGER estime qu'il faut considérer deux modes de formation du climat, essentiellement différents. Dans le premier cas interviennent, seules, comme conditions locales, les particularités du terrain et de la végétation et on peut parler de climat « spontané » ou indépendant (selbständiges Mikroklima). Dans le second cas, la turbulence horizontale ou des courants horizontaux d'égalisation, d'une autre nature, provenant des environs immédiats ou d'une origine plus lointaine exercent une influence remarquable sur le microclimat qui est alors qualifié de « provoqué » ou dépendant (unselbständiges Mikroklima). Cette distinction n'est pas superflue, car elle souligne que, pour des conditions locales absolument identiques, on risque, selon le degré de turbulence, d'observer des microclimats complètement différents.

Il est normal de mettre en cause le climat ou le microclimat pour expliquer certaines actions constatées sur le comportement des êtres vivants, qui peuvent eux-mêmes avoir des effets modificateurs (M. SORRE, 1961)

ou de rechercher, dans le jeu combiné, à petite échelle, de différents éléments climatiques, la cause de détériorations subies par certains matériaux. Mais nous pensons que ce serait une démarche inutile de s'engager dans un programme compliqué d'études microclimatologiques lorsqu'il s'agit simplement de contrôler dans la nature la résistance d'un métal à un agent physique bien déterminé : température, humidité de l'air; par exemple, dont l'influence spécifique a pu être mise en évidence au laboratoire. Dans ce cas, les dispositifs adoptés ont de telles chances de différer par leur position, horizontale, verticale, ou inclinée, leur orientation, leur situation par rapport à un obstacle, que les conséquences de cette mise en place ont un effet beaucoup plus déterminant que celui des éléments propres du microclimat.

Il nous paraît plus juste de ne faire appel aux considérations d'ordre microclimatologique que s'il est nécessaire de tenir compte de combinaisons d'au moins deux éléments climatiques dont on a besoin de connaître les interactions. C'est en effet dans la mesure où les climatologues auront pu préciser comment varient, en fonction les uns des autres, les principaux paramètres pouvant être retenus pour caractériser l'atmosphère d'un espace très restreint, que les ingénieurs trouveront avantage à se pencher sur les résultats obtenus. En revanche, à défaut de conclusions concrètes suffisamment générales pour être immédiatement exploitables, les personnes directement intéressées à l'étude des anomalies imputables aux circonstances météorologiques trouveront certainement dans les travaux des microclimatologues la référence à des méthodes de mesure ou à des dispositifs expérimentaux qui, convenablement transposés, aideraient à perfectionner leurs techniques de recherche.

On voudrait pouvoir évoquer ici, dans le détail, les plus importantes de ces méthodes. On est gêné par l'imprécision des limites du domaine de la microclimatologie autant que par la multiplicité des aspects de cette discipline. Etant donné que les différences de valeur de certains éléments restent encore discernables quand on réduit l'espace autour d'un point, on constate une tendance croissante à proscrire le vocable microclimat pour lui substituer celui de « climat ponctuel » (*spot climate*, LANDSBERG, 1958). Si l'on préfère porter son attention sur la nature, la forme, les propriétés, l'orientation, etc., de l'environnement, on accède à des ramifications particulières de la microclimatologie, telles que la *topoclimatologie* (THORNTONWAITE, 1953) : les facteurs intervenant pour modifier localement les paramètres microclimatiques sont alors les accidents du terrain (vallon, sommet de colline, pente, escarpement), sa couleur, la rugosité de sa surface, son exposition, sa densité apparente, sa capacité thermique, sa perméabilité, l'humidité qu'il emmagasine, les particularités de sa couverture végétale...

Si l'on se réfère au *Guide des Pratiques Climatologiques* de l'Organisation Météorologique Mondiale (1960), on remarque que tout un chapitre est dédié à la microclimatologie, comprise essentiellement comme l'étude des variations des éléments météorologiques au voisinage du sol. La section qui traite des « méthodes » passe en revue, après quelques généralités, les facteurs qui conditionnent le bilan thermique à la surface du sol, les états d'équilibre de l'humidité, la distribution verticale de la température. On y trouve aussi quelques considérations sur les types de milieu et des conseils quant au choix des équipements à adopter selon les techniques de mesure. Mais il ressort de cette documentation que les directives formulées ne peuvent être que provisoires. Les chercheurs engagés dans l'étude des applications particulières de la microclimatologie sont clairement prévenus qu'ils ont « toute liberté de modifier les procédures existantes, ou d'instituer de

nouvelles techniques ou de nouvelles méthodes de mesure adaptées à leurs problèmes particuliers ».

Dans ces conditions, les principaux ouvrages dont la consultation puisse être conseillée aux ingénieurs aux prises avec des difficultés qui leur paraissent imputables à des causes météorologiques très localisées sont, outre les célèbres compilations de *GEIGER*, un traité de *SAPOZHNIKOVA*, 1950, le livre de *FRANKLIN*, 1955, consacré surtout aux microclimats artificiels, celui de *KRATZER*, 1956, qui traite du climat urbain, le recueil de *SLATYER et McILROY*, 1961, publié par l'UNESCO, ainsi que le volume « Climatologie, compte rendu de recherches », édité par l'UNESCO à l'occasion du colloque organisé à Canberra (automne 1956), sur la climatologie et plus particulièrement la microclimatologie de la zone aride (voir notamment : *FOURNIER D'ALBE*, 1958). Une recommandation plus spéciale encore s'impose pour la remarquable « *Micrometeorology* » de *SUTTON*, 1953.

En ce qui concerne plus directement les modifications apportées au climat local par des obstacles, il convient de signaler qu'une documentation abondante a été rassemblée, à l'occasion de la Troisième Session de la Commission de Météorologie Agricole de l'Organisation Météorologique Mondiale (Toronto, juillet 1962), par le Groupe de Travail des brise-vent et rideaux protecteurs, constitué en 1958 par cette commission (Deuxième Session, Varsovie) sous la présidence très active de J. von Eimern. Le rapport de ce Groupe de Travail, encore inédit, fera très certainement l'objet d'une Note Technique de l'Organisation Météorologique Mondiale (O.M.M.) et sa publication ne saurait maintenant tarder.

On y trouvera des commentaires des travaux les plus importants qui ont été consacrés aux influences des brise-vent sur l'écoulement de l'air, le bilan thermique (rayonnement, température de l'air, température du sol), le bilan hydrique (humidité de l'air, dépôt de rosée ou de brouillard, précipitations, manteau neigeux, évaporation, humidité du sol), l'érosion du sol, la composition chimique des terres et de l'air, ainsi qu'aux effets biologiques de ces types d'écrans. On retrouve, dans cette rapide énumération, plusieurs éléments climatiques dont les variations ont incontestablement quelque répercussion sur l'agressivité de l'atmosphère. La réduction de l'évaporation, par exemple, généralement, favorable aux cultures, est sans doute moins appréciée si elle a pour effet de maintenir plus longtemps mouillées des parties métalliques menacées par la rouille!

On n'examinera pas ici, sous leurs divers aspects, les effets de ces brise-vent ou, d'une manière plus générale, de tout obstacle risquant de conférer à un certain milieu les propriétés d'un climat qu'on pourrait appeler « protégé ».

On voudrait tout de même accorder un moment d'attention aux modifications de l'humidité de l'air, ne serait-ce qu'en raison du danger que représentent les variations de cette humidité pour les peintures et enduits habituellement employés pour protéger les matériaux usuels contre la corrosion. Les changements introduits par les écrans dans les conditions d'humidité de l'air ne sont généralement ni immédiats, ni uniformes, car ils dépendent d'autres facteurs tels que l'humidité du sol, l'évaporation et la transpiration, l'agitation de l'air, le rayonnement et la température. La façon de définir ou d'exprimer cette humidité se trouve parfois, elle-même, liée au problème à résoudre, ce qui met très souvent le météorologiste dans l'embarras pour adopter ou proposer le mode de détermination le plus approprié. A propos des questions posées par la simple définition de la « constante psychrométrique », *M. PETIT*, 1961, a récemment rappelé un certain nombre de points à examiner sérieusement avant de se livrer à une expérimentation rationnelle

capable de conduire à des techniques rigoureuses pour la détermination de l'état hygrométrique de l'air. Il a spécialement souligné la nécessité d'appliquer à bon escient les lois qui régissent les mécanismes des transferts de chaleur et de masse, donc de bien connaître les enseignements de la physique sur l'évaporation et la diffusion thermique, par exemple en ce qui concerne les conditions d'existence des couches limites laminaires et les circonstances dans lesquelles on a ou non le droit d'identifier les épaisseurs de ces couches pour la température et l'évaporation, ou d'admettre que les deux transferts, thermique et massique, sont régis de la même manière par la répartition des vitesses au sein de la couche limite correspondante.

La majorité des travaux dans lesquels a été étudiée l'influence des brise-vent sur l'humidité de l'air montre que la protection contre le vent se traduit, la nuit, sauf au voisinage immédiat de l'obstacle, par des valeurs légèrement accrues de l'humidité de l'air, associées à des températures un peu plus faibles que dans le vent. De jour, cette majoration s'observe aussi, mais moins systématiquement. Quant à l'humidité absolue, elle est, en général, un peu plus élevée dans les zones protégées par un écran; ceci tient habituellement à une plus grande humidité du sol. La présence d'abris peut également modifier les conditions de mouillage des objets par la rosée. Les principaux facteurs qui interviennent dans ce cas sont les suivants : la réduction de la vitesse du vent favorise la formation de rosée (augmentation de l'humidité absolue et relative) et rend son évaporation plus difficile; la température dans la zone abritée atteint des valeurs plus basses, le point de condensation s'observe donc plus tôt. Toutefois, le long de la barrière protectrice, la perte de rayonnement de grande longueur d'onde du sol est réduite, le minimum de température est moins bas et la formation de rosée est moindre au voisinage du brise-vent.

Le transport de fines particules par le vent est un phénomène qui mériterait aussi une mention spéciale. Les recherches sur la taille et les formes des particules solides véhiculées par le vent ou arrachées, les propriétés des surfaces érodées, etc., ont fait l'objet d'assez nombreux travaux théoriques et expérimentaux. La plupart examinent cependant davantage les conditions d'érodibilité des sols que les effets mécaniques des produits transportés sur les matériaux contre lesquels ils sont projetés. Corrélativement, les brise-vent ont plus souvent été considérés comme des auxiliaires contre la dégradation des sols qu'en tant que facteurs d'épuration de l'air. Les spécialistes de la corrosion trouveront néanmoins de très intéressantes suggestions dans le résumé, accompagné d'une bibliographie sélectionnée, qui a été établi par *HILST et NICKOLA*, 1959. De toute manière, la diminution de la vitesse du vent n'est pas seulement recherchée pour réduire sa force d'érosion et il ne fait pas de doute qu'on doit attacher du prix à tous les résultats déjà obtenus, tant en matière de la perméabilité d'une barrière végétale et de son contrôle qu'à propos de l'étendue de l'aire protégée par un brise-vent en fonction de ses principales caractéristiques (*CABORN*, 1955; *GLOYNE*, 1954; *GUYOT*, 1963).

Enfin, les différences d'agressivité d'une atmosphère rurale et d'une atmosphère urbaine industrialisée, en nous rappelant que les constituants naturels de l'atmosphère ne sont pas, les seuls agents de la corrosion, invitent à regarder de plus près comment sont abordés les problèmes de la pollution atmosphérique. Les travaux systématiques, poursuivis principalement en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis d'Amérique, ont fait de ce sujet une branche actuellement bien développée de la météorologie appliquée (*HEWSON*, 1951). Si les théories mathématiques ne sont pas encore définitivement établies, elles sont suffisamment avancées pour ouvrir la voie aux recherches expérimentales

désirables. Ces travaux débordent largement le cadre de la microclimatologie et de la micrométéorologie. Ils se heurtent encore, sans doute, à de nombreuses difficultés. Mais ils ont conduit à une somme de résultats très appréciables sur le plan météorologique. Ces questions de pollution atmosphérique présentent, à de nombreux points de vue, des analogies incontestables

avec celles qui se posent à propos de la corrosion. Plus encore que les données de la microclimatologie, les réponses que les météorologistes s'efforcent de leur apporter nous paraissent devoir être la meilleure source de progrès pour l'étude de l'influence des conditions atmosphériques dans l'interprétation des résultats d'essais de corrosion.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

1. — C.E.P. BROOKS (1950). *Climate in everyday life*. Ernest Benn Ltd, Londres, 314 pages.
2. — J.M. CABORN (1955). *The influence of shelterbelts on microclimate*. Quart. Journ. Roy. Met. Soc. Vol.81, n° 347, pp. 112-115.
3. — E.M. FOURNIER D'ALBE (1958). *La modification des microclimats*. Recherches sur la zone aride, X. Climatologie, compte rendu de recherches. Unesco, Paris, publication NS-57-111, 11F, pp. 140-162.
4. — B.T. FRANKLIN (1955). *Climates in miniature; a study of microclimate and environment*. Philosophical Library, New York; Faber et Faber, Londres, 137 pages.
5. — R. GEIGER (1927). *Das Klima der bodennahen Luftschicht* (Collection « Die Wissenschaft », n° 78). Fr. Vieweg, Braunschweig, 4^e édition en 1961. Il existe une traduction en anglais : *The climate near the ground*, Harvard Univ. Press., Cambridge, Mass., 1950, 482 pages.
6. — R.W. GLOYNE (1954). *Some effects of shelterbelts upon local and micro-climate*. Forestry, Oxford, vol. 27, p. 85-95.
7. — G. GUYOT (1963). *Les brise-vent*. A paraître dans Annales Agronomiques, Paris, 1963.
8. — E.W. HEWSON (1951). *Atmospheric Pollution*. Compendium of Meteorology. Th. F. Malone, éd., Americ. Meteorol. Society, Boston, Mass., pp. 1139-1157.
9. — G.R. HILST et P.W. NICKOLA (1959). *On the wind erosion of small particles*. Bulletin, American Meteorol. Society, février 1959, vol. 40, n° 2, pp. 73-77.
10. — Th. HOMEN (1897). *Der tägliche Wärmeumsatz im Boden und die Wärmestrahlung zwischen Himmel und Erde*. Leipzig.
11. — N.K. JOHNSON (1929). *A study of the vertical gradient of temperature in the atmosphere near the ground*. Geophysical Memoirs, vol. 5 n° 46, Londres, 32 pages.
12. — J. KERANEN (1929). *Wärme und Temperaturverhältnisse der obersten Bodenschichten*. (Einführung in die Geophysik, II). J. Spinger, Berlin.
13. — A. KRATZER (1956). *Das Stadtklima*. Collection « Die Wissenschaft », n° 90. Fr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 184 pages.
14. — G. KRAUS (1911). *Boden und Klima auf kleinstem Raum*.
15. — H.E. LANDSBERG (1958). *Physical Climatology*. Gray Printing Co, Inc., Dubois, Pennsylv., 2^e éd., 446 pages.
16. — Organisation Météorologique Mondiale (1960). *Guide des Pratiques Climatologiques*. Publication O.M.M. N° 100-T.P. 44, Genève.
17. — M. PETIT (1961). *Réflexions sur la psychrométrie*. Journal de mécanique et de physique de l'atmosphère, Paris, juillet-septembre 1961, pp. 119-135.
18. — S.A. SAPOZHNIKOVA (1950). *Microclimat et climat local* (en russe). Editions Hydrométéorologiques, Leningrad, 239 pages.
19. — W. SCHMIDT (1925). *Der Massenaustausch in freier Luft und verwandte Erscheinungen*. (Probleme der kosmischen Physik, VII). H. Grand, Hambourg.
20. — P. SELTZER (1934). *Etudes micrométéorologiques en Alsace*. Annales de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg.
21. — R.O. SLATYER et L.C. McILROY (1961). *Practical microclimatology, with special reference to the water factor in soil-plant-atmosphere relationships*. Unesco, Paris.
22. — M. SORRE (1961). *La notion de micro-climat*. Bulletin de l'Association de Géographes Français, A.G.F., Paris, n° 301-302, pp. 162-169.
23. — O.G. SUTTON (1953). *Micrometeorology*. Mc Graw-Hill, New York, 333 pages.
24. — C.W. THORNTHWAITE (1953). *Une charte pour la climatologie*. Bulletin de l'O.M.N., Organisation Météorologique Mondiale, Genève, avril 1953, pp. 41-48.

DISCUSSIONS

— M. HACHE. — Vous venez de donner une définition rigoureuse du mot MICROCLIMAT et j'avoue que cela va me gêner un peu dans l'avenir pour l'employer dans la description de nos essais de corrosion aux diverses atmosphères.

RÉPONSE. — Je n'ai pas spécialement visé les ingénieurs s'occupant de Corrosion et, au contraire, je suis heureux de les voir s'intéresser à l'influence des conditions atmosphériques sur leurs essais ; j'attire cependant leur attention sur l'emploi abusif de ce mot dans certains cas.

LA TENEUR EN CHLORURE D'UNE ATMOSPHÈRE MARINE ET SON INFLUENCE SUR LA CORROSION DE L'ACIER

PAR A. HACHE ET L. BARRIETY

INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDÉRURGIE FRANÇAISE
CENTRE SCIENTIFIQUE DE BIARRITZ
FRANCE

En 1961, dans une communication (1) présentée au 33^e Congrès de Chimie Industrielle, nous avons mentionné les résultats d'une étude sur le comportement à la corrosion de quelques aciers ordinaires exposés dans plusieurs stations d'essais. Au cours de cette recherche, près d'un millier d'éprouvettes ont été expérimentées dans diverses atmosphères et eaux de mer, en France, en Afrique et en Amérique. Lors de la comparaison de l'agressivité des atmosphères rencontrées au cours de cette vaste investigation, nous avons mis en évidence l'existence très localisée d'une atmosphère extrêmement agressive vis-à-vis de tous les aciers employés.

En présence de cette anomalie une étude particulière et plus complète fut menée à l'endroit, et à proximité de l'endroit, où les résultats exceptionnels avaient été relevés.

A l'occasion des Journées d'Etudes de la Corrosion en Atmosphère Marine des Matériaux Métalliques qui se sont déroulées les 6 et 7 octobre 1961 à Biarritz, nous avons montré que les résultats anormaux rencontrés dans certains essais de corrosion effectués en atmosphère marine étaient dus à l'existence de microclimats,

c'est-à-dire à des variations importantes sur quelques mètres de distance, des conditions d'ensoleillement, d'humidité et de température.

L'influence des microclimats sur les résultats des essais de corrosion à l'atmosphère en milieu tempéré et tropical a fait l'objet d'une publication (2) que nous avons présentée aux Journées de Biarritz. Nous allons maintenant dire quelques mots sur la teneur de cette publication et sa discussion.

Dans le tableau n° 1 nous avons résumé l'ensemble des résultats obtenus au cours de notre étude sur le comportement à la corrosion de quelques aciers ordinaires exposés dans diverses stations d'essais.

Les chiffres de ce tableau expriment, par éprouvette, la moyenne des pertes de poids en grammes après la première, la deuxième, la troisième et enfin la quatrième année d'essais. Précisons qu'il s'agit d'éprouvettes en acier nu se présentant sous la forme de tôles de 3 millimètres d'épaisseur ayant 125 millimètres de largeur et 250 millimètres de longueur. Dans le cas des essais à l'atmosphère les éprouvettes étaient placées à environ 1 mètre du sol et inclinées à 45°.

| ANNÉES | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------------------------|------|------|-------|-------|
| Saint-Germain-en-Laye | 22,2 | 39,6 | 52 | 57 |
| Biarritz | 24 | 33,1 | 53 | 57,2 |
| La Rochelle | 23,9 | 38 | 46,7 | 55,3 |
| Kure Beach (800 pieds du bord de la mer) | | | | 47 |
| Saint-Denis | 49,5 | 93,8 | 124,6 | 154,5 |
| Abidjan (Canal de Vridi) | 400 | 680 | | |
| Kure Beach (80 pieds du bord de la mer) | | | | 426 |

FIG. 1

L'examen de ce tableau montre que les résultats obtenus à Kure-Beach, au bord de la mer, et surtout à Abidjan à l'entrée du canal de Vridi, sont tout à fait anormaux. Des pertes de poids de l'ordre de 400 grammes par éprouvette correspondent à une diminution de 50 % du poids des échantillons et ceci explique l'arrêt des essais après deux années d'expérimentation.

Les divers aciers ordinaires ou faiblement alliés exposés à l'entrée du canal de Vridi se sont comportés de la même manière; le métal était transformé en une multitude de fines plaques d'oxydes dont la superposition régulière est comparable à l'aspect de la tranche d'un livre.

En réalité, ce résultat est surtout curieux par la rapidité avec laquelle il est obtenu et pour le vérifier nous avons exposé une nouvelle série d'éprouvettes à

l'entrée du canal de Vridi en même temps qu'une autre série en un lieu plus à l'intérieur des terres près de la ville d'Abidjan.

Le graphique représenté par la figure n° 2 traduit les résultats obtenus avec cette double série d'essais pour des relevés réalisés après 2, 4, 6, 8 et 10 mois d'exposition.

L'examen de ces derniers résultats confirme bien les précédents mais montre aussi qu'il s'agit d'un microclimat dont l'activité exceptionnelle se limite heureusement à l'entrée du canal de Vridi.

Les chiffres mentionnés dans le tableau n° 1 mettent aussi en évidence une très grande différence d'agressivité de l'atmosphère marine de Kure Beach entre l'exposition à 800 pieds et celle réalisée à 80 pieds du bord de la mer.

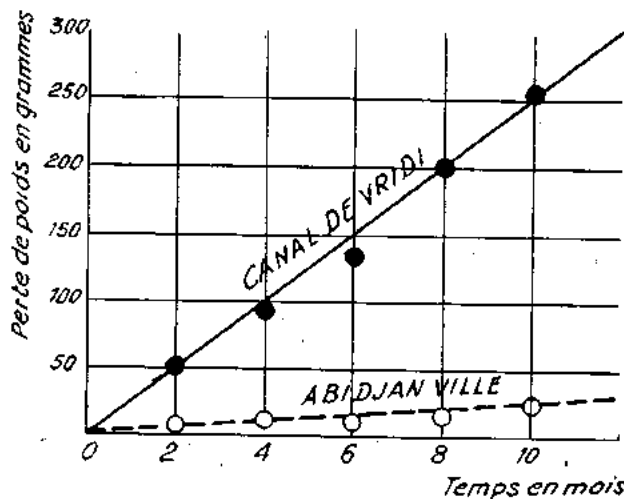


FIG. 2. — Résultats des essais sur éprouvettes exposées à l'entrée du canal de Vridi et à Abidjan.

Après ces observations faites à Abidjan, c'est-à-dire en atmosphère marine tropicale, et celles poursuivies à Kure Beach dont l'atmosphère est du type marine semi-tropicale, nous avons voulu vérifier si dans une atmosphère marine tempérée il était également possible de rencontrer des lieux jouissant d'un microclimat particulier.

En procédant à une expérimentation systématique autour de notre station d'essais de corrosion en atmosphère marine, à Biarritz, nous avons constaté que dans les régions tempérées il était également possible de rencontrer même à l'intérieur d'étendues limitées de quelques milliers de mètres carrés des zones affectées de microclimats fort différents.

Cette mise en évidence de l'existence des microclimats montre combien il est difficile d'évaluer l'agressivité de l'atmosphère d'une région vis-à-vis des produits métallurgiques, et les précautions qu'il y a lieu de prendre pour apprécier correctement le comportement des métaux ou des procédés de protection à la corrosion atmosphérique.

LE COLLOQUE DE BIARRITZ

Les résultats que nous venons d'évoquer brièvement ont été à l'origine de la 17^e Manifestation de la Fédération Européenne de la Corrosion organisée à Biarritz les 6 et 7 octobre 1961. Les travaux de la réunion de Biarritz ont fait l'objet d'une publication intitulée : *Journées d'études de la corrosion en atmosphère marine des matériaux métalliques* (3).

Grâce aux spécialistes de la corrosion rassemblés à Biarritz sous la présidence du Professeur G. CHAUDRON, le problème de l'existence des microclimats a été posé et longuement discuté (4).

Il n'est pas possible de résumer ici les discussions et les conclusions du Colloque de Biarritz mais nous dirons cependant qu'en plus des encouragements du Professeur G. CHAUDRON, les remarques et observations du Docteur J.C. HUDSON et de M. ROMANOVSKY nous ont incités à poursuivre nos recherches pour une meilleure compréhension des facteurs responsables des microclimats.

UNE NOUVELLE METHODE D'APPRECIATION DE L'AGRESSIVITE DES ATMOSPHERES MARINES (5)

Pour exprimer la corrosion d'une éprouvette métallique exposée à l'atmosphère marine, on pèse cette éprouvette avant et après l'épreuve de corrosion, la rouille ayant été préalablement éliminée par une opération de décapage en présence d'un limiteur d'attaque.

Lorsqu'il s'agit d'une corrosion généralisée, comme c'est ici le cas, et pour des échantillons voisins disposés dans les mêmes conditions, cette méthode d'appréciation de la corrosion par perte de poids est simple et précise.

Malgré ces qualités cette méthode, dite de la perte de poids, ne permet aucune conclusion sur le mécanisme de la corrosion rencontrée. Pour comprendre le processus d'attaque et pour mettre en évidence les facteurs principaux responsables des microclimats il fallait chercher un moyen de détecter la nature des réactions produites à la surface des matériaux métalliques pendant l'épreuve de corrosion.

Les corrosions métalliques importantes provoquées par les atmosphères marines sont naturellement dues aux chlorures toujours abondants dans ce milieu. Le problème de l'étude des microclimats en atmosphère marine a donc été pour nous celui du captage et de l'analyse des chlorures déposés à la surface des matériaux métalliques.

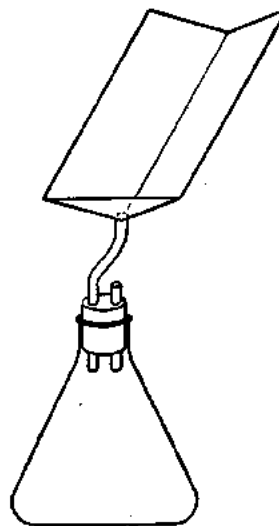


FIG. 3. — Schéma du dispositif de captage des chlorures.

Après diverses tentatives, et aussi discussions, nous sommes parvenus à mettre au point le dispositif représenté par le schéma de la figure n° 3.

On remarquera que l'éprouvette expérimentale diffère assez peu d'une éprouvette ordinaire pour essai de corrosion, et que la même inclinaison générale à 45° a été adoptée. Afin d'éviter au maximum les pertes des chlorures déposés sur la face de l'éprouvette tournée vers le ciel, un léger pliage a été réalisé sur toute la longueur en même temps qu'une petite modification de la partie inférieure a permis de former un genre d'entonnoir. Cet entonnoir communique à l'aide d'un tuyau de caoutchouc avec un ballon de verre qui sert de réservoir aux chlorures contenus dans les eaux de pluie ou de lavage.

Par beau temps, les chlorures s'accumulent à la surface de l'éprouvette et, pour les capter, il suffit de faire une pulvérisation d'eau qui les entraîne dans le

ballon réservoir. En cas de précipitation atmosphérique, le lavage en surface s'effectue naturellement sans perte de sel. Le titrage des chlorures dans l'eau recueillie, se fait à l'aide d'une solution décimale de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium comme indicateur de fin de réaction.

Nous avons constaté que les quantités de chlorures recueillies à la surface d'échantillons métalliques exposés à l'atmosphère marine sont très variables et dépendent essentiellement de la distance du lieu d'exposition à la mer, du degré d'agitation de celle-ci et, enfin de la direction et de l'importance du vent. Pour une durée d'exposition d'une semaine les résultats extrêmes observés par éprouvette sont compris entre 20 et 100 milligrammes de chlorures.

Si les résultats varient considérablement dans le temps, la dispersion des mesures obtenues pour des éprouvettes voisines est très faible. Voici à titre indicatif, les quantités de chlorures relevées sur 6 éprouvettes placées l'une à côté de l'autre et disposées face à la mer : 36, 32, 33, 32, 33, 33 milligrammes.

On pouvait se demander si la nature du matériau constituant l'éprouvette de captage avait une influence sur les résultats. Pour détecter cette éventuelle action nous avons comparé les résultats obtenus à l'aide d'éprouvettes de captage fabriquées avec de l'acier ordinaire par rapport à d'autres constituées soit par de l'acier inoxydable, soit par de la matière plastique. Pratiquement l'acier ordinaire ne peut convenir car une partie de la rouille formée à la surface du métal se trouve entraînée dans le ballon de réception et la présence de cet oxyde vient perturber le dosage par le nitrate d'argent. En raison de la capacité calorifique différente de la matière plastique et de l'acier inoxydable le point de rosée sur ces deux matériaux n'est pas le même. Pour ces diverses raisons nous avons adopté l'acier inoxydable pour la fabrication de nos éprouvettes de captage.

LE CAPTAGE DES CHLORURES PAR LA METHODE DE L'ASPIROMETRE

Pour juger notre méthode il nous a paru intéressant de l'expérimenter comparativement à une méthode absolue telle que celle utilisée par le laboratoire d'hygiène de la Ville de Paris pour le dosage du gaz sulfureux présent dans l'atmosphère. Le principe de cette méthode est fort simple : à l'aide d'une pompe aspirante on fait passer une quantité déterminée d'air à travers un filtre que l'on analyse périodiquement.

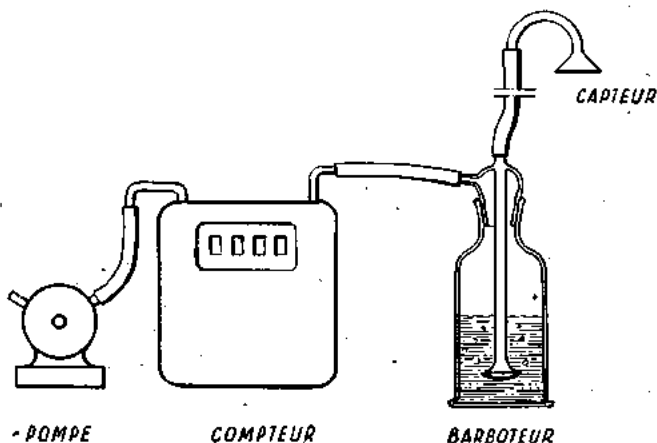


FIG. 4

La figure 4 représente schématiquement le montage de ce genre d'appareil connu sous le nom d'aspiromètre.

L'utilisation de cet appareil et sa comparaison avec notre méthode a fait l'objet d'une étude assez importante d'un de nos collaborateurs (6) et nous n'indiquerons ici que les conclusions de ce travail.

En raison même de la nature de son appareillage l'utilisation d'un aspiromètre est assez délicate. La recherche d'un filtre efficace pour l'arrêt total des chlorures a été notre principal problème. Finalement le filtre qui nous a donné les meilleurs résultats est tout simplement constitué par un barboteur à eau distillée muni d'un diffuseur en verre fritté d'une porosité convenable. En principe la fréquence des relevés ou des dosages des chlorures présents dans les barboteurs est sans influence sur les résultats. En effet la quantité de chlorures trouvée dans l'eau des barboteurs est toujours extrêmement faible par rapport à la solubilité maximale de ces chlorures dans l'eau.

La méthode de l'aspiromètre est par contre très affectée par le degré hygrométrique de l'air capté. Si l'air est particulièrement sec le niveau d'eau dans les barboteurs baisse rapidement et la retenue des chlorures risque de ne plus être totale.

Le schéma de la figure n° 4 montre que dans la méthode de l'aspiromètre la prise d'air se fait par l'intermédiaire d'un capteur ayant la forme et la position d'un entonnoir renversé. La forme, les dimensions et la position de ces capteurs ont fait l'objet d'une longue série d'essais.

Pratiquement ce sont les capteurs à petit pavillon orientés vers le bas qui donnent les meilleurs résultats car ils sont à l'abri des projections directes d'eau de mer et leur rinçage par aspiration d'eau distillée est très simple.

Au bord de la mer la quantité de chlorures présents dans l'atmosphère peut varier considérablement d'un jour à l'autre avec les conditions atmosphériques. Pour comparer les indications fournies par la méthode de l'aspiromètre avec celle des éprouvettes de captage nous exprimerons les résultats en milligrammes de chlorures captés par semaine selon les deux méthodes. En une semaine il passe environ 18 mètres cubes d'air par le barboteur de l'aspiromètre. Selon les conditions atmosphériques, et surtout l'agitation de la mer, la quantité de chlorures retenue chaque semaine par le barboteur peut varier entre 5 et 30 milligrammes. Dans les mêmes conditions et pendant le même laps de temps la quantité de chlorures recueillie par une éprouvette de captage peut être comprise entre 30 et 800 milligrammes.

Cette grande différence de résultats est due au fait qu'une éprouvette de captage, tout comme une éprouvette métallique ordinaire d'ailleurs, est toujours imprégnée par les embruns denses, chargés de chlorures, tandis que ces mêmes embruns ne sont pas entraînés dans le capteur de l'aspiromètre.

Pratiquement au bord de la mer ce sont essentiellement les embruns qui sont responsables de la corrosion métallique et c'est pourquoi nous pensons que nos éprouvettes de captage, très sensibles aux embruns, sont fort intéressantes pour l'étude et le contrôle de l'agressivité des atmosphères marines vis-à-vis des matériaux métalliques.

Avant de terminer ces considérations signalons cependant un cas où notre méthode ne peut absolument pas convenir. Lorsque l'expérimentation s'effectue tout à fait au bord de la mer il y a risque de projections directes d'eau de mer sur les éprouvettes de captage qui, alors, accusent des quantités de chlorures énormes et sans rapport avec la corrosion que peut provoquer, sur une éprouvette métallique, un simple et exceptionnel ruissellement d'eau de mer.

L'EVALUATION DES CHLORURES PAR LA METHODE DE LA CHANDELLE HUMIDE

En 1963, au cours d'une visite à la Station américaine d'essais de corrosion de Kure Beach, en Caroline du Nord, nous avons eu l'occasion de voir une chandelle humide employée pour le captage des chlorures de l'atmosphère marine.

La méthode dite de la chandelle humide (voir le schéma de la figure n° 5) est en principe assez simple.

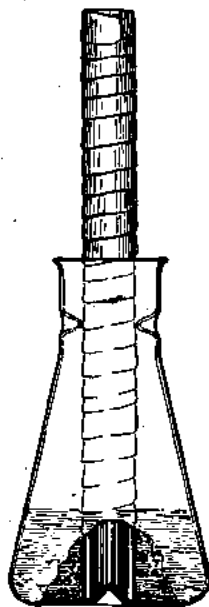


Fig. 5

L'appareillage se compose essentiellement d'un tube en matière inerte; verre ou réfractaire, autour duquel est enroulée une bande de papier filtre ou de gaze hydrophile. Ce tube long d'environ 30 centimètres a un diamètre de 25 à 30 millimètres. Comme le montre le schéma ce tube est placé dans un Erlenmeyer et baigne partiellement dans l'eau. Pratiquement un tel dispositif capte assez bien les chlorures véhiculés par l'air et il suffit de temps en temps de titrer l'eau où baigne la chandelle pour avoir une idée de la concentration en sel de l'air environnant. La méthode de la chandelle humide a été imaginée en 1955 par le Docteur H.R. AMBLER (7) et depuis un an nous l'expérimentons dans notre station d'essais de corrosion à l'atmosphère marine. Une telle durée d'essais est encore insuffisante pour comparer d'une manière précise les indications fournies par la méthode de la chandelle par rapport à celles obtenues à partir des éprouvettes de captage.

A titre indicatif, voici néanmoins quelques résultats; ils expriment en milligrammes de chlorures les quantités recueillies après une semaine d'essai :

| | 1 ^{re} semaine | 2 ^e semaine |
|--------------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| — Méthode de la chandelle humide..... | 70 | 30 |
| — Méthode des éprouvettes de captage | 1 420 | 240 |

LES NOUVEAUX ESSAIS ACTUELLEMENT EN COURS

Nous venons d'examiner successivement les possibilités des méthodes actuellement utilisées pour l'appréciation de la teneur en chlorures d'une atmosphère marine. Pour des raisons de commodités expérimentales nous avons été obligés d'abandonner la méthode de l'aspiromètre car celle-ci n'est réalisable qu'à proximité d'une source de courant.

L'objectif principal de notre étude est la recherche du rapport susceptible d'exister entre le comportement d'un acier exposé dans une atmosphère marine et la teneur en chlorures de cette atmosphère.

Pour la réalisation de notre recherche nous avons choisi des lieux expérimentaux situés dans la région de Biarritz soit à l'intérieur soit à proximité de notre station d'essais de corrosion à la mer (8).

a) Au Musée de la Mer.

Le premier lieu d'exposition se trouve naturellement dans notre Station d'essais, c'est-à-dire au niveau de la terrasse inférieure du Musée de la Mer. A cet endroit nous disposons d'un pupitre orienté face à l'Océan et les échantillons placés sur ce support sont distants d'une trentaine de mètres de la mer et à environ quinze mètres au-dessus du niveau moyen de celle-ci. Par très gros temps les embruns peuvent arriver jusqu'aux échantillons, mais ceux-ci restent rarement humides par suite de la permanence du vent.

b) A la Côte des Basques.

A l'extrémité sud de la plage dite de la Côte des Basques et au bas de la muraille de retenue de la falaise nous avons créé un nouveau stand pour l'exposition de nos éprouvettes à l'atmosphère marine. Les échantillons installés à la Côte des Basques sont placés approximativement à la même distance de la mer et au même niveau que ceux exposés dans notre station du Musée de la Mer. C'est la saturation de nos premières installations qui nous a obligés à créer tout récemment ce deuxième lieu d'exposition à la Côte des Basques et nous voulons profiter de cette recherche pour comparer l'agressivité de l'atmosphère de cette région de la côte par rapport à celle qui règne autour du Musée de la Mer.

c) Le terrain de Biarritz-Parme.

Il s'agit du terrain d'aviation desservant la ville de Biarritz. Grâce à la bienveillance de la Direction locale de la Météorologie Nationale nous avons obtenu l'autorisation d'installer un de nos pupitres dans l'enceinte réservée aux instruments de mesure.

Pratiquement, nos échantillons et nos appareils, exposés sur le terrain de Biarritz-Parme, se trouvent à un mètre au-dessus du sol et à environ 3 kilomètres de la mer.

L'EQUIPEMENT ET LE CONTROLE DES LIEUX EXPERIMENTAUX.

Pour comparer, dans les meilleures conditions possibles, le comportement des échantillons et des appareils répartis dans les 3 lieux expérimentaux que nous venons de décrire, l'équipement de ceux-ci est naturellement identique et se résume au matériel suivant.

Sur un pupitre, type HUDSON, se trouve fixé un châssis comportant 10 éprouvettes, en acier nu ordinaire, d'un millimètre d'épaisseur et ayant 125 millimètres de largeur et 250 millimètres de longueur. Ces

épreuves ont naturellement été matriculées, décapées et pesées avant leur mise en place. Sous le châssis d'éprouvettes nous avons disposé un deuxième châssis où sont fixées 2 chandelles humides et 2 éprouvettes de captage en acier inoxydable.

Une fois par semaine la technicienne, chargée de la surveillance et du contrôle de notre station d'essais de Biarritz, vient échanger les chandelles humides et leur flacon ainsi que les flacons des éprouvettes de captage après avoir procédé à une pulvérisation d'eau pour rincer ces éprouvettes. Cette manière d'opérer permet d'effectuer au laboratoire de la station les dosages de chlorure dans les meilleures conditions.

PREMIERS RESULTATS ET FUTURS ESSAIS

Il y a quelques jours, il nous a été possible de procéder à un premier relevé d'éprouvettes pour contrôler la corrosion des échantillons d'acier ordinaire, exposés sans protection, aux divers lieux étudiés.

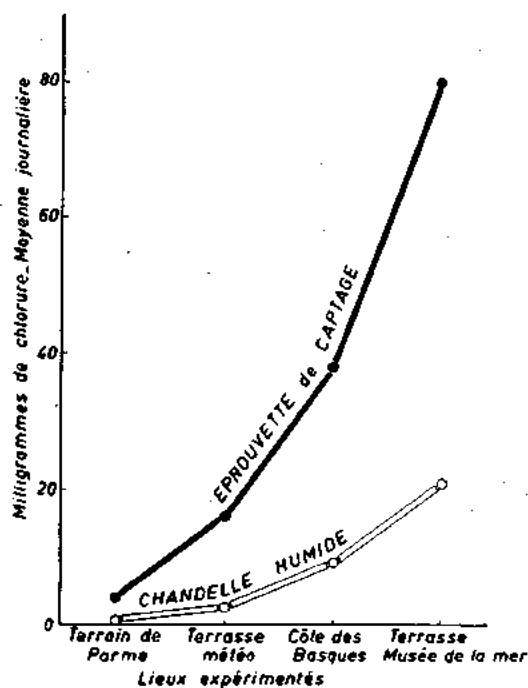


FIG. 6

Le graphique représenté par la figure n° 6 permet une comparaison des méthodes utilisées pour le dosage des chlorures d'une atmosphère marine.

Comme on pouvait s'y attendre l'éprouvette de captage, grâce à sa grande surface (6 décimètres carrés) recueille des quantités de chlorures plus grandes que celles fixées par la chandelle humide.

Ces résultats intéressants ne permettent cependant pas encore un choix définitif entre les méthodes, car d'autres essais sur l'influence de l'orientation et la fréquence des relevés sont en cours d'expérimentation.

Dans le tableau de la figure n° 7 nous avons résumé l'ensemble de nos résultats après 3 mois d'essais.

| LIEUX EXPERIMENTAUX | chlorures captés en milligrammes | | corrosion |
|------------------------|-------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| | moyenne journalière | | perte de poids en milligrammes d'une éprouvette moyenne journalière |
| | CHANDELLE HUMIDE | EPROUVETTE DE CAPTAGE | |
| Musée de La Mer | 21 | 80 | 135 |
| Côte des Basques | 8.5 | 39 | 140 |
| Terrain de Parme | 1.3 | 4 | 80 |

FIG. 7

Les chiffres exprimant la moyenne journalière en milligrammes des chlorures captés au niveau de la première terrasse du Musée de la Mer sont très élevés en raison des projections directes d'embruns qui, parfois, atteignent les dispositifs de mesure.

Les lieux expérimentaux de la côte basque et du terrain de Parme sont à l'abri de ces perturbations et là nous trouvons un certain rapport entre la quantité des chlorures captés et la perte de poids exprimant la corrosion des éprouvettes exposées.

Malgré ces résultats intéressants il n'est pas possible d'exprimer, par une relation simple, la corrosion d'un échantillon d'acier nu soumis à une atmosphère marine en fonction de la teneur en chlorure de celle-ci.

Si l'apport des chlorures à la surface des matériaux métalliques exposés aux atmosphères marines dépend naturellement de la concentration en sel de ces atmosphères l'importance de cet apport, et par suite la corrosion des échantillons placés dans ce milieu semble très influencée par l'action des vents dominants.

Les résultats obtenus selon les deux méthodes sont exprimés dans le tableau à partir de la moyenne des relevés hebdomadaires. Au cours de certains relevés hebdomadaires nous avons constaté de sensibles variations dans le rapport des chiffres fournis par les deux méthodes et c'est pourquoi il nous paraît souhaitable de poursuivre les essais pendant une année pour vérifier l'action possible d'une influence saisonnière sur ces méthodes de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

1. — A. HACHE. Etude du comportement à la Corrosion de quelques aciers exposés dans diverses stations d'essais. Communication présentée au 33^e Congrès de Chimie Industrielle à Bordeaux, octobre 1961. *Revue de Métallurgie*, juin 1962, pp. 519-529. Publication IRSID, série A n° 206, septembre 1962.

2. — A. HACHE. Influence des Microclimats sur les essais de Corrosion à l'atmosphère en milieu tempéré et tropical. *Corrosion et Anticorrosion*, mars 1962, pp. 68-77. Publication IRSID, série A n° 232, septembre 1962.

3. — Journées d'étude de la Corrosion en atmosphère marine des matériaux métalliques. *Revue Corrosion et Anticorrosion*, mars et avril 1962. Publication spéciale IRSID.

4. — L. BARRIETY. Climatologie et Corrosion. Conférence donnée le 11 avril 1962, à Paris, à la 7^e Section de l'Association des Ingénieurs en Anticorrosion (A.I.A.C.).

5. — A. HACHE. Une nouvelle méthode d'appréciation de l'agressivité des atmosphères marines. Communication aux Journées d'Automne, Paris 1963. *Revue de*

Métallurgie, avril 1964, p. 395. Publication IRSID, série A n° 326.

Voir également :

A. HACHE. L'appréciation de l'agressivité des atmosphères marines par le dosage des chlorures. Communication présentée au 2^e Congrès International de la Corrosion Métallique, New York, 11-15 mars 1963.

A. HACHE. L'utilisation de l'acier en milieu tropical. Communication présentée au Colloque de la Rilem Abidjan, 24-30 novembre 1963.

6. — C. DOURY. Etude du captage et du dosage des chlorures en atmosphère marine. Publication intérieure de l'IRSID, mai 1963.

7. — H.R. AMBLER and A.A.J. BAIN. Corrosion of metals in the tropics. *J. App. Chem.* 5, september 1955, pp. 437-467.

8. — A. HACHE. La Station de Corrosion à la mer de l'IRSID. Principaux résultats obtenus à Biarritz. 3^e Colloque de Métallurgie, Saclay, 29 juin-1^{er} juillet 1959. Voir également *Bulletin du Centre Scientifique de Biarritz*, 1^{er} semestre 1956.

DISCUSSIONS

Mr. E. MOR (Italie). — Je pense que dans le cas de la corrosion par l'atmosphère marine, la direction du vent est un facteur important.

Mr. HACHE. — Je suis de votre avis mais c'est aussi un facteur difficile à mentionner ou à chiffrer dans une étude.

Mr. J. M. DEFRANOUX (France). — Je voudrais vous poser trois questions : Quel procédé de décapage avez-vous employé ? Quelle est la nature de l'acier inoxydable utilisé pour vos éprouvettes de captage ? Enfin pourriez-vous indiquer jusqu'où se fait sentir l'action des chlorures au voisinage de la mer ?

Mr. HACHE. — Notre méthode de décapage est celle à l'acide chlorhydrique à 50 %, à froid et en présence d'hexaméthylène tétramine comme inhibiteur.

Comme acier inoxydable nous avons pris tout simplement celui que nous avions sous la main, c'est-à-dire un simple 18/8 sans molybdène.

Je ne puis répondre complètement à votre troisième question car notre point expérimental le plus éloigné de la côte n'était qu'à 3 kilomètres de celle-ci. On peut supposer que selon l'importance des vents les chlorures peuvent aller beaucoup plus loin.

Mr. BECKER (France). — Vous avez utilisé comme éprouvette de captage le l'acier inoxydable poli et de l'acier ordinaire qui a forcément rouillé. Est-ce que l'état de surface n'a pas d'influence sur vos résultats de dosage de chlorures..

Mr. HACHE. — Il m'est difficile de répondre à cette question car nous avons abandonné l'acier ordinaire pour la fabrication des éprouvettes de captage. En effet, un tel acier donne une rouille en partie Exogène, comme dit Mr. DEFRANOUX, et une telle rouille vient perturber les dosages de chlorures en raison sans doute de son pouvoir absorbant.

Docteur T. P. MAY (U.S.A.). — Dans notre station d'essais de Corrosion de Kure Beach nous avons expérimenté la Wet-Candle du Professeur AMBLER et l'éprouvette de captage de Mr. HACHE. En général on peut dire que les indications données par ces deux méthodes sont assez bonnes et comparables. Je dois cependant préciser que parfois le rapport des résultats fournis par ces méthodes varie d'une manière assez inexplicable avec les saisons ou peut-être la direction des vents.

Professeur G. CHAUDRON (France). — Dans le cas de la corrosion marine les chlorures présents dans l'atmosphère ont évidemment une grande influence sur la corrosion métallique, mais il ne faut pas oublier que d'autres facteurs interviennent : l'humidité et le vent.

Je pense qu'il faudrait vérifier à l'intérieur des terres, jusqu'où vont les chlorures entraînés par les vents.

La photographie de vos échantillons montre que vous auriez intérêt à étudier la nature et la structure des rouilles obtenues aux divers lieux d'exposition.

— L. BÄCKER. — The discussor emphasized the fact that most of all the corrosion work of importance to the Bureau of Naval Weapons is performed at the above mentioned laboratory. Investigations performed in this laboratory are of engineering significance or a fundamental nature.

Engineering Studies. — These studies are predominantly concerned with anodizing of and chemical films for aluminum alloys. The development of new heat treatment procedures for aluminum alloys to minimize susceptibility to intergranular corrosion, and development of new electrochemical methods for testing susceptibility to intergranular corrosion. Deep sea corrosion of metals and alloys. Effect of surface coatings on the fatigue strength. Chemical milling of metals and alloys. Hydrogen embrittlement testing of ultra high strength steels.

Fundamental Studies. — Thermodynamic and electrochemical mechanism of the formation of intergranular precipitates in aluminum alloys, sensitized to intergranular corrosion by delayed quenching. Atomic mechanism of the beneficial action of chromium regarding the hydrogen embrittlement of ultra high strength steels. Study of the adverse effect of hydrogen on fatigue strength and limit of ultra high strength steels in the presence of a stress concentration. The role of adsorbed cyanide groups in the hydrogen embrittlement of steel. Studies performed together with the Electrochemistry Laboratory of the University of Pennsylvania (Head, Dr. J. O'M. BOCKRIS) are dealing with hydrogen surface concentration, hydrogen permeation and hydrogen embrittlement of ultra high strength steel in the presence of different anions. Mechanism of the effect of tensile stresses on hydrogen surface coverage and hydrogen diffusion into ultra high strength steel. Regarding the above specified topics, numerous papers have been published in American magazines during the last six years, particularly in the Journal of the Electro-Chemical Society and Electrochemical Technology.

DAS KORROSIONSV ERHALTEN VON CHROMATIERTEN UND NICHTCHROMATIERTEN ZINK - UND KADMIUMÜBERZÜGEN BEI FREIBEWITTERUNG IN SEEKLIMA ÜBER UND UNTER DACH

VON HANS LAUB

SIEMENS-SCHUCKERTWERKE A.G.
DEUTSCHLAND

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit des Verfassers wird über das Korrosionsverhalten einiger Überzüge, vor allem von Zink und Kadmiu m bei Freibewitterung berichtet (1). Dabei wurden Überzüge verschiedener Schichtdicke völlig ungeschützt in starker Industriatmosphäre sowie in Meeresklima geprüft.

Die vorliegenden Untersuchungen sollten in erster Linie dazu dienen, das Verhalten von galvanischen Zink- und Kadmiu mschichten auf Stahl an freier Atmosphäre über Dach und unter Dach miteinander zu vergleichen, wobei an dieser Stelle lediglich die in Meeresklima gewonnenen Ergebnisse besprochen werden. Bei der Prüfung über Dach sind die Proben der herrschenden Atmosphäre ohne jeden Schutz ausgesetzt, unter Dach dagegen wirkt zwar ebenfalls die freie Atmosphäre ein, doch sind die Prüflinge dabei vor direkter Beregnung, Sonneneinstrahlung und starker Bestäubung geschützt.

Gerade eine der Prüfung unter Dach entsprechende Beanspruchung kommt aber z.B. bei elektrischen Geräten, die häufig verzinkte oder verkadmete Eisenteile enthalten, nicht selten vor. Andererseits sind die Angaben in der Literatur über diese Art der Klimabeanspruchung verhältnismässig spärlich. Es war daher von grossem praktischen Interesse, Zink- und Kadmiu mschichten, deren Korrosionsschutzwert so häufig diskutiert wird, gleichzeitig der Freibewitterung über und unter Dach auszusetzen.

Zink- und Kadmiu müberzüge werden in vielen Fällen als Nachbehandlung einer Chromatierung unterzogen, um ihre schützende Wirkung weiter zu verbessern. Dabei entstehen Schichten, die farblos, gelb bzw. irisierend oder dunkelgrün sein können. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden daher ausserdem farblos und gelb chromatierte Zink- und Kadmiu mschichten in ihrem Korrosionsverhalten mit den entsprechenden Überzugsarten ohne Nachbehandlung verglichen, wobei im Falle der Zinkschichten überdies glänzende und matte Überzüge zur Prüfung kamen.

2. Durchführung der Freibewitterungsversuche.

Diese wurden auf einem Freibewitterungsstand der Siemens-Schuckertwerke vorgenommen, der sich auf der Nordseeinsel Helgoland befindet. Eine nähere Beschreibung dieses Standes, der Prüfgestelle, der Art der Befestigung der Prüflinge usw. befindet sich in der

(1) H. LAUB. « Korrosionsuntersuchungen an metallischen Überzügen bei Freibewitterung in Industrie- und Meeresklima » 3. Kongress der Europäischen Föderation Korrosion in Brüssel, Juni 1963, Vordruck.

oben erwähnten Arbeit des Verfassers. Das folgende Bild 1, das in der zitierten Arbeit ebenfalls enthalten ist, zeigt den schematischen Aufbau eines Prüfgestells und soll dazu dienen, den Unterschied in der Beanspruchung über Dach und unter Dach noch einmal klar herauszustellen. Die Unterseite der Prüfgestelle ist nicht verkleidet, so dass — wie aus dem Bild zu ersehen ist — die freie Atmosphäre bei der Prüfung unter Dach von unten sowie durch seitliche Schlitz e ungebindernden Zutritt zu den Prüflingen besitzt.

Als Proben wurden verzinkte bzw. verkadmete Stahlblechplatten verwendet. In der folgenden Tabelle 1 sind darüber nähere Angaben enthalten. Da es vor allem auf einen Vergleich zwischen Zink- und Kadmiu mschichten über und unter Dach, sowie auf eine Erprobung der Wirkung der Chromatierung ankam, wurde die Schichtdicke nicht variiert. Es wurden jeweils 5 Proben derselben Art, und zwar 3 davon über Dach und 2 unter Dach geprüft. Die Inspektion und Beurteilung der Prüflinge erfolgte in Abständen von 1/4 Jahr.

TABELLE 1

Proben für die Freibewitterungsversuche:
Grundmaterial : Stahlblech St 13 DIN 1623
Abmessungen 35 × 75 × 1 mm
Schichtdicke : 9 µm.

| GALVANISCHER ÜBERZUG | NACHBEHAND- LUNG | GALVANISCHES BAD |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Zink matt..... Zink matt..... Zink matt..... | Ohne. Farblos chromatiert. Gelb chromatiert. | Cyanidisches Mattzinkbad. |
| Zink glänzend.. Zink glänzend.. Zink glänzend.. | Ohne. Farblos chromatiert. Gelb chromatiert. | Cyanidisches Glanz zinkbad. |
| Kadmiu m..... Kadmiu m..... Kadmiu m..... | Ohne. Farblos chromatiert. Gelb chromatiert. | Cyanidisches Kadmiu mbad. |

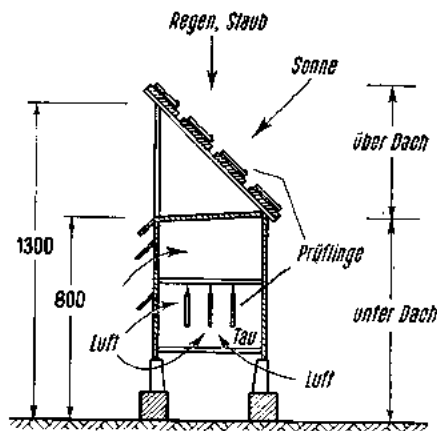


BILD 1. — Prüfgestell.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

In den Diagrammen 1, 2 und 3 (1) sind die Resultate der vorliegenden Korrosionsuntersuchungen in Form von Verrostungskurven graphisch dargestellt. Die einzelnen Punkte dieser Kurven stellen Mittelwerte der zu dem betreffenden Zeitpunkt vorhandenen Verrostung von 3 bzw. 2 Prüflingen dar. Tabelle 2 (1) enthält die aus den Verrostungskurven gewonnenen Auswertungsergebnisse. Die durchschnittliche Lebensdauer der durch Zink- und Kadmiumüberzüge geschützten Eisenblechproben wird darin durch den 50 %-Wert angegeben. Darunter ist derjenige Zeitpunkt zu verstehen, an dem die Fläche der Probebleche zu 50 % mit Rost bedeckt war (2). Ausserdem wird in der Tabelle 2 (1) die aus der Schichtdicke und der Lebensdauer resultierende Abtragung der Überzüge in $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ sowie das Verhältnis der Lebensdauer unter Dach/über Dach angegeben.

Schliesslich wird in den Diagrammen 4 und 5 (1) die in Tabelle 2 enthaltene Lebensdauer der einzelnen Überzugsarten über Dach und unter Dach in Form von Blockdiagrammen anschaulich dargestellt.

Im folgenden sollen nun an Hand der erwähnten Diagramme die Versuchsergebnisse im einzelnen besprochen werden.

3. 1 Über Dach.

In völlig ungeschützter Lage bedecken sich Zinküberzüge in Meeresklima schon innerhalb der ersten Monate punktförmig mit weisslichen oder dunkleren Korrosionsprodukten, wodurch die Oberfläche ein grau gesprenkeltes oder getupftes Aussehen erhält. Durch Chromatierung — vor allem durch Gelbchromatierung — wird dieser Prozess deutlich verzögert. Immerhin tritt die erwähnte punktförmige Korrosion aber auch bei den chromatierten Zinkschichten nach ca. 1/2 Jahr deutlich auf, wobei die chromatierten Oberflächen zu diesem Zeitpunkt aber noch wesentlich heller erscheinen als die nichtchromatierten. Später treten zum Teil auch weisse Ausblühungen (Zinkrost) auf.

Bei Kadmiumschichten zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen. Die Überzüge werden anfangs dunkler und weisen ebenfalls feinverteilte dunkle Korrosions-

punkte auf. Die Wirkung der Chromatierung ist hier geringer als bei Zink. Nur bei gelbchromatierten Schichten zeigt sich in den ersten zwei Monaten eine gewisse Verzögerung der Dunkelfärbung, schon nach ca. 1/2 Jahr ist dieser Effekt aber nahezu verschwunden.

Die Proben mit matten $9 \mu\text{m}$ Zinkschichten (siehe Diagramm 1) weisen nach ca. 8 Monaten die ersten Rosterscheinungen auf, doch schreitet die Verrostung anfangs, besonders bei den gelbchromatierten Prüflingen nur langsam fort. Erst nach ca. 17 Monaten beginnt eine stärkere Verrostung. Die Kurvenzüge in Diagramm 1 zeigen auf den ersten Blick, dass die Chromatierung zwar eine deutliche, in Bezug auf die gesamte Lebensdauer aber nicht sehr grosse Wirkung besitzt. Die durch Chromatierung erzielte Erhöhung der Lebensdauer beträgt — gemessen an den 50 %-Werten in Bezug auf nichtchromatierte Zinkschichten — 15-20 %. Zwischen der farblosen und der gelben Chromatierung bestehen überdies in Bezug auf ihre korrosionshemmende Wirkung nur geringe Unterschiede. Gelbchromatierte Zinkschichten verhalten sich etwas günstiger, schützen aber zumindest bis zur Erreichung des 50 %-Wertes nur wenig besser als farblos chromatierte Überzüge.

Die mit $9 \mu\text{m}$ Glanzzinküberzügen (siehe Diagramm 2) geschützten Proben verhalten sich ganz ähnlich wie die Prüflinge mit matten Zinkschichten. Auch hier zeigen sich nach 8 Monaten Rostpunkte, während wiederum

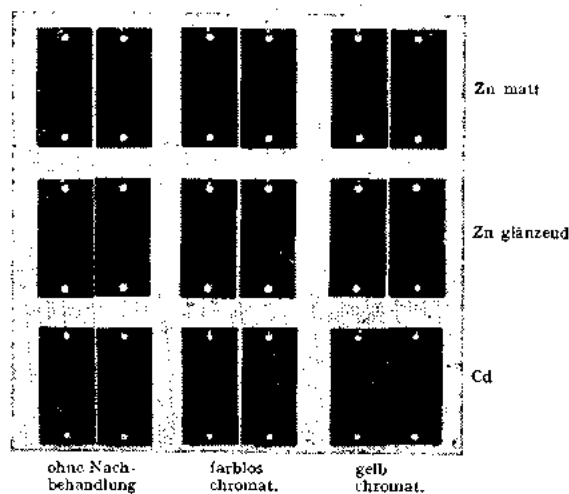


BILD 2 (1). — Zink- und Kadmiumüberzüge auf Stahl nach 45 Monaten Freibewitterung in Helgoland über Dach.

nach 17 Monaten eine starke Zunahme der Verrostungsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist. Von da ab verläuft die Zunahme der Korrosion aber langsamer als bei den matten Zinküberzügen, so dass die Lebensdauer der Glanzzinkschichten, gemessen an den 50 %-Werten, etwas höher liegt als die der Mattzinküberzüge. Auch bei Glanzzinkschichten hat die Chromatierung einen deutlichen aber keineswegs sehr grossen Effekt und bewirkt eine Erhöhung der Lebensdauer um 10-14 %. In diesem Fall verhalten sich die farblos chromatierten Überzüge sogar etwas besser als die gelbchromatierten.

Die Proben mit $9 \mu\text{m}$ Kadmiumüberzügen (siehe Diagramm 3) zeigen anfangs nahezu den gleichen Korrosionsverlauf wie die durch Zinkschichten geschützten Prüflinge. Der steile Anstieg der Korrosionskurven erfolgt

(1) Sämtliche Diagramme sowie Tabelle 2 befinden sich am Schluss dieser Arbeit.

(2) Siehe auch H.H. UHLIG, The Corrosion Handbook, New York, 1947, S. 804 sowie die oben angeführte Arbeit des Verfassers.

(1) Zu diesem Zeitpunkt befanden sich nur mehr 2 Proben in der Prüfung.

auch hier wieder nach ca. 17 Monaten. Die Verrostung verläuft danach allerdings im ganzen etwas schneller als bei Zink, so dass die Lebensdauer — wenn auch nur wenig — niedriger liegt als die der Mattzinküberzüge. Die Verrostung vor allem der mit gelbchromatierten Kadmiumschichten geschützten Proben verläuft von Anfang an schneller als die der nichtchromatierten. Gelbchromatierte Kadmiumüberzüge besitzen eine geringere Lebensdauer als nichtchromatierte, während farblos chromatierte Cd-Überzüge zwar anfangs ebenfalls etwas schlechter sind als nichtchromatierte, sich im weiteren Verlauf der Korrosion von diesen aber kaum unterscheiden. Das Aussehen der Proben am Ende der Freibewitterung über Dach, d.h. nach 3 3/4 Jahren wird durch das folgende Bild 2 gezeigt.

Die hellen Zonen innerhalb der abgebildeten Prüflinge stellen nichtverrostete Flächenanteile dar. Bei den Zinkschichten lässt das Bild deutlich einerseits die Überlegenheit der Glanzzinküberzüge, andererseits die korrosionshemmende Wirkung der Chromatierung erkennen. Die Kadmiumschichten waren zu diesem Zeitpunkt sämtlich schon vollkommen verrostet.

3.2 Unter Dach.

Im ersten Stadium der Korrosion zeigen Zinküberzüge unter Dach grundsätzlich ähnliche Erscheinungen wie über Dach, nämlich das Auftreten von punktförmigen fein verteilten weisslichen Korrosionsprodukten. Allerdings treten diese Erscheinungen später auf als über Dach, nämlich erst nach ca. 8 Monaten. Auch hier wird durch Chromatierung bei Zink der Beginn und das Fortschreiten dieser Korrosion verzögert. Nach etwa 1 Jahr zeigen sich vor allem an nichtchromatierten Zinkschichten unter Dach weisse Ausblühungen (Zinkrost), die im weiteren Verlauf auch die chromatierten Prüflinge immer stärker erfassen. Im allgemeinen lässt sich feststellen, dass die Bildung von lockerem, weissem Zinkrost unter Dach im höheren Masse auftritt als über Dach.

Die Kadmiumschichten verhalten sich unter Dach ebenfalls ähnlich wie über Dach, wiederum treten — auch hier mit Verzögerung gegenüber den entsprechenden Erscheinungen über Dach — fein verteilte dunkle Korrosionsprodukte auf, die nach und nach die ganze Oberfläche erfassen. Proben mit nicht nachbehandelten und farblos chromatierten matten 9 μ m Zinküberzügen (siehe Diagramm 1) unter Dach zeigen nach etwa 17 Monaten erste punktförmige Rosterscheinungen. Nach Verlauf eines weiteren Jahres ist kaum ein Fortschreiten der Verrostung zu erkennen. Danach nimmt die Korrosion des Grundmetalls allmählich aber immer noch sehr langsam zu. Erst nach mehr als 4 Jahren erfolgt der Steilanstieg der Verrostungskurve. Die Prüflinge mit gelb chromatierten Mattzinküberzügen beginnen dagegen erst nach mehr als 3 Jahren allmählich zu verrotten, auch hier schreitet die Korrosion während eines weiteren Jahres kaum, nach etwa 4 Jahren etwas stärker fort. Starke Verrostung beginnt bei diesen Überzügen aber erst nach etwa 5 Jahren.

In diesem Fall ist demnach, was den Beginn der Verrostung betrifft, die Wirkung der Gelbchromatierung erheblich. Immerhin verzögern gelbchromatierte Zinkschichten den ersten Rostbeginn gegenüber nichtchromatierten Überzügen um mehr als das Doppelte. Farblos chromatierte Überzüge haben demgegenüber in diesem Fall kaum eine Wirkung. Zieht man allerdings den 50 %-Wert in Betracht, dann die beträgt die Erhöhung der Lebensdauer durch Gelbchromatierung gegenüber nichtchromatierten Überzügen nur etwa 20 %.

Durch 9 μ m Glanzzinkschichten (siehe Diagramm 2) ohne Nachbehandlung geschützte Proben lassen nach etwa 3 Jahren die ersten Rosterscheinungen erkennen. Auch hier wiederum verläuft die weitere Korrosion zunächst langsam. Der Steilanstieg der Verrostungskurve

tritt nach mehr als 4 Jahren ein. Bei Prüflingen mit farblos und gelbchromatierten Glanz Zink überzügen zeigen sich erst nach Ablauf von mehr als 4 Jahren Rostpunkte. Die Verrostung nimmt zunächst langsam, nach einem weiteren Jahr etwas schneller zu. Die Versuche wurden schon vor Erreichen des eigentlichen Steilanstieges unterbrochen. Auf Grund von Erfahrungen lässt sich allerdings vermuten, dass der Steilanstieg kurz danach eingetreten wäre. Unter dieser Annahme wurde der 50 %-Wert für diese Kurven extrapoliert. Daraus ergibt sich eine relative Lebensdauererhöhung durch die Chromatierung um etwa 25 %. Im Gegensatz zu den Mattzinkschichten sind hier die farblos chromatierten Überzüge ebenso gut wie die gelbchromatierten.

Die Proben mit 9 μ m Kadmiumüberzügen (siehe Diagramm 3) verhalten sich unter Dach bezüglich der Verrostung am Anfang ähnlich wie Glanzzinkschichten ohne Nachbehandlung. Sie beginnen ebenfalls nach etwa 3 Jahren zu verrotten und die Korrosion schreitet danach für einen längeren Zeitraum kaum fort. Nach über 4 Jahren nimmt die Verrostung stärker, nach einem weiteren Jahr noch stärker zu, so dass man hier schon

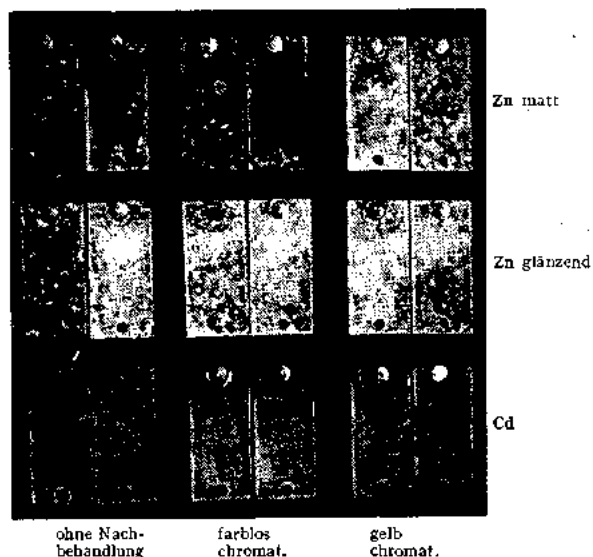


BILD 3 (1). — Zink- und Kadmiumüberzüge auf Stahl nach 59 Monaten Freibewitterung in Helgoland unter Dach.

von einem Beginn des Steilanstieges der Verrostungskurve sprechen kann. Nach etwas mehr als 5 1/2 Jahren wurde der Versuch unterbrochen, ohne dass die Kurven bis dahin die 50 %-Grenze erreicht hätten. Die Lebensdauer wurde auch hier, wie oben angeführt, durch Extrapolation ermittelt.

Die chromatierten Kadmiumschichten verhalten sich unter Dach schlechter oder kaum besser als die nichtchromatierten Überzüge.

Der Zustand der Proben unter Dach nach ca. 5 jähriger Beanspruchung, also kurz vor Beendigung der Freibewitterungsversuche, wird durch 3 veranschaulicht.

Das Bild lässt deutlich die mit Eisenrost bedeckten Stellen sowie das Vorhandensein von Zinkrost bei den Zinküberzügen erkennen. Ferner ist die Wirkung der Chromatierung, die in einer Verzögerung der Verrostung

(1) Das Bild wurde nicht direkt am Prüfstell gemacht, vielmehr wurden die Prüflinge zu diesem Zweck abgenommen und auf einem Holzbrett befestigt.

besteht, ebenfalls bei den Zinkschichten klar zu sehen. Die gelbchromatierten Zinküberzüge zeigen noch kaum Eisenrost, während die nichtbehandelten — im Falle der Mattzinkschichten auch die farblos chromatierten — Überzüge zu diesem Zeitpunkt schon, T. stark verrostet waren. Kurz danach setzte allerdings auch bei den gelbchromatierten Zinküberzügen starke Verrostung ein. Ferner zeigt das Bild, dass farblos oder gelbchromatierte Kadmiumschichten nach etwa 5 Jahren sich von den nicht chromatierten Überzügen nur wenig unterscheiden.

3.3 Vergleich der Versuchsergebnisse über und unter Dach.

Die Diagramme 1-3 sowie die Blockdiagramme 4 und 5 lassen auf den ersten Blick erkennen, dass Zink- und Kadmiumüberzüge unter Dach das Grundmetall wesentlich länger vor Verrostung schützen als über Dach. Der Grund für diese Tatsache liegt offenbar darin, dass die Proben unter Dach vor Regen und direkter Bespritzung mit Meerwasser geschützt sind. Zwar werden die Prüflinge unter Dach ebenfalls nass. Ausserdem finden auch hier Salzablagerungen von fein verteilten Meerwassertröpfchen statt. Andererseits aber ist der Einfluss des Wassers und der stärkeren Salzablagerungen über Dach, wo eine häufige direkte Beregnung stattfindet, offenbar doch grösser, obwohl die hier entstehende Salzsäure gerade durch Regen von Zeit zu Zeit wieder abgewaschen wird. Allerdings enthält der Regen in Meeresnähe immer Chloride, wodurch seine angreifende Wirkung erhöht wird.

4. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Überblickt man die in den beschriebenen Versuchen gewonnenen Resultate, so lassen sich folgende Feststellungen treffen:

1. Zink- und Kadmiumüberzüge auf Stahl gewähren bei Freibewitterung in Seeklima unter Dach, also in regengeschützter Lage, einen wesentlich besseren Schutz als über Dach, wo sie der Atmosphäre völlig ungeschützt ausgesetzt sind. Unter Dach halten Zinküberzüge etwa zweimal, Kadmiumschichten mehr als 2,5 mal so lang als über Dach.

2. Zinküberzüge verhalten sich in Seeklima im grossen und ganzen ähnlich wie Kadmiumüberzüge. Glanzzinkschichten sind über Dach sogar besser als Kadmiumschichten. Unter Dach sind chromatierte Glanzzinküberzüge und Kadmiumüberzüge sehr ähnlich, andererseits aber deutlich besser als matte Zinkschichten.

3. Durch Chromatierung wird bei Zink sowohl über als auch unter Dach eine deutliche Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit erreicht, die sich zu Beginn der Freibewitterung in einer Verzögerung der Zinkkorrosion und im weiteren Verlauf durch ein späteres Einsetzen und langsames Fortschreiten der Verrostung zeigt. Die Verlängerung der Lebensdauer durch Chromatierung beträgt aber nicht über 25 %. Zwischen der farblosen und der gelben Chromatierung bestehen im allgemeinen keine grossen Unterschiede. Eine eindeutige Überlegenheit der Gelbchromatierung war nicht festzustellen. Nur im Falle der Mattzinkschichten unter Dach erwies sich die Gelbchromatierung bei den beschriebenen Versuchen als wesentlich besser.

4. Bei Kadmiumüberzügen hat die Chromatierung nur einen geringen, in manchen Fällen sogar einen ungünstigen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit.

5. Glanzzinküberzüge verhalten sich sowohl über als auch unter Dach etwas besser als matte Zinkschichten. So beträgt die relative Erhöhung der Lebensdauer von Proben die durch nichtchromatierte Glanzzinkschichten geschützt werden, gegenüberüber den entsprechenden Prüflingen mit Mattzinkschichten über Dach 27 %, unter Dach 11 %.

Das Hauptergebnis der vorliegenden Untersuchungen besteht — abgesehen von den ebenfalls wichtigen Resultaten über die Wirkung verschiedener Chromatierungen — in der Feststellung, dass Zink- und Kadmiumüberzüge auf Stahl in Meeresklima unter Dach einen wesentlich grösseren Schutzeffekt besitzen als über Dach.

Für die Durchführung der praktischen Versuche danke ich den Herren F. Königsheim und G. Decker.

TABELLE 2

Lebensdauer von Stahlblechproben mit 9 μ m Zink- und Kadmiumschichten bei Freibewitterung in Helgoland.

| ÜBERZUG | NACHBEHANDLUNG | ÜBER DACH | | | UNTER DACH | | | LEBENSDAUER-VERHÄLTNIS unter Dach/über Dach |
|------------------|-------------------------|-----------|-------|------------------------|------------|-------|------------------------|---------------------------------------------|
| | | 50 % Wert | | Abtragung μ m/Jahr | 50 % Wert | | Abtragung μ m/Jahr | |
| | | Monate | Jahre | | Monate | Jahre | | |
| Zink matt... | Ohne..... | 26,4 | 2,2 | 4,1 | 54,6 | 4,55 | 2,0 | 2,1 |
| Zink matt... | Farblos chromatiert.... | 30,3 | 2,52 | 3,6 | 55,2 | 4,60 | 2,0 | 1,8 |
| Zink matt... | Gelb chromatiert.... | 33 | 2,75 | 3,3 | 65,5 | 5,46 | 1,7 | 2,0 |
| Zink glänzend... | Ohne | 33,6 | 2,8 | 3,2 | 60,5 | 5,04 | 1,8 | 1,8 |
| Zink glänzend... | Farblos chromatiert.... | 38,2 | 3,18 | 2,8 | 75 (*) | 6,3 | 1,4 | 2,0 |
| Zink glänzend... | Gelb chromatiert.... | 37 | 3,08 | 2,9 | 75 (*) | 6,3 | 1,4 | 2,0 |
| Kadmium... | Ohne..... | 26,2 | 2,18 | 4,1 | 71 (*) | 5,9 | 1,5 | 2,6 |
| Kadmium... | Farblos chromatiert.... | 26,2 | 2,18 | 4,1 | 72 (*) | 6 | 1,5 | 2,7 |
| Kadmium... | Gelb chromatiert.... | 24,7 | 2,06 | 4,4 | 71 (*) | 5,9 | 1,5 | 2,9 |

(*) Diese Werte wurden durch Extrapolation unter der Annahme gewonnen, dass die Verrostungskurven im weiteren Verlauf ähnlich wie bei Glanzzink ohne Nachbehandlung steil nach oben verlaufen. Die Werte sind dadurch, und zwar bei Glanzzink in höherem Masse, etwas unsicher, immerhin ist aber der vermutete Kurvenverlauf auf Grund der aus den anderen Verrostungskurven gewonnenen Erfahrungen als wahrscheinlich anzusehen.

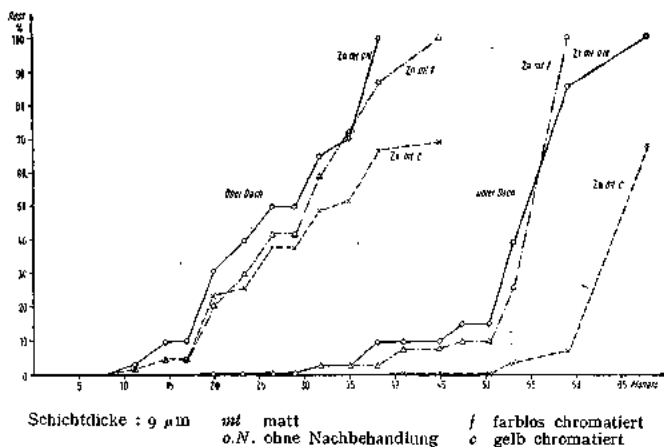


DIAGRAMM 1. — Korrosion von Mattzinküberzügen auf Stahl bei Freibewitterung in Seeklima (Helgoland).

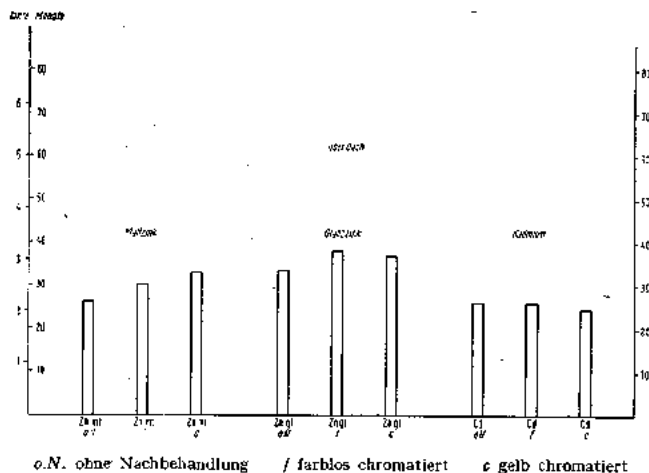


DIAGRAMM 4. — Lebensdauer von 9 µm Zink- und Kadmiumüberzügen auf Stahl bei Freibewitterung in Seeklima (Helgoland).

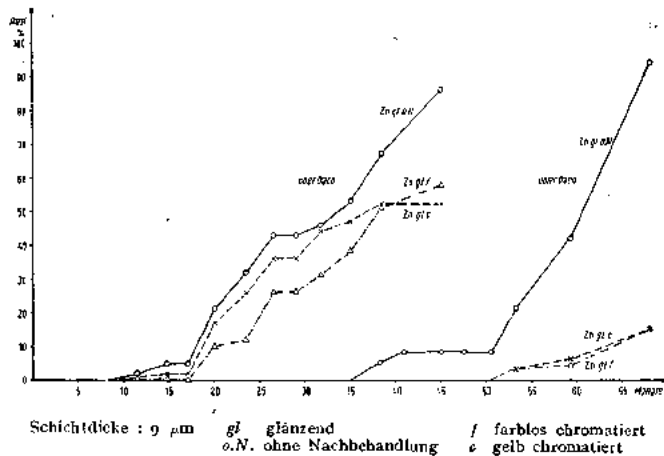


DIAGRAMM 2. — Korrosion von Glanzzinküberzügen auf Stahl bei Freibewitterung in Seeklima (Helgoland).

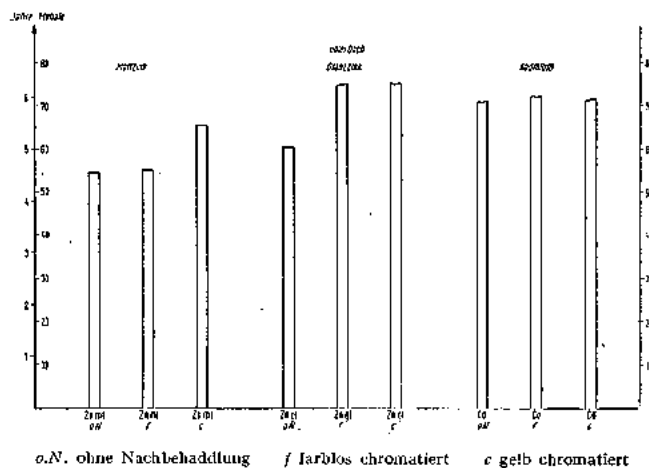


DIAGRAMM 5. — Lebensdauer von 9 µm Zink- und Kadmiumüberzügen auf Stahl bei Freibewitterung in Seeklima (Helgoland).

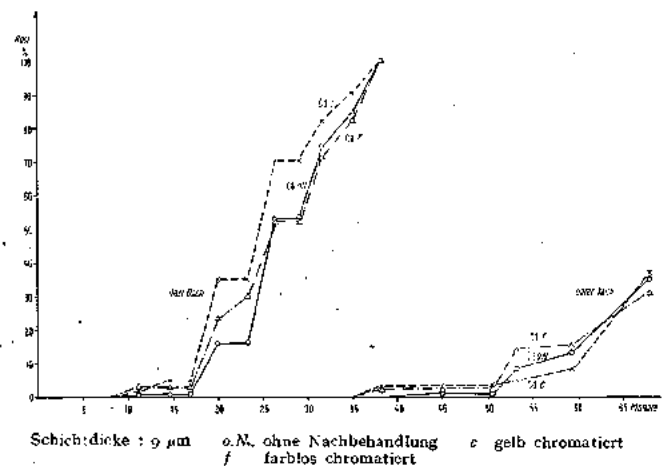


DIAGRAMM 3. — Korrosion von Kadmiumüberzügen auf Stahl bei Freibewitterung in Seeklima (Helgoland).

DISCUSSIONS

— M. HACHE. — En exposant une série d'échantillons zingués et cadmiés dans une atmosphère marine vous avez observé des différences de comportement des revêtements selon que les échantillons sont ou non à l'abri de la pluie. Cette observation est intéressante car elle correspond effectivement à certains cas pratiques.

En même temps que vos échantillons protégés avez-vous exposé des éprouvettes en acier nu de manière à connaître la corrosion dans les deux cas, c'est-à-dire avec ou sans l'action de la pluie ?

RÉPONSE. — Effectivement cette information pourrait être intéressante mais elle n'a pas été envisagée.

PROGRAM OF THE UNITED STATES NAVY BUREAU OF NAVAL WEAPONS IN COMBATING CORROSION OF MILITARY WEAPONS SYSTEMS

BY ALFRED M. MALLOY

U. S. A.

I. Introduction.

1. Magnitude of the corrosion problem.
2. Discussion of the more apparent causes of corrosion.

II. Theoretical and Technological Considerations.

1. Types of corrosion encountered with aluminum alloys.
2. Protective measures employed to combat corrosion.

III. Some Specific Experiences with Aircraft.

IV. Current Gaps in our Scientific Knowledge and What is Being Done to Fill These Gaps.

1. Aging and heat-treating of aluminum alloy.
 - a) T-73 heat treatment.
2. Protective coatings, inhibitive pigments and mechanism of protective action by inhibitors.
3. Anodizing and chemical surface conversion treatments.
4. Progress of corrosion damage.
 - a) Non-destructive corrosion detection equipment.
5. Stress corrosion in relation to metallurgical structure.
6. Oceanographic deterioration program.

V. Specific Bureau of Naval Weapons Research and Development Projects.

VI. Closing Remarks.

I. INTRODUCTION

The increased demands in manpower and effort for the control of corrosion of US navy weapons, particularly aircraft and their engines and components, has led to a detailed analysis of the problem by this writer. The following paper covers excerpts from this study.

It is recognized that some existing aircraft types are getting constantly older and exposure conditions during deployment of ship-based aircraft are worse now than in normal peacetime operations. However, the substantial number of requirements for replacement parts due to corrosion: for example, fasteners, gun mounts, piano hinges, brackets, landing gear parts, etc., and the increase in budgetary requirements and "in-process" overhaul time, as well as the need for more frequent paint stripping and repainting raise questions as to the actual level of the state-of-the-art.

(A series of slides of typically corroded parts were shown here by way of illustration.)

With respect to missiles, the materials used in missile case construction are essentially aluminum, magnesium, steel, and stainless steel. Control of the humidity of storage spaces, effective water tightness, pressurization of the interior, encapsulation of electronic components, use of welded construction, etc., should render modern missiles highly resistant to environmental corrosion during storage and logistic handling. However, we can anticipate corrosion troubles anyhow because of the wide variety of less-than-ideal environmental conditions that may be encountered; the unpredictability of operations handling; e.g., removal of the missile from its protective container and from the storage area, or the possibility that the materials and methods of fabrication are less than requirements. Therefore, it has been deemed prudent to apply protection of the quality

and type which experience has dictated as necessary. The finish on aircraft-borne missiles is essentially the high quality type used on airplanes and corrosion with these missiles is only a minor problem. Such effort as is required for re-work is essentially for electronic surveillance. With other types such as surface-to-air, however, the corrosion picture is not as ideal.

In the case of ship-based aircraft, some of the more apparent causes of corrosion are the unavoidable adjacent structural use of dissimilar metals; for example, steel against aluminum, inducing galvanic corrosion; "hogging-out" of billets in the production process and milling of sheets to form tapered skin, thus removing the protective cladding; incorporation of pre-loading stresses in fittings such as pressed-in bushings and internal stresses during attachment of component parts, inducing stress-corrosion cracking; drilling of holes in sheets for rivets and other fasteners and removing the passivating chemical surface film protection; the almost inevitable cracking of paint coatings around rivet heads and fasteners because of the large stresses in these areas; contact on board ship with highly corrosive sea water, salt spray mist, and exhaust gases containing corrosive acidic constituents and metallic compounds; collection of moisture in wells and seams on the structure, where adequate drainage is lacking, and others. Optimization of performance by pushing metals close to their limit of strength has increased the importance of notch effect, stress-corrosion, hydrogen embrittlement and environmental attack much more than would normally have been the case. Add to this the complexity of design and high density of the components in a modern military airplane, making it more and more difficult to reach the parts for maintenance purposes, and we get a general picture of the complexity of the corrosion problem.

II. — THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL CONSIDERATIONS

1. Types of corrosion of aluminium alloys.

The subject of corrosion theory and corrosion protection is too lengthy to be more than touched on here. Suffice it to say that, in a marine environment, corrosion can be of several types occurring singly or in combination. These are (A) galvanic corrosion, (B) uniform corrosion, (C) pitting, (D) intergranular attack, (E) exfoliation, (F) crevice corrosion, (G) stress corrosion, (H) corrosion fatigue and (I) filiform corrosion.

If I may be permitted to do so, I would like to quote the abstract of an apropos article by T. P. HOAR, which appeared in the December 1963 issue of International Science and Technology, "Corrosion is a destructive process that is not yet completely understood despite the enormous amount of research on it over the last 50 years. This is because its mechanisms are complex and vary from metal to metal and environment to environment. Basically, corrosion involves the movement of metal positive ions from positions of stability with electrons in the metal lattice to other positions of stability in the environment where they are stabilized by negative anions.

"To prevent these electromechanical reactions from occurring, several steps can be taken: corrosion-resistant alloys may be chosen; less resistant metals may be isolated from the environment by inert coatings; the potential driving the corrosion process can be lowered (cathodic protection); or the surface potential can be

held at a level where the metal is essentially passive (anodic protection).

"Significant developments are taking place in all these areas. Furthermore, new and sensitive electronic instrumentation is yielding insights to the more intractable problems, such as very slow corrosion and stress-corrosion cracking. As we learn more of corrosion's secrets, the damage problem is sure to ease." Unquote.

2. Protective measures employed.

The protective measures employed by us vary with service requirements. The methods commonly employed by the Bureau of Naval Weapons are (A) cladding of the aluminium, (B) anodizing or chemical surface conversion treatments for passivating the surface, (C) sealing of joints, crevices, depressions and edges with sealing compounds, (D) use of organic coatings with inhibitive pigments incorporated in the primer coatings of the finish system, (E) insulation of coupled dissimilar metals, (F) alloy selection, albeit necessarily limited by strength considerations, (G) shot-peening or other methods of incorporating a compressive stress in the metal to balance future tensile stresses or cancel out residual, built-in stresses, (H) introduction of sufficient holes and connecting channels to assure adequate drainage of water, (I) metal spray, and (J) modification of the heat treatment.

III. — SOME SPECIFIC EXPERIENCES WITH AIRCRAFT

Based on 25 years of experience with aircraft and aircraft corrosion, it is safe to state that we do not yet know of any one single, over-all factor that could be separated and labeled as the major causative offender. The corrosion picture may be considered as complex as the common cold. There are many causes and their identification is often time-consuming and sometimes difficult. To cloud the investigative process, a number of potential problem areas have not given trouble and, we hope, will remain trouble-free. These were accepted deliberately, with full knowledge of the hazards involved, in order to gain the performance advantages which the lighter, more corrosion-prone structure would afford. The matter of the F11F integral wingskin fuel tanks is one instance of a known hazard that did not give us trouble. Misalignment of attaching lugs (which cannot be seen except by X-raying from outside of the aircraft) could easily have been expected to induce stress corrosion in the milled 7075 material, but we have yet to find any failures so far on this part. Again, the F-8 (F8U) with its approximately 25 % of magnesium exterior surface, which could deteriorate badly in the carrier type of operating environment, behaves quite angelically for such an active metal. Evidently, in both of these cases, knowledge of the corrosion hazard and great care in manufacturing, insulation and finishing have been

effective in avoiding corrosion troubles, after some initial difficulties were overcome and shop personnel appropriately educated.

On the other hand, a classical example of airframe corrosion is a certain early ship-based model. This aircraft is made with clad aluminium alloy and stainless steel, both of which seldom have given us trouble with corrosion, but now do. In general, lack of adequate clean-up maintenance can be said to have been the major source of many of our corrosion troubles with this model.

Because of its size, this airplane had to be kept on the flight deck with the tail generally overhanging the deck edge and hence constantly exposed to salt spray and highly corrosive ship stack gases. Being almost inaccessible for the usual maintenance procedures, this part of the aircraft became severely corroded, particularly at the junction between plated counter-sunk steel fasteners and the 7075 aluminium alloy. Added to this problem is the fact that high density equipment and a very great amount of electronic items in airplanes of today require considerable maintenance and surveillance man-hours and budgetary support in their own right. However, a bright spot in the picture is that the navy's operation of overseas intermediate corrosion control stations contributes greatly to arresting the progress of corrosion midway in the service tour of military vehicles.

IV. — CURRENT GAPS IN OUR SCIENTIFIC KNOWLEDGE AND WHAT IS BEING DONE TO FILL THESE GAPS

A number of gaps exist in our scientific knowledge which must be filled before a massive all-out attack on the over-all corrosion problem is possible.

1. Aging and heat-treating of aluminium alloy.

The effect of age-hardening has not yet been quantitatively established for the newer aluminium alloys, which are almost always fabricated into a structure in the quenched and aged condition. Anodic grain bound-

dary zones, or areas immediately adjacent to the grain boundaries, in the presence of salt water such as sea spray produce intergranular corrosion that can result in failures. Heat treating practices must be developed to minimize these anodic grain boundary zones, even at a sacrifice in mechanical properties. A drastic quench is usually thought to be essential and we now know that special artificial aging treatments can be quite beneficial in reducing these anodic zones.

One of the most important procedures recently deve-

loped by the Aluminum Company of America, in cooperation with the Bureau of Naval Weapons, at its Naval Air Engineering Center Laboratory is the T-73 heat treatment of aluminum alloy. This modification of the presently widely used T-6 temper on 7075 alloy products such as sheet, plate, extrusions, and forgings produces material that is resistant to exfoliation, stress corrosion and intergranular corrosion susceptibility, at a penalty of about 10 % in strength. The hinge fittings of the A-4 (A4D) airplane have already been replaced with aluminum with the T-73 heat treatment, with completely gratifying results. A modification of this heat treatment, designated T6 E-106, which results in less of a loss in tensile strength over the T-6 temper has been developed for exfoliation resistance. Center wing panels on the A-3 (A3D) are being replaced with this temper. Fatigue tests have shown that this heat treatment will not reduce the endurance limit of 7075 alloy and tear tests have revealed that there is an improvement in notch properties of T73 over T6, particularly in the short transverse direction. The scientific explanation of the mechanism by which this effect is accomplished should be elucidated in order to exploit these heat-treatments to the fullest.

2. *Protective coatings, inhibitive pigments and mechanism of inhibitor action.*

The recent change by the Bureau of Naval Weapons to epoxy paint on aircraft provides us with better scuff and abuse-resistant finishes and we at least have less bare metal areas showing than may have been the case with former finishes. Whether the adhesion is also better with epoxies is contingent on the care used in application of the finish system.

Our R and D efforts in the paint field are presently directed toward synthesis of a more flexible and more durable epoxy polymer by actual tailoring of the molecule, on the premise that the resulting flexible finish will "give" in the neighborhood of rivets and fasteners, thus resisting fissuring which we now get in rivet areas with present paints. The drive toward this objective is based also on the fact that some epoxies harden and embrittle with age so that, in about two years, they may be expected to lose a good deal of their distensibility, and crack on receiving a hard blow or impact.

The mechanism of the action by which inhibitive pigments such as chromates and molybdates in primers protect aluminum alloy surfaces painted with finish systems incorporating these primers is not well understood. The kinetics of how the chromate ion of paint primer protects an adjacent scratched or bare area even in the absence of sensible moisture to transport the ions remains to be established, if we are expected to be able to develop optimum primers for paint systems. What controls the effective zone of influence of chromate ion and how do we go about increasing this zone of action to permit "healing" of large scratches and adjacent areas laid bare of paint in service? An investigation of the mechanism of inhibitor reaction at the interface between paint primer and the aluminum alloy to which it is applied is being conducted by the Bureau of Naval Weapons to establish the kinetics of the process and assign quantitative figures to the rate of leaching of inhibitive ion to the metal-paint interface. In this study it is hoped to determine the permeability of the organic vehicle, the degree of wetting of the pigment, the optimum solubility of the chromate (or molybdate, tungstate, etc.), the nature of the passivating interfacial layer, and the mechanism by which the reservoir of inhibitive pigment in the bulk of the primer film makes its way to the interface to replenish the chromate ion.

3. *Anodizing and chemical surface conversion treatments.*

The action by which anodizing and chemical surface conversion treatments passivate aluminum alloy surfaces

and the factors which influence adhesion of paint to these converted surfaces, as well as means of "healing" scratched or abraded surface treatments require study. The magnitude of the effect of moderately high temperatures; e.g., above 350° F., remains to be determined, insofar as the effect on paint adhesion and surface passivation are concerned.

4. *Progress of corrosion damage.*

To follow the progress of corrosion damage, it is necessary to be able to detect such corrosion in its early or incipient stages and be able to appraise the depth, or extent of damage during the course of the corrosion process, be it pitting or intergranular attack. Non-destructive test instruments are necessary to "see" under an intact paint film, to avoid the almost prohibitive chore of stripping off paint to check periodically on what is happening underneath it. Certain principles such as beta-ray backscatter, eddy currents, and others will be explored by a Bureau of Naval Weapons' contractor in our planned program.

5. *Stress corrosion in relation to metallurgical structure.*

The factors which mitigate stress corrosion require continuing attention. The Bureau of Naval Weapons has initiated work to perform a basic study of the mechanism of stress corrosion of aluminum alloys in environments selected to provide a wide range of susceptibility to stress corrosion and relate this performance to metallurgical structure and electrochemical characteristics of this structure.

6. *Oceanographic deterioration program.*

Many of the items of concern to the navy are amphibian when the totality of all environments to which they will be subjected during their life cycle is taken into account. This, in substance, means that items which are required to perform the effective part of their mission in an undersea or airborne environment must be designed and protected in such manner as not to deteriorate significantly while in an inactive status. The time between periods of idleness and the far shorter periods of operation of the total life cycle makes it essential that corrosion protection measures take into consideration the marine environment to which the equipment will be subjected as an emerged structure. Accordingly, as I discuss naval equipment in the next section, in order to place the comprehensive corrosion control program of the Bureau of Naval Weapons in proper perspective, my remarks will not be confined exclusively to consideration of emerged structures.

With approximately 50 % of the earth's surface covered by water at least a mile deep, the military importance of the ocean's depths is quite evident. A rule of thumb is that the pressure increases slightly less than one-half pound per square inch for every foot that you go down in depth. Since ocean environments, even at shallow depths, may produce detrimental effects on common engineering materials, the uncertainties in harnessing the ocean's depths will remain until assurance that there will be no unanticipated deterioration effects; or, failing this, that new materials, methods of galvanic protection and methods of fabrication, sealing and coating are developed that will withstand extreme depth conditions for protracted periods.

The survival of some materials in deep water environments may be related directly to their ability to withstand pressure, corrosion and perhaps some biological deterioration. The rôle of oxygen under pressure and the absence thereof remains to be elucidated to our satisfaction, since it has been stated by authoritative sources that oxygen at great depths of sea water actually has a reduced activity.

In view of the pressures which prevail at great depths, plastic materials, on the other hand, may be expected to cold flow or extrude. Oxygen concentration cell effects such as crevice corrosion may occur adjacent to fasteners in metal structures, particularly metals which form highly protective oxide films. Normally protective oxide coatings on stainless steels, whose thickness is in the neighborhood of 25 angstroms (NIELSON and RHODIN) may be expected to be broken down by chloride ions in seawater and cause the stainless to corrode badly in the form of localized pitting at weak spots in the oxide film. It is expected that research will be required on techniques for making rigid nonmetallic structures with zero water sensitivity and zero subsurface voids that collapse under pressure and reduce the strength of the structure. The effects of pressure on galvanic couples and on the rate at which corrosion reactions will proceed, as well as the relationship of pressure to the embrittling effect of high strength metals by hydrogen produced from corrosion, are areas of special concern where further research is contemplated.

To obtain an insight into the above and particularly information on what corrosion susceptibility may be anticipated in the ocean's depths with newly-developed as well as conventional materials for the construction of vehicles and weapons, the U.S. Navy has embarked on a large-scale program of exposing specimens of materials at various depths at several ocean sites. The information gained from these tests will enable gross evaluation of bare alloys, including their susceptibility to stress corrosion cracking, and provide answers to structural design and fabrication problems. This includes also a study of the oceanographic effects on restrained weldments, riveted lap joints, organic adhesives, glasses, sealants, plastics, elastomers and sandwich materials. The first ocean exposure site is a relatively protected deep water area in the vicinity of the Bahama Islands. Plans have been made to use television equipment and sonar gear to locate and retrieve the test units at a later date. A previous unit for exposure was lost while being lowered at the test site. Examination of a section of the polypropylene line used to lower the rack showed that it was cut through, possibly by marine animals. Another active test site is in the Pacific about 80 miles off the coast of California. The floor of the ocean at this location is almost completely flat. Exposure at a nearby site in March 1962, where several hundred specimens were emplaced, led to failure to recover the units, due to a variety of causes. However, new techniques and equipment to improve the possibility of recovery have been devised and it is expected that we will be more successful in recovering subsequent test units, despite former failures. These new techniques include devices for separation of an anchor to permit a sub-surface buoy to raise a line which can be used for retrieval. Also, a battery-powered sound source has been included in the system to aid in its location, in the event the sur-

face buoy, which has been pin-pointed by a shore-based high-resolution navigation aid, is carried away by a storm or other surface disturbance. The navigation aid is capable of locating a spot in the ocean within a radius of 150 feet, at a distance of 250 miles from the shore station. It is expected that the accuracy of this equipment will permit the sub-surface line attached to the rack to be readily located even if the sonic systems should fail and the surface marker be lost.

Two racks with several hundred specimens on each were placed on exposure at the Pacific site off port Hueneme in October 1963 and will be left at a depth of 5,700 feet for 6 and 24 months respectively. (The next rack exposures were in February 1964 at the 5,700 foot depth and May 1964 at a shallower depth of 2,500 feet.)

The Naval Civil Engineering Laboratory at Port Hueneme, California and the Naval Air Engineering Center, Philadelphia, Pennsylvania are constructing indoor laboratory, high pressure facilities at their respective laboratories to simulate deep sea exposure. After the parameters affecting deterioration at depth have been established, simulation in the laboratory may correlate with the performance of materials at deep sea locations, and eventually do away with the necessity for scheduling highly expensive and sometimes difficult ship operations, as well as avoid subjecting valuable specimens to the possibility of loss at sea. This is contingent, of course, on developing sufficient laboratory capacity to carry out practical evaluations, which is the ultimate objective of our oceanographic deterioration program.

A wide variety of structural materials were exposed at the 5,000 foot depth at the Bahama test site for four months on equipment designed by the Naval Research Laboratory. Evaluation of the specimens revealed some rather surprising results. In some instances where failure was expected, no failures occurred; whereas in others, materials exhibited a more rapid deterioration rate than was predicted. Certain specimens of stainless steel, particularly those in the 400 series, perforated badly, while aluminum alloys displayed a wide range of results. For instance, 1100 (2S) alloy was locally pitted near insulating washers and mountings and was perforated at several spots, 5086 (AL-MG) alloy had a bright, somewhat iridescent surface with a few scattered pits, 6061 alloy showed slight surface attack and pitting, and 7079 alloy (which is comparable to 7075) exhibited initial stages of exfoliation with signs of crevice corrosion developing at nylon washers and the phenolic backing strip.

After exposure to deep sea conditions for less than four months, specimens of 1/8" thick manganese stainless steel of a hardenable grade were completely perforated in several places.

(A series of slides was shown at this point to illustrate the oceanographic exposure operations at Port Hueneme, California.)

V. SPECIFIC BUREAU OF NAVAL WEAPONS RESEARCH AND DEVELOPMENT PROJECTS

The research and development work of the Bureau of Naval Weapons in the major field of corrosion prevention covers many facets of materials, processes and instrumentation. At the risk of some repetition of what was discussed before, but for purposes of summation, the following are examples of individual research and development projects of this program established with outside concerns, some of which are already in being and some progressing rapidly toward contract coverage.

A. — Study of microscopic corrosion damage on critical steel aircraft and jet engine parts, such as compressor blades, by a non-destructive magnetic field anomaly test procedure.

B. — Development of a non-destructive test instrument employing beta-ray backscatter from the roughened surface, for detecting early corrosion damage of the "pitting" type.

C. — Study of damage in metal fluid systems such as hydraulic lines by means of neutron activation techniques to detect early evidence of corrosion and wear.

D. — Study of hydrogen embrittlement associated with metal plating of high strength steel parts such as fasteners. An electrochemical technique is utilized to quantitatively determine the rate of permeation of steel by hydrogen.

E. — Development of a method for electrically

insulating high strength steel fasteners to reduce galvanic corrosion.

F. — Development and evaluation of optimum chemical surface conversion treatments for high strength aluminum for stabilization of the surface and to hold protective coatings.

G. — Study and development of electroplating processes such as cadmium-tin and cadmium-titanium.

H. — Development of an elastomeric and heat-resistant finish for resisting rain-erosion of leading edges at high mach numbers. (Above 600 miles per. hr.)

I. — Investigation of the mechanism of stress cor-

rosion of aluminum alloy as it relates to metallurgical structure.

J. — Synthesis of flexible, aging-resistant new epoxy resin polymers for use in painting aircraft and other weapons systems.

K. — Scientific research on the kinetics of the corrosion inhibition action of pigments in primers to provide guidelines for development of an improved primer system.

L. — Development of a laboratory method for pre-determining the service durability of aircraft finishes.

M. — Development of a paint system to withstand a heating cycle including a period at 1,000°F.

VI. — CLOSING REMARKS

In conclusion, our anti-corrosion efforts comprise changes in design, scientific and technological research and development, and improvement in maintenance. The ever-increasing complexity and performance requirements of modern military vehicles and components continue, however, to impose new problems and compli-

cate old ones, thrusting us constantly into a seemingly endless battle against corrosion. Our hoped-for goal is a "break-through" as a result of the Bureau of Naval Weapons' efforts jointly with the national effort and the programs of our sister services.

DISCUSSIONS

— Dr. W. BECK. — Le dispositif de captage, mis au point et soigneusement expérimenté par M. HACHE et ses collaborateurs, donne un moyen simple, peu coûteux et très valable pour l'appréciation de l'agressivité des différentes atmosphères, en ce qui concerne la teneur en chlorures. Les résultats ainsi obtenus permettront d'élargir nos connaissances sur le mécanisme de la corrosion et de prévoir des applications pratiques intéressantes.

Pour pouvoir exploiter ces résultats à la détermination des taux de corrosion réels, il nous semble cependant nécessaire d'introduire des considérations complémentaires et d'examiner les différents aspects du phénomène de corrosion.

Il faut remarquer d'abord que la teneur en chlorure n'est qu'un des facteurs déterminants de la corrosion atmosphérique : la température, l'humidité, la présence d'autres composés, la périodicité des pluies, des vents et de l'ensoleillement, etc., jouent également des rôles importants et la corrosion réellement observée est le résultat de l'action commune de ces facteurs particuliers parmi lesquels il est difficile de donner une préférence en ce qui concerne l'agressivité.

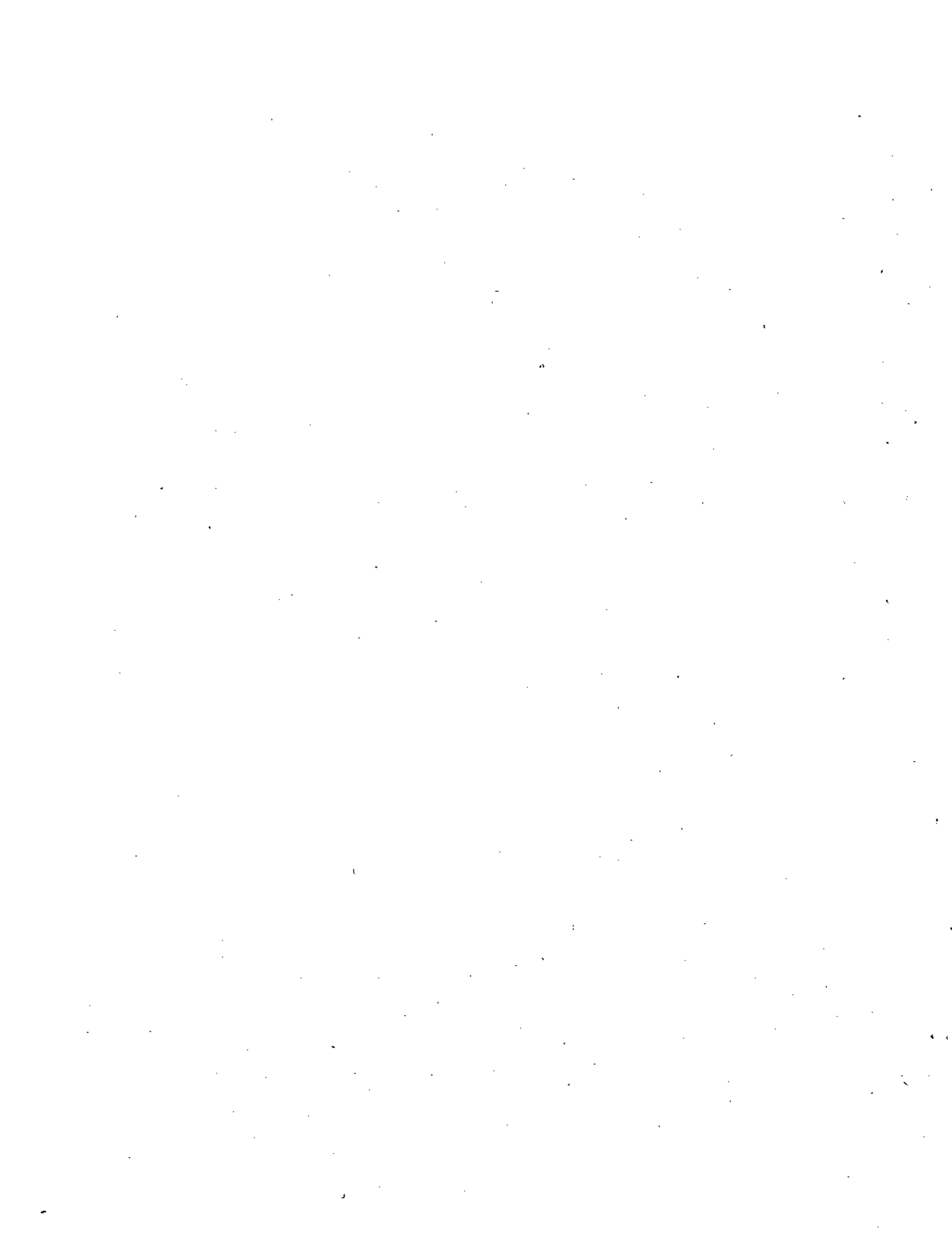
Un deuxième problème se présente à la cinétique de l'attaque. Dans la majorité des phénomènes de corrosion, le début de l'exposition est caractérisé par une attaque forte, suivie d'une

période dans laquelle la vitesse de corrosion diminue progressivement pour devenir presque constante.

Ce mécanisme est influencé en particulier par la nature et la composition de la couche de rouille formée. Au lieu du métal, ce sont donc les oxydes de fer, de propriétés différentes, qui peuvent réagir avec les chlorures provenant de l'atmosphère, d'où la modification du processus de corrosion. Grâce à la présence de la rouille, le temps de séjour des chlorures sur la surface varie également ce qui amène obligatoirement aux cinétiques d'attaque différentes.

Nous croyons qu'à l'aide de ce nouveau dispositif de captage, qui permettra de connaître d'une façon précise la teneur en chlorure, l'étude de ces facteurs deviendra plus facile et nous aidera à la compréhension des phénomènes de corrosion très complexes.

REPLY. — I agree with Dr. BECK'S comment and think his point is very well taken; namely, that in addition to a knowledge of the chloride content of the atmosphere, factors such as temperature; humidity; presence of other compounds; frequency of wind and sunshine, as well as the additional factors of dwell time in the environment; kinetics of the attack; nature, structure and state of hydration of the rust, all must be considered. However, this does not detract from the value of a knowledge of the chloride content of the atmosphere.



THE CORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINIUM ALLOYS IN MARINE ATMOSPHERES

F.F. BOOTH AND HUGH P. GODARD

ALUMINIUM LABORATORIES LIMITED *
ENGLAND AND CANADA

This paper deals with the results obtained by Aluminium Laboratories Limited in atmospheric corrosion tests at numerous marine sites in many parts of the world, and makes brief mention of two of many examinations of material examined in service. The materials tested included most of the aluminium alloys as well as copper, lead, zinc and mild steel.

It is concluded that most aluminium alloys have an

excellent resistance to corrosion, even in very severe marine environments. Distance from the sea has little effect except with galvanic corrosion where the effect may be considerable. In severe environments, crevices in thin materials should be sealed or painted.

The other non-ferrous metals showed good resistance but as judged by corrosion rates calculated from weight losses, they were inferior to aluminium.

INTRODUCTION

This paper deals with the results obtained by Aluminium Laboratories in corrosion tests carried out at numerous marine sites in many parts of the world and makes brief mention of two of many examinations of materials examined in service. The materials tested included most of the commonly used aluminium alloys as well as copper, lead, zinc and mild steel. The tests are dealt with under the following headings:

1. *Long-Term Atmospheric Tests.*
 - a) North American Tests.
 - b) British Tests.
 - c) African Tests.
2. *Short-Term Atmospheric Tests.*
3. *Miscellaneous Tests.*
 - a) Crevice Corrosion.
 - b) Galvanic Corrosion.
 - c) Influence of Distance from the Sea.

4. *Service Experience.*

The aluminium alloys are referred to by their Alcan designations, by the designations of the British Standard Specifications B.S. 1470-1477 (1963) and the AFNOR designations. In the text and in most of the tables Alcan designations are used.

The chemical analyses are given for all the test materials used except for those in the miscellaneous tests.

The majority of the specimens were in sheet form but some extruded specimens were also tested. The materials other than aluminium were all in sheet form, and like the aluminium alloys, were commercially produced. The results obtained on specimens exposed for periods of up to 10 years, were assessed in the main by corrosion rates derived from weight loss measurements but also to some extent by pit depth measurements, and tensile tests.

CORROSION FACILITIES

The majority of our test work is carried out at our sites in Canada and Great Britain but in addition a large number of tests have been made in other parts of the world. Figure 1 shows the location of the various marine sites at which tests have been carried out. It has been found convenient to describe the sites in two groups applicable to long-term and short-term tests as follows:

1. *Long-Term Atmospheric Sites.*

a) *North American Sites.*

Halifax, N.S.:

This site is on the roof of a three storey building on the water front in a highly industrialised section of the city and very near the harbour. Atmosphere type — predominantly industrial with some marine influence.

Cape Beale, B.C.:

Cape Beale is located not far from Port Alberni on the unprotected West Coast of Vancouver Island; the site is 25 yards from and 20 yards above, the water.

It receives spray from the open Pacific Ocean but there is no industrial pollution of the atmosphere. Atmosphere type — marine.

Kure Beach, N.C.:

The Kure Beach atmospheric test station consists of a one-acre test plot near Cape Fear, 20 miles from Wilmington, and is situated 800 ft. from the ocean's edge. A small test plot is located on the sandy beach 80 ft. from the ocean. The environment at both sites is known to be corrosive to many metals, particularly mild steel. The test station is not near a town or industrial site, and is operated by the International Nickel Company; many other companies are also carrying out test work there. Atmosphere type — marine.

b) *British Sites.*

Brixham Hill:

The Brixham Hill site (in South Devon) is approximately 160 ft. above sea level and the sea is half a mile due north. In the direction of the prevailing wind (S.W.) the sea is about 4 miles away. Atmosphere type — mild marine with some urban pollution.

* Member of Aluminium Limited Group of Companies.

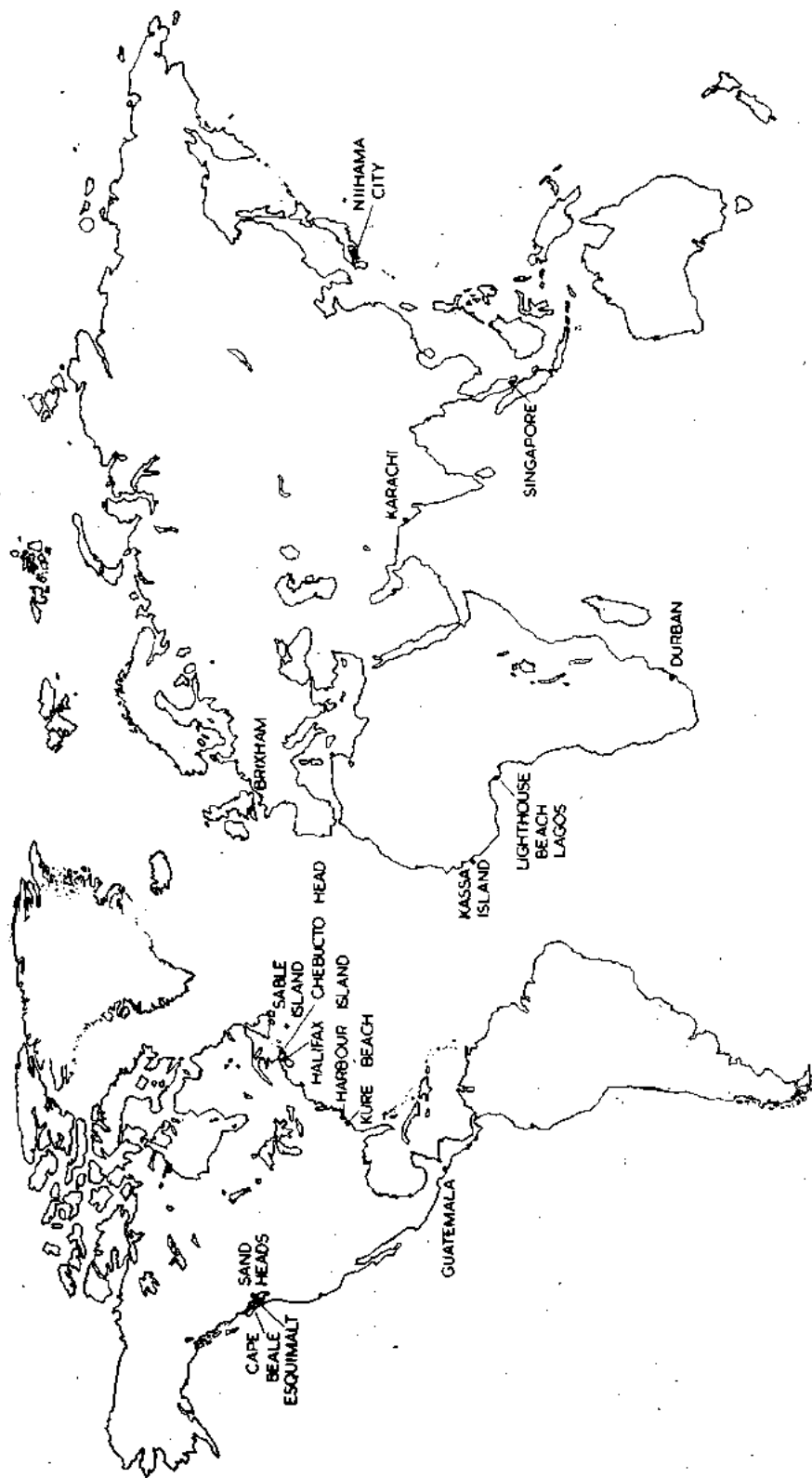


FIG. 1. — Location of marine sites.

Brixham Harbour :

The specimens are exposed on an aluminium raft which is moored in the outer harbour. Figure 2 shows a general view of the raft. Atmosphere type — marine.

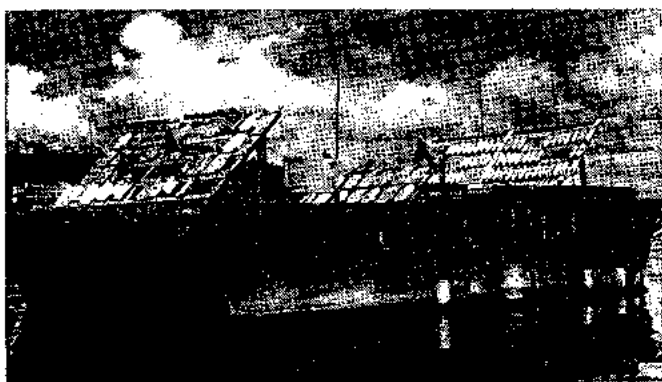


FIG. 2. — General view of the aluminium exposure raft in Brixham Harbour.

c) African Sites.

Lagos, Nigeria :

The site was situated at Lighthouse Beach, Lagos, about 50 ft. from the ocean on the west coast of Africa. Large waves break on the beach continuously giving exceptionally high salinity in the atmosphere. Atmosphere type — tropical marine.

Durban, South Africa :

Durban is a large town surrounded by hills, on the east coast of South Africa. The actual test site is situated on the flat roof of a hospital in the industrial section of the city with only a beach separating it from the ocean. Prevailing winds are from the east; no fogs are experienced although mists occur at some times of the year. The site was selected because it was known to be very corrosive to galvanised steel and other metals. Atmosphere type — marine with some industrial pollution.

2. Short-Term Sites.

Sable Island, N.S., Canada :

A 20-mile-long narrow sand-spit in the Atlantic Ocean 80 miles off the coast of Nova Scotia. Atmosphere type — marine.

Chebucto Head, N.S., Canada :

A lighthouse station near Halifax. The rack was situated 120 ft. from a rocky shoreline at about 50 ft. elevation, facing the open Atlantic Ocean. Atmosphere type — marine.

Kassa Island — Republic of Guinea :

A small island just off the West Coast of Africa. The specimens were exposed on the top of a two storey building about 900 ft. from the sea-shore. Atmosphere type — tropical marine.

Singapore, Malaya :

The roof of the Dithelm Building in Singapore. Atmosphere type — tropical marine.

Niihama City, Japan :

The roof of a low storage building of Toyo Aluminium K.K., Kikumoto Works. The building is only about 65 ft. from the ocean shore line. Atmosphere type — marine with industrial pollution.

Brixham Hill, Devon, England :

See long-term atmospheric sites.

Lagos, Nigeria :

See long-term atmospheric sites.

Guatemala, Central America :

A sandy beach about 150 ft. from the shore of the open Pacific Ocean. Atmosphere type — tropical marine.

Sand Heads, B.C., Canada :

On the side wall of the Sand Heads Lighthouse which is located on piles about a mile offshore in the Gulf of Georgia, near the mouth of the Fraser River, some 15 miles south of Vancouver. Atmosphere type — marine.

MATERIALS AND METHOD OF EXPOSURE

The aluminium specimens were, with a few exceptions, from regular production lots fabricated either by The Aluminium Company of Canada Limited, Kingston, Ontario (these alloys preceded by the designation CA-) or by Alcan Industries Limited, Banbury, England (these alloys preceded by the designation GB-). A few materials were made by other producers (these alloys preceded by the designation OP-). The metals other than aluminium were obtained from normal stocks of retail distributors.

Table 1 shows in summary form which alloys were tested at each of the long-term atmospheric sites and which alloys were subjected to short-term tests. The details are given below under the appropriate heading.

1. Long-Term Atmospheric Tests.

a) North American Tests.

The chemical compositions of the sheet aluminium materials exposed are given in Table 2 and those of the extrusions in Table 3. The compositions of the other metals are given in Table 4. The sheet specimens were 6×8 in. (152×203 mm) by 0.020—0.072 in. thick (508×1.829 mm), but the majority were 0.064 in. thick (1.626 mm). The extrusions were lengths of 2 in.×2 in.×1/4 in. angle (50.8×50.8×6.35 mm). One alloy (CA-50S-T5) was exposed after anodising as well as with the normal as-fabricated surface. After sulphuric acid anodising the film thickness was 0.4 mils (0.1016 mm).

The specimens were exposed at 30° to the horizontal and insulated from the racks, and were removed after 2, 5 and 10 years. The effect of corrosion was assessed mainly by weight loss measurements and loss in properties (except on extrusions where the effect on properties was not determined). The maximum penetration on upper and lower surfaces was measured by metallographic methods on the following specimen groups.

(i) Specimens of CA-3S-H14 from all three sites.

(ii) Specimens of all aluminium alloys from Halifax and Cape Beale only.

(iii) Extruded specimens.

b) British Tests.

The compositions of the sheet specimens are given in Table 5 and those of the extrusions in Table 6. The sheet alloys, as 13 in.×13 in.×0.048 in. (330×330×1.219 mm) specimens, were exposed at 45° to the horizontal and were insulated from the exposure racks. A 1 in. (25.4 mm) strip which yielded two tensile test pieces was cut off at 1/2, 1, 2 and 5 years and 1 in. (25.4 mm) strips yielding six tensile test pieces at 10 years. The extruded specimens were 8 in. (202 mm) lengths of 1 in.×4 in.×1 in.×1/8 in. (25.4×101×25.4×3.175 mm) channel. They were exposed with the 4 in. (101 mm) web horizontal and the flanges projecting upwards. Specimens were removed after 1, 3 and 5 years. The effect of corrosion on both sheet and extrusions was

assessed by loss in tensile properties and by pit depth measurements.

c) African Tests.

Durban :

The materials and the testing methods were the same as those used in the North American exposures. Only the aluminium test results are given in this paper.

Lighthouse Beach :

The compositions of the materials exposed are given in Table 7. The sheet specimens were 8 in. x 8 in. x 0.048 in. (203 x 203 x 1.219 mm) (except for one set of GB-2S-H18 corrugated specimens which were 0.023 in. thick (0.584 mm), and the extruded angles were 24 in. x 2 in. x 2 in. x 1/4 in. (610 x 50.8 x 50.8 x 6.35 mm). The sheet specimens were exposed at 45° to the horizontal. The angles were exposed with one leg vertical and the extrusion direction inclined at 45° to the horizontal. The effect of corrosion was assessed by loss in properties and pit depth measurements on specimens removed yearly for 3 years after which the trials had to be terminated.

2. Short-Term Atmospheric Tests.

The following materials were exposed : CA-2S-H14 (0.064 in. — 1.626 mm thick), copper (0.032 in. — 0.813 mm), lead (0.068 in. — 1.727 mm), zinc (0.096 in. — 2.428 mm) and mild steel (0.058 in. — 1.473 mm). The compositions are given in Table 4, except for CA-2S which is given in Table 2. All the specimens were 6 in. x 8 in. (152 x 203 mm) except those of mild steel at Sable Island which were 5 3/4 in. x 2 1/2 in. (146 x 63.5 mm). The specimens were exposed at 30° to the horizontal. The effect of corrosion after 2 and 5 years was assessed by weight loss and loss in tensile properties. The Brixham specimens were originally exposed on the sea shore for 1 year and then transferred to the Hill site until the end of the test.

3. Miscellaneous Tests.

a) Crevice Corrosion.

The specimens consisted of 4 in. x 10 in. x 3/16 in. (100 x 250 x 4.7 mm) cover plates which were placed centrally on larger plates 6 in. x 12 in. x 5/16 in. (160 x 300 x 7.9 mm). Fillet welds were made along each long edge of the cover plates and the ends were left "open" to provide crevices. In one series, the cover plates were placed flat on the base plates and welded in place; in a second series, one of the open ends was "shimmed" before welding to provide a 0.100 in. (2.5 mm) crevice opening.

The alloys tested were CA-B54S-F, CA-A56S-F, CA-57S-H34, CA-65S-T6 and GB-B51S-T6. These alloys had compositions similar to those of the same designations in the composition tables.

The specimens were exposed at Chebucto Head at an angle of 30° from the horizontal with the long dimension lying up the slope. The cover plate faced skyward with, in the second series, the more open end at the top.

b) Galvanic Corrosion.

The effect of galvanic corrosion has been assessed by the wire-on-bolt method (1) in which CA-2S wire (0.032 in. — .813 mm diameter) was wound on threaded bolts of copper, monel metal, stainless steel, zinc-plated steel, chromium-plated steel and graphite. About 40 inches (1.016 mm) of aluminium wire was wound on each bolt.

c) Influence of Distance from the Sea.

This was assessed by wire-on-bolt tests and sheet specimens at Kure Beach. The wire-on-bolt tests consisted of CA-2S .035 in. (.813 mm) wire wound on bolts of copper or mild steel exposed vertically. The bolts were exposed for 3 months at the 80 ft. (24 m) and

800 ft. (240 m) sites as well as at unsheltered positions 125 ft. (38 m), 180 ft. (55 m), 710 ft. (216 m) and 4,000 ft. (1220 m) from the sea. The sheet specimens were exposed only at the 80 ft. and 800 ft. sites and were removed after 2, 5 and 10 years. These specimens were part of the long-term atmospheric tests on North American sites which have already been described. The wire-on-bolt tests at the two Kure Beach sites were part of the galvanic tests.

EXPERIMENTAL RESULTS

1. Long-Term Atmospheric Tests.

a) North American Tests.

(i) Cleaning.

The aluminium specimens were oxide stripped in a phosphoric-chromic acid solution (A.S.T.M. B137-45), rinsed in water and then scrubbed with soap-impregnated steel wool pads. The zinc and lead specimens were lightly brushed with a fine bristle brush whilst immersed in a 5 % solution of acetic acid for 5 minutes. The copper specimens were treated as with zinc except that 5 % sulphuric acid was used instead of acetic acid. Control specimens were included in each cleaning procedure. Immediately after the appropriate cleaning treatment described above, each specimen was water rinsed and air dried.

(ii) Corrosion Rate and Depth of Corrosion.

After cleaning, the specimens were weighed, and the corrosion rates calculated from the weight losses. The rates for the 10 year sheet specimens (except for those at the 80 ft. Kure Beach site) are given in Table 8. The maximum depth of penetration (determined metallographically) for 5 and 10 year sheet specimens exposed at Halifax and Cape Beale are given in Tables 9 and 10. The maximum penetration of CA-3S-H14 on the 5 and 10 year specimens at all sites was also determined by metallographic examination and is given in Table 11.

Metallographic examinations were carried out on sections of each extruded specimen and the maximum depth of penetration and type of corrosion encountered were determined. The results together with the corrosion rates calculated from weight losses are given in Table 12. The examination showed that on CA-50S-T5 the corrosion was by pitting, on CA-24S-T4 by pitting and exfoliation, and on CA-75S-T6 by general surface attack. On the CA-50S-T5 the rate of penetration remained fairly constant over the 5 and 10 year periods but no attack was observed on the anodised specimen. The severe exfoliation which occurred on the CA-24S-T4 greatly increased the depth of penetration in the second 5 year period whereas on the CA-26S-T6 exfoliation was superficial. The CA-75S-T6 extrusion was much superior to CA-75S-T6 sheet material in that no exfoliation had occurred.

From the corrosion rate data on sheet the following points are of interest :

With the minor exception of the high strength alloys, CA-24S, CA-26S and CA-75S the corrosion rates for all aluminium sheet alloys tested were in the same general range, and differed little from alloy to alloy at any given location.

The corrosion rate of aluminium in all the atmospheres involved decreased with time. This is illustrated by Figure 3 which shows the weight losses for three time periods at four sites. In the case of the other metals, the corrosion rates of copper and zinc decreased with time whereas the figures available for lead showed no particular trend.

Alloys of the Al-Mg-Si group (CA-50S, GB-51S, CA-55S, CA-65S) and the Al-Mg group (CA-57S, OP-54S,

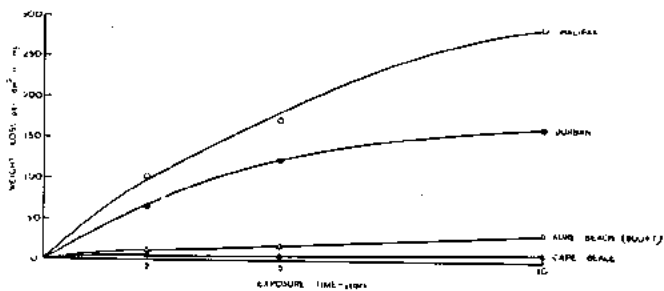


FIG. 3. — The weight losses on CA-2S-H14 after exposure at four sites.

OP-A56S and OP-58S) were in general more deeply pitted than OP-99.99, CA-1S, CA-2S and CA-3S.

On the clad alloys from the Halifax and Cape Beale sites there was no instance of penetration into the core metal after 10 years with the exception of the 5 year specimens of CA-3S and CA-4S where the maximum depth of pitting was greater than the thickness of the cladding (Table 10).

The other metals, copper, lead and zinc were all more attacked on the skyward surfaces than on the groundward at all sites. With the first two corrosion was general, the specimens retaining smooth surfaces on cleaning. In the more severe environments, zinc acquired a typical pitted or "orange peel" surface appearance.

(iii) Tensile Properties.

Five tensile test pieces were machined from each sheet specimen and each uncorroded control and the tensile properties determined. After the 2 and 5 year exposure periods it was concluded that the changes in properties which had occurred were too small and too erratic to be of significance and these results are not given here. The percentage losses in U.T.S. and elongation for the 10 year specimens are given in Tables 13 and 14 respectively. Table 15 gives the percentage losses of U.T.S. and elongation on panels exposed 2, 5 and 10 years at the Kure Beach 80 ft. site.

After 10 years exposure the losses in U.T.S. and elongation were significant in the more aggressive environment at Halifax, whereas the losses at Cape Beale and Kure Beach were generally small and erratic. At the 80 ft. Kure Beach site the less resistant alloys CA-24S-T4 and CA-65S-T6 showed some loss of U.T.S. and all the alloys except zinc showed losses in elongation. These losses were small except for those for OP-99.99; the large losses for this alloy cannot be explained.

b) British Tests.

(i) Cleaning.

The aluminium specimens were cleaned with soap and water followed by immersion in concentrated nitric acid prior to rinsing in clean water. The mild steel specimens were cleaned with soap and water, immersed in concentrated hydrochloric acid containing 12.5 gm/litre of antimony trioxide prior to rinsing in clean water. All specimens were water rinsed and air dried.

(ii) Tensile Properties.

The tensile properties of test pieces machined from sheet and extrusions were determined. The losses in properties after 10 years are given in Table 16 for the sheet specimens and in Table 17 for the extrusions. The U.T.S./time curves for four aluminium alloys and mild steel in sheet form are given in figure 4.

The properties of the unexposed control sheet specimens were stable in most cases but some of the aluminium-magnesium alloys showed the increases in elongation and the decreases in proof stress that are usually associated with work-hardened tempers; the GB-51S-T4

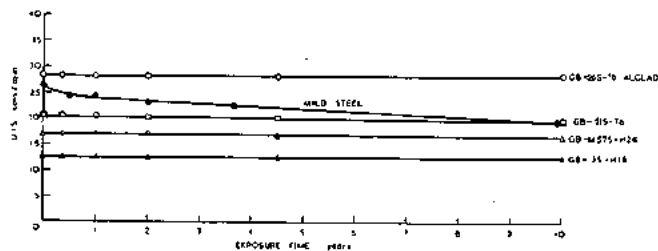


FIG. 4. — The U.T.S. of a number of alloys after exposure at Brixham Hill.

controls had increases in proof stress, U.T.S. and elongation.

Most of the exposed sheet materials showed little change in U.T.S. after 10 years (see Table 16). Mild steel, which had a loss of 24 % was the only material to show more than 6 % loss in U.T.S., all the others except GB-51S-WP had less than 4 % loss. With regard to elongation the mild steel showed losses greater than 40 %, GB-51S-T6, GB-B51S-T6 and OP-A56S-H12 showed losses greater than 12 %, and the remaining alloys showed less than 8 % loss. The large loss for the OP-A56S was unexpected. Proof stress in no case changed more than 5 %. In summary it can be stated that with the exception of mild steel, all the materials tested would have an indefinite life at the Hill site.

There was some scatter in the GB-65S-T6 and GB-B51S-T6 extrusion results and it was found that the main effect governing the strength was not corrosion but the position of the specimen in the original extrusion, the material from the front end being much stronger than that from the back.

With the GB-51S alloy it was found that the strength at the front end was very little different from that at the back end. In this case the effect of exposure was greater than position in the extrusion. Although the corrosion had only a slight effect on the U.T.S. there was an appreciable loss in elongation during the 5 years.

(iii) Depth of Corrosion.

Microspecimens were prepared to show 2 1/4 in. (57.2 mm) long cross-sections of the worst affected areas of the tensile test pieces, and the maximum depth of attack and the mean of the five deepest areas of attack were determined. Plotting of the time penetration curves for the sheet specimens showed that except for the GB-B51S-T6 the rate of penetration after 2 years was very slow; with GB-B51S-T6 this slow rate was not reached until much later. In only a few instances did the depth of attack exceed 4 mils (.1016 mm) and in no case did it exceed 8 mils (.2032 mm). There was in general little difference between the depths of penetration on the upper and on the lower surfaces. No general thinning of the specimens had occurred. The maximum depths found after 10 years are given in Table 18, while figure 5 shows typical pit depth/time curves, in this case GB-3S-H18 and GB-3S-H14.

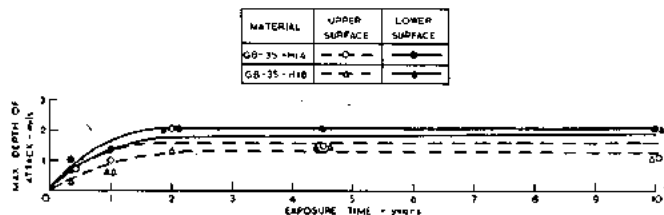


FIG. 5. — Maximum depth of attack on GB-3S-H18 and GB-3S-H14 sheet after exposure at Brixham Hill.

The pit depth results for the extrusions are plotted against time in figure 6. Because of the large amount of scatter, curves have not been drawn but it can be seen that after 2 years the rate of attack is slow. The

rate on GB-51S-T6 was higher than that on the GB-B51S-T6 and GB-65S-T6 which were similar. No relationship between depth of attack (which was inter-crystalline) and position in the extrusion was found.

- GB - 51S-T6
- ▲ GB - 65S-T6
- GB - B51S-T6

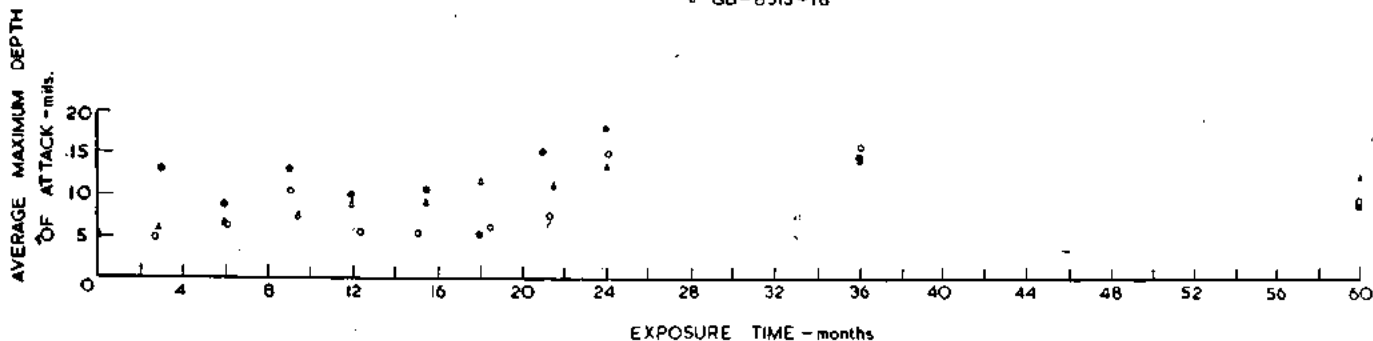


Fig. 6. — Average of the maximum depth of attack on upper and lower surfaces GB-51S GB-65S and GB-51S extrusions in a marine environment.

The GB-51S-T6 had a recrystallised grain structure throughout. The front end of each of the GB-65S-T6 and GB-B51S-T6 extrusions had a fibrous core and a narrow band of recrystallised grain which became progressively deeper as the distance from the front increased.

c) African Tests.

Durban.

(i) Cleaning.

The cleaning treatments for these specimens were the same as those used for the North American tests.

(ii) Corrosion Rate Determination.

The corrosion rates for the sheet materials calculated from weight losses are given in Table 19. Metallographic examination showed that after 10 years the maximum depth of corrosion on the unclad alloys was 7 mils (.1778 mm) while on the clad alloys pitting did not penetrate into the core metal. The results show that the rates of corrosion of the aluminium alloys were decreasing with time. The rate over 5 years was about 80 % of that for the first 2 years, while the rate over 10 years was about 60 % of the initial figure.

The corrosion rates (calculated from weight losses) for the extrusions and the maximum penetration by pitting (determined by metallographic sectioning) are shown in Table 20. With the exception of the CA-75S-T6 the corrosion rates for the extrusions dropped over the second 5 year period of exposure.

The anodic film on the anodised CA-50S specimen did not prevent attack and although the pits were fewer than on the unanodised alloy the depth of pitting was approximately doubled.

(iii) Tensile Properties.

The percentage losses in tensile properties for the sheet materials are given in Table 21. All the losses were low except for the losses in elongation on CA-4S-H14.

Lagos, Nigeria (Lighthouse Beach).

(i) Cleaning.

The cleaning treatments for these specimens were the same as those used for the British specimens.

(ii) Tensile Properties.

The average properties of each material before and after exposure, are illustrated graphically in figure 7-11. Despite the severe conditions the properties of the GB-2S, GB-3S, GB-M57S and GB-54S specimens (fig. 7

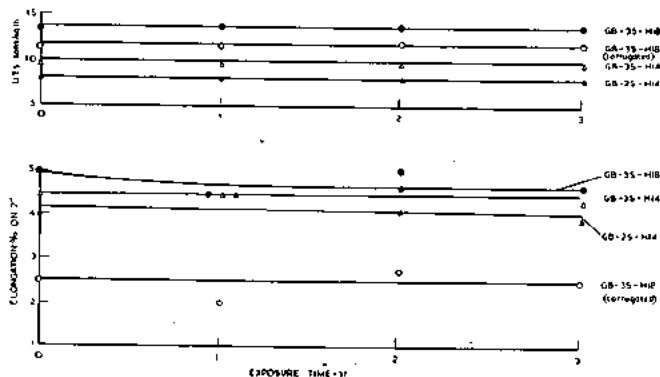


Fig. 7. — Tensile properties of GB-2S and GB-3S specimens after exposure on Lighthouse Beach.

and 8) were unaffected except for a small loss in elongation in the GB-3S-H18 flat specimens (fig. 7). The GB-A56S-H22 specimens suffered a slight loss in U.T.S. and a greater loss in elongation (fig. 8). Whereas the U.T.S. of the GB-51S-T6 remained constant, that of GB-51S-T4 increased, but both materials showed decrease

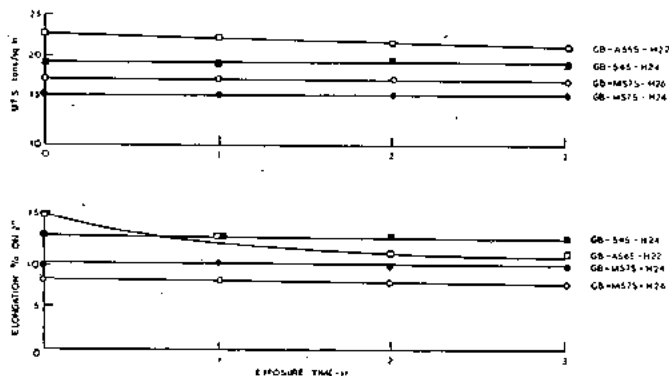


Fig. 8. — Tensile properties of GB-M57S, GB-54S and GB-A56S specimens after exposure on Lighthouse Beach.

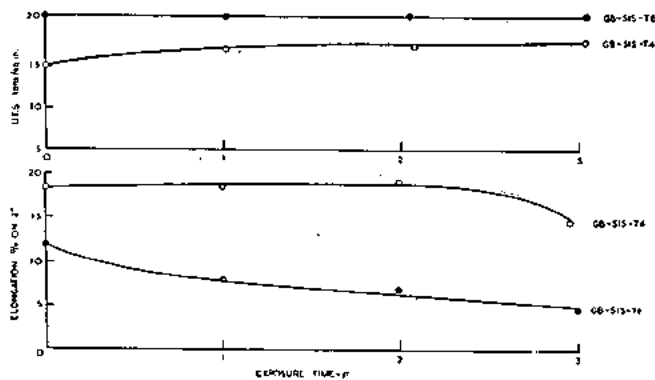


FIG. 9. — Tensile properties of GB-51S specimens after exposure on Lighthouse Beach.

in elongation (fig. 9). A small initial increase in the U.T.S. of the GB-26S-T4 material and small decreases in the U.T.S. of the GB-26S-T4 Alclad and GB-26S-T6 Alclad were found (fig. 10). Slight losses in elongation

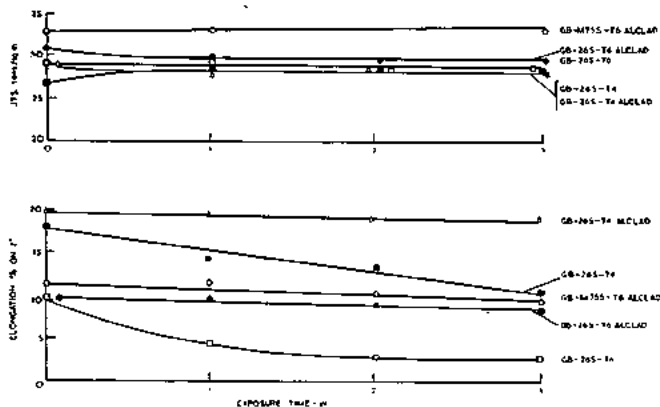


FIG. 10. — Tensile properties of GB-M75S-T6 ALCLAD, ALCLAD and UNCLAD GB-26S after exposure on Lighthouse Beach.

occurred on all the clad materials, and there were larger losses on the unclad GB-26S-T4 and GB-26S-T6.

The tensile properties of the extruded angles were unaffected by the corrosion which had occurred (fig. 11).

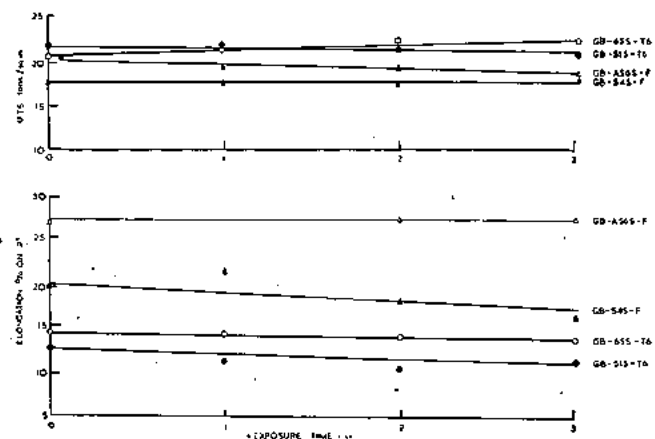


FIG. 11. — Tensile properties of extruded GB-54S, GB-A56S, GB-65S and GB-51S specimens after exposure on Lighthouse Beach.

Although some decreases in elongation had occurred in the GB-54S-F and the GB-51S-T6, this might be due to scatter and to ageing effects rather than to the corrosion, which was slight.

(iii) Depth of Corrosion.

Microspecimens were prepared from cross-sections of the worst-affected areas of the aluminium specimens and the depth of attack measured. The results are given in Table 22.

No measurements were made on the mild steel or galvanised steel specimens. The mild steel specimens had completely broken down into laminations of rust (fig. 12). The zinc coating on the galvanised specimens was breaking down at the edges after 1 year. After 3 years, this breakdown was more extensive and rust stains were showing through the zinc over the rest of the specimens. Extensive edge attack on the steel was occurring (fig. 13).

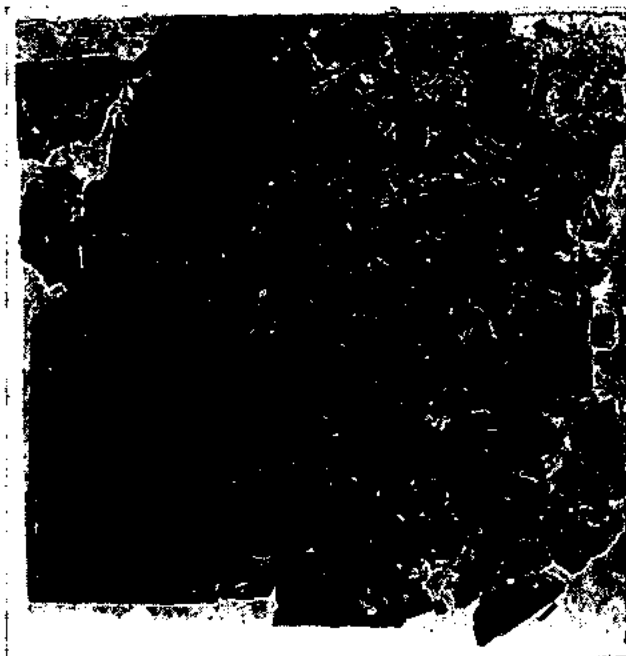


FIG. 12. — Mild steel specimen after one year at Lighthouse Beach, Nigeria.

Although more attack had occurred on the 2 year and 3 year aluminium specimens than on the 1 year specimens, the maximum depth in each case was small and the deterioration slight in comparison with that of the galvanised steel, and, in particular, of mild steel. Figure 14 shows the corrugated GB-3S specimen after three years. On the GB-M75S-Alclad specimen some of the pits had penetrated to the core but not into it showing that the cladding was giving sacrificial protection.

Intercrystalline attack was associated with pitting on the following specimens:

| SHEET | ANGLE |
|-------------|-----------|
| GB-A56S-H24 | GB-A56S-F |
| GB-51S-T6 | GB-51S-T6 |
| GB-26S-T6 | GB-65S-T6 |

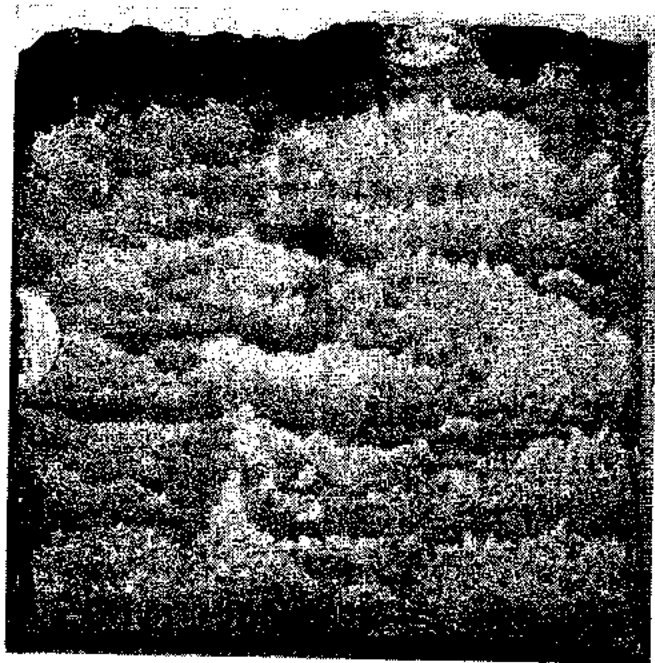


Fig. 13. — Galvanised steel specimen after three years at Lighthouse Beach.

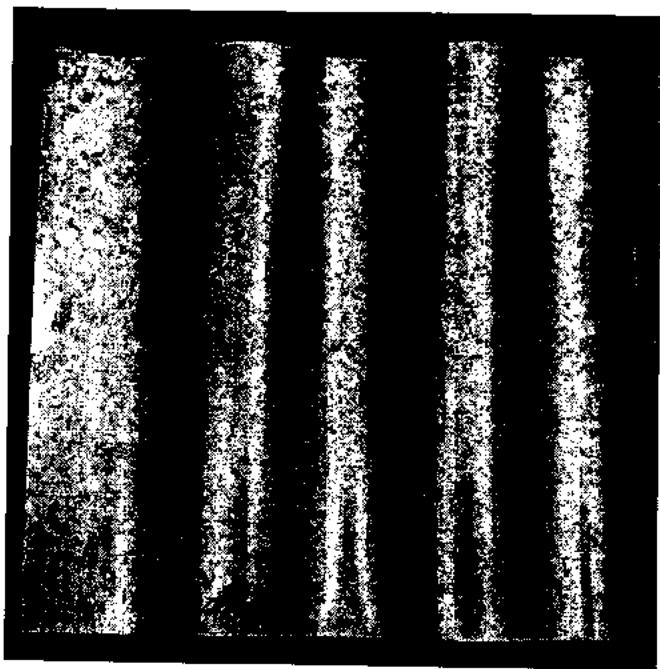


Fig. 14. — Corrugated 3S sheet after three years at Lighthouse Beach, Nigeria.

Only pitting attack occurred on the other alloys but it was neither deep nor extensive. The fact that inter-crystalline attack was observed on the GB-A56S-F angle only after 3 years can be explained by the observation that only on the 3 year specimen was there a continuous network of the β phase at the grain boundaries. In the case of GB-A56S-H22 sheet, such a network was present after 1 year.

2. Short-Term Atmospheric Tests.

(i) Initial Appearance and Cleaning.

The lead and zinc specimens were coated with a white corrosion product, the copper specimens were covered with a bright green patina and the mild steel specimens heavily rusted. The aluminium specimens were dulled in lustre to a fairly uniform grey appearance. The cleaning treatments for these specimens were the same as those used for the North American specimens.

(ii) Visual Examination after Cleaning.

In general, the specimens were more corroded on the skyward facing surfaces than on the under surfaces. The pin-point pitting that is typical of aluminium alloys exposed to the atmosphere was observed throughout on the CA-2S specimens. On the lead, corrosion was general throughout, the panels retaining smooth surfaces. The zinc specimens had corroded to a characteristic "orange peel" appearance particularly on the upper surfaces. The surfaces of the copper specimens were roughened uniformly, the extent being dependent on the severity of the exposure conditions. The appearance of the mild steel specimens varied considerably from site to site with uniform roughening at some, and deep pitting at others.

(iii) Tensile Properties.

The percentage losses in U.T.S. and in elongation for aluminium, copper and zinc are given in Table 23. All figures are based on the averages of five specimens.

Aluminium and copper were little affected in U.T.S. whereas small losses occurred on most of the zinc specimens. There were losses in elongation on both aluminium and zinc. Copper showed increases in elongation but this cannot be explained.

(iv) Corrosion Rate.

The corrosion rates computed from weight losses are given in Table 24. The ranking of each site for each metal based on the corrosion rates is given in Table 25. For comparison 2 and 5 year results from the North American tests are included. The rankings are listed in order from most to least corrosive. In the few cases where 5 year results were not available, rankings were obtained by comparison with results of shorter exposure periods.

3. Miscellaneous Tests.

a) Crevice Corrosion.

The welded assemblies were opened up to facilitate cleaning and examination. The parts were cleaned in a hot phosphoric-chromic acid solution (A.S.T.M. B.137-45), water rinsed and then scoured with soap-impregnated steel-wool pads. Visual examinations were made and the depth of pitting was determined with a dial depth gauge. The maximum pit depths on the faying surfaces and the outside surfaces are given in Table 26. The crevice corrosion on the aluminium specimens occurred as an etch attack, mainly superficial but sometimes more severe, and was accompanied by shallow pitting. On the tight assemblies most of the attack tended to be located along both sides and was greater than on the open assemblies where the attack tended to be located towards the bottom end. With both assemblies the centre was the least attacked. The results indicate that aluminium assemblies containing crevices are significantly susceptible to crevice corrosion when exposed to a marine atmosphere for over 5 years.

b) Galvanic Corrosion.

The percentage weight losses of aluminium due to galvanic corrosion in the wire-on-bolt assemblies are given in Table 27; the Kure Beach results are also given in figure 15. The following observations were based on these three-months data:

1. Galvanic corrosion is greater (roughly 10 times) in severe marine atmospheres than in severe industrial atmospheres and mild rural atmospheres.

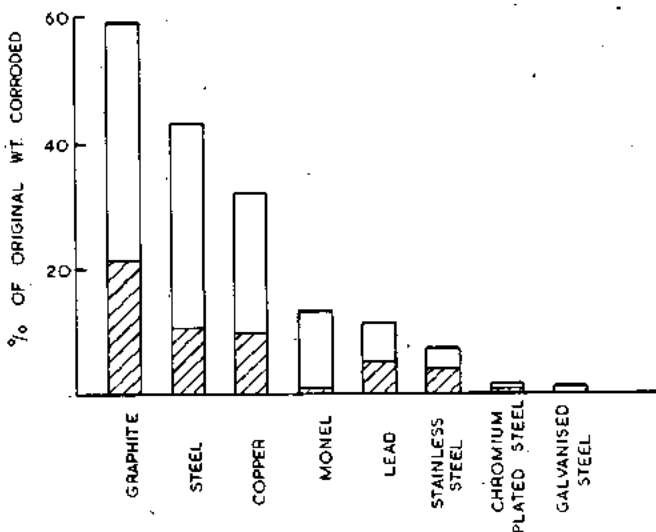
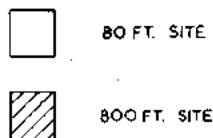


Fig. 15. — % weight loss of aluminium due to galvanic effect at Kure Beach 800 ft. + 80 ft. site.

2. In marine environments graphite, copper and mild steel cause appreciable galvanic corrosion. Lead and monel generally have a mild galvanic effect but lead can give rise to appreciable corrosion (Cape Beale results). Stainless steel is slightly less aggressive than lead or monel. Chromium has a negligible effect whereas zinc tends to protect aluminium in all atmospheres.

c) Influence of Distance from the Sea.

The corrosion rates for the sheet specimens calculated from weight losses are given in Table 28 and the percentage weight losses of aluminium due to galvanic corrosion in the wire-on-bolt assemblies exposed at various distances from the sea are given in Table 29. The wire-on-bolt results for Kure Beach 80 ft. (24 m) and 800 ft. (240 m) sites are given in figure 15. It is apparent from the sheet results that the most resistant alloys are little affected by variations in distance from the sea and with all alloys tested the rates of corrosion at even the 80 ft. site are low. However, the wire-on-bolt results show that when aluminium is coupled to more cathodic materials, the effect of distance is considerable.

4. Service Experience.

There are now numerous uses of a aluminium alloys in marine environments but it is only possible to deal briefly with service experience. The following two applications have been chosen as two typical examples of the behaviour of aluminium marine alloys under severe conditions.

Brixham Harbour Raft.

The aluminium raft shown in figure 2 is made of GB-B54S (*), GB-A56S and GB-51S and measures 17 ft. (5.18 m) long by 10 ft. (3.05 m) wide. It is welded throughout with GB-A56S filler using both TIG and MIG processes, with extensive positional welding to simulate shipyard conditions. It carries over 500 specimens in a variety of aluminium alloys.

The raft is unpainted and needs no maintenance. Apart from three brief removals for inspection it has now been afloat for 7 years, and beyond a slight surface etching, has suffered no measurable corrosion. No evidence of preferential corrosion has been found on any of the welds.

S.S. Sunrip.

Although considerable tonnages of aluminium have been used in the super-structures of large passenger liners, e.g. S.S. United States, the aluminium has been painted for aesthetic reasons. The S.S. Sunrip which was built for Saguenay Shipping Limited, Montreal in 1954 has an aluminium superstructure which has never been painted. The only treatment it receives is an occasional hosing down with fresh or salt water (estimated annual washings — fifteen with salt water and five with fresh water). The main purpose of the washing is to prevent the slight roughening of the surface which normally occurs in severe environments.

The structure is of CA-B54S-F (*) plate and CA-A56S-F extrusion welded with CA-56S filler using both the MIG and TIG processes. The only apparent corrosion that has occurred is a slight roughening of sheltered surfaces which are not washed. There is no preferential attack on the welds. Figure 16 shows a general view of the S.S. Sunrip berthed near the M. V. Bluenose, a ferry-ship belonging to the Canadian National Railways, which has a painted aluminium superstructure.



Fig. 16. — General view of the S.S. Sunrip and the M.V. Bluenose.

DISCUSSION

In the present work the effect of corrosion has been assessed by three methods; loss in tensile properties, corrosion rates (calculated from weight loss) and pit depth measurements.

The results have shown that there is little or no loss in U.T.S. when aluminium alloys (other than 24S, 26S and 75S type alloys, which are not used unprotected in severe environments) are exposed in even severe marine environments. It was only at Halifax, where there is considerable industrial pollution, that some of the

(*) Nominal magnesium content 4 1/4 %.

U.T.S. losses on 0.064 in. (1.626 mm) sheet were greater than 6 % (but less than 10 %) in 10 years.

The effect of corrosion on elongation was more pronounced than on U.T.S. This is in agreement with general experience and is not surprising in view of the local nature of attack. The worst affected alloy was GB-51S-T6 which showed appreciable losses at most sites. However, the effect of corrosion diminishes (as it does with U.T.S.) with increase in thickness. Attack which may cause a considerable drop in elongation in thin sheet has little effect on 0.25 in. (6.35 mm) material. This is illustrated in figure 17 which shows typical curves for an industrial site and for the results obtained at Lighthouse Beach and at Brixham. It can be seen that the rate of drop in elongation even on thin sheet is slow after the first 2 years or so. The Brixham raft results indicate that for thin GB-51S structural sections in which an appreciable drop in elongation may be undesirable, the section thickness should not be less than 3/16 in. (4.72 mm) when the material is used in severe marine environments. Although GB-65S and GB-B51S showed little or no loss in elongation, it is considered that this recommendation should apply to these alloys also.

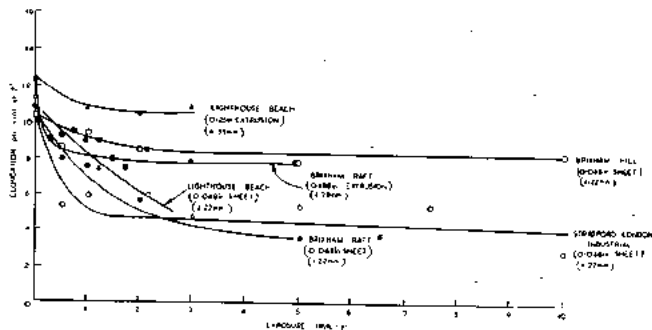


Fig. 17. — Effect of thickness and environment on elongation of GB-51S-T6 * results not given elsewhere in paper.

A direct comparison between all aluminium alloys on the basis of % loss in properties is difficult in view of the fact that the original properties of the various materials differ widely. However tensile tests do show up the different localised effect of corrosion on different materials and give some indication of the behaviour of the materials at a notch formed by corrosion. The best method of presenting the results is a plot of actual properties against time so that they can be used directly for design purposes.

The use of corrosion rates calculated from weight losses for aluminium alloys is not common in view of the localised nature of the attack. The results in Table 8 show that these rates are an excellent method of assessing the relative corrosiveness of a site but they do not readily distinguish between the alloys.

Pit depths measurements were not taken in all cases. However the measurements taken at Brixham Hill at five time periods clearly show that the initial rate of local penetration decreases rapidly in the first 2 years, after which the rate is very low (fig. 5). The depth of attack varies from alloy to alloy but differences are not great and would only be important when very thin materials are used. The metallographic examination showed the presence of a continuous grain boundary precipitate of β on the GB-A56S materials at Lagos indicating that there was some susceptibility to stress corrosion. For service in severe marine environments in the tropics the use of A56S is not advisable; instead

an alloy of GB-B54S (*) composition, which is a widely used aluminium alloy for shipbuilding, should be used.

All the cladding on the clad materials, with the exception of that on CA-4S and CA-3S, gave sacrificial protection. Although the cladding on these two alloys had a nominal zinc content of 1 % it is most probable that the zinc content was in fact much less than 1 % which is considered to be necessary to give protection in all environments. Nominal composition ranges should therefore be chosen to ensure a minimum zinc content of 1 %.

The aluminium results are in general agreement with those of other authors in that they show that the rate of corrosion whether measured by depth of attack or by weight loss, decreases with time. A direct comparison is not possible in many cases because of the different methods used for exposing the specimens and the different periods of exposure. However, the pit depth measurements on 3S-H14 obtained in the present work and those obtained in the A.S.T.M. exposures in North America (2) show very good agreement (Table 30).

Only general comments can be made on the comparison between the aluminium alloys and the other materials as judged by % tensile losses because of the different thicknesses of the materials and the fact that the elongations of all the copper specimens showed considerable increases. As with aluminium, the U.T.S. of the copper is little affected. The losses on the zinc specimens were small but significant; the greatest loss was approximately 8 % at Lighthouse Beach where conditions were particularly aggressive towards zinc in that the specimens were subject to constant salt spray. This exposure site was also the most aggressive towards mild steel which completely disintegrated into laminations of rust. Mild steel also showed an appreciable loss at Brixham Hill.

The elongations of aluminium and zinc were similarly affected by local attack except that one zinc specimen showed a loss of 36 % at Guatamala. At Brixham Hill, the loss for mild steel was approximately 42 %. The elongation of copper was little affected indicating that corrosion was general.

In the short term tests, a comparison of corrosion rates (calculated from weight losses) showed the following ranking:

Best : Aluminium.
Copper or lead (depending on environment).
Zinc.

Worst : Mild steel.

This is not entirely in agreement with the following 20 year A.S.T.M. results for the non-ferrous metals at the marine site of La Jolla (3) which show that aluminium is superior to copper and zinc but slightly inferior to lead:

| | |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Lead (99.92 % Pb, 0.06 % Cu)..... | — 0.0207 mils (*) /year |
| Aluminium..... | — 0.0253 mils /year |
| Copper (Tough Pitch) (99 % Cu, 0.026 % O ₂)..... | — 0.0502 mils /year |
| Commercial Zinc (99 % Zn, 0.85 % Pb)..... | — 0.0676 mils /year |

The short-term tests gave different orders of corrosivity for the test sites for the various metals but the ratings show that tropical marine sites as a class are no more aggressive than those in temperate climates. Lighthouse Beach, Nigeria, is particularly aggressive towards zinc and steel but this is largely due to the presence of a constant mist from the surf.

Because of the low rate of corrosion at even the most severe marine sites, there is little or no effect of distance from the sea on the corrosion rate of the resistant alu-

(*) Nominal magnesium content 4 1/4 %.

(*) 1 mil = 0.0254 mm.

minium alloys as there is, for example, with mild steel and zinc. However the Kure Beach results obtained on wire-on-bolt tests show that the severity of galvanic corrosion of aluminium is greatly affected by distance and therefore the protective treatments required to prevent galvanic corrosion on aluminium will depend on the distance from the sea. The test results are in general agreement with service experience in that they have shown that graphite, copper and mild steel cause appreciable galvanic corrosion in severe marine environments. Whilst the effects of some other metals have been shown to be mild in the same environment it is advisable to adopt some preventive method when aluminium is joined to metals other than cadmium, zinc and magnesium in severe marine environments.

Crevice corrosion is not normally a problem with aluminium. However, the present results show that if a long life is required of thin materials in severe marine environments it is necessary either to paint the faying surfaces or to seal the crevices. This is done on aluminium ships awnings which are otherwise unprotected. The good behaviour of the welds on the Brixham raft and on the S.S. Sunrip confirm results reported elsewhere (4) that the corrosion resistance of MIG and TIG welds in the resistant aluminium alloys is excellent even in severe marine atmospheres.

CA-50S with a 0.4 mils (0.0102 mm) thick anodised film suffered negligible attack at a non-industrial marine site and appreciable pitting attack at an industrial-marine site during 10 years exposure without maintenance. Other work has shown a coating of this thickness to be satisfactory when frequent cleaning is carried out. Since this work was started, it has been recommended (5) that a film thickness of 25 microns (1 mil or 0.0254 mm) should be used where cleaning is very infrequent or non-existent and where little or no deterioration can be tolerated. For severe industrial marine sites a thickness of 35 microns (1.4 mils or .0356 mm) is preferred.

CONCLUSIONS

1° With the exception of 24S, 26S and 75S type alloys, aluminium alloys have an excellent resistance even to very severe marine environments. After an initial period, the rate of attack is very low.

2° The effect on tensile properties is very slight but the localised attack in some cases gives an initial drop in elongation after which the rate of elongation decrease

is low. The initial drop is greatest in the Al-Mg-Si type alloys particularly 51S. As the effect is greatest on thin materials, it is recommended that load-bearing members of Al-Mg-Si alloys should not be less than 3/16 in. (4.76 mm) when used in the severest environments.

3° Corrosion rates assessed from weight loss measurements are a good method for assessing the relative aggressiveness of an environment to aluminium but they should be used in conjunction with tensile testing, pit depth and metallographic examination when alloys have to be compared.

4° Distance from the sea has little effect on the resistant aluminium alloys but the effect is considerable with galvanic corrosion.

5° In severe marine environments, such as on board ship, the crevices between thin materials should be sealed or the faying surfaces should be painted before assembly.

6° MIG and TIG welds in resistant aluminium have an excellent resistance to marine atmospheres.

7° As judged by corrosion rates (calculated from weight losses) the relative atmospheric corrosion resistance of the common structural metals is:

Best : Aluminium.
Copper or lead (depending on environment).
Zinc.

Worst : Mild steel.

The corrosion rates of all these materials decrease with time.

REFERENCES

1. — H. P. GODARD. *Materials Protection*, 2, 38-47 (1963).
2. — Symposium on Atmospheric Corrosion of Non-Ferrous Metals A.S.T.M. *Special Tech. Pub. No. 76*, Nov. 1946, p. 67.
3. — Symposium on Atmospheric Corrosion of Non-Ferrous Metals A.S.T.M. *Special Tech. Pub.*, No. 175, May 1956, pp. 3-19.
4. — K. G. LATIMER and F. F. BOOTH. *Welding and Metal Fabrication* 31, 509-514 (1963).
5. — British Standard Specification. B.S. 1615 (1961).

DISCUSSIONS

— G. P. SMEDLEY (Lloyd's Register of Shipping, United Kingdom) stated that the influence of corrosion of aluminium and aluminium alloy sheet was expressed in the Tables as average percentage reductions of tensile strength and percentage elongation. What was the order of the variations about the mean values?

In his lecture Mr. BOOTH stated that for marine applications a 4.25 % magnesium alloy was preferable to the 5 % magnesium alloy which was included in the corrosion tests. What is the difference between the corrosion characteristics of these two alloys? Is precipitation confined to the alloy with the higher magnesium content or does it differ in form in the two alloys.

REPLY. — In order to investigate the variation of loss in strength, an indirect method had to be used. The standard deviations of one batch of initial control values were calculated and from these estimates were made of the apparent loss which could reasonably arise by chance sampling effects even in the complete absence of corrosion. In the case of U.T.S., it was concluded that losses greater than 1 % could not arise by chance effects and must be taken to be real. In the case of elongation, the corresponding figure is 5 % for most of the alloys, although in a few alloys losses greater than this might have arisen by chance.

With reference to the second part of Mr. SMEDLEY'S question, we comment as follows:

The aluminium-magnesium alloys used for marine purposes range from 2.5 1/2 % magnesium. These alloys have an excellent resistance to seawater and marine atmospheres. However, alloys containing more than 1.5 % magnesium tend to precipitate a second phase (B) at the grain boundaries after long periods at atmospheric temperatures. The rate of such precipitation increases with magnesium content, the degree of cold work and the ambient temperature. When a continuous grain boundary precipitate develops the alloy becomes susceptible to stress corrosion. In our experience it is desirable to keep the magnesium content as low as possible since the other factors then become less important. A value of 4.0-4.5 % appears to effect a reasonable compromise between mechanical properties and stress-corrosion performance. If additional strength is required, it is preferable to obtain this by additions of manganese and chromium rather than by increasing the magnesium content. A typical such alloy, which will meet the properties required by Lloyds for both plate and extrusions, has a nominal composition of 4 1/2 % Mg, 3/4 % Mn and 1/8 % Cr. This alloy is covered by the designation N8 in the British Standards for general engineering B.S. 1470-1477 : 1963, and by the Alcan designation D54S.

TABLE I

Alloys exposed at the various sites

| DESIGNATIONS | | | Halifax | Cape Beale | Kure Beach | Brixham Hill Station | Brixham Raft | Durban | Nigeria (lighthouse Beach) | Short-term test |
|------------------|------------------------|----------------|---------|------------|------------|----------------------|--------------|--------|----------------------------|-----------------|
| Canadian (Alcan) | British (B.S. 1470-77) | French (AFNOR) | | | | | | | | |
| 99.99 | 1 | A8 | x | x | x* | | | | | |
| 1S | 1B | A5 | x | x | x | | | | | |
| 2S | 1C | A4 | x | x | x | x | | x | x | x |
| 3S | N3 | A-M | x | x | x* | x | | x | x | |
| 4S | | | | x | x | | | x | | |
| 50S | H9 | A-GS | x | x(E) | x | | | x(E) | | |
| 51S | H19 | | x | x | x | x | x(E) | | x x(E) | |
| 55S | | | x | x | x | | | | | |
| 65S | H20 | | x | x | x* | x | x(E) | | x(E) | |
| 951S | H20 | A-SG | | | | x | x(E) | | | |
| 57S | N4 | A-G2 | x | x | x* | | | x | x | |
| M57S | N4 | A-G2 | x | x | x | x | | | | |
| 54S | N5 | A-G3 | x | x | x | x | | | x x(E) | |
| A56S | N6 | A-G5 | x | x | x | x | | | x x(E) | |
| 58S | N7 | A-G7 | x | x | x | x | | | | |
| 24S | | A-U4G | x | x(E) | x* | | | x(E) | | |
| 26S | | | | x(E) | | | | x(E) | | |
| 75S | | | x | x(E) | x | | | x(E) | | |
| 3S Alclad | | | x | | x | | | | | |
| 4S Alclad | | | | x | x | | | x | | |
| 24S Alclad | | | | x | x | | | x | | |
| 75S Alclad | | | | x | x | x | | x | | |
| 26S Alclad | HC15 | | | | | x | | | x | |
| Copper | | | x | x | x | | | x | | x |
| Lead | | | x | x | x | | | x | | x |
| Zinc | | | x | x | x* | | | x | | x |
| Mild Steel | | | | | | x | | | x | x |
| Galvanised Steel | | | | | | | | | x | |

* Exposed at 80 ft. Kure Beach site as well as at 800 ft. site.

x (E) Indicates extrusion.

TABLE II

Chemical composition of aluminium sheet alloys tested at North American sites

| Designations | Composition (%) | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------|-----------------------|----------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|----|
| | Canadian (Alcan) | British (BSS 1470-77) | French (AFNOR) | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti | Cr | Zn |
| OP-99.99 | 1 | A8 | <0.001 | 0.006 | 0.001 | <0.001 | 0.002 | 0.001 | <0.001 | 0.001 | |
| CA-1S-H14 | 1B-H | A5 | 0.02 | 0.25 | | | 0.15 | 0.01 | | | |
| CA-2S-H14 | 1C-H | A4 | 0.02 | 0.42 | | | 0.29 | 0.01 | | | |
| CA-3S-H14 | N3-H | A-M | 0.08 | 0.40 | | 1.12 | 0.23 | 0.01 | | | |
| CA-4S-H14 | | | 0.03 | 0.48 | 1.00 | 1.14 | 0.30 | 0.015 | | | |
| CA-50S-T6 | H9-WF | A-GS | 0.04 | 0.39 | 0.58 | 0.01 | 0.39 | 0.012 | | | |
| GB-51S-T4 | H19-WF | | 0.03 | 0.34 | 0.74 | <0.01 | 0.91 | 0.02 | | | |
| GB-51S-T6 | H19-WF | | 0.03 | 0.35 | 0.72 | 0.01 | 0.93 | 0.02 | | | |
| CA-55S-T6 | | | 0.06 | 0.22 | 1.40 | | 0.65 | 0.01 | | 0.16 | |
| CA-65S-T6 | H20-WF | | 0.36 | 0.37 | 1.06 | | 0.64 | 0.05 | 0.22 | | |
| CA-57S-H14 | N4-H | A-G2 | 0.05 | 0.20 | 2.26 | | 0.14 | 0.03 | 0.23 | | |
| GB-M57S-H24 | N4-H | | 0.09 | 0.31 | 2.12 | 0.30 | 0.15 | 0.015 | | | |
| OP-54S-H24 | M5-H | A-G3 | 0.03 | 0.37 | 3.90 | 0.26 | 0.11 | 0.01 | | | |
| OP-A56S-H12 | N6-H | A-G5 | 0.03 | 0.16 | 5.00 | 0.30 | 0.14 | 0.01 | | | |
| OP-98S-H12 | N7-H | A-G7 | 0.03 | 0.29 | 7.78 | 0.31 | 0.10 | 0.02 | | | |
| CA-24S-T4 | | A-U4G | 4.40 | 0.41 | 1.42 | 0.50 | 0.31 | 0.01 | | | |
| CA-26S-T6 | H15-WF | A-U4G | 4.41 | 0.39 | 0.38 | 0.85 | 0.81 | | | 0.08 | |
| CA-75S-T6 | | A-25G | 1.54 | 0.42 | 2.49 | 0.16 | 0.13 | 0.04 | 0.25 | 5.74 | |
| CA-3S-H14 Alclad * | | | 0.06 | 0.40 | | 1.16 | 0.20 | 0.01 | | <0.01 | |
| CA-4S-H14 Alclad * | | | 0.03 | 0.45 | 0.98 | 1.04 | 0.30 | 0.015 | | | |
| CA-24S-T4 Alclad * | | | 4.72 | 0.25 | 1.53 | 0.60 | 0.15 | | | 0.03 | |
| CA-75S-T6 Alclad * | | | 1.57 | 0.30 | 2.64 | 0.02 | 0.07 | | 0.16 | 5.73 | |

* 1% Zn Nominal Cladding.
+ 1S Cladding.

TABLE III

Chemical composition of aluminium extrusion alloys exposed at Cape Beale and Durban

| Designations | Composition (%) | | | | | | | | | | |
|--------------|------------------|-----------------------|----------------|------|------|------|------|----|----|------|-----|
| | Canadian (Alcan) | British (BSS 1470-77) | French (AFNOR) | Cu | Fe | Mg | Mn | Si | Ti | Cr | Zn |
| CA-24S-T4 | | | 4.56 | 0.29 | 1.35 | 0.57 | 0.13 | | | | |
| CA-26S-T6 | HE15-WF | A-U450 | 4.47 | 0.38 | 0.38 | 0.75 | 0.89 | | | | |
| CA-50S-T5 | HE9-P | A-GS | 0.03 | 0.33 | 0.67 | 0.34 | | | | | |
| CA-75S-T6 | | A-250 | 1.54 | 0.31 | 2.07 | 0.01 | 0.10 | | | 0.16 | 5.9 |

TABLE IV

Chemical composition of non-aluminium alloys

| Alloy | Percent | | | | | | | | |
|------------|---------|------|------|------|-----|------|-------|------|------|
| | S | P | Cu | Fe | Mn | Si | Zn | Pb | C |
| Copper | 0.02 | | 99.9 | 0.01 | | | | | |
| Lead | | | 0.06 | | | | <0.05 | 99.9 | |
| Zinc | | | 0.07 | 0.01 | | | 99.92 | | |
| Mild steel | 0.02 | 0.02 | | | .42 | 0.03 | | | 0.08 |

TABLE V

Chemical composition of sheet specimens exposed at Brixham Hill (aluminium alloys)

| Designations | | | Composition (%) | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------|----------------|-----------------|------|------|------|-------|-------|------|-------|
| Canadian (Alcan) | British (BSS 1470-77) | French (AFNOR) | Cu | Mg | Si | Fe | Mn | Cr | Zn | Ti |
| GB-2S-0 | 1C-0 | A4 | 0.033 | | 0.20 | 0.26 | 0.004 | | | 0.01 |
| GB-2S-H14 | 1C- $\frac{1}{2}$ H | A4 | 0.01 | | 0.23 | 0.25 | 0.005 | | | 0.01 |
| GB-3S-H14 | N3- $\frac{1}{2}$ H | A-M | 0.032 | | 0.20 | 0.35 | 1.05 | | | 0.01 |
| GB-3S-H18 | N3-H | A-M | 0.037 | | 0.18 | 0.32 | 1.18 | | | 0.01 |
| GB-M57S-0 | N4-0 | A-G2 | 0.10 | 2.07 | 0.27 | 0.27 | 0.36 | Trace | | 0.01 |
| GB-M57S-H24 | N4- $\frac{1}{2}$ H | A-G2 | 0.17 | 2.27 | 0.25 | 0.26 | 0.35 | | | 0.01 |
| OP-54S-H24 | N5- $\frac{1}{2}$ H | A-G3 | 0.039 | 3.60 | 0.17 | 0.40 | 0.30 | | | 0.01 |
| OP-A56S-H12 | N6- $\frac{1}{2}$ H | A-G5 | 0.035 | 4.94 | 0.19 | 0.15 | 0.31 | | | 0.01 |
| OP-58S-H12 | N7- $\frac{1}{2}$ H | A-G7 | 0.026 | 7.10 | 0.14 | 0.24 | 0.31 | | | 0.01 |
| GB-B51S-T6 | H30-WP | | 0.038 | 0.72 | 0.87 | 0.27 | 0.70 | | | 0.008 |
| GB-51S-T4 | H19-W | | 0.031 | 0.65 | 1.04 | 0.27 | 0.018 | | | 0.01 |
| GB-51S-T6 | H19-WP | | 0.031 | 0.65 | 0.97 | 0.26 | 0.016 | | | 0.01 |
| GB-65S-T6 | H20-WP | | 0.31 | 1.01 | 0.57 | 0.39 | 0.12 | 0.21 | 0.04 | 0.05 |
| GB-26S-T6 * Alclad (1) | HC15-WP | | 4.22 | 0.43 | 0.76 | 0.32 | 0.80 | | | 0.01 |
| GB-M75S-T6 * Alclad(2) | | | 1.32 | 2.45 | 0.22 | 0.33 | 0.28 | 0.11 | 5.64 | 0.06 |

* Core material (1) 2S cladding (2) 1% Zn (nominal) cladding

WILD STEEL

| Alloy | C % | Mn % | Si % | P % | S % | Cr % | P % |
|------------|------|------|-------|------|------|-------|-------|
| Mild steel | 0.16 | 0.08 | 0.064 | 0.60 | 0.05 | 0.036 | 0.018 |

TABLE VI

Chemical composition of aluminium extrusions exposed on Brixham Raft

| Designations | | | Composition (%) | | | | | | | |
|------------------|--------------------------|----------------|-----------------|------|------|------|-------|------|-------|--|
| Canadian (Alcan) | British (B.S.S. 1470-77) | French (AFNOR) | Cu | Mg | Si | Fe | Mn | Cr | Ti | |
| GB-B51S-T6 | H30-WP | A-80 | 0.015 | 0.72 | 1.01 | 0.38 | 0.48 | - | 0.012 | |
| GB-51S-T6 | H19-WP | | 0.007 | 0.63 | 0.97 | 0.39 | 0.013 | - | 0.012 | |
| GB-65S-WP-T6 | H20-WP | | 0.24 | 1.03 | 0.61 | 0.32 | 0.049 | 0.24 | 0.012 | |

TABLE VII

Chemical compositions of aluminium alloys exposed at Lighthouse Beach

| Designations | | | Composition (%) | | | | | | | | |
|-----------------------|--------------------------|----------------|-----------------|-------|------|------|------|-------|------|------|-------|
| Canadian (Alcan) | British (B.S.S. 1470-77) | French (AFNOR) | Form | Cu | Mg | Si | Fe | Mn | Cr | Zn | Ti |
| GB-2S-H14 | 1C- $\frac{1}{2}$ H | A4 | Sheet | 0.010 | | 0.12 | 0.46 | 0.012 | | | 0.010 |
| GB-3S-H14 | N3- $\frac{1}{2}$ H | A-M | Sheet | 0.023 | | 0.25 | 0.45 | 1.04 | | | 0.010 |
| GB-3S-H18 | N3-H | A-M | Sheet | 0.023 | | 0.27 | 0.45 | 1.07 | | | 0.012 |
| GB-3S-H18 | N3-H | A-M | Sheet ** | 0.023 | | 0.24 | 0.43 | 1.07 | | | 0.012 |
| GB-M57S-H24 | N4- $\frac{1}{2}$ H | A-G2 | Sheet | 0.041 | 0.99 | 0.26 | 0.36 | 0.32 | | | 0.012 |
| GB-M57S-H26 | N4- $\frac{3}{4}$ H | A-G2 | Sheet | 0.041 | 2.04 | 0.26 | 0.33 | 0.36 | | | 0.012 |
| GB-54S-H24 | N5- $\frac{1}{2}$ H | A-G3 | Sheet | 0.015 | 3.52 | 0.09 | 0.19 | 0.34 | | | 0.010 |
| GB-A56S-H22 | N6- $\frac{1}{2}$ H | A-G5 | Sheet | 0.031 | 5.06 | 0.09 | 0.21 | 0.24 | | | 0.010 |
| GB-51S-T4 | H19-W | | Sheet | 0.017 | 0.66 | 0.95 | 0.27 | 0.008 | | | 0.010 |
| GB-51S-T6 | H19-WP | | Sheet | 0.017 | 0.66 | 0.97 | 0.29 | 0.010 | | | 0.010 |
| GB-26S-T4 | H15-W | A-U45G | Sheet | 4.15 | 0.48 | 0.81 | 0.35 | 0.75 | | | 0.012 |
| GB-26S-T6 | H15-WP | A-U45G | Sheet | 4.12 | 0.48 | 0.81 | 0.35 | 0.74 | | | 0.012 |
| * GB-26S-T4 Alclad(1) | HC15-W | | Sheet | 4.25 | 0.50 | 0.80 | 0.39 | 0.78 | | | 0.013 |
| * GB-26S-T6 Alclad | HC15-WP | | Sheet | 4.28 | 0.50 | 0.82 | 0.36 | 0.78 | | | 0.013 |
| * GB-M75S-T6Alclad(2) | | | Sheet | 1.22 | 2.55 | 0.19 | 0.33 | 0.27 | 0.11 | 6.05 | 0.05 |
| GB-A56S-F | N6-M | A-G5 | Extrusion | 0.037 | 5.12 | 0.14 | 0.26 | 0.58 | | | 0.010 |
| GB-54S-F | N5-M | | Extrusion | 0.030 | 3.85 | 0.14 | 0.22 | 0.66 | | | 0.010 |
| GB-51S-T6 | H19-WP | | Extrusion | 0.037 | 0.66 | 1.02 | 0.32 | 0.014 | | | 0.010 |
| GB-65S-T6 | H20-WP | | Extrusion | 0.30 | 0.85 | 0.66 | 0.35 | 0.020 | 0.23 | | 0.015 |

* Core material.

** Corrugated.

(1) 2S cladding.

(2) 1% Zn nominal cladding.

TABLE VIII

Ten years Corrosion rates calculated from weight losses for three North American sites

| Alloy | Mils Per Year | | |
|------------------|---------------|------------|-------------------|
| | Halifax | Cape Beale | Kure Beach (800') |
| | OP-99-99 | 0.038 | 0.003 |
| CA-1S-H16 | 0.040 | 0.001 | 0.003 |
| CA-2S-H14 | 0.044 | 0.001 | 0.005 |
| CA-3S-H14 | 0.047 | 0.001 | 0.004 |
| CA-4S-H14 | | 0.015 | 0.003 |
| CA-50S-T6 | 0.042 | | 0.008 |
| CA-51S-T4 | 0.041 | 0.004 | 0.003 |
| CA-51S-T6 | 0.042 | 0.001 | 0.004 |
| CA-55S-T6 | 0.042 | 0.001 | 0.003 |
| CA-65S-T6 | 0.044 | 0.001 | 0.005 |
| CA-57S-H34 | 0.039 | 0.001 | 0.005 |
| GB-M57S | | 0.002 | 0.004 |
| OP-54S-H14 | 0.052 | 0.001 | 0.003 |
| OP-A56S-H12 | 0.052 | 0.001 | 0.003 |
| OP-58S-H12 | 0.053 | 0.001 | 0.002 |
| CA-24S-T4 | 0.092 | | 0.009 |
| CA-75S-T6 | *** | | *** |
| CA-3S-H14 Alclad | 0.045 | | 0.005 |
| CA-4S-H14 Alclad | | 0.010 | 0.003 |
| CA-24S-T4 Alclad | | 0.002 | |
| CA-75S-T6 Alclad | | 0.003 | 0.003 |
| Zinc | 0.245 | 0.062 | 0.034 |
| Copper | | 0.020 | 0.035 |
| Lead | | 0.028 | 0.036 |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

*** Exfoliation corrosion.

TABLE X

Maximum penetration of alclad aluminium alloys exposed five and ten years at two North American sites

| Alloy | Cladding Thickness in Mils | Maximum Pit Depth - Mils | | | | | | | |
|------------------|----------------------------|--------------------------|----------|---------|----------|------------|----------|---------|----------|
| | | Halifax | | | | Cape Beale | | | |
| | | Upper | | Under | | Upper | | Under | |
| | | 5 Years | 10 Years | 5 Years | 10 Years | 5 Years | 10 Years | 5 Years | 10 Years |
| CA-3S-H14 Alclad | 2.6 | 2.6 | 2.1 | 6.3 | 1.6 | | | | |
| CA-4S-H14 Alclad | 0.9 | | | | 1.6 | 0.8 | 5.2 | 1.9 | |
| CA-24S-T4 Alclad | 2.5 | | | | 1.4 | 0.8 | 1.6 | 0.9 | |
| CA-75S-T6 Alclad | 3.3 | | | | 2.7 | 1.7 | 3.1 | 2.6 | |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

TABLE IX

Maximum penetration on unclad aluminium alloys exposed five and ten years at two North American sites (determined Metallographically)

| Alloy | Maximum Pit Depths - Mils | | | | | | | |
|-------------|---------------------------|----------|---------|----------|------------|----------|---------|----------|
| | Halifax | | | | Cape Beale | | | |
| | Upper | | Under | | Upper | | Under | |
| | 5 Years | 10 Years | 5 Years | 10 Years | 5 Years | 10 Years | 5 Years | 10 Years |
| OP-99-99 | 3.4 | 2.6 | 3.5 | 5.2 | 1.3 | 0.8 | 1.8 | 0.4 |
| CA-1S-H16 | 2.8 | 2.9 | 3.2 | 2.6 | 7.8 | 0.9 | 1.0 | 0.5 |
| CA-2S-H14 | 3.9 | 3.8 | 7.4 | 2.9 | 5.2 | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| CA-3S-H14 | 2.1 | 2.1 | 2.4 | 2.1 | 1.6 | 0.0 | 5.2 | 0.0 |
| CA-4S-H14 | | | | | 2.6 | 2.5 | 2.0 | 1.2 |
| CA-50S-T6 | 3.5 | 3.9 | 13.0 | 5.2 | | | | |
| CA-51S-T4 | 4.7 | 9.1 | 8.4 | 4.2 | 12.9* | 0.4 | * | 5.0 |
| CA-51S-T6 | 5.3 | 8.7 | 5.9 | 10.4 | 5.2* | 3.3 | * | 0.3 |
| CA-55S-T6 | 5.7* | 3.3 | * | 3.5 | 1.6* | 0.7 | * | 0.3 |
| CA-65S-T6 | | | | | 1.3* | 0.3 | * | 2.4 |
| CA-57S-H34 | 2.0 | 2.0 | 2.4 | 5.2 | 1.3 | 0.7 | 2.2 | 0.6 |
| GB-M57S-H24 | | | | | 26.5 | 24.7 | 11.2 | 2.3 |
| OP-54S-H24 | 4.6 | 3.9 | 9.5 | 6.5 | 15.3 | 0.6 | 1.0 | 0.3 |
| OP-A56S-H12 | 3.4 | 6.5 | 3.9 | 3.9 | 2.6 | 0.3 | 3.0 | 0.3 |
| OP-58S-H12 | 3.9 | 6.5 | 5.9 | 3.9 | 1.7 | 2.6 | 6.1 | 0.4 |
| CA-75S-T6 | 2.2 | | 2.2 | | | | | |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

* Results listed under « upper », but actual side uncertain.

TABLE XI

Maximum penetration on CA-3S-H14 Alloy exposed five and ten years at four North American sites

| Test Site | Maximum Pit Depth - Mils | | | |
|--------------------|--------------------------|----------|---------|----------|
| | Upper | | Under | |
| | 5 Years | 10 Years | 5 Years | 10 Years |
| Cape Beale | 0.7 | 0.0* | 0.0* | 0.0* |
| Kure Beach 800 ft. | 2.4 | 3.5 | 1.0 | 1.2 |
| Kure beach 80 ft. | 1.6 | 4.0 | 0.8 | 1.3 |
| Halifax | 2.1 | 2.1 | 2.4 | 2.1 |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

* No pitting observed.

TABLE XII

Corrosion rate maximum depth of penetration and type of attack on extrusion alloys exposed at Cape Beale

| Alloy | Corrosion rates Mils per year (Calculated from weight losses) | | | Maximum Penetration Mils | | | Type of Attack |
|-----------|---------------------------------------------------------------|---------|----------|--------------------------|---------|----------|-------------------------------------------------------|
| | 2 Years | 5 Years | 10 Years | 2 Years | 5 Years | 10 Years | |
| | CA-50S-T5 (Anodised) | - | - | - | - | - | |
| CA-50S-T5 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 3 | 3 | 7 | Shallow pitting |
| CA-24S-T4 | 0.003 | 0.001 | 0.003 | 6 | 5 | 27 | Pitting and exfoliation |
| CA-26S-T6 | 0.020 | 0.011 | 0.007 | 8 | 10 | 12 | General and some exfoliation |
| CA-75S-T6 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 4 | 3 | 3 | Shallow pitting and slight intercrystalline corrosion |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

TABLE XIII

Percentage loss in ultimate tensile strength of sheet panels exposed 10 years at three North American sites

| Alloy | % Loss | | |
|------------------|---------|------------|------------|
| | Halifax | Cape Beale | Kure Beach |
| OP-99.99 | 0.7 | 2.2 | 1.7 |
| CA-1S-H16 | 3.3 | 3.2 | -5.3 |
| CA-2S-H14 | 2.4 | -1.6 | 0.3 |
| CA-3S-H14 | 5.9 | -0.5 | -0.6 |
| CA-4S-H14 | | 1.0 | 0.9 |
| CA-50S-T6 | 7.0 | | 3.0 |
| CA-51S-T4 | 8.2 | 5.5 | -2.0 |
| CA-51S-T6 | 9.2 | -1.6 | 1.5 |
| CA-55S-T6 | 2.8 | -0.8 | -0.4 |
| CA-65S-T6 | 4.0 | 0.0 | 1.4 |
| CA-57S-H34 | 4.6 | 0.2 | -1.2 |
| GB-M57S-H24 | | -0.6 | 2.1 |
| OP-54S-H24 | 7.8 | 2.1 | 3.5 |
| OP-A56S-H12 | 9.1 | 3.6 | 0.2 |
| OP-58S-H12 | 7.2 | -0.7 | 1.1 |
| CA-24S-T4 | 7.1 | | 9.3 |
| CA-75S-T6 | * | | * |
| CA-3S-H14 Alclad | 6.7 | | 6.0 |
| CA-4S-H14 Alclad | | 1.7 | 0.2 |
| CA-24S-T4 Alclad | | 0.2 | |
| CA-75S-T6 Alclad | | 1.0 | -0.1 |
| Zinc | 7.6 | 6.7 | 2.1 |
| Copper | | -2.4 | -1.4 |

* No results available.

— Gain in properties.

TABLE XIV

Percentage losses in elongation (on 2 in. Gauge Length) of sheet panels exposed ten years at three North American sites

| Alloy | Percent loss (in 2 in.) | | |
|------------------|-------------------------|------------|------------|
| | Halifax | Cape Beale | Kure Beach |
| OP-99.99 | 15 | -1 | -13 |
| CA-1S-H16 | -8 | -15 | -10 |
| CA-2S-H14 | 8 | -1 | -4 |
| CA-3S-H14 | 10 | -4 | 13 |
| CA-4S-H14 | | 12 | 5 |
| CA-50S-T6 | 9 | | 6 |
| GB-51S-T4 | 8 | 4 | 2 |
| GB-51S-T6 | 43 | 1 | 13 |
| CA-55S-T6 | 7 | -2 | -6 |
| CA-65S-T6 | 9 | 2 | 7 |
| CA-57S-H34 | 9 | 1 | -3 |
| GB-M57S-H24 | | -11 | 2 |
| OP-54S-H24 | 10 | 1 | 0 |
| OP-A56S-H12 | 17 | 12 | 2 |
| OP-58S-H12 | 20 | 9 | 8 |
| CA-24S-T4 | 16 | | 37 |
| CA-75S-T6 | * | | * |
| CA-3S-H14 Alclad | -14 | | -3 |
| CA-4S-H14 Alclad | | 14 | 0 |
| CA-24S-T4 Alclad | | 12 | |
| CA-75S-T6 Alclad | | 11 | 6 |
| Zinc | -8 | 7 | 9 |
| Copper | | -4 | 0 |

* No results available.

— Gain in properties.

TABLE XV

Losses in tensile properties of sheet panels exposed two, five and ten years at Kure Beach 80 foot site

| Alloy | Per Cent Loss | | | | | |
|------------|-------------------|---------|----------|------------|---------|----------|
| | Ultimate strength | | | Elongation | | |
| | 2 Years | 5 Years | 10 Years | 2 Years | 5 Years | 10 Years |
| OP-99.99 | -10.4 | -17.4 | -7.9 | 52.2 | 54.5 | 46.8 |
| CA-3S-H14 | -2.2 | -2.8 | -2.5 | 1.5 | 7.7 | 4.3 |
| CA-65S-T6 | -0.3 | -0.3 | 1.9 | 5.1 | 2.6 | 5.0 |
| CA-57S-H34 | 1.2 | 1.0 | -0.3 | 0.0 | 5.6 | 1.1 |
| CA-24S-T4 | 2.0 | 1.2 | 3.0 | 4.2 | 20.0 | 9.3 |
| ZINC | 1.8 | 5.3 | 6.9 | -0.6 | 4.9 | -2.5 |

— Indicates gain in properties.

TABLE XVI

Percentage loss in tensile properties of sheet materials after ten years exposure at Brixham Hill

| Alloy | % loss in properties after 10 Years | | |
|-------------------|-------------------------------------|--------|------|
| | 0.1% P.S. | U.T.S. | EL |
| GB-2S-0 | 0.0 | 3.7 | -1.9 |
| GB-2S-H14 | -2.0 | 1.4 | 0.0 |
| GB-3S-H14 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| GB-3S-H18 | 3.8 | 1.6 | 6.7 |
| GB-M57S-0 | -2.2 | 0.8 | 7.5 |
| GB-M57S-H24 | 0.0 | 2.9 | -2.6 |
| OP-54S-H14 | 4.0 | 1.7 | 0.0 |
| OP-56S-H12 | 0.8 | 1.0 | 12.5 |
| OP-58S-H12 | 2.1 | 1.7 | 5.9 |
| GB-D51S-T6 | 4.9 | 3.2 | 14.8 |
| GB-51S-T4 | 1.7 | 0.0 | 3.4 |
| GB-51S-T6 | 4.5 | 5.7 | 20.9 |
| GB-65S-T6 | 2.9 | 2.5 | 4.4 |
| GB-26S-T6 Alclad | -2.1 | -1.4 | -5.6 |
| GB-M75S-WP Alclad | 0.4 | -0.9 | 0.0 |
| Mild steel | 1.9 | 24.2 | 41.8 |

— Indicates a gain in properties.

TABLE XVII

Tensile properties of GB-B51S, GB-51S and GB-65S
WP 1/8 in. Thick extrusion after exposure on raft
(Brixham Harbour) (each value is the average of 5 results)

| BRIXHAM | | | | |
|------------|------------------------|-----------------------|--------------------|------------------|
| Alloy | Exposure time (months) | 0.1% P.S. tons/sq.in. | U.T.S. tons/sq.in. | EL % on 2 in. |
| GB-B51S-T6 | 0 | 17.3 | 19.9 | 11 |
| | 3 | 16.6 | 20.2 | 11 |
| | 6 | 18.5 | 21.1 | 10 $\frac{1}{4}$ |
| | 9 | 19.5 | 22.2 | 11 $\frac{1}{4}$ |
| | 12 | 19.7 | 22.3 | 10 $\frac{1}{2}$ |
| | 15 | 19.7 | 22.4 | 11 $\frac{3}{4}$ |
| | 18 | 18.8 | 21.3 | 10 $\frac{3}{4}$ |
| | 21 | 18.5 | 21.0 | 11 |
| | 24 | 18.3 | 20.7 | 10 |
| | 36 | 18.5 | 20.4 | 10 |
| GB-51S-T6 | 0 | 17.6 | 20.1 | 12 $\frac{1}{4}$ |
| | 3 | 18.2 | 20.2 | 9 |
| | 6 | 15.5 | 19.9 | 9 $\frac{1}{4}$ |
| | 9 | 17.3 | 19.8 | 9 $\frac{1}{2}$ |

TABLE XVII (continued)

| Alloy | Exposure time (months) | 0.1% P.S. tons/sq.in. | U.T.S. tons/sq.in. | EL % on 2 in. |
|-----------|------------------------|-----------------------|--------------------|------------------|
| GB-51S-T6 | 12 | 17.1 | 19.6 | 9 |
| | 15 | 17.1 | 19.4 | 9 |
| | 18 | 17.6 | 19.7 | 8 |
| | 21 | 17.6 | 18.3 | 7 $\frac{1}{2}$ |
| | 24 | 17.1 | 19.3 | 8 $\frac{1}{2}$ |
| | 36 | 17.7 | 19.6 | 7 $\frac{3}{4}$ |
| GB-65S-T6 | 60 | 16.9 | 19.2 | 7.7 |
| | 0 | 17.3 | 20.0 | 11 $\frac{3}{4}$ |
| | 3 | 17.4 | 20.1 | 9 $\frac{3}{4}$ |
| | 6 | 15.8 | 17.5 | 12 $\frac{1}{2}$ |
| | 9 | 17.6 | 19.8 | 10 $\frac{1}{4}$ |
| | 12 | 15.6 | 17.4 | 12 $\frac{1}{2}$ |
| | 15 | 16.0 | 18.2 | 12 |
| | 18 | 16.8 | 18.8 | 11 $\frac{1}{4}$ |
| | 21 | 16.1 | 17.8 | 12 $\frac{1}{4}$ |
| | 24 | 15.3 | 17.4 | 10 $\frac{3}{4}$ |
| 36 | 17.2 | 19.9 | 10 $\frac{1}{2}$ | |
| 60 | 15.6 | 17.1 | 12.6 | |

TABLE XVIII

Depth of attack after exposure
for up to ten years at Brixham Hill

| Alloy | Surface | Depth of attack (mils) | |
|-------------------|---------|------------------------|---------------------------|
| | | Maximum depth | Mean of five deepest pits |
| GB-2S-0 | Upper | 2.0 | 1.4 |
| | Lower | 2.7 | 1.9 |
| GB-2S-H14 | Upper | 2.0 | 1.4 |
| | Lower | 3.0 | 2.0 |
| GB-3S-H14 | Upper | 2.0 | 1.5 |
| | Lower | 2.0 | 2.0 |
| GB-3S-H18 | Upper | 1.4 | 1.3 |
| | Lower | 2.0 | 1.8 |
| GB-M57S-0 | Upper | 2.0 | 1.4 |
| | Lower | 3.2 | 2.6 |
| GB-M57S-H24 | Upper | 4.0 | 3.2 |
| | Lower | 3.3 | 2.4 |
| OP-54S-H24 | Upper | 2.7 | 2.0 |
| | Lower | 3.3 | 2.1 |
| OP-A56S-H12 | Upper | 5.0 | 4.0 |
| | Lower | 5.3 | 4.1 |
| OP-58S-H12 | Upper | 6.0 | 3.3 |
| | Lower | 4.7 | 3.5 |
| GB-B51S-T6 | Upper | 8.0 | 6.0 |
| | Lower | 4.7 | 3.5 |
| GB-51S-T4 | Upper | 5.0 | 3.0 |
| | Lower | 3.0 | 2.2 |
| GB-51S-T6 | Upper | 5.3 | 4.0 |
| | Lower | 8.0 | 5.0 |
| GB-65S-T6 | Upper | 3.4 | 2.8 |
| | Lower | 3.0 | 2.5 |
| GB-26S-T6 Alclad | Upper | 2.0 | 1.8 |
| | Lower | 3.0 | 2.0 |
| GB-M75S-T6 Alclad | Upper | 4.0 | 3.4 |
| | Lower | 3.3 | 3.0 |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

TABLE XIX

Corrosion rates calculated from weight losses for aluminium
sheet materials exposed at Durban

| Aluminium Alloy | Mils per Year | | |
|------------------|---------------|-------|-------|
| | 2 Yr | 5 Yr | 10 Yr |
| CA-2S-H14 | 0.048 | 0.038 | 0.025 |
| CA-3S-H14 | 0.048 | 0.036 | 0.029 |
| CA-4S-H14 | 0.044 | 0.036 | * |
| CA-57S-H34 | 0.034 | 0.032 | 0.024 |
| CA-65S-T6 | 0.060 | 0.049 | 0.035 |
| CA-4S-H14 Alclad | 0.050 | 0.041 | * |
| CA-24S-T4 Alclad | 0.048 | 0.032 | 0.030 |
| CA-75S-T6 Alclad | 0.055 | 0.041 | 0.031 |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

* Panels lost from rack.

TABLE XX

Amount of corrosion on aluminium extrusions exposed at Durban

| Alloy | Corrosion rates mils per year (Calculated from weight losses) | | | Maximum Penetration (mils) | | | |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|----------------------------------|------------|-------------|---------------------------------------------------------------------|
| | 2 Years | 5 Years | 10 Years | 2 Years | 5 Years | 10 Years | |
| CA-50S-T5 (Anodised) | | | | 16 | 16 | 40 | Pitting with some intercrystalline attack |
| CA-50S-T5 | 0.022 | 0.016 | 0.010 | 12 | 12 | 21 | Pitting with some intercrystalline attack |
| CA-24S-T4 | 0.05 | 0.042 | 0.024 | 6 | 6 | 110 | Severe exfoliation |
| CA-26S-T6 | 0.058 | 0.056 | 0.038 | 6 | 4 | 11 | Pitting with some exfoliation |
| CA-75S-T6 | 0.05 | 0.07 | 0.068 | 2 | 4 | 0* | General corrosion with pitting and intercrystalline attack |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

* None of original surface left so that actual depth could not be determined.

TABLE XXII

Depth of attack on aluminium alloys after one, two and three years on Lighthouse Beach

| Alloy | Form | Exposure time (yr) | Upper Surface | | Lower Surface | |
|---------------------|---------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|
| | | | Max. depth (Mils) | Mean of Five Deep- est areas of attack (mils) | Max. depth (Mils) | Mean of Five deep- est areas of attack (mils) |
| GB-25S-H14 | Sheet | 1 | -* | - | - | - |
| | | 2 | 4 | 3.2 | 5 | 3.2 |
| | | 3 | 6 | 4.4 | 4 | 3.2 |
| GB-35S-H14 | Sheet | 1 | - | 1.6 | 3 | 2.4 |
| | | 2 | 2 | 2.6 | 4 | 3.0 |
| | | 3 | 3 | - | - | - |
| GB-35S-H18 | Sheet | 1 | - | 2.2 | 2 | 1.4 |
| | | 2 | 3 | - | 2 | - |
| | | 3 | 2 | - | 2 | - |
| | + Sheet | 1 | - | - | 3 | 1.6 |
| | | 2 | 2 | 1.4 | 3 | - |
| | | 3 | 2 | - | 2 | - |
| GB-M57S-H24 | Sheet | 1 | - | 1.6 | 2 | 1.2 |
| | | 2 | 2 | 2.0 | 2 | 1.4 |
| | | 3 | 2 | - | - | - |
| GB-M57S-H26 | Sheet | 1 | - | 2.8 | 3 | 3.0 |
| | | 2 | 5 | - | 1 | - |
| | | 3 | 3 | - | 3 | - |
| GB-54S-H24 | Sheet | 1 | - | - | - | - |
| | | 2 | 3 | 2.2 | 5 | 3.5 |
| | | 3 | 3 | 2.2 | 3 | 2.2 |
| GB-A56S-H22 | Sheet | 1 | 9 | 7.0 | 5 | 4.0 |
| | | 2 | 6 | 5.0 | 6 | 5.4 |
| | | 3 | 6 | 5.2 | 6 | 5.4 |
| GB-51S-T4 | Sheet | 1 | - | 3.0 | 5 | 3.4 |
| | | 2 | 3 | 3.2 | 10 | 5.8 |
| | | 3 | 4 | - | - | - |
| GB-51S-T6 | Sheet | 1 | 5 | 5.0 | - | - |
| | | 2 | 8 | 5.2 | 13 | 8.0 |
| | | 3 | 6 | 5.2 | 7 | 5.8 |
| GB-26S-T4 | Sheet | 1 | 4 | 3.2 | 5 | 4.6 |
| | | 2 | 3 | 2.8 | 3 | 3.0 |
| | | 3 | 7 | 4.4 | 5 | 4.4 |
| GB-26S-T6 | Sheet | 1 | 7 | 6.4 | 7 | 6.2 |
| | | 2 | 5 | 4.6 | 5 | 4.2 |
| | | 3 | 7 | 6.8 | 13 | 9.4 |
| GB-26S-T4 Alclad | Sheet | 1 | - | - | - | - |
| | | 2 | 3 | 1.4 | 2 | 1.4 |
| | | 3 | 2 | 1.2 | 1 | - |

TABLE XXI

Aluminium sheet property losses after 2.5 and 10 years exposure at Durban

| Aluminium Alloy | Percentage loss U.T.S. | | | Percentage loss elong. | | |
|--------------------|---------------------------|-------|------|---------------------------|-------|------|
| | 2 Yr. | 5 Yr. | 10Yr | 2 Yr. | 5 Yr. | 10Yr |
| CA-25S-H14 | 0 | 0.4 | 1.2 | 10 | 8 | 10 |
| CA-35S-H14 | 1.1 | 1.7 | 0.8 | 6 | 5 | 6 |
| CA-45S-H14 | 3.1 | 12.4 | * | 4 | 38 | * |
| CA-57S-H34 | 1.6 | 0.9 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| CA-65S-T6 | 0.4 | 1.3 | 2.6 | 6 | 8 | 7 |
| CA-45S-H14 Alclad | 0.7 | 1.3 | * | 5 | 2 | * |
| CA-24S-T4 Alclad | 0 | 2.7 | 0.2 | 0 | 0 | 0 |
| CA-75S-T6 Alclad | 0 | 2.3 | 0.7 | 0 | 14 | 0 |

* Panels lost from exposure racks.

TABLE XXII (continued)

| Alloy | Form | Exposure time (yr) | Upper Surface | | Lower Surface | |
|----------------------|-----------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|
| | | | Max. depth (Mils) | Mean of Five Deep- est areas of attack (mils) | Max. depth (Mils) | Mean of Five Deep- est areas of attack (mils) |
| GB-26S-T6 Alclad | Sheet | 1 | -* | - | - | - |
| | | 2 | 1 | 1.0 | 1 | 1.0 |
| GB-M75S-T6 Alclad | Sheet | 1 | - | 2.4 | 3 | 2.2 |
| | | 2 | 3 | 2.6 | 3 | - |
| | | 3 | 3 | - | 3 | - |
| GB-A56S-P | Extrusion | 1 | 7 | 5.0 | - | - |
| | | 2 | 1 | 1.0 | 1 | 1.0 |
| | | 3 | 3 | - | 14 | 9.8 |
| GB-54S-P | Extrusion | 1 | - | 1.5 | - | - |
| | | 2 | 2 | 6 | 7 | 3.5 |
| | | 3 | 2 | - | - | - |
| GB-51S-T6 | Extrusion | 1 | 6 | 4.2 | - | - |
| | | 2 | 4 | 2.3 | 6 | 3.8 |
| | | 3 | 6 | 5.4 | 36 | 18.6 |
| GB-65S-T6 | Extrusion | 1 | 3 | 2.8 | - | - |
| | | 2 | 5 | 4.4 | 4 | 3.2 |
| | | 3 | 3 | 2.6 | 5 | 4.2 |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

+ Corrugated.

-* Indicates attack < 1 mil.

TABLE XXIII

Losses in ultimate strength and elongation after 2 and 5 year exposure periods of the short-term atmospheric specimens

| Test site | U.T.S. - % Loss | | | | | | Elong. - % Loss | | | | | |
|--------------|-----------------|------|--------|------|------|------|-----------------|----|--------|-----|------|----|
| | Alum. | | Copper | | Zinc | | Alum. | | Copper | | Zinc | |
| | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 |
| Chebuoto | -1.0 | -0.4 | 1.5 | 0.6 | 2.1 | -5.9 | 10 | 16 | -16 | -8 | 2 | 6 |
| Brixham | 1.2 | 1.4 | 0.0 | -1.3 | 3.6 | 3.7 | 10 | 12 | -7 | -18 | 11 | 0 |
| Sable Island | 5.6 | 1.9 | -2.2 | -0.6 | 2.1 | -0.4 | 9 | 21 | -7 | -8 | 11 | 16 |
| Singapore | -0.6 | * | 0.4 | 1.5 | 0.0 | 1.0 | 1 | 9 | -8 | -19 | 5 | 12 |
| Kassa Island | -0.6 | -1.0 | 1.5 | -0.1 | 3.2 | 0.1 | 9 | 9 | -8 | -20 | 36 | 12 |
| Gautemala | -1.1 | * | 1.7 | * | -6.0 | * | 1 | 8 | 9 | -8 | -10 | 4 |
| Lagos | -0.3 | 0.4 | 0.6 | 0.9 | 4.8 | 7.9 | 8 | 9 | -8 | -10 | 4 | 5 |
| Nihama City | -0.8 | 0.4 | 2.1 | 0.8 | 3.8 | 4.8 | 6 | 14 | -16 | -4 | 3 | 3 |

- Indicates a gain in properties.

* Either lost or still exposed.

TABLE XXIV

Corrosion rates of five metals exposed at eight locations for two and five years (except where indicated)

| Site | Corrosion Rate - Mils Per Year | | | | | | | | | |
|----------------|--------------------------------|----------------------|--------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Aluminium | | Copper | | Lead | | Zinc | | Mild Steel | |
| | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 | 2 | 5 |
| Chebucto | 0.022 | 0.011 | 0.053 | 0.029 | + | + | 0.107 | 0.070 | 1.63 | 0.80 |
| Brixham | 0.026 | 0.017 | 0.040 | 0.040 | + | + | 0.045 | 0.054 | 1.15 | 0.95 |
| Sand Heads | * | 0.007 ⁽²⁾ | * | 0.025 ⁽²⁾ | * | 0.04 ⁽²⁾ | * | 0.048 ⁽²⁾ | * | * |
| Sable Island | 0.091 ⁽¹⁾ | 0.060 ⁽²⁾ | 0.063 | 0.031 | 0.085 | 0.084 | 0.140 | 0.108 | 16.90 ⁽¹⁾ | 13.30 ⁽³⁾ |
| Singapore | 0.000 | + | 0.050 | 0.051 | 0.056 | + | 0.033 | 0.038 | 0.29 | 0.27 |
| Kassa Island | 0.009 | 0.006 | 0.032 | 0.037 | 0.053 | 0.042 | 0.089 | 0.061 | 0.85 | 0.97 |
| Guatemala | 0.011 | 0.009 ⁽²⁾ | 0.138 | 0.073 ⁽²⁾ | 0.059 | 0.033 ⁽²⁾ | 0.193 | 0.164 ⁽²⁾ | 10.5 | * ⁽⁴⁾ |
| Lagos, Nigeria | 0.021 | 0.020 | 0.126 | 0.116 | 0.064 | 0.061 ⁽⁴⁾ | 0.552 | 0.502 | >14.5 | 14.3 |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

+ Panel lost at site or not exposed.

* Still exposed.

(1) 1 year exposure period.

(3) 0.5 year exposure period.

(2) 4 year exposure period.

(4) 2.7 year exposure period.

TABLE XXVI

Maximum pit depths on crevice specimens exposed for five years to a marine atmosphere

TABLE XXV

Order of corrosivity of atmospheric test sites for five metals after five years' exposure

| Test Site | Type of Atmosphere | Order of Corrosivity | | | | |
|--------------|--------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | Al | Cu | Pb | Zn | Steel |
| Sable Island | Marine | 1 | 11 | 2 | 6 | 5 |
| Halifax * | Industrial Marine | 2 | 5 | 3 | 2 | 3 |
| Durban * | Marine Industrial | 3 | 4 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | 3 ⁽¹⁾ | 2 ⁽¹⁾ |
| Niihama City | Marine Industrial | 4 | 2 | 4 | 4 | 7 |
| Lagos | Tropical marine | 5 | 3 | 5 | 1 | 1 |
| Brixham | Marine | 6 | 8 | - | 10 | 9 |
| Chebucto * | Marine | 7 | 12 | - | 8 | 11 |
| Guatemala | Tropical marine | 8 | 1 | 6 | 5 | 6 |
| Kure Beach * | Marine | 9 | 7 | 9 | 11 | 10 |
| Kassa Island | Tropical marine | 10 | 10 | 8 | 9 | 8 |
| Cape Beale * | Marine | 11 | 9 | 10 | 7 | 4 |
| Singapore | Tropical marine | 12 | 6 | 7 | 12 | 12 |

* Results from long term atmospheric tests.

(1) Results not given in this paper.

| Alloy | | Type of Crevice | Max. Pit Depth (mils) | | | |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------------|-------|-----------------|-------|
| Base Plate | Cover | | Inside crevice | | Outside surface | |
| | | | Base | Cover | Base | Cover |
| CA-B54S-F Plate | CA-B54S-F Plate | tight | 6 | 2 | 0 | 3 |
| CA-B54S-F Plate | CA-B54S-F Plate | open | 5 | 8 | 0 | 1 |
| CA-B54S-F Plate | CA-65S-T6 Plate | tight | 5 | 0 | 0 | 0 |
| CA-B54S-F Plate | CA-65S-T6 Plate | open | 8 | 2 | 0 | 0 |
| CA-B54S-F Plate | CA-A56S-F Extr. | tight | 5 | 2 | 0 | 2 |
| CA-B54S-F Plate | CA-A56S-F Extr. | open | 2 | 0 | 0 | 0 |
| CA-B54S-F Plate | CA-65S-T6 Extr. | tight | 8 | 3 | 2 | 1 |
| CA-B54S-F Plate | CA-65S-T6 Extr. | open | 9 | 2 | 0 | 0 |
| CA-B54S-F Plate | GB-B51S-T6 Extr. | tight | 3 | 2 | 0 | 0 |
| CA-B54S-F Plate | GB-B51S-T6 Extr. | open | 2 | 0 | 2 | 0 |
| CA-65S-T6 Plate | CA-65S-T6 Extr. | tight | 8 | 4 | 0 | 1 |
| CA-65S-T6 Plate | CA-65S-T6 Extr. | open | 30 | 8 | 1 | 2 |
| CA-A56S-F Extr. | CA-A56S-F Extr. | tight | 2 | 0 | 1 | 1 |
| CA-A56S-F Extr. | CA-A56S-F Extr. | open | 2 | 4 | 0 | 6 |
| GB-B51S-T6 Plate | GB-B51S-T6 Extr. | tight | 8 | 9 | 0 | 0 |
| GB-B51S-T6 Plate | GB-B51S-T6 Extr. | open | 14 | 1 | 0 | 0 |
| CA-57S-H34 Plate | CA-57S-H34 Extr. | tight | 2 | 0 | 0 | 4 |
| CA-57S-H34 Plate | CA-57S-H34 Extr. | open | 3 | 2 | 3 | 0 |
| CA-65S-T6 Plate | CA-65S-T6 Extr. | tight | 9 | 10 | 1 | 0 |
| CA-65S-T6 Plate | CA-65S-T6 Extr. | open | 4 | 3 | 0 | 4 |
| GB-B51S-T6 Plate | GB-B51S-T6 Extr. | tight | 18 | 3 | 3 | 0 |
| GB-B51S-T6 Plate | GB-B51S-T6 Extr. | open | 4 | 2 | 2 | 0 |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

TABLE XXVII

Percentage weight loss of aluminium due to galvanic corrosion
(Wire-on-bolt assemblies exposed for 3 months)

| Location | Bolt Material | | | | | | | |
|------------------|---------------|--------|------------|------|-------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | Graphite | Copper | Mild Steel | Lead | Monel | Stair- less steel | Chromium plated Steel | Zinc Plated Steel |
| Kure Beach 80 ft | 59 | 33 | 43 | 11 | 13 | 7.3 | 1.1 | 0.4 |
| Cape Beale | 46 | 36 | 29 | 41 | 12 | 0.9 | 0.3 | - |
| Chebuco | 57 | 15 | 21 | 4.0 | 3.2 | 0.2 | 3.0 | -1.3 |
| Kure Beach 800ft | 21 | 10 | 11 | 6.0 | 0.7 | 4.4 | 0.2 | 0.0 |
| Durban | 9.6 | 19 | 19 | 9.0 | 9.0 | 6.9 | 3.9 | -0.7 |
| Vancouver | 5.1 | 5.0 | 23 | 19 | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Halifax | 4.4 | 12 | 0.2 | 0.0 | 2.4 | 1.1 | -0.1 | -0.2 |
| Montreal | 3.2 | 6.5 | 0.2 | -0.2 | 1.3 | 0.2 | 0.0 | -0.2 |
| Toronto | 2.8 | 4.8 | 0.5 | 0.0 | 1.9 | 0.4 | 0.0 | 0.0 |
| Kingston | 9.0 | 5.3 | 3.2 | 0.0 | 2.2 | 5.3 | 0.6 | -0.2 |

TABLE XXVIII

Corrosion rates of sheet Panels exposed at Kure Beach sites for two, five and ten years

| Alloy | Corrosion Rate - Mils Per Year | | | | | |
|------------|--------------------------------|---------|----------|---------|---------|----------|
| | 80 ft. | | | 800 ft. | | |
| | 2 Years | 5 Years | 10 Years | 2 Years | 5 Years | 10 Years |
| CA-99.99 | 0.008 | 0.007 | 0.003 | 0.022 | 0.004 | 0.003 |
| CA-3S-H14 | 0.012 | 0.007 | 0.004 | 0.018 | 0.004 | 0.004 |
| CA-65S-T6 | 0.013 | 0.009 | 0.012 | 0.007 | 0.006 | 0.005 |
| CA-57S-H34 | 0.008 | 0.007 | 0.005 | 0.018 | 0.006 | 0.005 |
| CA-24S-T4 | 0.038 | 0.020 | 0.014 | 0.007 | 0.006 | 0.009 |
| Zinc | 0.127 | 0.107 | 0.094 | 0.074 | 0.045 | 0.034 |

(1 mil = 0.001 in. = 0.025 mm).

TABLE XXIX

Effect of distance from sea at Kure Beach on galvanic corrosion
(Wire-on-bolt assemblies exposed for 3 months)

| Distance from Ocean Front | Av. % per Month Wt. Loss | |
|---------------------------|--------------------------|----------|
| | On Copper | On Steel |
| 125 feet | 5.42 | 3.86 |
| 180 feet | 6.23 | 3.74 |
| 710 feet | 2.09 | 1.77 |
| 4,000 feet | 1.11 | 0.87 |

TABLE XXX

Maximum depth of attack on 3S-1 1/2H sheet after ten years exposure in marine atmospheres

| Severity of Site | Aluminum Laboratories Work | | A.S.T.M. Work | |
|-------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | Site | Depth of Corrosion mils (mm) | Site | Depth of Corrosion mils* (mm) |
| Severe | Durban S.A. | 7.0 (0.17) | La Jolla Calif | 6.4 (0.16) |
| Moderately Severe | Kure Beach N.C. (800' site) | 4.0 (0.10) | Sandy Hook N.J. | 4.0 (0.10) |
| Mild | Brixham Hill | 2.7 (0.07) | Key West Fla. | 1.9. (0.05) |

* 1 mil = 0.001 in.



COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM ANODISE EN ATMOSPHERE MARINE

PAR M. GUILHAUDIS

PÉCHINEY - CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES DE CHAMBÉRY
FRANCE

RESUME

Des observations portant sur des durées d'exposition en bord de mer allant jusqu'à 18 ans dans les stations d'essais de Salin-de-Giraud sur la côte méditerranéenne, Saint-Jean-de-Luz, Biarritz et La Rochelle, sur la côte atlantique, et Ostende sur la côte belge et l'examen de réalisations côtières montrent que l'anodisation de l'aluminium et des alliages d'aluminium confère une excellente protection et qu'elle permet de maintenir pendant de nombreuses années l'aspect d'origine.

Il est cependant indispensable pour cela que l'anodisation soit effectuée dans de bonnes conditions et surtout que l'épaisseur de la couche d'oxyde soit suffisante, supérieure à 15 microns. Il s'est avéré qu'il

ne suffit pas de prévoir l'épaisseur de la couche d'après les seules mesures de l'intensité du courant et du temps d'anodisation, mais encore de vérifier sur les produits finis que l'épaisseur désirée a bien été réalisée.

Le développement de l'aluminium dans certaines parties de l'architecture est dû à son aspect décoratif après anodisation et à la bonne tenue de cette dernière. Les possibilités de teinture des couches par des colorants et l'obtention de couches colorées directes par l'utilisation d'alliages spéciaux — les Al-Si par exemple — mettent à la disposition des architectes des produits de plus en plus variés.

Introduction.

Depuis un certain nombre d'années on a constaté une évolution importante de l'architecture, en particulier pour les grands immeubles et l'on peut penser que si cette évolution est due sans doute à une question de goût, elle l'est aussi à l'apparition de matériaux nouveaux qui ont permis de nouvelles conceptions.

A cet égard l'aluminium et les alliages d'aluminium connaissent un très grand développement dû à leurs réelles qualités décoratives lorsqu'ils sont anodisés. Limités d'abord aux chassis de portes et de fenêtres et aux devantures de magasins, leur emploi s'étend maintenant à des façades entières.

L'anodisation permet, d'autre part, dans certaines conditions, de donner un caractère durable à l'aspect décoratif. Ce caractère durable est lié naturellement à la qualité de l'anodisation — qui dépend elle-même de la qualité du métal — et à l'atmosphère dans laquelle elle se trouve.

Dans le cadre de ce Congrès nous avons pensé qu'il était intéressant de donner des résultats d'observations effectuées, d'une part, depuis une vingtaine d'années dans les stations d'essais marines du Centre de Recherches Métallurgiques de Péchiney et, d'autre part, sur des réalisations côtières pour lesquelles on a fait un large emploi d'aluminium anodisé.

Nous rappellerons d'abord brièvement ce qu'est l'anodisation puis, en nous aidant de diapositives, nous montrerons quelques réalisations où les alliages anodisés ont été utilisés sur une large échelle. Ensuite nous passerons un certain nombre de vues sur les stations marines du Centre de Recherches Métallurgiques de Péchiney en y ajoutant celles de la station d'exposition aux embruns à La Rochelle du Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques où nous avons installé un pupitre d'essai en 1953.

Après ces vues, qui auront montré dans quelles conditions les essais sont effectués, nous donnerons des résultats d'observations portant sur du matériel : pupitres, grilles, cadres anodisés, qui est en service depuis 18 ans pour la majeure partie.

Nous verrons ensuite quelques résultats d'essais systématiques montrant l'importance de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur la tenue à la corrosion marine et, avant de conclure, nous dirons quelques mots sur l'anodisation colorée, soit par teinture, soit par coloration directe, en examinant en particulier les alliages Al-Si qui donnent par anodisation des teintes grises d'un bel effet et qui résistent remarquablement à la corrosion marine.

Principes de l'anodisation.

On sait que l'aluminium et ses alliages s'oxydent immédiatement dans l'air et que la couche d'oxyde naturelle ainsi formée, en jouant le rôle de barrière empêche l'oxydation de se poursuivre. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de quelques dixièmes de microns seulement mais elle est suffisante pour protéger le métal dans une atmosphère normale. Au contraire, dans des atmosphères telles que l'atmosphère marine, cette couche d'oxyde de faible épaisseur est plus ou moins rapidement percée et, suivant l'agres-

sivité du milieu, on peut arriver soit à un ternissement plus ou moins généralisé, soit à la formation de piqûres, mais l'on constate généralement que la corrosion se stabilise après un ou deux ans. Dans ces conditions les surfaces prennent un aspect patiné. Nous en verrons des exemples tout à l'heure.

L'anodisation consiste à disposer les pièces à traiter à l'anode d'une cuve contenant généralement comme électrolyte une solution d'acide sulfurique à 20 % à la température de 18-20°C.

La tension appliquée est de l'ordre de 12 à 15 volts et la densité de courant de 1,5 A/dm². Il se dégage de

l'hydrogène sur la cathode mais l'oxygène formé sur l'anode en aluminium, au lieu de se dégager oxyde l'aluminium. On réalise industriellement des couches dont l'épaisseur peut atteindre 25 microns et plus. Cette couche ainsi formée est poreuse et cette propriété lui permet d'absorber des colorants, ce qui présente un intérêt certain du point de vue décoratif.

Enfin, après anodisation, et éventuellement coloration, la couche d'oxyde est colmatée par un traitement dans l'eau bouillante (ou dans la vapeur d'eau) qui transforme l'alumine anhydre en alumine monohydratée. Cette transformation en fermant les pores qui existaient dans la couche d'alumine anhydre isole l'aluminium ou l'alliage sous-jacent du milieu extérieur.

Voici l'abord quelques vues sur des constructions utilisant les alliages légers.

La figure n° 1 représente le casino d'Ostende, vue côté mer. La construction qui date de 1930 a fait un large emploi de profilés en A-GS pour les encadrements de fenêtres et de portes.

Pour le Musée - Maison de la Culture du Havre qui, comme le casino d'Ostende est en bord de mer, l'emploi des alliages légers est plus développé; on a utilisé à la fois des profilés et des panneaux (fig. 2 et 2 bis). Sa construction est plus récente : 1960.

De la même époque on peut voir à La Rochelle un magasin situé également en bord de mer où l'emploi des alliages d'aluminium est combiné avec celui du bois et d'éléments laqués (fig. 3 et 4).

Examinons maintenant les conditions d'exposition en bord de mer.

Stations de corrosion marine.

Salin-de-Giraud (situation mer Méditerranée, quelques kilomètres ouest de l'embouchure du Rhône).

Les figures 5, 6 et 7 sont des vues aériennes réalisées grâce à l'amabilité de l'Usine de Marignane de Sud-Aviation.

Sur la figure 5 on distingue au niveau de la DS blanche et de la petite construction couverte en aluminium le parc contenant les pupitres pour les expositions aux embruns.

Ces pupitres sont vus de plus près sur les figures 6 et 7.

Les figures 8 et 9 montrent deux autres aspects des pupitres.

La station comporte en outre un radeau pour les essais en immersion et émergence et un abri pour les essais aux embruns sans pluie ni soleil.

Saint-Jean-de-Luz (situation : océan Atlantique, côte Basque).

Les figures 10 et 11 montrent deux vues du parc à pupitres qui est situé sur un môle à quelques dizaines de mètres de l'océan près de la tour de Socoa.

Nous aurons l'occasion de parler plus loin de la porte colorée en jaune que l'on aperçoit à l'extrême droite des pupitres.

En remontant le long de la côte Atlantique française, on trouve la station d'essai de Biarritz qui est installée non loin du Musée de la Mer, dans le Port des Pêcheurs. Ici il n'y a uniquement que des essais en immersion-émergence alternés dans l'océan suivant le rythme naturel des marées. On a utilisé ici un vivier désaffecté. Dans le présent exposé, ce qui nous intéresse dans cette station c'est principalement la grille qui la clôture, réalisée en alliage léger anodisé. La figure 12 montre une vue de cette grille, la figure 13 montre une autre vue de l'ensemble du vivier non clôturée celle-ci. (Trou à gauche de la deuxième passerelle. On aperçoit au fond à gauche le casino de Biarritz.)

Encore plus au nord on trouve la station d'essai

de *La Rochelle-Pallice* qui appartient au C.R.E.O. et dans laquelle nous avons été amenés à placer un pupitre en alliage d'aluminium anodisé, pupitre dont nous parlerons plus loin.

Les figures 14 et 17 donnent une idée de la situation de l'exposition aux embruns. Les pupitres sont placés sur le môle ouest du port de La Rochelle-Pallice. Sur la figure 17 on aperçoit les pupitres à gauche et légèrement en dessous du feu vert. Dans le fond, derrière les grues, apparaît la gare maritime de La Rochelle-Pallice.

La figure 18 donne une vue d'ensemble rapprochée des pupitres du Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques. La figure 19 montre le pupitre du Centre de Recherches de Pêchevies dont il est question plus loin.

Enfin sur la côte belge, la station d'Ostende permet des comparaisons avec les stations françaises. Les figures 20, 21, 22 montrent l'emplacement des pupitres qui sont situés sur un blockhaus au bord de la côte et à quelques mètres de la sortie du port d'Ostende (figure 20, on aperçoit les pupitres en bas, à gauche du phare).

Sur la figure 21 on notera l'aspect brillant des tubes verticaux en alliage d'aluminium anodisé supportant un grillage en métal déployé et le contraste d'aspect avec des morceaux de cornière en A-G5 non anodisés scellés sur le pare éclats en béton.

Nous allons maintenant revenir dans chacune de ces stations pour voir comment s'est comporté le matériel anodisé.

Tenue du matériel anodisé.

Salin-de-Giraud.

Pupitres. — Les premiers pupitres en alliage d'aluminium ont été mis en place en 1946. Ils sont réalisés en cornières A-G3 et en tôles d'A-G5. Ils ont été anodisés (l'épaisseur visée était de 12) à 15 microns et colmatés à l'eau. Leur état est excellent après bientôt 18 ans de service.

Radeau. — Le radeau de la station de Salin-de-Giraud comporte une cinquantaine de cadres mobiles, identiques à celui représenté sur la figure 23, sur lesquels sont placés les échantillons en position immergée et émergée.

Ces cadres sont en A-G3 anodisés. L'épaisseur de couche visée était de 12 à 15 microns. Ils ont reçu une protection supplémentaire par peinture comprenant, pour la partie immergée, une couche de peinture au chromate de zinc et une couche de finition. Sur certaines parties la peinture a disparu en quelques années mais la tenue de l'anodisation s'est montrée excellente malgré des conditions de service sévères.

Saint-Jean-de-Luz.

Pupitres. — Ils sont en A-G3 et A-G5 comme les premiers pupitres mis en place à Salin-de-Giraud. L'anodisation a été faite en bain sulfurique. Le colmatage à l'eau bouillante. Ils ont été mis en place en 1946. A Salin-de-Giraud la bouillonnante utilisée était en acier et cela a entraîné des effets de couple avec les alliages légers malgré l'anodisation.

A Saint-Jean-de-Luz on a fait appel à des boulons en A-G3 anodisés et colmatés ou plutôt imprégnés avec de la lanoline.

Après bientôt 18 ans la tenue est excellente ainsi qu'on peut le voir sur les figures 24-25.

Nous signalerons cependant l'effet de couple dans le ciment avec la cornière en acier qui apparaît en noir sur la partie supérieure des figures.

Les boulons ont également remarquablement bien résisté et ils se démontent très facilement. La figure 25 bis montre deux boulons démontés dont l'un a été nettoyé au trichloréthylène.

Portes. — Les pupitres de la station de Saint-Jean-de-Luz-Socoa sont dans une enceinte où l'on accède par deux portes en alliages légers. On distingue l'une de ces portes sur la figure 11 à la droite des cinq pupitres. La figure 26 en montre une vue d'ensemble. Elles ont été réalisées en A-G5 (cornières et goussets) et A-G3 (rond). Après anodisation en bain sulfurique les pièces ont été colmatées au bichromate de potassium. L'assemblage a été fait par rivetage. Les rivets en A-G3 n'étant pas anodisés.

Ces portes ont été mises en place en 1946. Leur état est resté pratiquement le même depuis cette date et ceci sans aucun entretien. Les figures 27 et 28 en montrent deux vues de près.

Nous signalons que les portes sont scellées directement dans le mur et dans le sol et que les contacts prolongés avec le ciment n'ont pas entraîné de corrosion particulière.

Dans les réalisations relativement anciennes des stations d'essai nous signalerons encore :

A Biarritz. — La grille en alliage Al-Mg anodisée et colmatée au bichromate de potassium qui est en place depuis 1952 et qui résiste parfaitement à la corrosion. La figure 29 montre une vue plus rapprochée que celle qui est donnée sur la figure 12. Les figures 30 et 31 en donnent un aspect plus détaillé.

Signalons aussi, toujours à Biarritz, un barreau en A-GS anodisé et colmaté à l'eau vraisemblablement, qui a été scellé dans un mur battu par l'océan en 1952. Les figures 32, 33 et 34 en donnent des vues de plus en plus rapprochées. La tenue est excellent malgré les nombreuses projections de ciment.

A La Rochelle. — Le pupitre d'essai du C.R.M.C., représenté sur la figure 18 a été mis en place en 1953 et se comporte remarquablement bien. Figures 35 et 36.

Lors de la mise en place dans les différentes stations du matériel dont nous venons de parler, entre les années 1946 et 1952, l'anodisation avait été adoptée plus dans un but de protection que dans un but décoratif. En effet, à cette époque on ne connaissait pas comme aujourd'hui les possibilités de l'aluminium et des alliages légers non protégés et il avait paru plus sage de faire appel à une protection. Bien entendu l'anodisation étant spécifique de l'aluminium avait été retenue.

Par la suite on s'est aperçu que l'anodisation était inutile, tout au moins pour les alliages ne contenant pas de cuivre et c'est ainsi que depuis plus de 10 ans nous réalisons nos pupitres d'essais en bord de mer, en prenant des alliages A-G3 et A-G5 non protégés et en faisant directement les scellements dans le ciment. Bien entendu, comme nous le disions au début, la couche naturelle d'oxyde, dont l'épaisseur est inférieure au micron, est rapidement percée; il y a formation de piqûres très denses et l'aspect après un certain temps apparaît patiné. Seule la boulonnerie est anodisée et graissée pour éviter le grippage.

Nous avons montré plus haut que la tenue du matériel : pupitre, cadre du radeau, etc., était excellente. Il faut ajouter en particulier que les profilés n'avaient pas été fabriqués pour une qualité d'anodisation et qu'ils ont été anodisés sur un simple décapage à la soude, sans polissage préalable. Dans ces conditions les défauts de filage qu'ils présentaient n'ont pas été éliminés. D'autre part, le matériel n'est jamais entretenu.

Bien que la tenue ait été excellente dans l'ensemble, il faut toutefois signaler quelques exceptions. Sur certaines pièces colmatées à l'eau on a pu constater qu'il se formait de légères taches entourées d'une

auréole et correspondant à une légère attaque du métal sous-jacent. Cette altération se produit surtout sur les parties des pièces non lavées par la pluie. Il en résulte du point de vue aspect une légère modification par rapport à l'aspect d'origine et il est certain que cette modification aurait été plus apparente encore si les pièces au lieu d'être brutes de filage avaient été polies avant anodisation. Or, des contrôles ont montré que l'épaisseur de la couche d'oxyde était loin de correspondre à celle prévue en se basant sur les conditions d'anodisation (ampérage et temps). Ainsi sur les cornières des pupitres nous avons trouvé des valeurs de 6 microns seulement au lieu des 12 à 15 prévus. Par contre sur le cadre du radeau, dont il a été question, nous avons bien trouvé 15 microns.

Le développement de l'aluminium anodisé dans les parties extérieures des bâtiments s'accroissant et le point de vue de la maintenance de l'aspect devenant plus impératif on fut amené à revoir la notion d'épaisseur de la couche et à préciser les conditions d'anodisation. D'ailleurs certains déboires dans les applications ont contribué eux aussi à cette révision.

Nous ne pouvons pas nous étendre ici sur les conditions d'anodisation mais nous insisterons sur le fait qu'il est indispensable de vérifier sur les pièces finies l'épaisseur de la couche. Il y a quelques années, pour caractériser l'épaisseur, on utilisait la tension de claquage et l'on admettait assez grossièrement qu'un volt correspond à 30 à 50 microns. En réalité, la proportionnalité entre la tension et l'épaisseur n'existent plus au-delà d'une certaine épaisseur. Il faut travailler par comparaison avec des étalons du même métal anodisé à différentes épaisseurs contrôlées par des coupes micrographiques ou encore par des méthodes pondérales. De plus les mesures de tension de claquage ont l'inconvénient d'être destructives localement de la couche d'oxyde et il est par suite difficile de les appliquer, surtout en plusieurs points sur une pièce terminée. Or, en particulier pour les pièces longues, on peut observer des différences d'épaisseurs importantes d'une extrémité à l'autre.

Il existe actuellement des appareils basés sur le principe d'émission de courants de Foucault qui permettent des mesures non destructives, rapides et précises.

Essais systématiques.

Des essais systématiques ont été entrepris il y a bientôt sept ans dans les stations de Salin-de-Giraud et d'Ostende en vue de préciser l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

On a exposé en particulier des profilés en A-GS dans différents états (brut de presse, trempé à l'air, trempé à l'air revenu, trempé à l'eau) ainsi que des tôles d'A5 demi-dur. En dehors du métal non protégé on avait visé quatre épaisseurs d'anodisation, soit 2, 8, 15 et 25 microns. En réalité les épaisseurs que l'on a trouvées étaient nettement inférieures, l'épaisseur maximum n'étant que de 12 à 18 microns au lieu de 25.

Ces essais ont confirmé certaines constatations fragmentaires antérieures et permettent de conclure que pour l'utilisation en bord de mer il est préférable de ne point faire d'anodisation plutôt que d'en faire une à trop faible épaisseur.

Les figures suivantes illustrent ce qui précède :

— La figure 37 montre, à Salin-de-Giraud, le pupitre sur lequel sont exposés les profilés et donne une idée de l'importance de l'essai.

— La figure 38 donne une vue rapprochée de l'A-GS nu et anodisé à épaisseur < 2 microns.

— La figure 39 montre des profilés identiques anodisés à 15-18 microns.

— La figure 40, prise sur le pupitre d'Ostende après 6 ans 1/2 montre la nette différence entre métal non protégé et métal vernis sur simple décapage à la soude (détail figure 41). Sur cette figure 40 on voit l'excellente tenue des pièces anodisées à 18 microns (rangée inférieure, à droite) et la mauvaise tenue des pièces à épaisseur d'oxyde insuffisante (8 μ environ, rangée inférieure, à gauche).

On aperçoit à l'extrême droite des tôles grises : il s'agit d'A-S4,5 anodisé dont il sera question plus loin.

Pour en terminer avec cette question d'épaisseur nous montrerons encore quelques vues prises sur le casino d'Ostende et où manifestement l'épaisseur de la couche d'oxyde sur certaines pièces est insuffisante. Ce bâtiment a été construit en 1950 et des corrosions ont apparu au bout de quelques années seulement (fig. 41, 42, 43, 44).

Au cours de tous ces examens nous avons pu vérifier que, comme nous l'avions dit plus haut, c'est surtout l'épaisseur qui conditionne la tenue des couches d'oxyde.

D'autres facteurs apparaissent secondaires, par exemple l'état. Pour l'A-GS, par exemple, nous n'avons pas constaté de différence en fonction des quatre états étudiés.

Il faut signaler un autre facteur important : c'est le colmatage. Il doit être effectué dans l'eau bouillante et pendant un temps au moins égal à celui de l'anodisation. La pureté de l'eau a une grande influence sur la qualité de la couche (pH 5,5-6,5). Le contrôle de la qualité s'effectue facilement par essais de teinture avec une goutte de colorant violet d'antraquinone.

Enfin et surtout si l'on utilise du métal poli, donc brillant, il faut veiller à ce que les arêtes vives ne soient pas blessées même avant anodisation car il en résulterait des points faibles dans la couche et par conséquent une possibilité d'attaque qui, si légère soit-elle, ferait tache par contraste avec l'ensemble brillant de la pièce.

Anodisation colorée — Alliages Al-Si.

Nous dirons pour terminer quelques mots sur l'anodisation colorée. Nous avons vu plus haut que la couche anodique étant poreuse avant colmatage peut être colorée. On peut utiliser des colorants organiques ou minéraux et si ces derniers présentent moins de possibilités dans la variété des teintes, ils ont l'avantage par contre d'être plus solides à la lumière.

On peut ainsi obtenir des ensembles décoratifs et, à cet égard nous citerons le panneau réalisé au Havre il y a plusieurs années déjà par M. REYNOLD ARNOULD, conservateur du Musée du Havre, qui a fait un large appel à l'anodisation colorée (fig. 45 et 46).

Il est intéressant, au lieu de colorer les couches, de chercher à obtenir directement des teintes diverses différentes de la teinte blanc-argent observée en bain sulfurique sur les alliages classiques en agissant soit sur la composition des alliages, soit sur la nature des bains d'anodisation.

C'est ainsi que des additions de chrome permettent d'obtenir des teintes plus ou moins jaunes mais la mise au point d'alliages à 4 — 5 % de silicium constitue certainement le plus d'intérêt pour les applications architecturales.

Ces alliages donnent, par anodisation dans le bain sulfurique classique, des teintes s'échelonnant du gris au noir et qui permettent la réalisation d'ensembles harmonieux.

L'intensité de la teinte dépend :

— Peu de la teneur en silicium.

— Beaucoup des conditions de transformation et de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Dans les conditions de transformation on peut classer par ordre d'importance :

— Les traitements thermiques — et en particulier l'homogénéisation avant filage. Ce sont les produits homogénéisés qui donnent les teintes les plus claires.

— Les rapports de réduction de dimensions.

La figure 47 montre des profilés anodisés à 20 microns. Il y a quatre alliages à 2,5, 3, 3,5 et 5 % de silicium. On voit que la teneur en silicium a peu d'influence. Par contre les profilés venant de billettes homogénéisées sont bien plus clairs que ceux obtenus à partir de billettes brutes de fonderie.

Le traitement d'homogénéisation donne des couches anodiques d'autant plus claires qu'il est effectué à plus haute température. Il provoque la mise en solution des constituants composés par l'eutectique Al-Si.

La teinte grise est due à la précipitation du silicium qui se trouve inattaqué au cours de l'anodisation. Les couches sont d'autant plus sombres que la précipitation est importante et qu'elle est divisée.

Les figures 48 et 49 montrent des coupes de couche d'anodisation de 20 microns respectivement sur de l'aluminium 99,5 et sur de l'Al-Si 4 %. On distingue sur cette dernière les cristaux de silicium répartis dans la couche d'oxyde et dans le métal.

— Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde : les teintes sont d'autant plus foncées que la couche est épaisse.

Examinons la tenue en atmosphère marine des couches d'oxyde sur cet alliage : Nous avons actuellement une expérience de plus de six ans dans nos stations marines et, même à Ostende, nous n'observons pas de corrosion. La figure 50 montre l'aspect des tôles exposées à Ostende pour un alliage (Fe 0,37-Si 4,16 %) anodisé en bain sulfurique à 20 microns. Le colmatage a été fait dans de l'eau bouillante.

Les couches d'oxyde obtenues sur alliages Al-Si ont les mêmes propriétés absorbantes que celles sur aluminium. On peut donc les colorer et l'on peut obtenir ainsi, en jouant sur l'intensité de la teinte grise et sur le colorant minéral ou organique choisi, une grande variété de teintes.

Conclusions.

Il est bien établi que l'anodisation permet de maintenir à l'aluminium et à ses alliages un aspect décoratif d'origine, même lorsque les conditions atmosphériques marines sont sévères. Toutefois il est indispensable non seulement de prévoir une couche suffisamment épaisse mais encore d'en contrôler l'épaisseur sur les pièces fines.

D'ailleurs les exigences relatives à la régularité des teintes — ceci pour éviter l'effet bien connu du damier — ont conduit :

— Les fournisseurs de métal à améliorer la qualité (élimination des défauts de surface en particulier) et la régularité de leurs produits.

— Les façonniers à plus de régularité dans l'anodisation. Pour cela il faut bien entendu pouvoir en contrôler l'épaisseur. Le contrôle de la qualité du colmatage, par l'essai au violet d'antraquinone, est également indispensable.

L'expérience a montré, et en cela il semble que la plupart des chercheurs soient d'accord, que l'épaisseur doit être au moins de 15 microns pour pouvoir résister efficacement à l'atmosphère marine. On admet également que si l'atmosphère marine est aussi industrielle, comme cela se trouve dans la plupart des ports, il est préférable de porter l'épaisseur de la couche à 20-25 microns.

Il reste certes encore des progrès à faire et nom-

breux sont les laboratoires qui se sont penchés sur les problèmes d'anodisation. Il y a en particulier l'étude de l'obtention des couches colorées directes dont l'apparition est relativement récente. Ces couches doivent permettre, semble-t-il, d'obtenir des teintes solides. La recherche de colorants organiques solides n'en est pas moins poursuivie car les teintes ainsi obtenues sont naturellement plus variées.

On connaît l'excellente tenue des couches grises obtenues sur les alliages Al-Si.

Actuellement par son excellente tenue à l'atmosphère marine et ses nombreuses possibilités décoratives l'aluminium anodisé offre déjà à l'architecture de nombreuses possibilités ; ces possibilités iront en croissant au fur et à mesure du développement des couches colorées soit naturellement, soit à l'aide de colorants.

DISCUSSIONS

— M. SEGOND. — Les couches d'oxyde sur des alliages Al-Si anodisés sont-elles plus résistantes que celles des alliages d'aluminium classiques. En particulier y a-t-il des différences au point de vue farinage ?

RÉPONSE. — D'après les essais effectués sur les alliages Al-Si dans différentes atmosphères, et ce depuis plus de six ans, il semble en effet que la résistance des couches sur Al-Si est supérieure, à épreuve égale, à celle des autres alliages.

— M. VACHET. — L'orateur précédent a indiqué qu'il fallait une épaisseur d'anodisation de l'ordre de 30 microns pour obtenir une protection efficace alors que M. GUILHAUDIS nous dit qu'il faut au moins 15 microns et 20-25 microns si l'atmosphère marine est aussi industrielle. Je voudrais savoir pourquoi il y a ces différences ?

RÉPONSE. — La différence peut provenir qu'en Grande-Bretagne l'atmosphère est peut-être plus corrosive que celle des côtes françaises et belges où les essais ont été effectués.

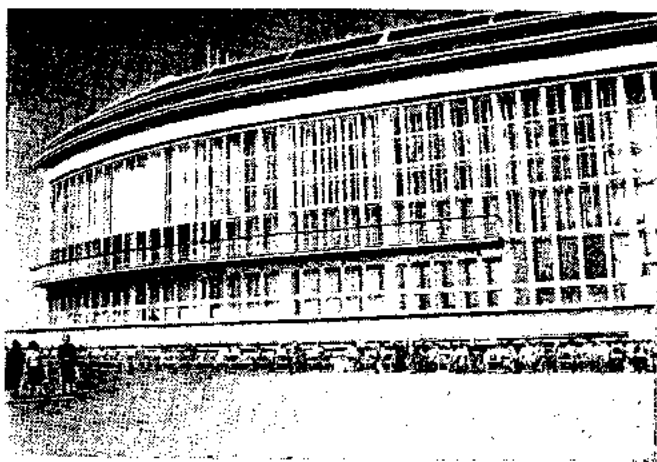


FIG. 1. — Vue générale du Casino d'Ostende.



FIG. 2 bis. — Musée de la Culture du Havre. Détail.

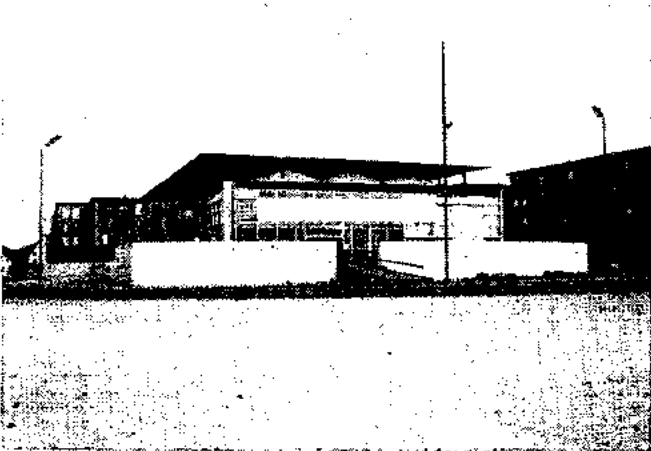


FIG. 2. — Vue générale Musée de la Culture du Havre.



FIG. 3. — Magasin de La Rochelle. Vue générale.



FIG. 4. — Magasin de La Rochelle. Vue de détail montrant la combinaison couleurs /Al anodisé.



FIG. 7. — Salin-de-Giraud. Vue aérienne. Pupitres, vue de près.



FIG. 5. — Salin-de-Giraud. Vue aérienne.

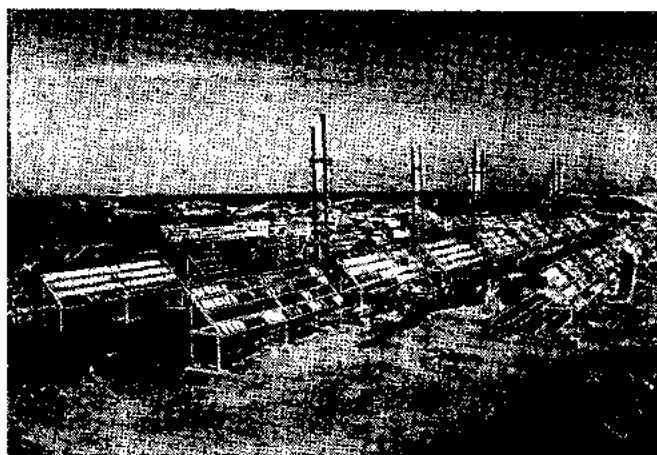


FIG. 8. — Salin-de-Giraud. Vue terrestre des pupitres.

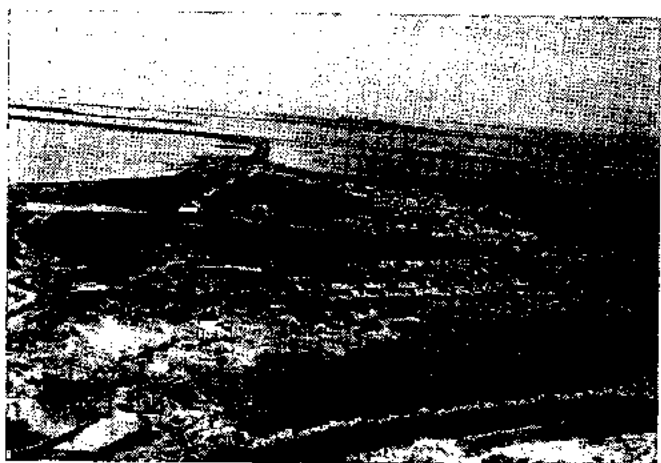


FIG. 6. — Salin-de-Giraud. Vue aérienne. Pupitres, vue de loin.

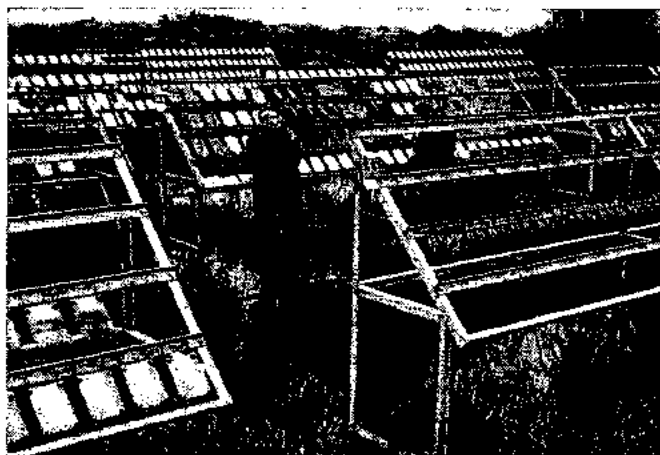


FIG. 9. — Salin-de-Giraud. Vue terrestre des pupitres inondés.



FIG. 10. — Saint-Jean-de-Luz. Socoa. Vue générale de la jetée.



FIG. 13. — Biarritz. Vue du casier côté opposé.

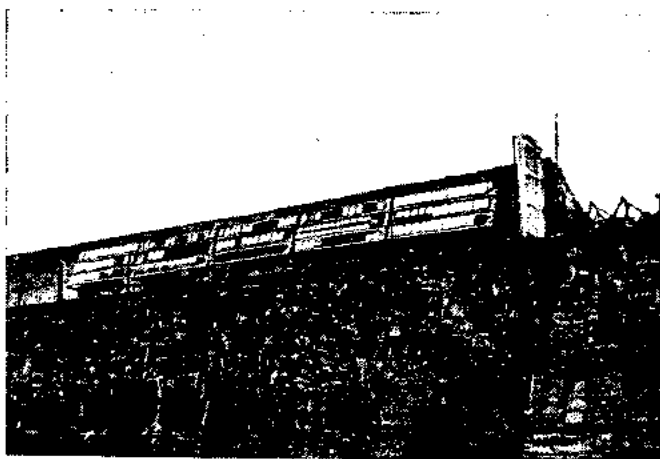


FIG. 11. — Saint-Jean-de-Luz. Socoa. Vue générale de près des pupitres.



FIG. 14. — La Rochelle. Vue de loin donnant la situation.



FIG. 12. — Biarritz. Vue du casier côté grille.



FIG. 15. — La Rochelle. Vue de plus près que 14.



FIG. 16. — La Rochelle. Vue de plus près que 15.

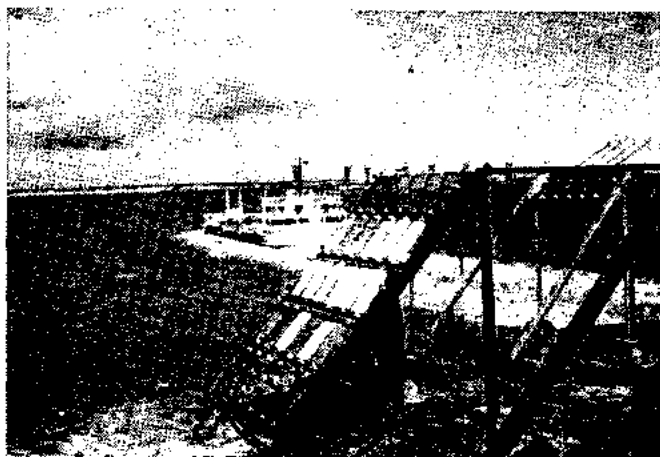


FIG. 19. — La Rochelle. Vue du pupitre du Centre de Recherches Métallurgiques de Péchiney.

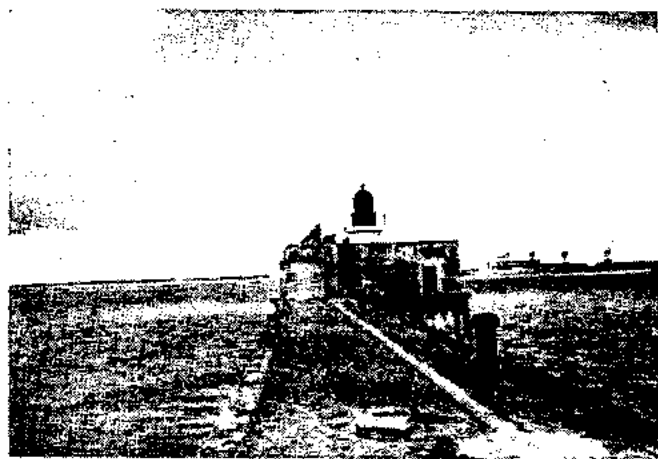


FIG. 17. — La Rochelle. Vue de plus près que 16. On aperçoit les pupitres en bas à gauche du feu vert.

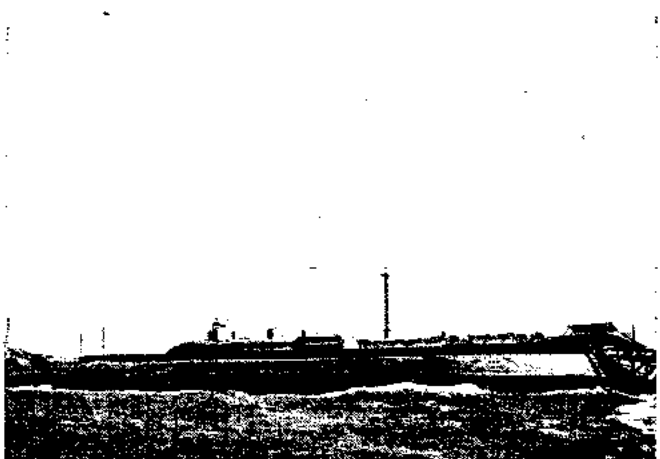


FIG. 20. — Ostende. Vue générale de la station, de loin

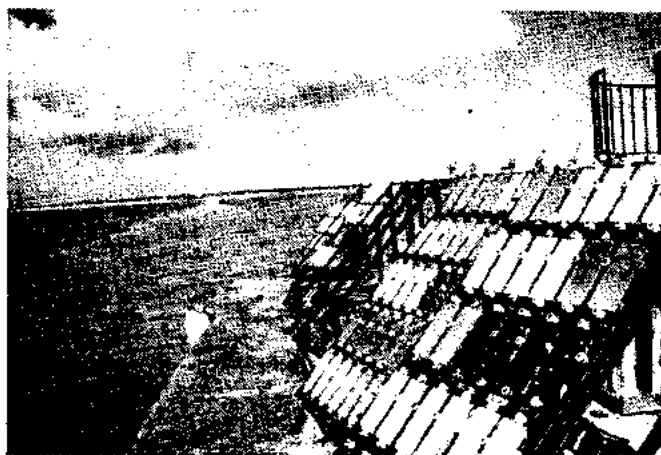


FIG. 18. — La Rochelle. Vue de près des pupitres du Centre de Recherches et d'Etudes Océanographiques.



FIG. 21. — Ostende. Vue générale de la station, de plus près que fig. 20.

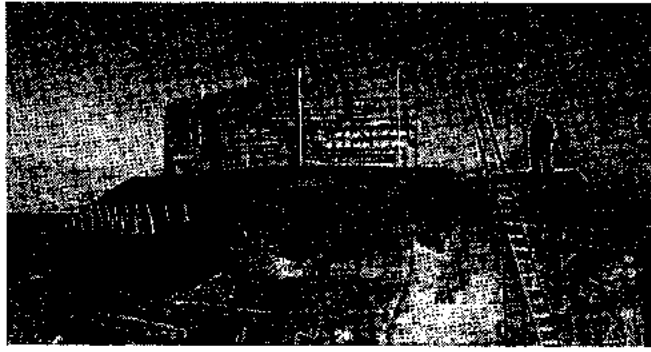


FIG. 22. — Ostende. Vue générale de la station, de près.

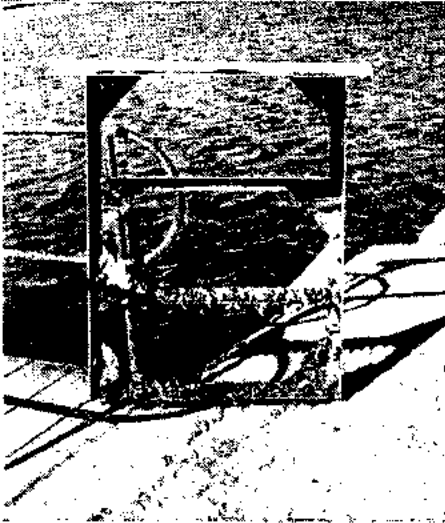


FIG. 23. — Cadre A-G3 n° 4 du radeau de Salin-de-Giraud, photographié après 18 ans de service.



FIG. 25. — Saint-Jean-de-Luz. Détail pupitre 1964 (18 ans de service).

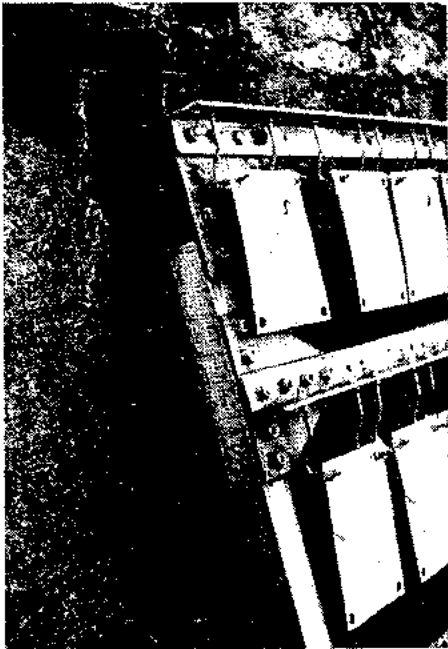


FIG. 24. — Saint-Jean-de-Luz. Pupitre 1964, après 18 ans de service.



FIG. 26. — Saint-Jean-de-Luz. Socoa. Porte. Ensemble, après 18 ans de service.

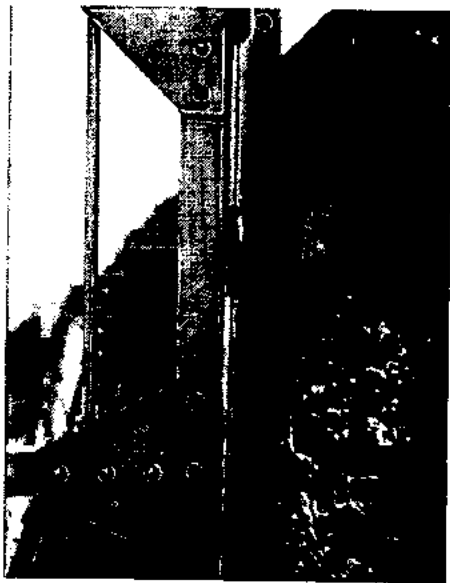


FIG. 27. — Saint-Jean-de-Luz. Socoa. Détail scellement.



FIG. 28. — Saint-Jean-de-Luz. Socoa. Détail gousset.

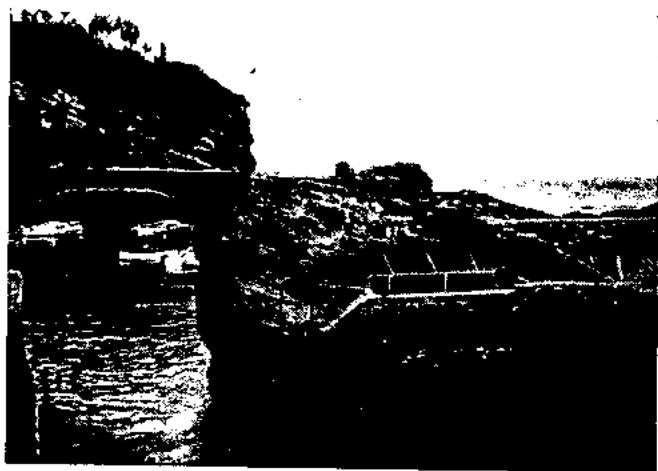


FIG. 29. — Biarritz. Vivier dans le port des Pêcheurs. Vue de la grille en 1964 (12 ans de service).

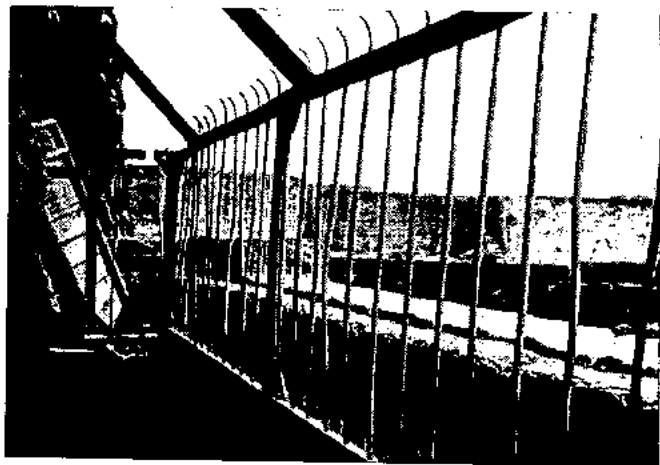


FIG. 30. — Biarritz. Détails de la grille.

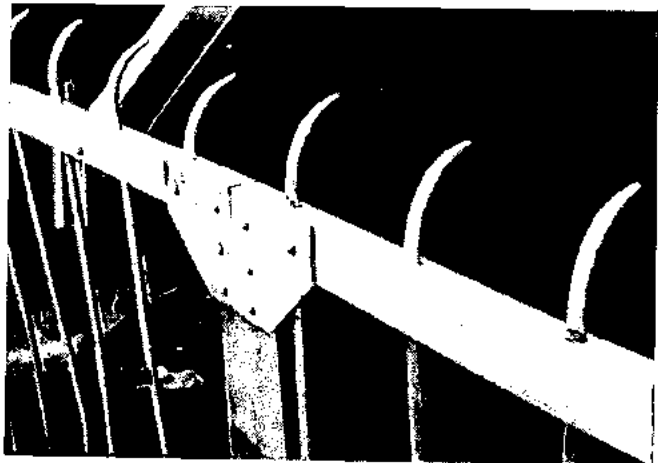


FIG. 31. — Biarritz. Détails de la grille.



FIG. 32. — Biarritz. Barreau en A-G3 anodisé 1964.

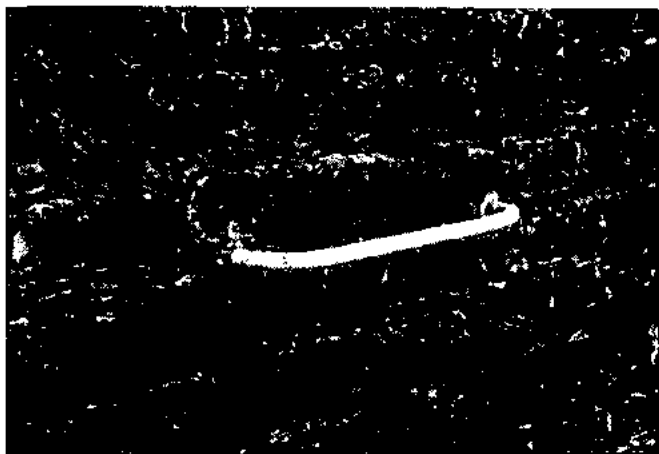


FIG. 33. — Biarritz. Barreau en A-G3 anodisé 1964 .



FIG. 36. — La Rochelle. Bas avant gauche du pupitre C.R.M.C. en 1964.



FIG. 34. — Biarritz. Barreau en A-G3 anodisé 1964.

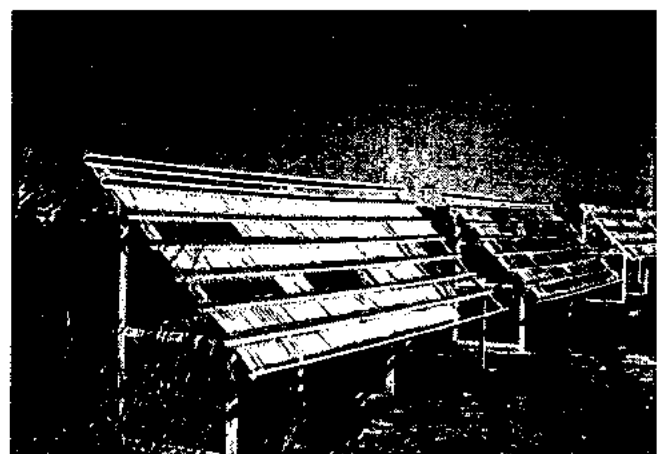


FIG. 37. — Salin-de-Giraud. Exposition de profilés en A-GS anodisés à différentes épaisseurs.



FIG. 35. — La Rochelle. Bas avant droit du pupitre C.R.M.C. en 1964.



FIG. 38. — Salin-de-Giraud. Profilés A-GS nu et anodisés à $< 2 \mu$, 5 ans 1/2.

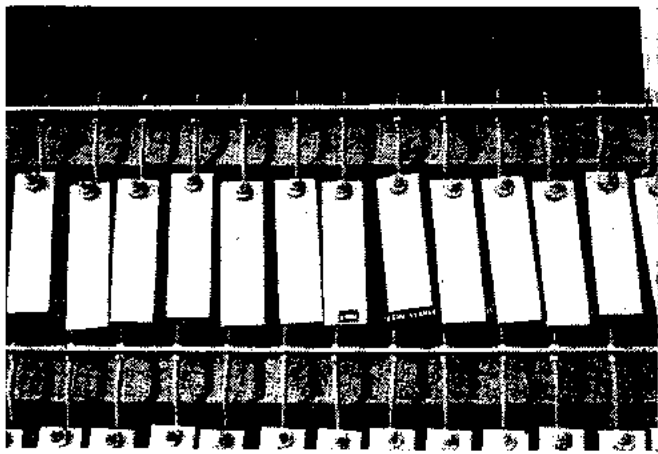


FIG. 39. — Salin-de-Giraud. Profilés A-GS anodisés à 15-18 microns. 5 ans 1/2.

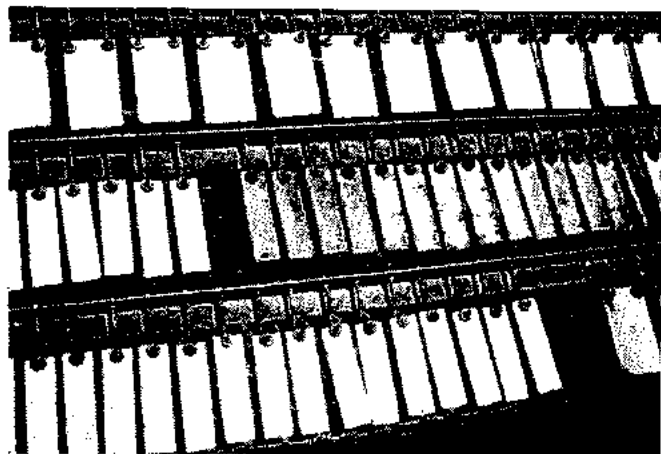


FIG. 40. — Ostende. Profilés A-GS, nus, vernis et anodisés à différentes épaisseurs. En bas à gauche A-S4 anodisé. 5 ans 1/2.



FIG. 41. — Ostende. Profilés A-GS nus et vernis, détail de la vue 40. 5 ans 1/2.



FIG. 42. — Casino d'Ostende, vue côté mer. Vue prise en 1964.



FIG. 43. — Casino d'Ostende, détail de la vue 42. Vue prise en 1964.



FIG. 44. — Casino d'Ostende, vue plus détaillée encore que la vue 43. Vue prise en 1964.



FIG. 45. — Motif décoratif en aluminium anodisé et coloré du Lycée Technique du Havre.

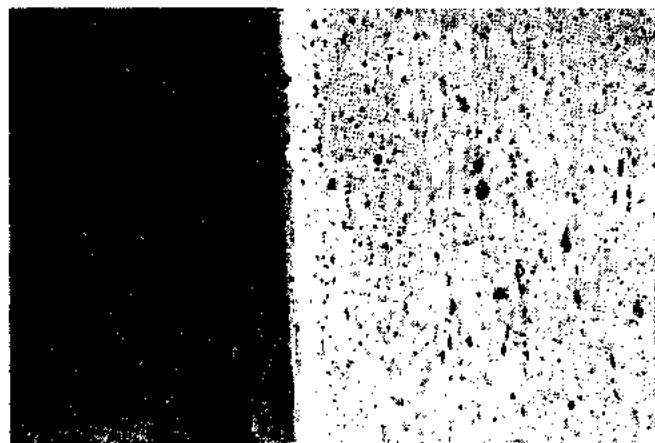


FIG. 48. — Coupe sur couche anodique de 20 microns sur A5.



FIG. 46. — Autre aspect du motif décoratif du Lycée Technique du Havre.

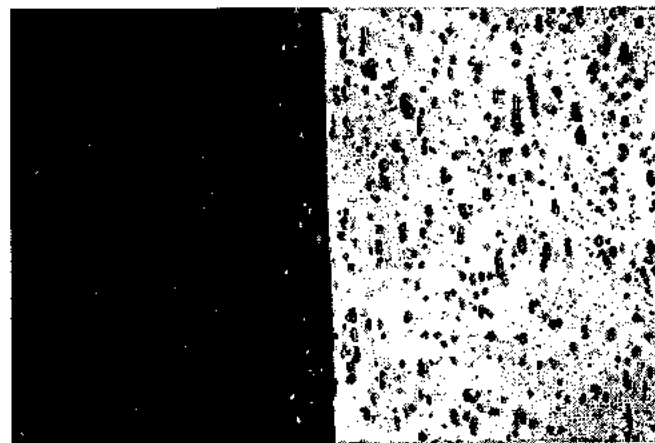


FIG. 49. — Coupe sur couche anodique de 20 microns sur A-S4.

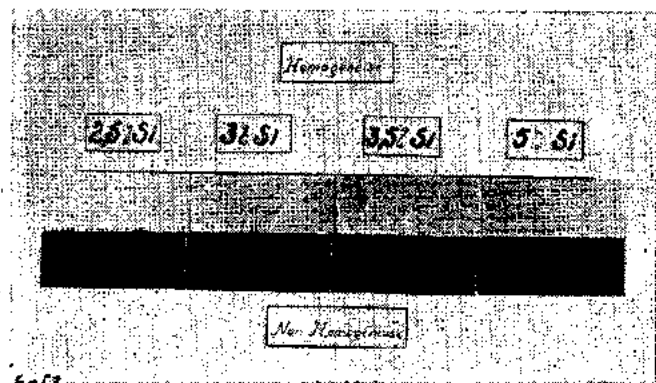


FIG. 47. — Profils en Al-Si à 2,5 - 3 - 3,5 et 5 % de silicium. Anodisation à 20 microns. Effet de l'homogénéisation des billettes avant filage.

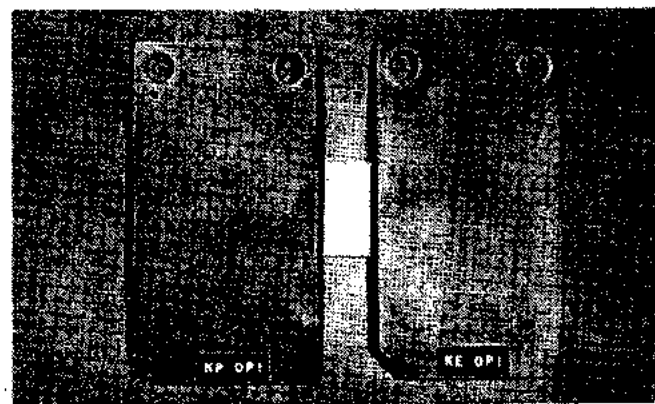


FIG. 50. — Tôle en Al à 4 % de silicium anodisée en bain sulfurique à 20 microns. Colmatage à l'eau bouillante. Exposition à Ostende pendant 5 ans. Une moitié de la surface a été nettoyée.



RÉSISTANCE DE LA TOLE GALVANISÉE PEINTE, A LA CORROSION MARINE. RÉSULTATS D'ESSAIS D'EXPOSITION EN ATMOSPHERE MARINE NATURELLE PENDANT SEPT ANNÉES, ET COMPARAISON A LA TENUE A L'ESSAI AU BROUILLARD SALIN

PAR P. MORISSET

CHAMBRE SYNDICALE
DES FABRICANTS DE TOLE GALVANISÉE
FRANCE

SOMMAIRE

Des essais de résistance à la corrosion marine ont été effectués sur des éprouvettes de tôles galvanisées revêtues de types différents de peintures, notamment : peintures au zinc, à l'huile de lin, glycérophthalique, phénolique; peinture bitumineuse; wash primer avec peinture de finition glycérophthalique.

Depuis sept ans ces éprouvettes sont exposées aux trois stations de corrosion de l'IRSID à Biarritz, à Saint-Denis et à Saint-Germain-en-Laye. Des clichés pris à la station du Musée de la Mer à Biarritz après quatre années avaient montré le maintien d'une bonne résistance, même pour des peintures en une seule couche. Actuellement, après sept années d'exposition on note quelques dégradations qui donnent des renseignements d'une part sur les valeurs respectives des différents types de peinture, d'autre part sur le mode de destruction par corrosion marine de l'ensemble :

peinture + zinc. Ces résultats sont explicités sous forme de clichés en couleurs qui seront présentés en séance.

Par ailleurs, les mêmes types de peintures sur tôles galvanisées ont été soumis à l'essai au brouillard salin normalisé. Les divers stades de destruction ont été également explicités par des clichés en couleur. Ceux-ci montrent que cet essai, très violent, provoque plus ou moins rapidement une attaque simultanée de la peinture et du zinc. La comparaison de ces clichés avec ceux de la corrosion en atmosphère marine naturelle permet cependant de juger dans quelle mesure les renseignements donnés par l'essai accéléré peuvent permettre d'apprécier la tenue réelle en atmosphère marine.

La communication comporte essentiellement la projection de clichés en couleur commentés.

* * *

L'emploi croissant de la tôle galvanisée peinte dans les industries du bâtiment, soit en couverture, soit en bardage, pose le problème de la durée de protection de l'ensemble, zinc et peinture, vis-à-vis de l'acier. Notamment dans le cas de la corrosion marine, il y a peu d'expériences permettant de donner un ordre de grandeur de cette durée, en fonction des diverses solutions possibles de peintures. La Chambre Syndicale des Fabricants de Tôle Galvanisée a donc entrepris à ce sujet une double série d'essais : l'une en atmosphère marine naturelle, dans les conditions sévères de

la station de corrosion de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, au Musée de la Mer à Biarritz, dont les résultats sont maintenant connus après sept années d'exposition; l'autre en essais de corrosion accélérée sur la forme de l'essai au brouillard salin (projet de norme français PN X 41-002).

Après l'exposé de l'organisation des essais, on en donnera les résultats; puis on en tirera quelques indications, quant à l'interprétation des essais de corrosion accélérée vis-à-vis des tenues en atmosphère marine naturelle.

I. — DESCRIPTION DES ESSAIS.

1. *Peintures.* — Les types de peintures essayées sont des peintures qui, il y a environ huit ans, étaient considérées en France et à l'étranger comme des peintures classiques pour les surfaces des tôles galvanisées à chaud.

Ont été ainsi soumises aux essais :

a) *Des peintures au zinc.* — C'est-à-dire des peintures à la poussière de zinc oxyde de zinc, dans les proportions de 80 % poussière de zinc, 20 % oxyde de zinc. Ces peintures ont été préparées conformément aux prescriptions de la Spécification Fédérale Américaine TTP. 641 b avec trois types différents de

— Huile de lin ;

- Résines alkydes glycérophthaliques ;
- Résines phénoliques.

Ces peintures, pouvant servir à la fois de couche d'impression et de finition, ont été soumises aux essais en une et deux couches.

b) Un wash primer teinté, en une couche, de composition classique avec acétate de polyvinyle, résine sulfonamide, acide phosphorique, et pigments dont chromate de zinc.

c) L'ensemble wash primer et finition glycérophthalique, comprenant le wash-primer précédent avec une couche de peinture de finition à base de résines glycérophthaliques.

- d) Une peinture bitumineuse en une seule couche.
 e) Un système de peinture à deux couches à base d'huile végétale.

Les peintures ont été appliquées pour chaque type d'une part au trempé, d'autre part à la brosse. Ces deux modes d'application n'ont d'ailleurs pas donné lieu à des observations différentes au cours des essais. Les épaisseurs des couches de peinture étaient en moyenne de 40 microns par couche et 20 microns pour le wash-primer teinté.

2. *Epreuves de tôles galvanisées.* — Les épreuves de tôle galvanisée étaient découpées dans des tôles de fabrication courante, dont la charge de zinc était de l'ordre de 400-500 grammes au mètre carré double face.

Ces tôles avaient été galvanisées par galvanisation mécanique feuille à feuille par immersion dans le zinc fondu; et elles avaient été choisies dans la production courante de neuf usines différentes.

3. *Essais en atmosphère marine naturelle.* — La station d'essai en atmosphère marine naturelle de l'Ins-

titut de Recherche de la Sidérurgie est placée sur les terrasses du Musée de la Mer à Biarritz.

L'atmosphère marine y est sévère. Elle est caractérisée au point de vue de la corrosion par une perte de poids de 4 à 5 grammes au décimètre carré par an, pour l'acier doux.

Les éprouvettes ayant été initialement placées dans cette station en octobre 1956, des clichés en couleur en ont été pris après quatre années d'exposition (en octobre 1960) et après sept années d'exposition (en octobre 1963).

4. *Essais de corrosion accélérée au brouillard salin.* — Les essais de corrosion accélérée au brouillard salin ont été effectués conformément aux prescriptions du projet de norme en application PN X 41-002, c'est-à-dire en essai continu, avec les caractéristiques d'une teneur en chlorure de sodium de 20, % et d'une température d'enceinte de 35°C.

Les résultats de ces essais ont été explicités par des clichés en couleurs pris à 15, 20, 35 et 60 jours d'essai.

II. — RESULTATS DES ESSAIS.

1. *Essais en atmosphères naturelles.* — Après 4 années d'exposition en atmosphère marine naturelle à Biarritz, on constate que les peintures ne présentent pas de dégradation (clichés). Les surfaces apparaissent plus ou moins recouvertes de taches blanchâtres issues de la réaction des embruns. Si l'on observe à la loupe, on remarque que la peinture à l'huile de lin en une couche a un aspect légèrement craquelé, sans que la peinture s'élimine au frottement.

Il n'y a aucune trace de rouille sur aucune éprouvette.

Après 7 années d'exposition, l'aspect des éprouvettes est dans l'ensemble analogue à ce qu'il était après 4 ans. Toutefois on observe certaines dégradations de peinture (clichés). Celles-ci se manifestent sous forme de petites exfoliations circulaires. Mais ces dégradations apparaissent toujours sur un substratum de zinc. En aucun cas il n'y a apparition de rouille, même sur les éprouvettes n'ayant qu'une seule couche de peinture.

Les dégradations de peintures ne sont pas encore assez importantes pour qu'on puisse établir raisonnablement un classement général de leurs qualités respectives.

2. *Essais de corrosion accélérée au brouillard salin.* — Les essais de corrosion accélérée au brouillard salin ont permis de pousser la dégradation jusqu'à ses

ultimes phases (clichés). L'examen des divers aspects après 15, 20, 35 et 60 jours montre une évolution de l'attaque corrosive, caractérisée par une apparition relativement rapide de rouille.

Ceci prouve une attaque simultanée de la peinture et du zinc par une action violemment corrosive. L'essai met également en évidence une nette différence de résistance entre les peintures en une et deux couches. A l'intérieur de chaque catégorie, une et deux couches, on constate que les diverses formules essayées sont très voisines les unes des autres quant à leur résistance. Malgré ces différences peu sensibles, on peut envisager les deux classements suivants, par ordre de résistance décroissante :

Pour les peintures en deux couches : wash-primer plus finition glycérophthalique et peinture au zinc glycérophthalique (deux couches); peinture au zinc phénolique (deux couches) et peinture au zinc à l'huile de lin (deux couches); système de peinture à base d'huile végétale (deux couches).

Pour les peintures en une couche : wash-primer teinté; peinture bitumineuse; peintures au zinc avec liant glycérophthalique, phénolique, à l'huile de lin.

Il y a lieu de remarquer que, en deux couches, le wash-primer plus finition glycérophthalique, et la peinture au zinc glycérophthalique en deux couches, étaient encore dans un état fort satisfaisant à la fin de l'essai à 60 jours.

III. — DISCUSSION DES RESULTATS.

1. *Destruction simultanée ou successive de la peinture et du zinc.* — La comparaison des effets de l'essai au brouillard salin, excessivement violent, avec ceux de l'exposition sur sept années à l'atmosphère naturelle de Biarritz, montre que, pour l'ensemble zinc plus peinture, deux mécanismes différents de destruction se manifestent.

On observe en effet assez rapidement au brouillard salin la présence simultanée de peinture, oxyde de zinc, zinc et rouille, qui voisinent tout au cours de l'essai, la proportion de rouille allant en augmentant. En atmosphère marine naturelle, malgré les dégradations de la peinture sur certaines éprouvettes après sept années d'exposition, celles-ci font apparaître la couche de zinc de galvanisation, mais sans manifestation de rouille.

Ceci met en évidence une différence de mode de

destruction dont il y a lieu de tenir compte quand on interprète les résultats donnés par l'essai au brouillard salin appliqué à l'ensemble peinture plus zinc. L'imprégnation permanente de brouillard salin provoque une attaque du zinc sous-jacent allant jusqu'à l'apparition de rouille. Celle-ci, dans la pratique, ne se produit pas, ou du moins n'est pas visible, car après sept ans, on n'observe encore pas la manifestation de rouille même dans l'atmosphère sévère de Biarritz.

2. *Valeur des interprétations de l'essai au brouillard salin.* — Il en résulte certaines précautions à prendre dans l'interprétation de l'essai au brouillard salin :

a) Il est d'abord essentiel si on veut juger comparativement de la qualité de plusieurs peintures d'opérer avec des éprouvettes présentant la même épaisseur de la couche de zinc, celle-ci devant être assez importante

pour qu'on puisse disposer d'un délai d'essai assez long avant l'apparition de rouille;

b) L'examen permettant de juger de la qualité des peintures est surtout valable pendant la période de l'essai où on observe des détériorations de peinture, sans manifestation de rouille. Il est généralement difficile de juger le moment où le zinc sous-jacent est atteint du fait que le zinc résiste avec formation d'oxychlorure insoluble. Mais on peut admettre, pour des essais comparatifs, que, à égalité d'épaisseur de zinc sur les éprouvettes, la résistance du zinc est la même. Les observations après apparition de rouille ne présentent plus guère d'intérêt, en ce qui concerne l'appréciation de qualité de la peinture;

c) Ces observations sont d'autant plus valables que l'essai est moins sévère, et qu'ainsi on se rapproche plus des conditions naturelles d'attaque en atmosphère marine. On a donc intérêt à diminuer le plus possible l'agressivité de l'essai tout en restant dans les délais imposés pour obtenir des renseignements sur les qualités des peintures;

d) L'extrapolation des résultats observés dans l'essai au brouillard salin au comportement en atmosphères industrielles doit être envisagée avec la plus grande prudence. Cette question, qui est hors du programme de ce Congrès, fait l'objet d'une communication présentée à la Conférence Internationale de la Galvanisation (juin 1964, Paris).

3. *Sélectivité des essais en fonction du nombre de couches de peintures.* — Il est difficile d'avoir une appréciation de l'influence du nombre de couches de peinture en atmosphère marine naturelle, du fait que, après sept ans, on commence seulement à observer quelques détériorations. Cette durée de sept ans donne déjà un ordre de grandeur de la résistance d'une seule couche de peinture sur la tôle galvanisée dans l'atmosphère marine sévère de Biarritz.

L'essai au brouillard salin s'est montré à ce sujet assez sélectif. On a ainsi observé approximativement un décalage de l'ordre de 15 à 20 jours d'essais quant aux aspects d'attaque par corrosion suivant qu'il s'agit d'une ou deux couches de peinture.

Il sera intéressant au cours des années futures de

constater si à l'atmosphère naturelle de Biarritz un décalage analogue de qualité se manifeste entre une et deux couches de peinture.

4. *Comparaison des résistances de la peinture et du zinc.* — Une éprouvette témoin de tôle galvanisée sans peinture et ayant une charge de 500 grammes au mètre carré double face présente après les sept années d'exposition à Biarritz l'aspect classique granulé-du zinc qui résiste en se recouvrant d'oxychlorure insoluble. La durée de la protection de l'acier ne pourra être estimée que lorsque la rouille apparaîtra sur l'éprouvette.

5. *Justification des différences de comportement en atmosphère marine naturelle et à l'essai au brouillard salin.* — Il est logique de penser à l'essai au brouillard salin pour estimer rapidement de la qualité d'une peinture à apposer sur tôle galvanisée, en vue de résister aux atmosphères marines naturelles.

L'expérience comparative, après sept années, dont les résultats viennent d'être exposés, montre quelques différences de comportement entre les deux essais. Celles-ci s'expliquent du fait que le zinc en atmosphère marine résiste à la corrosion par la formation en surface d'oxychlorure de zinc insoluble. Dans la nature, celui-ci s'élimine relativement lentement sous l'action mécanique des intempéries. Dans l'essai au brouillard salin, il s'élimine au contraire dans des conditions accélérées par le ruissellement permanent du brouillard déposé en surface. Cette qualité de comportement du zinc, substratum des peintures, s'ajoute au fait que les peintures elles-mêmes, à cause de leur propre nature, peuvent réagir différemment en atmosphère naturelle marine et à l'essai au brouillard salin.

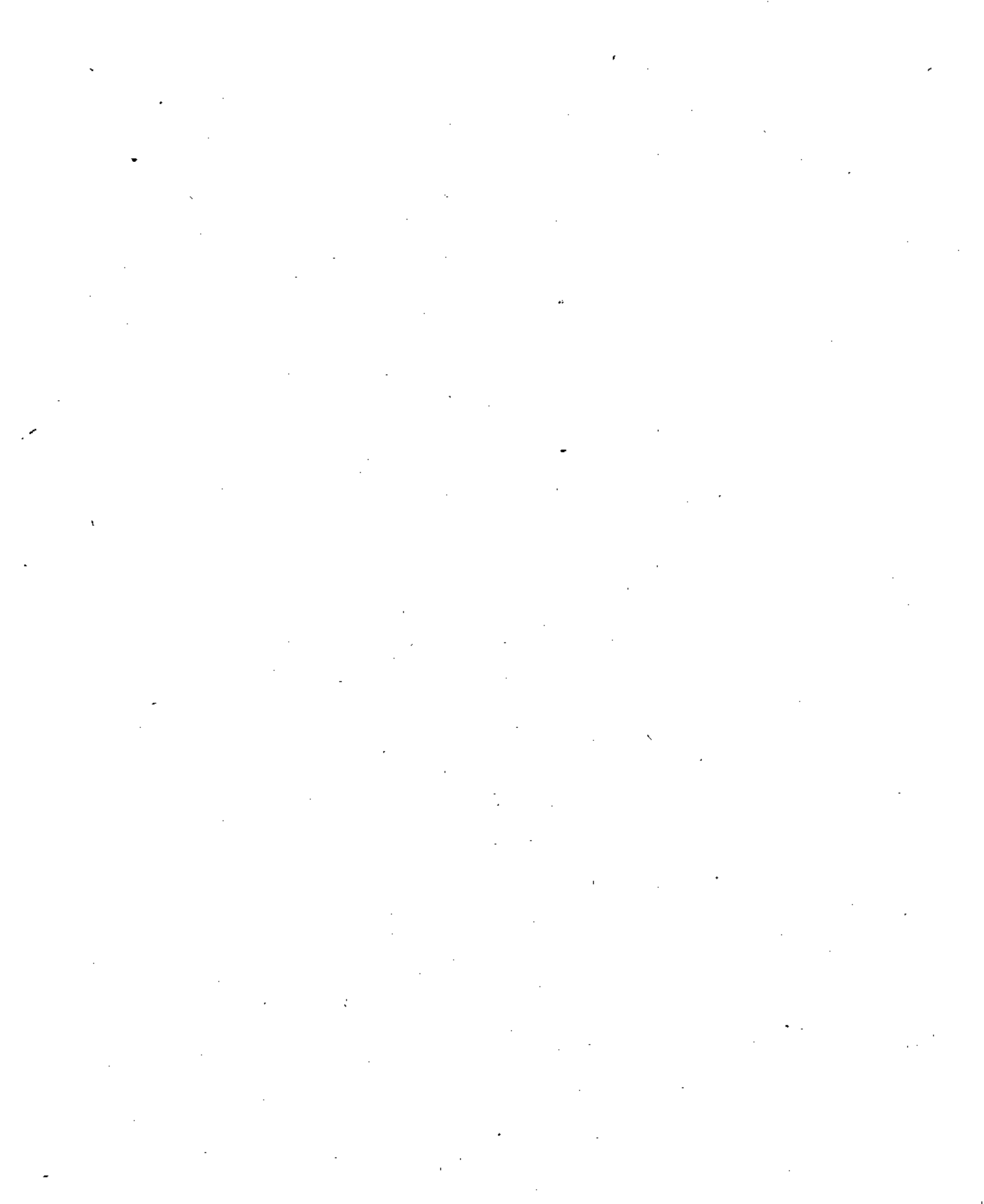
Cette interprétation des phénomènes conduit donc à éliminer autant que possible dans l'essai au brouillard salin l'estimation due au comportement de la couche de zinc. Ceci est difficile. Mais on peut déjà réduire les risques d'erreurs d'interprétation en arrêtant les appréciations dès l'apparition de rouille.

Ces constatations sont d'ailleurs favorables à la résistance pratique à la corrosion marine des tôles galvanisées peintes; les phénomènes d'attaque par les atmosphères marines se traduisant en effet par une attaque, étalée dans le temps, de la peinture d'abord, puis du zinc.

DISCUSSIONS

— M. CAUCHETIER. — Est-ce que vos résultats de peintures sur tôles galvanisées sont transposables à des ensembles métalliques protégés par métallisation de zinc au pistolet ?

RÉPONSE. — La texture très différente des dépôts de zinc obtenus par galvanisation et par métallisation ne permet pas une extrapolation pure et simple de mes résultats d'un procédé à l'autre. Dans les deux cas cependant la stratification, peinture, zinc, fer est la même, dans ces conditions le sens des résultats doit être le même.



INFLUENCE DES CONDITIONS ATMOSPHÉRIQUES SUR LE COMPORTEMENT DES PEINTURES ANTICORROSION

PAR LE DR. VICENTE J.D. RASCIO (1)

L.E.M.I.T. - C.N.I.C.T.
ARGENTINE

Les recherches effectuées au LEMIT pendant ces dernières années en rapport avec quelques-unes des variables influant sur le pouvoir inhibiteur des peintures anticorrosion (1, 2) nous ont démontré qu'il faut réaliser une étude exhaustive de tous les facteurs considérés dans un essai aux intempéries de ces matériaux, dans les conditions climatiques de la République Argentine.

C'est bien connu que les essais de vieillissement naturel atmosphérique sont à longue durée. Dans cette communication on n'informerá que sur le plan du travail et sa mise en marche, et sur les résultats obtenus par les observations correspondantes à la première année d'exposition. Des rapports postérieurs viendront compléter celui-ci, en nous permettant d'aboutir à une exacte connaissance du comportement des peintures anticorrosion dans de différentes régions du pays dont les particularités climatiques posent dans chaque cas un problème spécial à résoudre. Cette tâche a été effectuée pendant plusieurs années en exposant des peintures dans la zone de La Plata, mais les résultats obtenus dans ces conditions-là ne permettent nullement d'affirmer catégoriquement que le comportement des matériaux sera le même dans d'autres régions.

Comme suite de cette étude on pourra en plus essayer d'obtenir une corrélation entre les résultats de l'exposition aux intempéries et ceux des essais accélérés effectués au laboratoire (vieillissement artificiel et brouillard salin) pour les mêmes peintures.

1. — Zones d'essai à l'extérieur.

Les endroits pour le placement des plaques aux intempéries furent choisis de façon d'avoir représentées les différentes conditions climatiques auxquelles peut être soumise une peinture :

- Atmosphère rurale, non contaminée : Resistencia (Chaco) et Las Varillas (Córdoba).
- Atmosphère rurale, légèrement polluée (La Plata).
- Atmosphère industrielle, très polluée (industrie chimique) : Buenos-Aires, zone des usines.
- Atmosphère maritime : dans les proximités de Miramar et dans la base navale de Puerto Belgrano, province de Buenos-Aires.

Il est prévu pour un prochain avenir d'établir deux nouvelles stations d'essai, l'une au sud du pays, l'autre dans la Cordillère.

Dans la figure 1 on indique la place des stations en service et celle qu'on a fixée pour les stations projetées. On y peut observer que les mêmes sont placées, jusqu'à présent, entre les 27,5 et les 38 degrés de latitude sud, celle de Resistencia correspondant à la zone sub-tropicale et les autres à la zone tempérée. Or, il y a une grande différence dans les conditions de température, humidité, quantité de pluie déversée et intensité de lumière ultraviolette reçue par les peintures exposées. Pour compléter le tableau d'informations correspondant à chaque région,

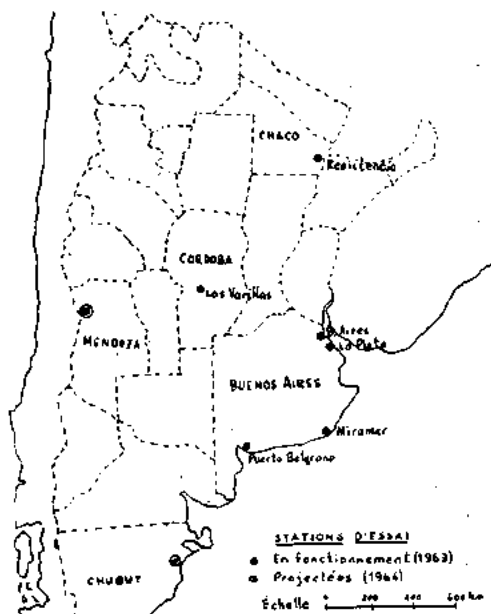


FIG. 1. — Carte géographique de la République Argentine, en montrant l'emplacement des stations de vieillissement naturel atmosphérique.

on en fait les enregistrements météorologiques nécessaires depuis le moment où l'on commença les essais. La figure 2 montre un des graphiques d'enregistrement de la zone de La Plata, septembre 1963, mais il faut spécifier que les enregistrements dans les différentes régions ne sont pas tous également détaillés.

Dans le tableau I l'on résume les caractéristiques météorologiques du mois de septembre 1963, pour les différentes stations d'essai.

Dans chacune des stations les plaques sont exposées à 45 degrés par rapport à l'horizontale et orientées vers le nord, tel que l'établit la norme IRAM 1023, et comme il est usuel dans cette sorte d'essais.

2. — D'autres variables envisagées.

Outre les caractéristiques climatiques, dans ce travail on considère l'influence d'autres variables sur le compor-

(1) Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas (LEMIT). Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CNICT).

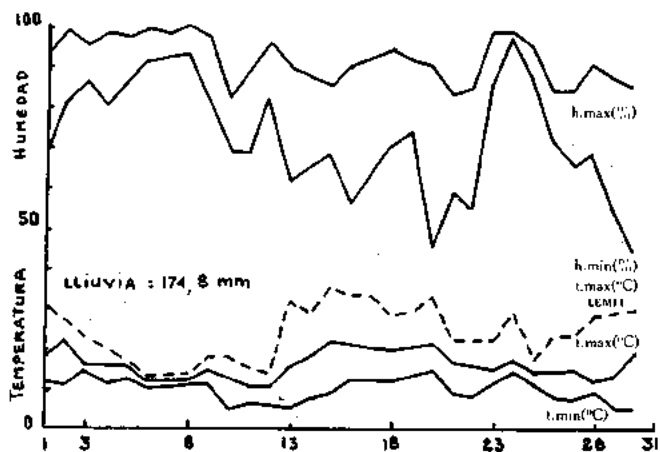


FIG. 2. — Enregistrement de température, humidité et pluie déversée, correspondant à La Plata, septembre 1963.

tement des peintures, telles que : préparation de la surface métallique (décapage chimique, sablage, phosphatation), nombre de couches de peinture, épaisseur du feuil, position des éprouvettes, système de peinture.

On a exclu l'influence du métal de base, étant la même pour toutes les peintures, puisqu'on a employé de la tôle double décapée N° 20 (environ 0,90 mm), étant toutes les unités de la même marque et origine. Les caractéristiques analytiques sont les suivantes :

| | | | |
|------------------|--------|--------------|------------------|
| Carbone . . . | 0,06 % | Soufre . . . | 0,04 % |
| Silice | 0,05 % | Phosphore . | 0,01 % |
| Manganèse . | 0,34 % | Ni, Cr, Cu. | Ne contient pas. |

De chaque tôle de 2×1 m on découpa les plaques pour les essais aux intempéries (30×15 cm) et pour l'exposition dans la chambre de brouillard salin et Weather-Ometer (15×6,5 cm). Toutes les plaques employées étaient tout à fait exemptes de rouille, sans aucune tache qui fit douter de l'interprétation des résultats.

2.1. — Préparation des plaques métalliques.

La surface des plaques décapées correspondait aux caractéristiques originales de la tôle utilisée et on ne

réalisa qu'un traitement au papier abrasif afin d'améliorer les conditions d'adhérence des peintures à y appliquer.

On soumit une série de plaques identiques au sablage, afin de modifier la structure superficielle de l'acier, en provoquant la formation d'irrégularités et pour cela même une condition plus rapprochée de celle qu'on trouve dans la mise en œuvre ordinaire. La rugosité obtenue au moyen du sablage oscille entre 10 et 50 microns (différence de hauteur entre les pics et les cavités de la surface sablée) et elle fut établie moyennant l'obtention de photographies de coupes des panneaux (fig. 3).

Une troisième série de plaques, après le sablage, fut soumise à un traitement de phosphatation, au moyen d'un produit ayant les caractéristiques suivantes :

| | |
|------------------------------------------|----------|
| PO ₄ H ₃ | 21,5 % |
| Zinc | 1,9 % |
| Fer | Vestiges |
| pH | 1,9 % |

On fit l'application en diluant à l'eau (1:1), au pinceau et en froid, laissant les plaques sécher en position verticale pendant 24 heures avant la mise en peinture. Dans ces conditions-là, les surfaces présentent une couleur gris clair après le traitement de phosphatation.

2.2. — Application de la peinture.

On a appliqué au pinceau 3 couches de peinture anti-corrosion (jusqu'à une épaisseur d'environ 75 microns) et une couche additionnelle de peinture à la poudre d'aluminium, préparée avec le même liant que la peinture de fond, dans tous les cas où le système de peinture comprenait aussi une peinture de finition (épaisseur aluminium, 20-25 microns). On laissa sécher chaque couche 72 heures, délai qui n'a pas de rapport avec le temps de séchage des peintures mais si avec le temps nécessaire pour préparer la totalité des éprouvettes pour chaque station. L'application fut réalisée dans tous les cas par le même opérateur.

Avec les peintures indiquées ci-dessous on prépara trois séries de 50 plaques chacune (décapées, sablées et phosphatées) pour l'essai à La Plata, et une série (sablée) pour chacune des autres stations. On prépara au total 400 plaques.

Dans tous les cas la mise en peinture a été faite sur le recto et le verso des plaques en forme simultanée et avec une même épaisseur, laissant sécher en position verticale. Puis on appliqua la peinture aluminium sur

TABLEAU I

Résumé des caractéristiques météorologiques de chaque région, septembre 1963.

| | RESISTENCIA (Chaco) | LAS VARILLAS (Córdoba) | BUENOS-AIRES | LA PLATA | MIRAMAR | PUERTO BELGRANO |
|------------------------------------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Température maximum, °C, moyenne mensuelle | — | — | — | 16,5 | — | — |
| Température minimum, °C, moyenne mensuelle | — | — | — | 10,3 | — | — |
| Température moyenne, °C | 19,8 | — | 12,4 | 13,4 | 10,0 | 9,6 |
| Humidité maximum, %, moyenne mensuelle | — | — | — | 91,7 | — | — |
| Humidité minimum, %, moyenne mensuelle | — | — | — | 72,4 | — | — |
| Humidité moyenne, % | 74,0 | — | 85,0 | 82,0 | 80,0 | 75,0 |
| Pluie déversée, mm | 177 | 27 | 122 | 192 | 92 | 39 |
| Type de climat | Rural, non contaminé | Rural, non contaminé | Industriel, très pollué | Rural, légère contam. | Maritime (ClNa) | Maritime (ClNa) |

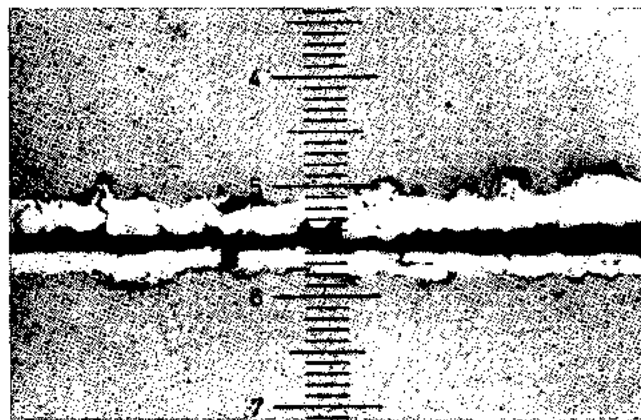
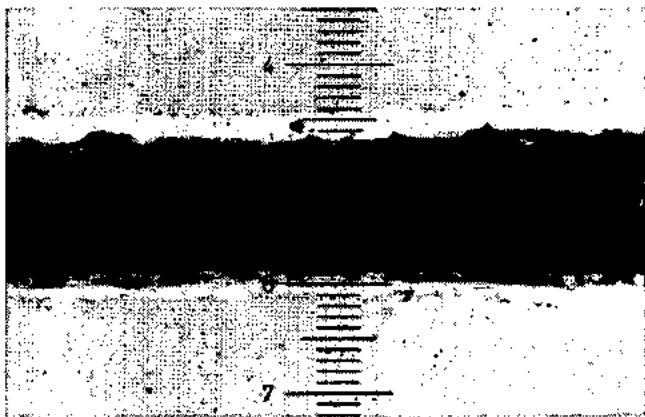


FIG. 3.

Zone uniforme de la tôle sablée; maximum de différence, 1/2 division, 0,01 mm (70 x).

Zone non uniforme de la tôle sablée; maximum de différence 2 1/2 divisions, 0,05 mm (70 x).

la moitié de la plaque (recto et verso). Les plaques pour les essais accélérés ont été préparées d'une façon pareille.

Pour l'essai à La Plata on prépara en plus une série additionnelle de 25 plaques de 40 x 15 cm, sablées, lesquelles furent doublées en angle après peinture (135°) et exposées de même que les antérieures. Dans ces panneaux-là on essaya à 45 degrés et en position horizontale, recto et verso (fig. 4).

Les épaisseurs de peinture (moyenne pour les plaques de chaque station) sont consignées dans le tableau II (mesurés avec la jauge électromagnétique G. Electric).

3. — Peintures étudiées.

La possibilité de réaliser cette étude largement et dans de différentes régions, nous indiqua la nécessité d'essayer une série de liants pour peintures anticorrosion; nous avons déjà des informations sur leur comportement grâce à un travail antérieur (3). D'autres en sont dérivés, comme conséquence des observations et des conclusions tirées en cette opportunité. Les matières premières utilisées (huiles, résines, solvants) sont celles qu'on emploie couramment dans l'industrie. Les huiles de lin et de bois de Chine (tung) remplissent les exigences des normes IRAM, et les résines, marque Beckacite, sont fabriquées dans notre pays et à l'étranger, répondant



FIG. 4. — Vue du recto et du verso des plaques de 40 cm de longueur, en faisant angle. L'on y peut apprécier leur place dans les supports respectifs.

TABLAU II

Épaisseur moyenne des feuillets de peinture (microns) pour les plaques de chaque station.

| | RESISTENCIA | | CORDOBA | | BUENOS-AIRES | | LA PLATA (décapées) | |
|-----------------------|-----------------------|-------|------------------------|-------|--------------|-------|------------------------|-------|
| | Recto | Verso | Recto | Verso | Recto | Verso | Recto | Verso |
| Peinture AC..... | 61 | 59 | 60 | 60 | 57 | 60 | 66 | 65 |
| Peinture AL..... | 29 | 26 | 28 | 24 | 29 | 23 | 14 | 19 |
| Épaisseur totale..... | 90 | 85 | 88 | 84 | 86 | 83 | 80 | 84 |
| | LA PLATA (sablées) | | LA PLATA (phosphat) | | MIRAMAR | | PUERTO BELGRANO | |
| | Recto | Verso | Recto | Verso | Recto | Verso | Recto | Verso |
| Peinture AC..... | 67 | 68 | 68 | 66 | 48 | 47 | 51 | 52 |
| Peinture AL..... | 25 | 19 | 25 | 22 | 32 | 31 | 33 | 30 |
| Épaisseur totale..... | 92 | 87 | 93 | 88 | 80 | 78 | 84 | 82 |

à des spécifications, ce qui a été vérifié avant leur utilisation. Les mêmes furent fournies gratuitement par Beckacite S.A.

3.1. — Liant à base des huiles siccatives.

Ils furent obtenus par polymérisation thermique des huiles raffinées, dans un réacteur de laboratoire, en ambiance de gaz inerte (CO_2), à des températures de $290 \pm 10^\circ\text{C}$ (sauf dans le cas du lin-bois de Chine 1 : 1, qui fut traité à $240 \pm 10^\circ\text{C}$), pendant le temps nécessaire pour aboutir aux viscosités indiquées. La viscosité fut contrôlée durant et après le traitement avec l'appareil Gardner (Bubble Gardner Viscometer, séries A-Z et Z₁-Z₄). A la fin du chauffage, on refroidit rapidement l'huile traitée à la température de l'ambiant (25°C).

Les liants préparés de cette manière sont les suivants :

- N° 1. Standolie d'huile de lin, 33 poise.
- N° 2. Standolie d'huile de lin, 61,5 poise.
- N° 3. Standolie d'huile de lin, 105 poise.
- N° 4. Standolie d'huile de lin, 150 poise.
- N° 5. Standolie d'huiles de lin-bois de Chine, 4 : 1, 68 poise.
- N° 6. Standolie d'huiles de lin-bois de Chine, 3 : 1, 60 poise.
- N° 7. Standolie d'huiles de lin-bois de Chine, 2 : 1, 55 poise.
- N° 8. Standolie d'huiles de lin-bois de Chine, 1 : 1, 33 poise.

3.2. — Liant à base de résines formophénoliques.

Pour la préparation de ces vernis on employa le même réacteur indiqué précédemment, en chauffant les huiles à des températures entre 210 et 310°C , et en ajoutant la résine pulvérisée. Après on chauffa entre 30 minutes et 3 heures pour polymériser, on refroidit à 100°C et on y incorpora le diluant.

Les vernis ainsi préparés ont la composition suivante :

- N° 10. Vernis d'huile de bois de Chine-résine 1001, formophénolique pure (33 %), viscosité 100 poise.
- N° 11. Vernis d'huile de bois de Chine-résine 1001, formophénolique pure (23 %), viscosité 24 poise.
- N° 12. Vernis d'huile de bois de Chine-résine 1001, formophénolique pure (16,6 %), viscosité 90 poise.
- N° 19. Vernis d'huile de bois de Chine-résine 1100, formophénolique modifiée (33 %), viscosité 36 poise.
- N° 13. Vernis d'huile de bois de Chine-résine 1100 (16,6 %), viscosité 81 poise.
- N° 14. Vernis d'huiles de lin-bois de Chine (3 : 1)-résine 1100 (23,0 %), viscosité 137 poise.
- N° 15. Vernis d'huiles de lin-bois de Chine (1 : 3)-résine 1100 (23,0 %), viscosité 150 poise.
- N° 16. Vernis d'huile de lin-résine 1123, formophénolique modifiée (33 %), viscosité 70 poise.
- N° 17. Vernis d'huile de lin-résine 1123 (23 %), viscosité 63 poise.
- N° 18. Vernis d'huile de lin-résine 1123 (16,6 %), viscosité 87 poise.

Les résines furent sélectionnées entre celles indiquées par le fabricant comme ayant plus de résistance aux intempéries.

3.3. — Liant à base de résines alkydes.

Quelques résines furent employées directement ; dans d'autres cas on y incorpora de l'huile de lin :

- N° 20. Résine 1301 (glycérophthalique modifiée par une résine formophénolique et des huiles de lin et bois de Chine), 52 % d'huile.
- N° 21. Résine 1301-huile de lin raffinée (1 : 1).
- N° 22. Résine 1301-huile de lin raffinée (2 : 1).
- N° 23. Résine 1334 (glycérophthalique modifiée par des huiles siccatives), 52 % d'huile de lin.
- N° 24. Résine 1334-huile de lin raffinée (1 : 1).
- N° 25. Résine 1334-huile de lin raffinée (2 : 1).
- N° 26. Résine n° 18 (glycérophthalique modifiée par l'huile de lin), 70 % d'huile.
- N° 27. Résine n° 18-standolie d'huile de lin n° 1 (33 poise), 1 : 1.
- N° 28. Résine P-820 (glycérophthalique modifiée par l'huile de lin), 75 % d'huile.
- N° 29. Résine P-820-standolie d'huile de lin n° 1 (33 poise), 1 : 1.

Les propriétés les plus importantes des liants indiqués ci-dessus sont présentées dans le tableau III.

3.4. — Pigment.

Cette variable a été exclue dans les formules à étudier. Dans un travail antérieur (4) nous avons fourni d'abondantes preuves sur le pouvoir inhibiteur des différents pigments anticorrosifs ordinaires. Dans un autre travail on va envisager des formules contenant de nouveaux pigments.

On employa un mélange d'oxyde de fer rouge, oxyde de zinc, chromate basique de zinc et barite, ayant un excellent comportement comme pigment inhibiteur et qui accorde aux peintures une bonne résistance aux intempéries. Ce mélange a comme propriété celle d'être basique, ce qui contribue à la formation de savons solubles (par réaction avec les substances acides des liants), inhibiteurs ; il proportionne des ions $\text{CrO}_4 =$, qui sont solubilisés par l'action de l'eau et qui réagissent avec le fer de la surface métallique, en le passivant ; et il contient de l'oxyde de fer, pigment dont ses propriétés en rapport avec la construction du feuil de peinture sont connues.

On a utilisé ce mélange dans les proportions suivantes :

Pour des liants à faible acidité (1, 2, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 16, 17, 18, 19) :

| | |
|-----------------------|------|
| Oxyde de fer..... | 30 % |
| Chromate de zinc..... | 30 % |
| Oxyde de zinc..... | 30 % |
| Baryte..... | 10 % |

Pour des liants de haute acidité (3, 4, 10, 11, 12, 15, 20 à 29) :

| | |
|-----------------------|---------|
| Oxyde de fer..... | 30-35 % |
| Chromate de zinc..... | 25-30 % |
| Oxyde de zinc..... | 0-10 % |
| Baryte..... | 10-35 % |

3.5. — Formules.

Les formules utilisées sont présentées dans le tableau IV. Celles indiquées A correspondant à un rapport P/L = 1/1 (poids) ; celles B à 1/1,25. Toutes sont essayées à l'extérieur comme peintures de base et de finition.

TABLEAU III
Caractéristiques des liants.

| HUILES SICCATIVES | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | |
|------------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|
| Couleur (Gardner) .. | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | | |
| Densité à 20/20°C. | 0,960 | 0,953 | 0,968 | 0,967 | 0,965 | 0,963 | 0,961 | 0,954 | | |
| Ind. réfraction n_d^{20} . | 1,4902 | 1,4910 | 1,4918 | 1,4924 | 1,4924 | 1,4909 | 1,4935 | 1,4948 | | |
| Ind. saponification. | 169 | 165 | 175 | 178 | 173 | 174 | 178 | 176 | | |
| Acidité, % | 4 | 4 | 5 | 9 | 2 | 3 | 2 | 2 | | |
| Indice d'acide | 9 | 8 | 10 | 16 | 5 | 6 | 4 | 3 | | |
| Indice d'iode Wi js. | 112 | 98 | 87 | 71 | 95 | 104 | 105 | 113 | | |
| Viscosité à 25°C : | | | | | | | | | | |
| Drage, poise | 33 | 61,5 | 105 | 150 | 68 | 60 | 55 | 33 | | |
| Gardner | Z ₁ -Z ₂ | Z ₄ | Z ₅ -Z ₆ | Z ₅ | Z ₄ -Z ₅ | Z ₄ | Z ₃ -Z ₄ | Z ₁ -Z ₂ | | |
| Solubilité aliphatic. | S | S | S | S | S | S | S | S | | |
| Solubilité aromatique. | S | S | S | S | S | S | S | S | | |
| Temps de séchage : | | | | | | | | | | |
| Au toucher | 2 h 45 | 2 h | 2 h | 30 mn | 1 h 30 | 2 h | 1 h 30 | 35 mn | | |
| Dur. | 18 h | 18 h | 18 h | 7 h 30 | 2 h 30 | 7 h 30 | 2 h 30 | 2 h | | |
| Dureté (Rocker), oscil. | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | |
| Résistance à l'eau .. | B | B | B | B | B | B | B | B | | |
| VERNIS FORMOPHENOLIQUES | 10 | 11 | 12 | 19 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Couleur (Gardner) .. | 8 | 8 | 8 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 9 | 9 |
| Densité à 20/20°C. | 0,960 | 0,944 | 0,930 | 0,950 | 0,973 | 0,991 | 0,950 | 0,989 | 0,983 | 0,980 |
| Ind. réfraction n_d^{20} . | 1,5112 | 1,5250 | 1,5203 | 1,5067 | 1,5227 | 1,5077 | 1,5044 | 1,5113 | 1,5050 | 1,5015 |
| Ind. saponification. | 165 | 156 | — | 168 | 175 | 174 | 169 | 176 | 177 | 175 |
| Acidité, % | 3 | 6 | 7 | 2 | 5 | 14 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Indice d'acide | 6 | 12 | 14 | 4 | 10 | 28 | 6 | 6 | 6 | 4 |
| Indice d'iode Wi js. | 90 | 103 | — | 114 | 156 | 130 | 122 | 142 | 132 | 107 |
| Viscosité à 25°C : | | | | | | | | | | |
| Drage, poise | 100 | 24 | 90 | 36,3 | 81 | 137 | 150 | 170 | 63 | 87 |
| Gardner | Z ₅ | Z-Z ₁ | Z ₄ -Z ₅ | Z ₂ | Z ₄ -Z ₅ | Z ₅ -Z ₆ | Z ₅ | Z ₁ -Z ₂ | Z ₄ | Z ₄ -Z ₅ |
| Solubilité aliphatic. | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S |
| Solubilité aromatique. | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S |
| Temps de séchage : | | | | | | | | | | |
| Au toucher | 40 mn | 50 mn | — | 40 mn | 30 mn | 3 h 15 | 45 mn | 3 h 15 | 3 h 15 | 3 h 15 |
| Dur. | 6 h | 6 h | — | 3 h | 4 h | 20 h | 3 h | 20 h | 20 h | 20 h |
| Dureté (Rocker), oscil. | 22 | 17 | — | 20 | 7 | 6 | 11 | 9 | 5 | 3 |
| Résistance à l'eau .. | B | B | — | B | B | B | B | B | B | B |
| RÉSINES ALKYDES | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 * | 26 | 27 | 28 | 29 |
| Couleur (Gardner) .. | 9 | 8 | 9 | 7 | 7 | 7 | 12 | 11 | 7 | — |
| Densité à 20/20°C. | 0,889 | 0,901 | 0,899 | 0,901 | 0,917 | 0,918 | 1,040 | 0,998 | 1,030 | 0,992 |
| Ind. réfraction n_d^{20} . | 1,4692 | 1,4732 | 1,4721 | 1,4705 | 1,4751 | 1,4729 | 1,5062 | 1,4975 | 1,5052 | 1,4971 |
| Ind. saponification. | 178 | 191 | 190 | 172 | 190 | 189 | 172 | 175 | 170 | 175 |
| Acidité, % | 5 | 3 | 4 | 10 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Indice d'acide | 10 | 6 | 8 | 20 | 8 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Indice d'iode Wi js. | 83 | 130 | 119 | 88 | 122 | 108 | 134 | 135 | 133 | 135 |
| Viscosité à 25°C : | | | | | | | | | | |
| Drage, poise | 6,2 | 1,25 | 2,20 | 64 | 1,86 | 8,52 | 68 | 37,5 | 97 | 37,5 |
| Gardner | U | E | H-I | Z ₄ | G-H | V | Z ₄ | Z ₂ | Z ₅ | Z ₂ |
| Solubilité aliphatic. | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S |
| Solubilité aromatique. | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S |
| Temps de séchage : | | | | | | | | | | |
| Au toucher | 15 mn | 1 h 10 | 50 mn | 10 mn | 2 h 15 | 50 mn | 5 h | 5 h | 2 h 45 | 2 h |
| Dur. | 5 h 30 | 12 h | 7 h | 12 h | 12 h | 24 h | 24 h | 15 h | 12 h | 12 h |
| Dureté (Rocker), oscil. | 24 | 4 | 8 | 24 | 7 | 6 | 11 | 9 | 5 | 3 |
| Résistance à l'eau .. | B | B | B | M | M | M | M | M | R | R |
| Matières volatiles % | 51,9 | 34,7 | 41,0 | 56,4 | 32,7 | 39,4 | — | — | — | — |

Avec des siccatifs de Pb (0,5 %) et Co (0,05 %).

Résistance à l'eau : B, bonne ; R, régulière (blanchissement du feuil) ; M, mauvaise (cloquage).

TABLEAU IV

Composition des peintures anticorrosion (pour 100 g de peinture).

| PEINTURE (1) | Fe ₂ O ₃ | CrO ₂ Zn basique | ZnO | Barite | Huile de lin | Huile de tung ² | Résine for- mophe- nolique | Résine alkyde | Sol- vants et sicca- tifs | Minium de Pb | Matières de charge | Liant |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------|--------------------|----------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------------|-------|
| 1A | 12,8 | 12,8 | 12,8 | 4,2 | 42,6 | — | — | — | 14,8 | — | — | — |
| 1B | 11,2 | 11,2 | 11,2 | 3,9 | 46,0 | — | — | — | 16,5 | — | — | — |
| 2A | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 4,0 | 40,0 | — | — | — | 20,0 | — | — | — |
| 2B | 10,5 | 10,5 | 10,5 | 3,5 | 43,7 | — | — | — | 21,3 | — | — | — |
| 3A | 13,5 | 11,5 | — | 13,5 | 38,5 | — | — | — | 23,0 | — | — | — |
| 3B | 11,7 | 10,1 | — | 11,7 | 41,5 | — | — | — | 25,0 | — | — | — |
| 4A | 11,7 | 10,0 | — | 11,7 | 33,3 | — | — | — | 33,3 | — | — | — |
| 4B | 10,1 | 8,8 | — | 10,1 | 36,0 | — | — | — | 35,0 | — | — | — |
| 5A | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 4,0 | 32,0 | 8,0 | — | — | 20,0 | — | — | — |
| 5B | 10,5 | 10,5 | 10,5 | 3,5 | 35,0 | 8,7 | — | — | 21,3 | — | — | — |
| 6A | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 4,0 | 32,0 | 10,0 | — | — | 20,0 | — | — | — |
| 6B | 10,5 | 10,5 | 10,5 | 3,5 | 32,8 | 10,9 | — | — | 21,3 | — | — | — |
| 7A | 11,2 | 11,2 | 11,2 | 3,9 | 25,0 | 12,5 | — | — | 25,0 | — | — | — |
| 7B | 9,9 | 9,9 | 9,9 | 3,3 | 27,5 | 13,7 | — | — | 25,8 | — | — | — |
| 8A | 11,2 | 11,2 | 11,2 | 3,9 | 18,75 | 18,75 | — | — | 25,0 | — | — | — |
| 8B | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 3,5 | 20,75 | 20,75 | — | — | 25,0 | — | — | — |
| 10A | 12,7 | 9,2 | 1,8 | 12,7 | — | 24,2 | 12,2 | — | 27,2 | — | — | — |
| 10B | 10,8 | 7,8 | 1,6 | 10,8 | — | 26,0 | 13,0 | — | 30,0 | — | — | — |
| 11A | 14,3 | 10,3 | 2,1 | 14,3 | — | 31,7 | 9,3 | — | 18,0 | — | — | — |
| 11B | 9,7 | 9,7 | 9,7 | 3,2 | — | 31,2 | 9,3 | — | 27,2 | — | — | — |
| 12A | 14,3 | 10,3 | 2,1 | 14,3 | — | 34,2 | 6,8 | — | 18,0 | — | — | — |
| 12B | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 3,7 | — | 37,1 | 7,4 | — | 20,0 | — | — | — |
| 13A | 12,3 | 12,3 | 12,3 | 4,1 | — | 34,2 | 6,8 | — | 18,0 | — | — | — |
| 14A | 11,7 | 11,7 | 11,7 | 3,9 | 22,3 | 7,5 | 9,2 | — | 22,0 | — | — | — |
| 14B | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 3,5 | 23,9 | 7,9 | 9,7 | — | 25,0 | — | — | — |
| 15A | 12,8 | 11,5 | 2,1 | 11,5 | 7,3 | 21,9 | 8,7 | — | 24,2 | — | — | — |
| 15B | 11,4 | 9,9 | 1,7 | 9,9 | 7,8 | 23,7 | 9,6 | — | 26,0 | — | — | — |
| 16A | 12,3 | 12,3 | 12,3 | 4,1 | 27,4 | — | 13,6 | — | 18,0 | — | — | — |
| 17A | 12,3 | 12,3 | 12,3 | 4,1 | 31,0 | — | 10,0 | — | 18,0 | — | — | — |
| 17B | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 3,7 | 34,2 | — | 10,3 | — | 20,0 | — | — | — |
| 18A | 12,3 | 12,3 | 12,3 | 4,1 | 34,2 | — | 6,8 | — | 18,0 | — | — | — |
| 18B | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 3,7 | 37,1 | — | 7,4 | — | 20,0 | — | — | — |
| 19A | 9,8 | 9,8 | 9,8 | 3,4 | — | 21,9 | 10,9 | — | 34,4 | — | — | — |
| 19B | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 2,9 | — | 23,5 | 11,7 | — | 36,7 | — | — | — |
| 20A | 9,7 | 8,3 | 2,8 | 6,8 | — | — | — | 27,6 | 44,8 | — | — | — |
| 21A | 14,0 | 12,0 | 4,0 | 10,0 | 20,0 | — | — | 20,0 | 20,0 | — | — | — |
| 22A | 12,7 | 10,9 | 3,6 | 9,1 | 12,1 | — | — | 24,2 | 27,4 | — | — | — |
| 23A | 10,4 | 8,9 | 1,6 | 8,9 | — | — | — | 29,8 | 40,4 | — | — | — |
| 24A | 13,6 | 11,6 | 2,0 | 11,6 | 19,3 | — | — | 19,3 | 22,6 | — | — | — |
| 25A | 12,2 | 10,4 | 1,8 | 10,4 | 11,6 | — | — | 23,2 | 30,4 | — | — | — |
| 26A | 14,0 | 12,0 | 2,0 | 12,0 | — | — | — | 40,0 | 20,0 | — | — | — |
| 27A | 14,0 | 12,0 | 2,0 | 12,0 | 20,0 | — | — | 20,0 | 20,0 | — | — | — |
| 28A | 14,0 | 12,0 | 2,0 | 12,0 | — | — | — | 40,0 | 20,0 | — | — | — |
| 29A | 14,0 | 12,0 | 2,0 | 12,0 | 20,0 | — | — | 20,0 | 20,0 | — | — | — |
| A-1 (3) | 20,3 | 5,7 | 10,6 | — | — | — | — | — | — | — | le reste | 49,6 |
| A-2 (4) | 15,4 | 9,1 | 4,7 | — | — | — | — | — | — | — | le reste | 48,2 |
| C-1 (3) | 11,4 | 0,1 | 0,7 | — | — | — | — | — | — | — | le reste | 51,8 |
| C-2 (4) | 13,6 | 2,4 | 1,8 | — | — | — | — | — | — | — | le reste | 56,1 |
| D-1 (4) | 10,4 | 0,03 | 1,9 | — | — | — | — | — | — | — | le reste | 49,2 |
| D-2 (4) | — | — | 1,1 | — | — | — | — | — | — | 41,9 | le reste | 48,5 |

(1) Le numéro indique le liant utilisé ; A correspond à P/L = 1/1 ; B, P/L = 1/1,25.

(2) Huile de bois de Chine.

(3) Peintures aux résines alkydes.

(4) Peintures à l'huile.

Dans le tableau mentionné on registre six formules commerciales (correspondant à trois fabricants), et qu'on emploie dans les mêmes essais à l'extérieur et accélérés afin d'en déterminer leur comportement en forme comparative avec celles réalisées au laboratoire.

4. — *Résultats et discussion. Essais à l'extérieur et essais accélérés au laboratoire.*

Le temps d'exposition dans les différentes stations d'essai (une année) résulte très bref pour obtenir des conclusions définitives sur l'influence des variables étudiées. Pourtant, il a été possible d'effectuer une série d'observations qui nous donnent un rapport assez précis sur la relative importance des dites variables.

4.1. — *Influence de la composition des peintures.*

Le fait d'avoir préparé au laboratoire la plupart des peintures utilisées dans cet essai, nous a permis de mettre en rapport la composition avec la résistance aux intempéries. Cet essai est accompli par des peintures des quatre types étudiés (aux huiles traitées, aux résines formophénoliques et alkydes et commerciales).

Dans le tableau V sont résumés les résultats obtenus dans les différentes zones d'essai, jugé le comportement des peintures d'accord avec les observations de craquelage du feuil. Les peintures anticorrosion 2A, 3A, 3B, 4A, 4B (standolies d'huile de lin), 5A, 7A, 8A, 8B (standolies d'huiles de lin-bois de Chine), 10A, 10B, 11A, 11B, 12A, 12B (vernis d'huile de bois de Chine-résines formophénoliques), 23A, 24A, 25A, 28A, 29A (vernis de résines

alkydes modifiées à l'huile de lin), A-1 et C-2 (commerciales), ne présentent pas de craquelage dans aucune des stations à l'extérieur. En plus, toutes les peintures mentionnées ci-dessus protègent de façon complète contre l'oxydation (degré d'efficacité 10 de la protection antirouille d'accord avec l'échelle européenne de degrés d'enrouillement). Seulement dans les plaques correspondant à l'exposition au climat maritime (stations de Miramar et Puerto Belgrano) on observe de la rouille dans les rebords ; pour les autres stations, la protection des rebords est complète.

Dans la résistance aux intempéries la composition du liant y est le facteur décisif. Pour les liants formophénoliques et alkydes la résine employée a plus d'influence que la proportion de la même. Le contenu de résine formophénolique — Superbeckacite 1001 — des peintures 10, 11 et 12 oscille entre 7 et 13 % sur la peinture ; dans les échantillons 23, 24, 25, 28 et 29 — résines 1334 et P-820, alkydes modifiées à l'huile de lin — entre 23 et 40 % sur la peinture.

Dans la protection antirouille, le pigment utilisé démontre un excellent pouvoir inhibiteur, ce qui confirme notre expérience antérieure sur le même sujet (4).

4.2. — *Influence du climat et de la contamination atmosphérique dans les stations d'essai.*

33 des 50 échantillons essayés (66 %) montrent un comportement similaire dans les six stations d'essai (24 échantillons de peinture anticorrosion sans craquelage et 9 avec). Parmi les 17 échantillons restants (tableau V), qui configurent le 34 %, les résultats ne

TABLEAU V

Résumé sur les observations de craquelage (50 X) dans les essais à l'extérieur.

| LIANT | PEINTURES SANS CRAQUELAGE DANS TOUTES LES STATIONS | |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| | Peintures anticorrosion | Peintures aluminium |
| Huiles traitées..... | 2A, 3A, 3B, 4A, 4B, 5A, 7A, 8A, 8B. | 2B. |
| Vernis formophénoliques..... | 10A, 10B, 11A, 11B, 12A, 12B. | 10A, 10B, 11A, 11B, 12A, 12B, 18B. |
| Vernis alkydes..... | 23A, 24A, 25A, 28A, 29A. | 20A, 22A, 23A, 25A, 28A. |
| Peintures commerciales..... | A-1, A-2, C-1, C-2. | A-1, A-2, C-2, D-2. |
| | 24 peintures : 48 % | 17 peintures : 34 % |
| LIANT | PEINTURES AVEC CRAQUELAGE DANS TOUTES LES STATIONS | |
| | Peintures anticorrosion | Peintures aluminium |
| Huiles traitées..... | | 3A, 3B, 5A. |
| Vernis formophénoliques..... | 14A, 14B, 15A, 15B, 16A, 18A, 17A, 17B, 18B. | |
| Vernis alkydes..... | | D-1. |
| Peintures commerciales..... | | |
| | 9 peintures : 18 % | 4 peintures : 8 % |
| LIANT | PEINTURES AVEC DIFFÉRENT COMPORTEMENT DANS LES DIFFÉRENTES STATIONS | |
| | Peintures anticorrosion | Peintures aluminium |
| Huiles traitées..... | 1A, 1B, 2B, 5B, 6A, 6B, 7B. | 1A, 1B, 2A, 4A, 4B, 5A, 6A, 6B, 7A, 7B, 8A, 8B. |
| Vernis formophénoliques..... | 13A, 19A, 19B. | 13A, 14A, 14B, 15A, 15B, 16A, 17A, 17B, 18A, 19A, 19B. |
| Vernis alkydes..... | 20A, 21A, 22A, 26A, 27A. | 21A, 24A, 26A, 27A, 29A. |
| Peintures commerciales..... | D-1, D-2. | C-1. |
| | 17 peintures : 34 % | 29 peintures : 58 % |

sont pas coïncidents, puisqu'ils montraient du craquelage en quelques stations et rien dans d'autres. Apparemment il n'y a pas de rapport entre le phénomène observé et la station d'exposition envisagée. La plus grande anomalie est donnée par les peintures 1A, 1B, 2B, 5B, 6A, 6B et 7B, aux huiles traitées, qui présentent du craquelage seulement à Puerto Belgrano (station à climat maritime). Il est possible que dans un plus grand délai les résultats soient coïncidents dans tous les cas.

On trouve la plus grande agressivité dans les zones maritimes, tandis que l'oxydation à Resistencia, Córdoba, Buenos-Aires et La Plata est négligeable, malgré une année de considérable précipitation pluviale et à grande humidité dans la période hivernale. On ne trouve pas de différences entre l'exposition dans l'atmosphère rurale et industrielle, pour cette période.

4.3. — Influence de la position des éprouvettes.

Pour les peintures à bon comportement, il n'y a pas de différence entre le recto et verso des plaques, la protection anti-rouille étant complète. Pour un échantillon isolé, la peinture commerciale D-1, on trouve de l'oxydation au verso, pas dans le recto.

Les zones à 45 degrés ne présentent pas de différence par rapport à la partie horizontale des plaques.

La partie la plus difficile à protéger est constituée par les rebords des plaques, spécialement en climat maritime.

4.4. — Epaisseur du feuil (nombre de couches) et système de peinture.

L'épaisseur du feuil est, après la composition de la

peinture la condition la plus importante par rapport avec le pouvoir protecteur contre l'oxydation. Les plaques exposées à La Plata, avec de différentes épaisseurs de peinture anticorrosion et aluminium, nous indiquent que le minimum à considérer est l'application de 3 couches de peintures (3 AC ou 2 AC + 1 AL). L'épaisseur totale est d'environ 75 microns (25 microns par couche de peinture).

Avec cette épaisseur ont été préparées les plaques pour l'essai ordinaire dans les différentes stations, dans lesquelles on n'a pas trouvé de problèmes d'enrouillement.

Les résultats obtenus dans la chambre de brouillard salin sur des plaques préparées d'une façon semblable, confirment dans cette méthode accélérée que pour chaque peinture le pouvoir protecteur s'élève lorsqu'on augmente l'épaisseur du feuil, bien que quelques peintures protègent avec seulement 1 couche.

4.5. — Influence de la préparation des surfaces.

Des surfaces correctement préparées (décapées, sablées ou phosphatisées) montrent un comportement pareil dans les essais à l'extérieur, après un an d'exposition. Dans la chambre de brouillard salin, les plaques phosphatisées ont un meilleur comportement que celles décapées ou sablées.

4.6. — Essais dans la chambre de brouillard salin.

Les peintures qui accomplissent au total cet essai (25 jours, 6 heures par jour de pulvérisation, solution ClNa 5 %, à 35°C, selon ASTM D-514-54 (1)), sans aucun enrouillement de la plaque de base, sont les suivantes :

| | SURFACE DÉCAPÉE | SURFACE SABLÉE | SURFACE SABLÉE-PHOSPHAT. |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|
| Peintures à l'huile..... | 1A, 1B, 2A, 3A, 3B, 4A, 4B (7). | 1A, 1B, 2A, 3A, 3B, 4A, 4B, 5A, 7B (9). | Toutes les peintures (16). |
| Peintures phénoliques..... | _____ | 16A, 17A, 18A, 18B (4). | Toutes les peintures (20). |
| Peintures alkydes..... | 21A, 22A, 23A, 27A (4). | 21A, 27A (2). | Toutes les peintures (10). |

La plus grande protection dans la chambre de brouillard salin est obtenue avec des peintures ayant comme liant des huiles traitées.

4.7. — Essai dans le Weather-Ometer (1 000 heures).

Les observations faites sur des plaques exposées pendant la période indiquée nous indiquent un bon comportement pour les peintures suivantes :

| | SANS CRAQUELAGE DU FEUIL | SANS ENROUILLEMENT DE LA PLAQUE |
|----------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Peintures à l'huile..... | 1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 5A, 5B, 6A, 6B, 7A, 7B, 8A, 8B. | Pas d'enrouillement sur toutes les plaques. |
| Peintures phénoliques..... | 11A, 11B, 12A, 12B. | Enrouillement sur toutes les plaques, observable en éliminant le feuil. |
| Peintures alkydes..... | 20 à 29A. | Pas d'enrouillement sur 24A, 25A, 27A et 29A. L'oxydation des autres est observable après l'élimination du feuil. |
| Commerciales..... | A-2, C-2, D-1. | Pas de rouille dans A-2 et C-1. |

Aucune conclusion définitive sur la corrélation des essais de laboratoire et d'exposition aux intempéries ne

pourra être tirée qu'après un plus long délai aux stations d'essai.

BIBLIOGRAPHIE

1. — V. RASCIO et W. O. BRUZZONI. Pinturas anticorrosivas; su comportamiento en la protección de estructuras de acero. *Revista de Ingeniería* X, n° 39, 15 (1962). *Industria y Química*, 22, n° 4, 225 (1962).

2. — V. RASCIO. Caractéristiques du liant qui ont une influence sur le pouvoir inhibiteur des peintures anticorrosion. *Peintures, Pigments, Vernis*, 38, n° 5, 254 (1962).

3. — V. RASCIO. Influencia del vehículo sobre el poder inhibidor de las pinturas anticorrosivas. *Revista de Ingeniería*, XI, n° 41, 99 (1963).

4. — V. RASCIO et W. O. BRUZZONI. Poder anticorrosivo de pigmentos para pinturas. *LEMIT*, série II, n° 80 (1960).

DISCUSSIONS

— M. ORLOWSKI. — Quelle est la durée de vos essais au brouillard salin ?

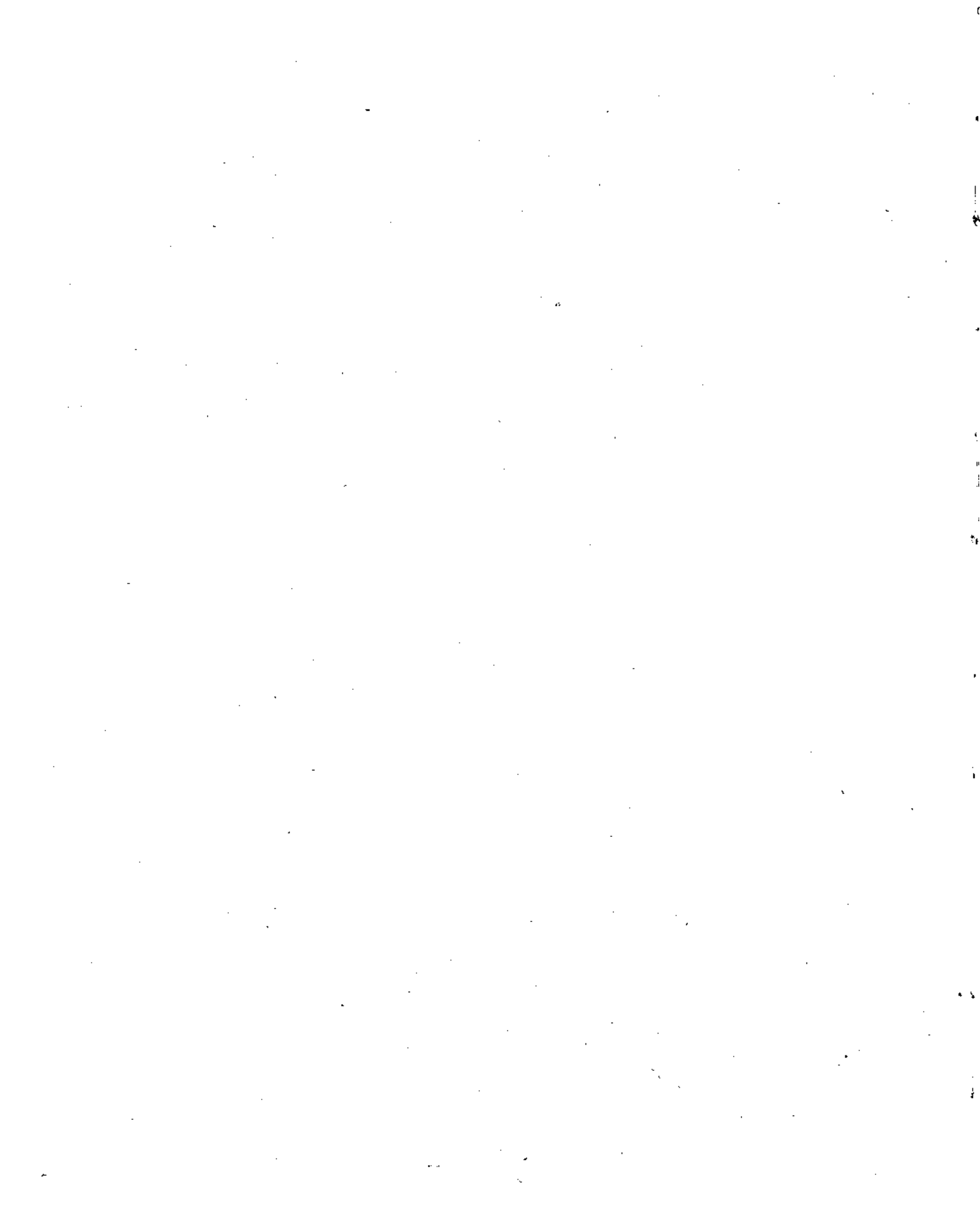
RÉPONSE. — Un mois.

— M. ORLOWSKI. — Quel est le type de phosphatation que vous avez utilisé ?

RÉPONSE. — En réalité il s'agit d'un décapage à l'acide phosphorique à 10 % et non une phosphatation sans rinçage.

— M. ORLOWSKI. — Si vous ne faites pas de rinçage vous risquez des craquelures dans la peinture.

RÉPONSE. — Je ne pense pas avec une solution aussi diluée.



SECTION III

Corrosion biologique et bactériologique.

Salissures. Biologie et écologie des organismes sessiles.

Organismes xylophages. Ouvrages en bois.

Président : Docteur BEJUKI (U.S.A.).

Rapporteurs : Docteur DESCHAMPS (France).

Docteur CALLAME (France).



THE INFLUENCE OF VARIOUS STRAINS OF ACTIVELY GROWING SULPHATE-REDUCING BACTERIA ON THE ANAEROBIC CORROSION OF MILD STEEL

BY G.H. BOOTH, PAMELA M. SHINN AND D.S. WAKERLEY

NATIONAL CHEMICAL LABORATORY
ENGLAND

SUMMARY

The corrosion of mild steel in the presence of various strains of sulphate-reducing bacteria has been studied. The organisms were grown in semi-continuous culture and with the periodic removal of hydrogen sulphide to maintain the bacteria in a state of high metabolic activity. In general, greater corrosion rates were obtained than have previously been obtained in batch culture. The rate of corrosion was found to be highly dependent on the nature and behaviour of the sulphide-containing film laid down on the metal surface. The properties of this film appear to depend upon the strain of sulphate-reducing bacteria employed. Halophilic organisms gave greater corrosion rates than non-halophilic strains. Although hydrogenase-positive strains were more active in stimulating corrosion than the single hydrogenase-negative strain investigated, the direct relationship reported earlier between hydrogenase activity (for the reduction of sulphate) and corrosion rate was not observed and the greatest corrosion rate was obtained with a halophilic organism of quite low hydrogenase activity. The presence in the medium of sufficient ferrous iron to precipitate all the sulphide produced by the bacteria and to inhibit protective film formation led to a great increase in the corrosion rate for the one particular strain investigated in this way.

INTRODUCTION

The anaerobic corrosion of iron and steel by sulphate-reducing bacteria has been attributed by VON WOLZOGEN KUHR and VAN DER VLUGT (1) to the ability of these organisms to utilize hydrogen from cathodic areas of the metal for the reduction of sulphate. WANKLYN and SPRUIT (2) maintained that corrosion was the result of anodic stimulation by the sulphide produced by the bacteria. BOOTH and TILLER (3, 4, 5) have demonstrated that both these processes can occur, but, in their experiments with strains of sulphate-reducing bacteria lacking the hydrogenase enzyme system necessary for the uptake of hydrogen, only anodic stimulation occurred. They conclude that hydrogenase positive strains would be expected to bring about a higher rate of corrosion than hydrogenase negative strains. BOOTH and WORMWELL (6) obtained experimental results lending support to this supposition when they showed that, for fresh water strains, a linear relationship exists between the rate of corrosion and the hydrogenase activity of the bacteria, and that cathodic depolarization is more important than anodic stimulation in its contribution to the total corrosion occurring. However, even with their most active strains, the rates of corrosion that they obtained were much lower than those often observed in the field. It was suggested that this might

be due to the bacteria having a low metabolic activity when growing in batch culture conditions.

We have examined the corrosion rate of mild steel in the presence of 9 different strains of sulphate-reducing bacteria maintained in a state of high activity by a semi-continuous culture technique and with removal of the H_2S produced by the bacteria (which might otherwise limit metabolic activity). The 9 strains (6 fresh-water and 3 halophilic) were chosen for their wide range of hydrogenase activity (measured as a hydro-

gen absorption coefficient, $-Q \frac{SO_4}{H_2}$, and expressed as $\mu l.$ hydrogen absorbed per mg. dry weight of bacterial cells per hour). One strain, California 43:63, was included because of its anomalous behaviour (low hydrogenase activity and high corrosion rate) in earlier weight-loss (6) and polarization (5) experiments.

We have also studied the effect on corrosion rate of increasing the ferrous iron content of bacterial culture medium in the case of one of the 9 strains (Hildenborough).

EXPERIMENTAL

Cultures of sulphate-reducing bacteria.

Stock cultures were prepared from ampoules of lyophilized cells revived in Baars' medium (7), supplemented with 0.1 % yeast extract and either 0.1 % cysteine hydrochloride or, in the case of *Desulfovibrio orientis*, with 0.01 % thioglycolic acid. Medium for the halophilic strains was further supplemented with 2.5 % NaCl. All stock cultures were incubated at 30°C under nitrogen in McIntosh-Fildes anaerobic jars and checked for purity by the method described by POSTGATE (8).

The following organisms were used:

Desulfovibrio desulfuricans:

| | |
|--------------------|--------------------|
| Hildenborough..... | N.C.I.B. No. 8303. |
| America..... | N.C.I.B. No. 8372. |
| Llanely..... | N.C.I.B. No. 8446. |
| Teddington R..... | N.C.I.B. No. 8312. |
| Holland SH-1..... | N.C.I.B. No. 8301. |

Desulfovibrio desulfuricans var. *aestuarii*:

| | |
|----------------------|--------------------|
| El Agheila C..... | N.C.I.B. No. 8308. |
| El Agheila Z..... | N.C.I.B. No. 8380. |
| California 43:63.... | N.C.I.B. No. 8364. |

Desulfovibrio orientis:

| | |
|----------------|--------------------|
| Singapore..... | N.C.I.B. No. 8382. |
|----------------|--------------------|

The bacteria were subcultured into a medium based on that designated Medium C by BUTLIN, ADAMS and THOMAS (7) but slightly modified in accordance with a suggestion by POSTGATE (9). This medium will be referred to as "modified Medium C" and has the composition: — KH_2PO_4 0.5 g; NH_4Cl 1.0 g; Na_2SO_4 2.6 g; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.0 g; sodium lactate (70% w/w) 6.0 g; yeast extract 1.0 g; distilled water 1 l. 2.5% w/v NaCl was added for halophilic cultures. The medium was boiled and filtered before sterilization and 1 ml/l. sterile 1% w/v $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ added after sterilization. The pH was adjusted to 7.4 immediately before use. The same medium was used for the semi-continuous culture of the bacteria but with pH modification to be described later.

Measurement of hydrogen absorption coefficients ($-Q \frac{\text{SO}_4}{\text{H}_2}$)

of bacteria.

These were determined in Warburg manometers at 37°C by the method described by POSTGATE (10). Cell suspensions for the manometers were prepared from c.250 ml of 3-5 day old batch cultures, grown in modified Medium C, the inoculum being either 2 ml. of stock culture or 2 ml. of effluent from the semi-continuous culture apparatus. Spot checks of the value of $-Q \frac{\text{SO}_4}{\text{H}_2}$ for the various strains were made at intervals throughout the work.

Metal specimens.

4 × 1.5 cm. rectangular specimens were cut from 20 swg. "satin-finished" mild steel sheet of the following analysis: C 0.06%; Si 0.014%; S 0.025%; P 0.015%; Mn 0.31%; Ni 0.09%; Cr 0.01%; Cu 0.11%; Al 0.002%; Sn 0.007%; Co 0.09%. A small hole was drilled close to one edge of each specimen to facilitate aseptic removal from the bacterial cultures. Each specimen was abraded to No. 00 (Hubert) emery paper, degreased in liquid benzene (AR), washed in redistilled methanol (AR), dried in a current of warm air and weighed to 0.1 mg. (Approx. weight of each specimen - 3 g.)

Semi-continuous culture apparatus.

The apparatus, shown diagrammatically in figure 1, consisted essentially of a culture vessel of about 500 ml. capacity, fitted with a magnetic stirrer and a port through which metal specimens could be removed aseptically from the culture. The culture vessel was also provided with (a) a means for the addition of measured quantities of fresh sterile medium (b) a means for the removal and collection of measured quantities of effluent culture and (c) a means for flushing the vessel with a controlled stream of a 70:30 N_2 : CO_2 gas mixture (11). The entire apparatus was sterilized by autoclaving in conveniently sized sections and assembled aseptically using silicone rubber tubing joints. The whole apparatus was operated under a slight positive pressure (c.4 in. water gauge) of nitrogen, all gas lines being fitted with cotton wool filters to minimize the risk of contamination. Polythene specimen holders (sketched in fig. 1), each capable of carrying 45 metal specimens were "sterilized" by overnight immersion in alcohol. Weighed metal specimens were sterilized by immersion in alcohol for 5 minutes, the alcohol then being burned off by rapid passage through a flame. The specimens were mounted aseptically in the holders and the assembly transferred aseptically to the sterile culture vessel, these operations being conducted under the radiation from a powerful ultra-violet germicidal lamp.

12 complete sets of the apparatus were assembled, one for each of the bacterial strains studied and three for control experiments in sterile conditions of (a) non-

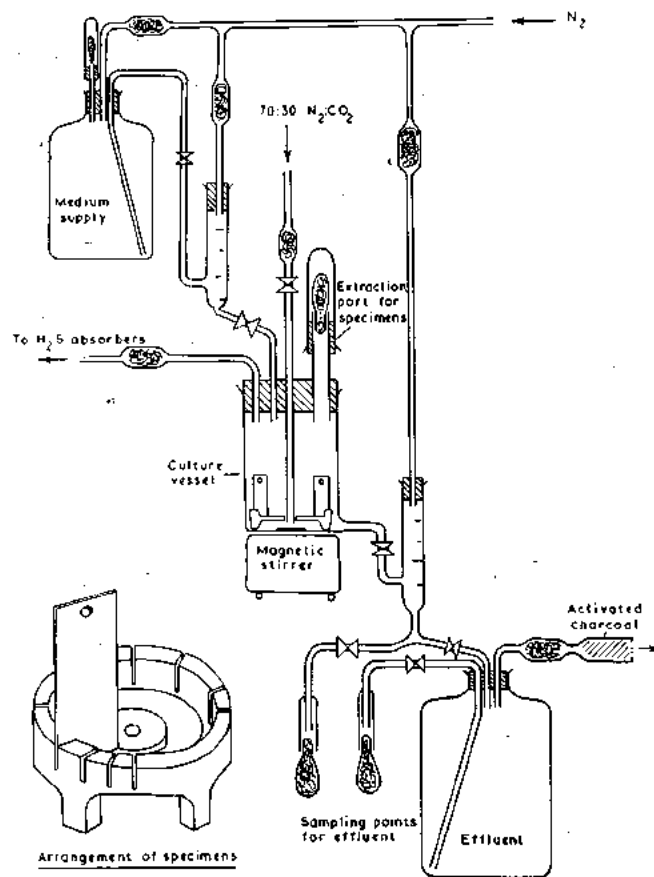


FIG. 1. — Diagram of single unit of apparatus with (inset) sketch of specimen holder.

saline medium (b) saline medium and (c) non-saline medium containing sulphide at a concentration equivalent to that produced in the inoculated vessels by the growing bacteria. In the last case, the apparatus was modified by the addition of a means for adding measured quantities of sterile sodium sulphide solution to the entrant medium.

The complete apparatus with its ancillary equipment (illustrated in Plate 1.) was housed in a room maintained at $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Procedure.

Preliminary experiments were done in the absence of metal specimens to determine the relative rates of sulphide production of the various strains of bacteria. 240 ml. of sterile medium was run into each culture vessel and inoculated with 10 ml. of a pure batch culture of the appropriate organism. After 4 days incubation, a daily routine for removing hydrogen sulphide from the culture and for "refeeding" was started. 800 ml. of 70:30 N_2 : CO_2 gas mixture was bubbled through the culture over a period of about 1 hour. H_2S in the effluent gas was absorbed in a succession of Drechsel bottles containing cadmium acetate solution. Precipitated cadmium sulphide was subsequently estimated iodometrically. 50 ml. of culture was then removed from the culture vessel and replaced by 50 ml. of fresh sterile medium to maintain a total volume of 250 ml. of culture. Throughout these operations the culture was stirred magnetically.

1. Purity of cultures.

In spite of precautions, some contamination occurred. The history of the cultures is summarized as follows:

a) Strains America, Teddington R, El Agheila C and Singapore remained pure throughout.

b) Strain Hildenborough remained pure until week 23. A non-sporing rod contaminant was detected in very small numbers at week 34, but the contaminant had disappeared again at week 36.

c) Strain Llanelly became contaminated almost immediately after the metal specimens were inserted. Two contaminant organisms, a coccus and a non-motile rod were present throughout the experiment. Both these organisms were isolated (though not identified) and set up in batch-culture weight-loss experiments with mild steel specimens. No corrosion occurred.

d) Strain Holland was infected with a non-motile rod similar to that in strain Llanelly by week 5. The contaminant was not isolated.

e) Strain California 43:63 became contaminated with chains of cocci shortly after insertion of the specimens. Attempts to isolate the infection failed.

f) Strain El Agheila Z, contaminated by a curved rod at the insertion of specimens was pure again by week 10.

g) The non-saline blank was contaminated by a slow growing non-sporing and non-motile curved rod by week 7 and the saline blank by two slow-growing fungi by week 27. In neither case was any change in corrosion rate observed.

h) The non-saline blank medium containing added sulphide was sterile until week 39. At week 56, an aerobic diplococcus was present.

i) Strain Hildenborough in iron-rich medium remained pure throughout the experiment as indicated by tests on material withdrawn from the actual culture vessel. A fungus appeared in the feed medium at week 9 and in the effluent reservoir at week 25.

Microscopic examination showed that all contaminants were present in very small numbers only. It was easy to distinguish them, however, from the sulphate-reducing bacteria. It is considered unlikely that the contaminants had any influence on the activity of the sulphate-reducers or on the corrosion of the specimens.

2. Sulphide production by the bacteria.

Measurements of sulphide production before the specimens were inserted showed that all the cultures except *D. orientis* gave between 12 and 16 mg S²⁻ per day. *D. orientis* produced c.8.5 mg S²⁻ per day. During the corrosion experiments, some of the free sulphide reacted with the metal to give either a film over the metal surface or a loose precipitate in the culture vessel or both and the free H₂S fell to between 6 and 10 mg S²⁻ per day.

3. Hydrogenase activity of the organisms.

Considerable difficulty was experienced in obtaining reproducible figures for the hydrogen absorption coefficients of the organisms. Table I gives maximum values obtained at various stages of the experiment compared with the values obtained by BOOTH and WORMWELL (6).

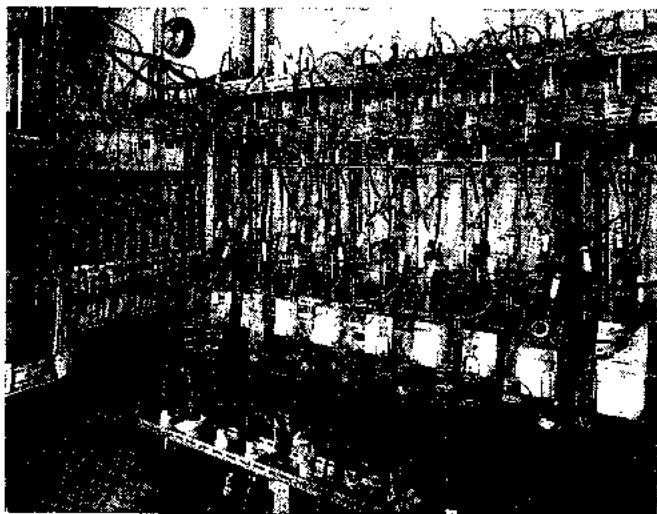


PLATE 1. — Apparatus for the study of the corrosion of mild-steel in semi-continuous culture of sulphate-reducing bacteria.

For the main experiments, the separate culture vessels containing the metal specimens were checked for sterility before inoculation. The vessels were flushed with nitrogen (to minimise initial aerobic corrosion) and sterile medium at pH 7.0 added to cover the specimens. The vessels were incubated for 3 days to check that no growth of contaminant organisms occurred and then inoculated with the appropriate strain of sulphate-reducing bacteria. After 4 days incubation, the daily removal of H₂S and refeeding procedures were commenced. After 6 weeks, the refeeding procedure was modified to 100 ml. exchange of old culture for fresh medium on alternate days.

Triplicate specimens were aseptically removed from the cultures after 1, 2, 3 and 5 weeks and thereafter every 5 weeks. The specimens were cleaned by scrubbing in warm water followed by cathodic cleaning in 5% sodium cyanide for 30 min. at a current density of 1.5 amp/dm². The specimens were finally cleaned with mild abrasive powder, washed in alcohol, dried between filter papers in a stream of warm air and reweighed. Blank specimens subjected to this cleaning procedure showed negligible loss in weight.

In order to keep the cultures in a state of high activity, it was desirable to maintain them at pH c.7.0. The fermentation of the lactate medium by the bacteria and the subsequent removal of H₂S caused the cultures to become alkaline. Although the scrubbing gas (containing 30% CO₂) helped to buffer the cultures, additional acid was needed. This was provided by adjusting the pH of the medium supply to pH 5 with sterile HCl. In the single control experiment using sterile medium containing sodium sulphide, acidification of the supply to pH 6.6 was sufficient.

A final series of experiments was done using only the Hildenborough strain of *D. desulfuricans* growing in semi-continuous culture in modified Medium C supplemented with 0.5% w/v FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O i.e. containing sufficient ferrous iron to precipitate all the sulphide produced by the bacterial reduction of sulphate. This medium, which contained a heavy precipitate, was always thoroughly stirred before use and was stored under nitrogen to minimize oxidation of the ferrous iron content.

TABLE I

Hydrogen absorption coefficients of sulphate-reducing bacteria.

| ORGANISM | - Q $\frac{SO_4}{H_2}$ | | |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| | INITIAL BATCH CULTURE FROM LYOPHILIZED STOCK | BATCH CULTURE PREPARED FROM INOCULUM TAKEN FROM SCC APPARATUS | BOOTH AND WORMWELL |
| <i>D. orientis</i> : Singapore..... | 0 | 0 | 0 |
| <i>D. desulfuricans</i> : Hildenborough..... | 230 | 190 | 240 |
| America..... | 200 | 220 | 30 |
| Llanelly..... | 340 | 360 | 340 |
| Teddington R..... | 140 | 60 | 140 |
| Holland SH-1..... | 295 | 405 | — |
| <i>D. desulfuricans</i> var. <i>aestuvarii</i> : El Agheila C..... | 36 | 220 | 36 |
| El Agheila Z..... | 9 | 1 | 8.5 |
| California 43:63..... | 5 | 0 | 2.5 |

TABLE III — Rate of corrosion of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria.

| ORGANISM | CORROSION RATE mg/dm ² /day | | |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------|--------------------|
| | SEMI-CONTINUOUS CULTURE | | BATCH CULTURE |
| | After 15 weeks | After 40 weeks | BOOTH and WORMWELL |
| <i>None</i> : Non-saline medium..... | 1.7 | 1.7 | 1.6 |
| Saline medium..... | 1.7 | 1.7 | 1.1 |
| Non-saline medium + Na ₂ S..... | 7.4 | 7.4 | — |
| <i>D. orientis</i> : Singapore..... | 1.7 | 1.7 | 2.3 |
| <i>D. desulfuricans</i> : Hildenborough..... | 7.7 | 7.7 | 5.3 |
| America..... | 4.0 | 16.4 | 2.1 |
| Llanelly..... | 4.3 | 4.3 | 6.6 |
| Teddington R..... | 7.1 | 18.3 | 4.0 |
| Holland SH-1..... | 2.3 | 2.3 | — |
| <i>D. desulfuricans</i> var. <i>aestuvarii</i> : El Agheila C..... | 15.4 | 41.1 | 1.9 |
| El Agheila Z..... | 4.3 | 14.9 | 2.2 |
| California 43 : 63..... | 29.1 | 50.9 | 8.0 |
| <i>D. desulfuricans</i> : Hildenborough (iron-rich medium)..... | 44.9 | 44.9 | — |

TABLE II — Corrosion of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria.

| ORGANISM | Weight loss in mg. per specimen and standard deviation between replicates after various times of exposure in semicontinuous culture. | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | 5 WEEKS | | 10 WEEKS | | 20 WEEKS | | 40 WEEKS | |
| | wt. loss | S. D. | wt. loss | S. D. | wt. loss | S. D. | wt. loss | S. D. |
| <i>None</i> : Non-saline medium..... | 6 | 0.6 | 10 | 0.6 | 19 | 0.8 | 41 | 1.3 |
| Saline medium..... | 6 | 0 | 10 | 0 | 21 | 3.1 | 34 | 1.4 |
| Non-saline medium + Na ₂ S..... | 16 | 2.2 | 25 | 20 | 43 | 12 | 115 | 30 |
| <i>D. orientis</i> : Singapore..... | 8 | 0.6 | 9 | 1.7 | 13 | 3.9 | 33 | 7.3 |
| <i>D. desulfuricans</i> : Hildenborough..... | 18 | 2.8 | 43 | 5.8 | 60 | 8.6 | 181 | 5.5 |
| America..... | 11 | 2.9 | 10 | 0.2 | 192 | 33 | 90 | 44 |
| Llanelly..... | 19 | 0.6 | 30 | 3.6 | 63 | 11 | 90 | 5.3 |
| Teddington R..... | 22 | 2.6 | 46 | 9.8 | 87 | 3.7 | 206 | 67 |
| Holland SH-1..... | 7 | 1.7 | 11 | 2.6 | 34 | 20 | 64 | 26 |
| <i>D. desulfuricans</i> var. <i>aestuvarii</i> : El Agheila C..... | 53 | 4.9 | 105 | 2.8 | 221 | 72 | 399 | 86 |
| El Agheila Z..... | 19 | 1.7 | 25 | 9.9 | 58 | 15 | 191 | 59 |
| California 43 : 63..... | 60 | 7.9 | 108 | 13 | 219 | 52 | 810 | 356 |
| <i>D. desulfuricans</i> : Hildenborough (iron-rich medium)..... | 61 | 0.6 | 175 | 19 | 520 | 48 | 1,254 | 276 |

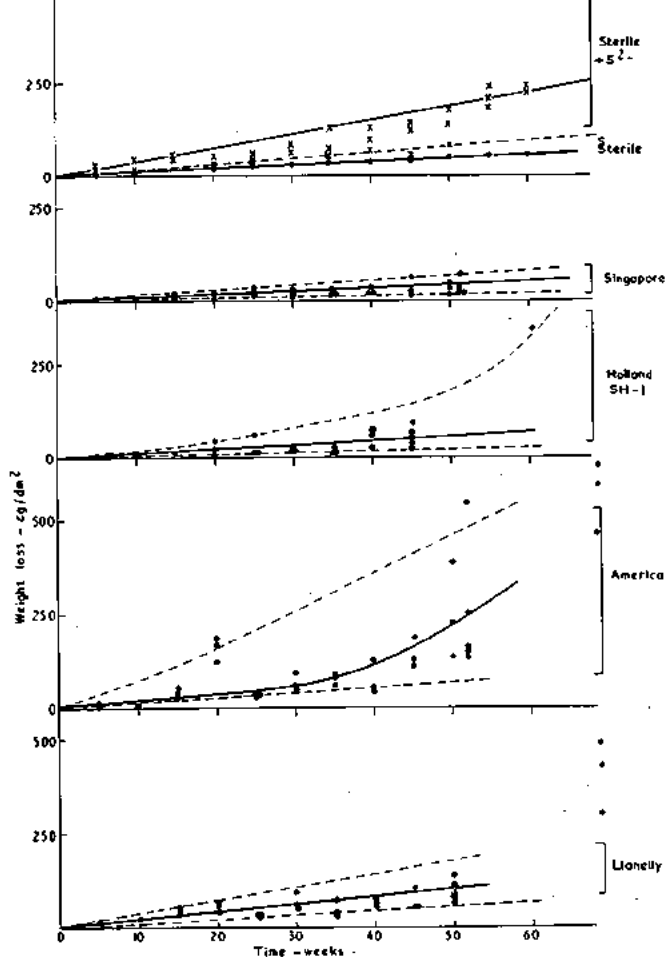


FIG. 2. — Corrosion (weight-loss) v. time curves for mild-steel in cultures of sulphate-reducing bacteria.

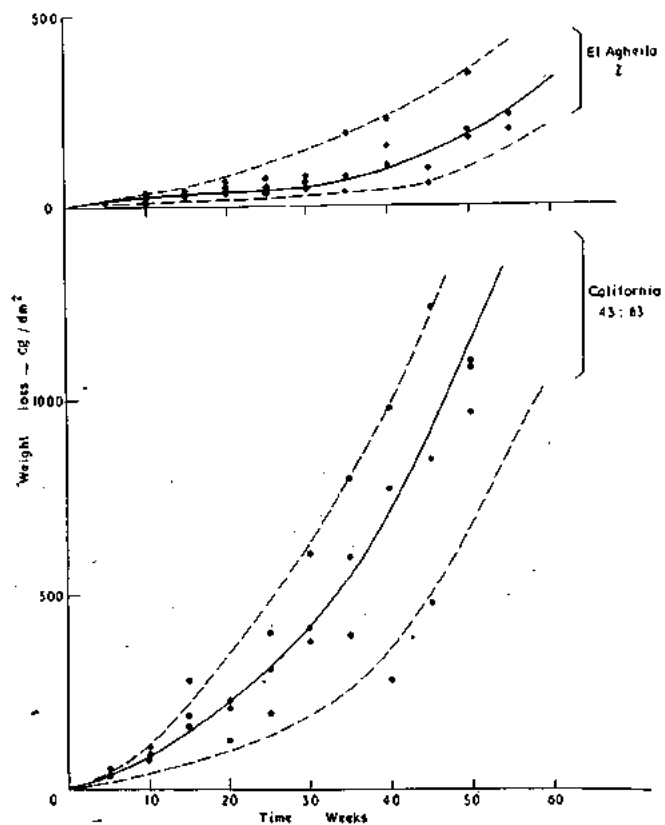


FIG. 4. — Corrosion (weight-loss) v. time curves for mild-steel in cultures of sulphate-reducing bacteria.

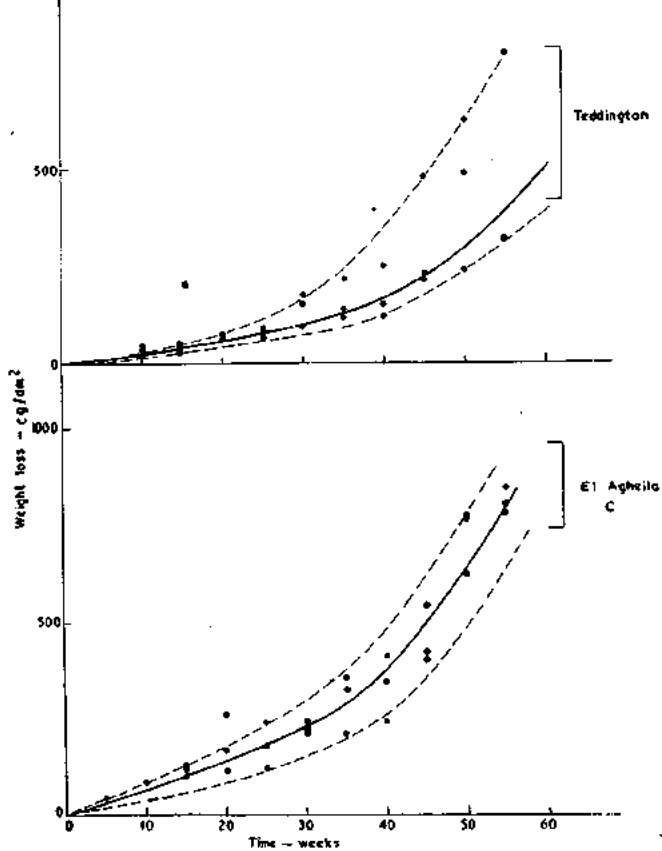


FIG. 3. — Corrosion (weight-loss) v. time curves for mild-steel in cultures of sulfate-reducing bacteria.

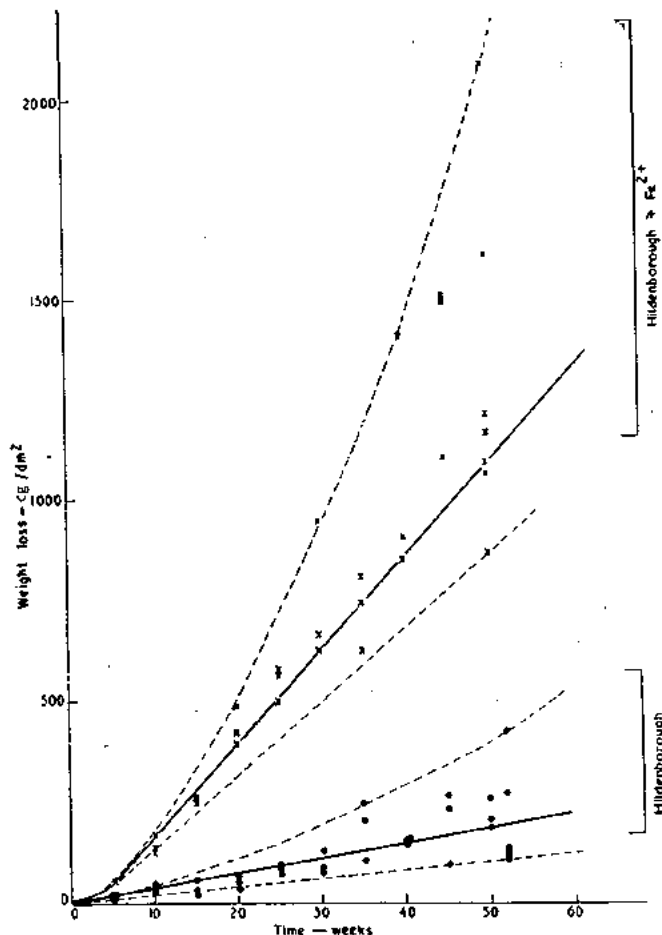


FIG. 5. — Corrosion (weight-loss) v. time curves for mild-steel in cultures of sulphate-reducing bacteria.

4. Corrosion.

Table II shows a selection of the corrosion results obtained in terms of mean weight loss (mg. per specimen) and standard deviation between replicates at various times during the experiments in each of the cultures used. The table serves to illustrate the reproducibility obtained. In all cases in which sulphide was present, a thin hard black coating was laid down over the entire surface of the specimens early in the experiment. This coating was shown by X-ray diffraction examination to be mainly FeS (approx. 90 %), the remainder being γ -Fe₂O₃ or Fe₃O₄. So long as this coating remained intact, reproducibility between triplicates was good; in most cases this situation was maintained for the first 15-20 weeks. Later, the coating was removed again in an irregular manner and agreement between triplicates then became very poor in many cases. In general, loss of coating was associated with increased loss of weight by corrosion. Figures 2-5 show corrosion-time curves for the various strains of bacteria. As many individual points (each representing a single specimen) as possible have been plotted. Broken lines give an indication of the spread of the results. From each corrosion-time curve, rates of corrosion have been calculated at 15 and 40 weeks exposure. These are listed in Table III and compared with the corrosion rates obtained in batch culture by BOOTH and WORMWELL (6).

DISCUSSION

None of the corrosion-time curves show any marked discontinuity. This is evidence for the view that contamination of cultures, where it occurred, did not result in any stimulation of corrosion. The two strains Llanelly and Holland SH-1 (of high hydrogenase activity) caused very much less corrosion, however, than had been anticipated. Both these strains became contaminated early in the experiments by a similar non-sporing curved rod and the possibility, however remote, that this organism conferred some protection on the metal specimens cannot be ruled out. Even when the results obtained with these two strains are omitted from consideration, there is no sign of the neat linear relationship between hydrogenase activity for the reduction of sulphate and corrosion rate that was reported by BOOTH and WORMWELL (6). It may be observed only that hydrogenase positive organisms (however low the hydrogenase activity may be) always cause very much more corrosion than the single organism *D. orientis* (Singapore) which is always hydrogenase negative with respect to sulphate reduction. The anomalous behaviour of the halophilic strains, also remarked on by BOOTH and WORMWELL (6); is very much more marked in the present experiments, again particularly in the case of strain California 43:63.

The corrosion-time curves fall into two groups (1) in which the curve is approximately linear (Singapore, Hildenborough, Llanelly and Holland SH-1) and (2) in which there is evidence of an acceleration of corrosion rate. In all cases, specimens became completely coated with black, hard sulphide-containing product almost immediately after contact with the culture. As time progressed, there was a tendency for this coating to be removed again. In the cases where the corrosion-time curve remained linear, this removal process was delayed until the 30th-45th week after the start of the experiment and then occurred slowly and fairly regularly from specimen to specimen. After 50 weeks, 60-90 % of the specimen surface retained this hard coating. In contrast, in the cases where the corrosion-time curves showed an acceleration, the removal of coating began in the 20th-30th week, was rapid and irregular from specimen to

specimen and in most cases the coating had disappeared completely by the 50th week. In no case was the coating ever replaced once it had begun to come away from the specimen. The irreproducibility between triplicates was also associated with the irregularity of the removal of the coating. It may be noted that the presence of a loose sulphide-containing product overlying corroded areas of bright metal is often used as a partial diagnosis of microbiological corrosion in the field.

The effect of the sulphide film in restricting the corrosion of the metal is illustrated in figure 5 by comparing the corrosion-time curves for the Hildenborough strain in medium containing a very low concentration of ferrous iron (enough for the growth of the bacteria) and in medium containing enough ferrous iron to precipitate all the sulphide produced by the organisms as it was formed. In the latter case no coating was laid down over the metal surface at any time during the experiment and the corrosion rate was increased by a factor of about 6. Experiments are at present being done to determine the effect of using iron-rich medium with the other strains of bacteria.

In general, an increase in corrosion rate was obtained by using semi-continuous culture rather than batch culture, and, although this may be due to increased metabolic activity of the organisms, this is not proven. In two cases (i.e. Singapore, which gave no measureable corrosion at all above that in sterile conditions, and Llanelly) a lower corrosion rate was obtained than that shown previously in batch culture (6). It is clear that a great deal more needs to be known about the nature of the sulphide coating laid down by the bacteria and about the factors affecting its laying down and subsequent removal. As the only difference between the experiments with different strains lay in the strains themselves, it seems probable that variation of the nature and behaviour of the protective film is related to the metabolic and biochemical variation between the strains.

It is noteworthy that the corrosion rate obtained with sterile medium containing added sulphide is in many cases greater than that obtained with the bacteria. This may be due to the fact that sulphide equivalent to one or two days' bacterial production was added as a single dose at each "refeeding" of the system. The sulphide concentration would then decline as the sulphide reacted with the metal. In the inoculated systems, however, the sulphide concentration would be at a minimum immediately after a "refeed" and would increase as the bacterial growth proceeded. The two sets of conditions are thus not directly comparable. This was not realised unfortunately until the whole experiment was well advanced. As "controls" therefore, the results in non-saline sterile medium with the addition of sodium sulphide are of doubtful validity.

CONCLUSIONS

The rate of corrosion of mild steel in semi-continuous cultures of various strains of sulphate-reducing bacteria is, in general, greater than the rate obtained with the same strain in batch culture conditions. This increase may be in part due to increased metabolic activity of the organisms. Organisms showing hydrogenase activity are more active in stimulating corrosion than the single hydrogenase-negative strain investigated but the direct relationship previously reported between hydrogenase activity and corrosion was not observed. The halophilic strains are very much more active than the non-halophilic strains in equivalent conditions. The nature of the sulphide-containing film laid down on the surface of the metal and its behaviour on prolonged contact with the active culture is of very great importance and appears to be dependent on the strain of bacteria concerned.

The presence of excess ferrous iron in the medium inhibits the formation of protective sulphide films and leads to a marked increase in corrosion rate.

REFERENCES

1. — C. A. H. VON WOLZOGEN KÜHR and L. S. VAN DER VLUGT. *Water* (The Hague), 1934, 16, 147.
2. — J. N. WANKLYN and C. J. P. SPRUIT. *Nature*, 1952, 169, 928.
3. — G. H. BOOTH and A. K. TILLER. *Trans. Faraday Soc.*, 1960, 56, 1689.
4. — A. K. TILLER and G. H. BOOTH. *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 110.

5. — G. H. BOOTH and A. K. TILLER. *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 2510.

6. — G. H. BOOTH and F. WORMWELL. 1st Int. Congr. Met. Corrosion, 1961, p. 341 (Butterworth, London 1962).

7. — K. R. BUTLIN, M. E. ADAMS and M. THOMAS, *J. Gen. Microbiol.*, 1949, 3, 46.

8. — J. R. POSTGATE, *J. Gen. Microbiol.* 1953, 9, 440.

9. — J. R. POSTGATE, private communication.

10. — J. R. POSTGATE. *J. Gen. Microbiol.* 1951, 5, 725.

11. — K. R. BUTLIN, S. C. SELWYN and D. S. WAKERLEY. *J. App. Bact.* 1960, 23, 158.

DISCUSSIONS

— Pr. BRISOU. — Après avoir demandé à l'auteur des détails sur la composition des milieux de culture (matières organiques, sels minéraux) l'auteur souligne l'importance du milieu dans les processus de corrosion.

REPLY. — Mr. BOOTH uses only water artificially salted.

— Pr. BRISOU. — Le professeur BRISOU donne la préférence à l'eau de mer naturelle.

Comme Mr. BOOTH il a observé des corrosions manifestes en l'absence de toute bactérie. Le professeur BRISOU insiste sur l'importance des peptones.

Une eau de mer naturelle, stérilisée par la chaleur corrode très peu le cuivre. En présence de peptone (0,5 à 1 %), toujours dans les conditions de stérilité absolue, on observe une corrosion assez importante. L'auteur étudie actuellement l'action d'un certain nombre de composés organiques sur l'altération du cuivre en milieu marin, en dehors de toute activité bactérienne.

Enfin le phénomène de « pellicule » protectrice signalé par Mr. BOOTH répond aux conditions de la « passivation ». Il y aurait lieu de pratiquer l'analyse chimique de cette pellicule.

— Dr. BLANCHARD. — Have you tested your *Desulfobivrio* in the presence and the absence of proteinaceous materials?

REPLY. — No.

— Dr. BLANCHARD. — Have you studied the effect of different buffer systems?

REPLY. — No, not yet, although it is obviously very important and must be done, particularly since phosphates are corrosion inhibitors in their own right.

— G. P. SMEDLEY. — In recent years there have been a number of cases of corrosion of mild steel parts of hull structures and machinery components due to moist sulphur and sulphur compounds.

The problems of corrosion in diesel engines associated with the burning of boiler oil have been largely overcome. This is due to the use of alkaline doped cylinder and lubricating oils and to careful and frequent maintenance of the lubricating oils and systems. Very occasionally serious corrosion of the running parts of a Diesel arises and is associated with contamination of the oil system with dilute seawater and the rapid formation and build up of fine magnetite on the steel surfaces.

A few years ago cracking was reported of the soot blower steam pipes of the boilers of two steam turbine tankers. When

the pipes were removed it was noted that there were numerous deep longitudinal crevice cracks in the bores of straight lengths and similar circumferential cracks at the bores of bends. Figs 1



Fig. 1

and 2 give some indication of these conditions. Examination of the pipes showed that the failures were due to crevice corrosion and stress corrosion cracking of the steel at the pipe bores. These were associated with contamination of the bore surfaces



Fig. 2

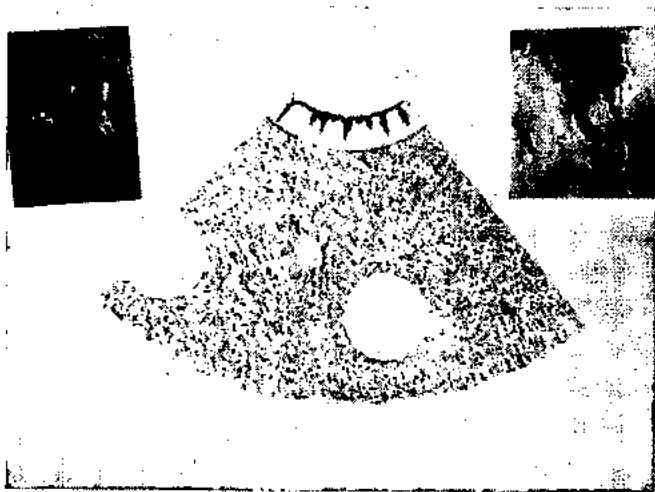


FIG. 3

by combustion products of the boiler oil when the soot blowers were not in use.

Fig 3 shows a sulphur print taken on a section through the flange and pipe shown in Fig 1. The crevice cracks were revealed clearly by the print. Fig 4 is a microphotograph ($\times 20$) showing the nature of the crevice cracks. An interesting



FIG. 4

point was that sulphides were located essentially at the scale-metal interface, the corrosion product above this level being ferric compounds with some sulphate and sulphite.

All the soot blower steam pipes were renewed and improved types of valves were fitted at the outled ends to prevent products of combustion gaining access to the pipe bores.

Solid sulphur cargo is usually carried in holds that have no special protection on the steel surface. Sulphur contaminated with seawater promotes rapid corrosion of steel. GUNTANER (1) has reported a case of an open hopper barge; the entire bottom plating had to be renewed in 12 months due to severe corrosion by drips of rainwater which picked up sulphur dust lodged in crevices in the deck.

In the case of a cargo ship less than 2 years old severe corrosion was found on the tank tops and bulkheads of two holds. The ship had carried sulphur cargoes in these holds. The tank top in one hold was perforated locally under a wood ceiling laid over the plating for the area of the cargo hatchway above. Fig 5 shows the nature of the corrosion formed by the dripping of sulphur bearing water. Fig 6 shows lumps of the corrosion product from a steel bulkhead. It consisted of pieces of sulphur bonded in sulphur dust, hydrated ferric oxide and sulphate.



FIG. 5. — Plate sample 300 mm \times 150 mm \times 12 mm thick. Depth of penetration 10-11 mm. Complete penetration at one edge.



FIG. 6. — Pieces about 25 mm long \times 10 mm thick.

No sulphide was detected in this scale. However there was a concentration of sulphide at the scale-steel interface.

This case is typical of a number. Usually every effort is made to keep the sulphur dry in the hold. When it is discharged the surfaces of the hold are brushed and washed with copious quantities of fresh water. Care is necessary to ensure that sulphur dust is not washed into crevices and is not deposited in the bilge line. Fig 7 shows the bore of a steel pipe of a bilge suction line which had been contaminated with residue of a sul-



FIG. 7

phur cargo after washing down a hold. The most severe corrosion occurred in a wide groove associated with drainage.

As a matter of interest analyses of scales removed from the surface of the groove and from other positions in the pipe bore were as follows :

| | Deposit on the Groove | Deposit on rest of Bore surface |
|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| pH of aqueous extract..... | 5.5 | 5.8 |
| Moisture content of scale..... | 2.2 % | 2.5 % |
| Sulphur..... | 1.6 % | 1.1 % |
| Sulphate as SO ₄ | 1.76 % | 1.44 % |
| Chlorides as Cl ₂ | 5.7 % | 1.4 % |

Again sulphides were mainly confined to the scale-steel interface.

In another case an investigation was requested to determine the cause of extensive wastage of rivet in tank margin bars. In all, about 470 rivets had to be renewed at the port and starboard sides. Deposits were obtained from the frames and bilges; that from the former was mainly brown and granular but that from the latter appeared to be an oily sludge decaying matter. Analysis revealed the following :

| | Sample I | Sample II |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| pH of aqueous extract..... | 6.6 | 7.6 |
| Moisture content of sludge..... | 14.6 % | 44.6 % |
| Chlorides as Cl ₂ | 0.5 % | 0.7 % |
| Sulphates as SO ₄ | 2.2 % | 0.1 % |
| Sulphites as SO ₃ | 1.4 % | 3.0 % |
| Sulphides as S..... | 1.4 % | 13.6 % |
| Nature..... | Soft brown granular | thick black sludge |

The heads of the wasted rivets were contaminated with sulphides. Microscopical examination of the granular deposit revealed isolated particles of sulphur. This indicated and was later confirmed that a sulphur cargo had been carried in the holds of the ship. Residual sulphur was the primary cause of the corrosion of the rivets and in fact of other associated steel parts of the structure.

A major problem is how to minimise further corrosion when it is detected before excessive wastage has occurred. Recommendations are to remove the scale by brushing or grit blasting and to wash down with a 2 % solution of ammonium carbonate in fresh water. This is followed later by flushing with fresh water.

Fig 8 shows a steel pipe of a ballast suction line on an ore carrier. This and other pipes of the ballast suction lines were badly corroded in the bores, leading in some instances to local perforation and within four years of service. The corrosion was of severe scab type. The scabs contained magnetite and sulphide, the latter being concentrated at the metal scab interface. The sulphur compounds had come from decomposed mineral oil. The replacement pipes were galvanised and the system was cleaned to remove the contaminant.

So far as corrosion in polluted waters is concerned, the worst damage has been associated with austenitic stainless steels of such parts has screwshafts. Stainless steels have particularly poor resistance to such conditions. Screwshafts made from these steels have wasted so much in one season that they have had to be scrapped.



FIG. 8

These are a few cases in which hull corrosion can be traced to the formation of sulphides on the shell plating during periods of operation in polluted waters. In my experience the corrosion can be equally serious in seawater irrespective of the cause of the sulphide deposits.

I wish to ask Dr. BOOTH if he agrees that sulphides formed under stagnant conditions will cause rapid corrosion of mild steel during subsequent operation in the open sea. Also if he can offer any better advice for dealing with the sulphides than I have outlined in my comments.

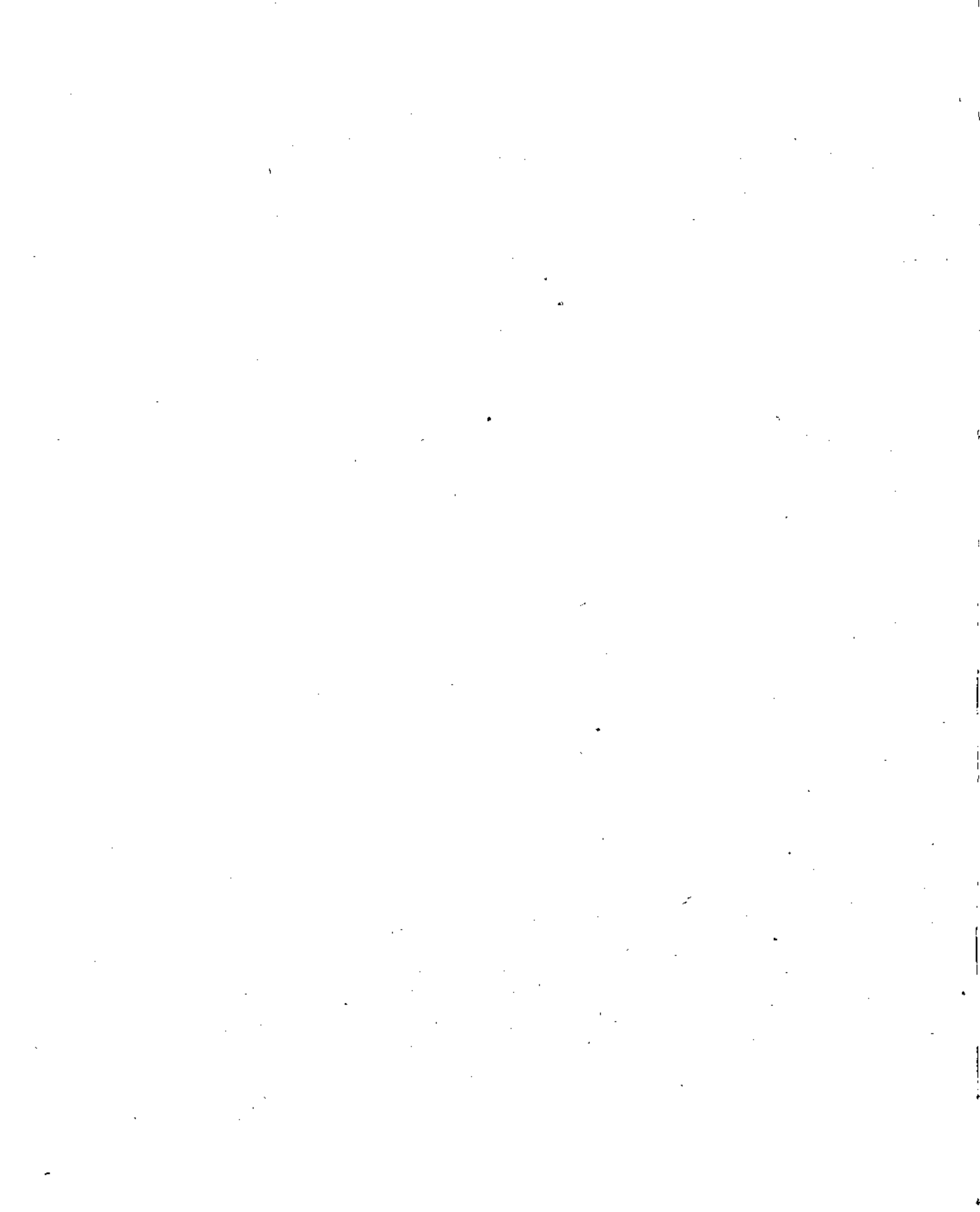
REFERENCE

(1) GRUNTHANER G. L. SNAME, spring meeting — June, 21-22, 1962 — paper 3 P. II.

REPLY. — Mr. SMEDLEY has raised a number of points, most of which are of a non-microbiological nature and not relevant to the paper under discussion.

The major part of contribution refers to corrosion by aqueous suspensions of elementary sulphur and I cannot do better than to refer to the work by my colleague, Dr. G. BUTLER, an account of which may be found in Chemistry Research 1957 (I.M.S.O. London 1958) page 15. The presence of sulphites and sulphates in the corrosion products cited by Mr. SMEDLEY almost certainly comes from the later oxidation of sulphide produced directly from the attack on the metal by sulphur.

The sulphides on the plating of ship's hulls after operation in polluted waters probably arise from the action of sulphate-reducing bacteria. Ferrous sulphide films over steel have been shown (BOOTH and TILLER, Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 2510) sometimes to afford some protection to the steel and sometimes to be non-protective (particularly when arising from the activity of marine strains of sulphate-reducing bacteria). The factors determining whether the film shall be protective are not understood. It is further known, as is stated in the present paper, that partially protective films may become detached from the metal surface after an interval of time and that the protective effect is then lost.



LE ROLE DES BACTÉRIES AÉROBIES SULFHYDROGÈNES DANS LA CORROSION DES MÉTAUX

PAR J. BRISOU ET Y. DE RAUTLIN DE LA ROY

CENTRE DE RECHERCHES ET D'ÉTUDES Océanographiques
FRANCE

On a depuis longtemps reconnu le rôle des bactéries dans la corrosion des métaux immergés ou en contact avec des sols mouillés. Si les microbes ne sont pas toujours des agents directs d'altération des métaux, ils se comportent souvent comme des activateurs.

On connaît maintenant assez bien les équilibres électrochimiques des métaux en présence d'eau et de substances dissoutes. Des diagrammes théoriques et expérimentaux basés sur les potentiels d'électrodes et les valeurs de pH pour une température donnée permettent de savoir à l'avance les conditions d'immunité, de passivation ou de corrosion d'un métal quelconque.

Il se trouve que les conditions d'activité maxima des bactéries aérobies se situent le plus souvent dans les zones de pH et de rH coïncidant avec les aires de corrosion. Tout au moins sur les diagrammes jusqu'ici publiés.

On connaît d'autre part le rôle de certaines substances dans l'activation des processus normaux de corrosion. La production d'Hydrogène sulfuré, l'élaboration d'ammoniaque, figurent en bonne place parmi ces facteurs.

Si l'on a longtemps insisté sur l'activité des bactéries anaérobies sulfatoréductrices, notamment sur *Sporovibrio desulfuricans*, il a été moins souvent question des bactéries sulfhydrogènes aérobies qui grâce aux désulhydrases libèrent H₂S aux dépens des radicaux-SH libres présents dans les milieux.

Ces bactéries sont nombreuses dans la nature et il ne peut être question d'en donner ici, même une liste restreinte. Nous précisons cependant que dans le milieu marin les espèces les plus fréquemment rencontrées appartiennent aux genres : *Vibrio Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, et à la famille des *Enterobacteriaceae*. On rencontre plus rarement quelques *Bacillus*.

Nous devons aussi insister sur le fait que les animaux du benthos en cause dans les salissures, sélectionnent une microflore particulièrement riche en bactéries sulfhydrogènes et ammonifiantes. Cette microflore du benthos interviendra donc elle aussi dans l'aggravation des processus de corrosion.

Notre expérimentation cherche à démontrer ce rôle activant des bactéries ammonifiantes, alcalinisantes et sulfhydrogènes dans les processus de corrosion.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La bactérie choisie fut un *Flavobacterium hydrophilum*, provenant de notre collection.

Métaux : Fer, Aluminium et Cuivre en petites éprouvettes plates, de 3 mm d'épaisseur, de 5 cm de longueur, 2 cm de largeur.

Ces plaquettes de métaux étaient plongées dans des

flacons à large ouverture contenant 30 ml de liquide et réservant un volume d'air de 20 ml.

Chaque éprouvette métallique parfaitement propre et polie, stérilisée par la chaleur, était immergée dans les différents milieux; laissée à l'obscurité à 18-23°.

Les milieux étaient stérilisés à 120° pendant 20 minutes.

Les observations durèrent de 15 à 25 jours.

RESULTATS

Eau douce peptonée à 1 % ensemencée avec *Fl. hydrophilum* pH de départ : 7,5.

| MÉTAL | pH | PRODUCTION D'H ₂ S | NH ₃ |
|----------------|-----|-------------------------------|-----------------|
| Fer (Acier) .. | 8,1 | 0 | + |
| Fer (Acier) .. | 8,4 | 0 | + |
| Cuivre | 8,7 | 0 | + |
| Aluminium .. | 8,1 | +++ | + |

La bactérie ensemencée est un grand producteur d'H₂S et d'NH₃. En présence de fer, il se forme rapidement un sulfure qui se dépose à la surface du métal et au fond du tube, mélangé à des hydroxydes de couleur rouille.

Le papier réactif au sous-acétate de Pb surmontant la surface de culture ne noircissait pas.

En présence de cuivre, on assistait à un bluissement rapide et intense du milieu, phénomène provoqué par l'élaboration de l'NH₃. Là encore il n'y avait pas dégagement d'H₂S. Un petit liseré foncé apparaissait à la surface du métal. Le taux de cuivre solubilisé était de 14,4/1000 moles par litre.

Enfin l'aluminium ne fut pas touché, mais en sa présence nous avions un abondant dégagement d'H₂S.

Ces résultats sont particulièrement intéressants si l'on se reporte aux diagrammes d'équilibres que nous reproduisons d'après M. POURBAIX. On constate en effet que pour l'aluminium la passivation s'établit à des pH situés entre 4 et 9. Nous nous trouvons précisément ici dans cette zone (pH = 8) à la fin de l'expérience pour un chiffre de 7 au temps 0.

Par contre en ce qui concerne le fer et le cuivre nous avons des valeurs de pH et de Eh correspondant aux aires théoriques de corrosion (Eh voisins de -0,1 à -0,2).

La présence de l'ammoniaque est enfin reconnue comme une des causes favorisantes dans la corrosion du cuivre.

Les mêmes métaux ont été placés dans des condi-

tions aussi variées que possible, mais cette fois en dehors de toute activité microbienne.

Les résultats sont exprimés dans un tableau d'ensemble où sont donnés les pH en fin d'expérience. Les potentiels ReDox sont toujours restés au-dessus de 0, aux environs de 0,8 à 1,5. On sait en effet que les cultures microbiennes font rapidement baisser ces valeurs qui atteignent — 0,2 le plus souvent.

Etat des métaux :

Le fer fut partout corrodé, un abondant dépôt de rouille sédimentait au fond des flacons.

Le cuivre ne fut que très partiellement attaqué. Les dosages en eau peptonée ont donné un taux de solubilisation de 9,5/1 000 moles par litre. Ce qui contraste avec les 14 obtenus en présence de bactéries.

L'aluminium resta toujours indemne de toute corrosion apparente, quelques soient les conditions expérimentales.

Là encore si nous nous reportons aux diagrammes théoriques de corrosion, de passivation ou d'immunité des métaux en expérience nous constaterons que dans le cas de l'aluminium nous étions encore dans une zone de non-corrosion.

Par contre, dans le cas du fer les coordonnées de pH et de Eh sont celles de la corrosion.

Enfin, si nous considérons le cuivre nous constatons que nous sommes à la limite de la zone de corrosion. On comprend alors que l'intervention microbienne, aussi minime soit-elle, puisse activer et provoquer le processus d'altération du métal. Des traces d'NH₃ suffisent par exemple à alcaliniser le milieu et la présence d'H₂S, si sa production n'est pas inhibée par le métal — éventualité possible — aggraverait lui aussi la situation. En outre, il faut considérer comme nous l'avons déjà dit que la croissance microbienne abaisse immédiatement le potentiel ReDox et favorise par là même le passage dans la zone de corrosion.

DISCUSSION-CONCLUSION

Cette expérimentation montre que les résultats biologiques de corrosion concordent dans l'ensemble avec les données de l'électrochimie et précisent le rôle activateur des bactéries dans les processus de corrosion des métaux immergés. Si le microbe n'est pas lui-même responsable de l'altération, il peut la provoquer au cas où les conditions ne sont pas réalisées par le milieu, ou l'activer si ces conditions existent déjà.

Il en résulte que toutes les bactéries aérobies hétérotrophes, alcalinisantes et sulfhydrogènes, sont capables de constituer les conditions de corrosion électrochimiques dès qu'elles trouvent à leur disposition suffisamment de matériaux nutritifs pour vivre et se multiplier. Les produits de leur métabolisme H₂S, NH₃, ou pour d'autres catégories de germes des acides organiques, ou des gaz dissous agissent directement sur les métaux.

Nous ne pensons pas utile de dresser une liste des espèces que l'on voudrait rendre plus que d'autres responsables des processus de corrosion. Il est plus rationnel, et plus conforme aussi à la vérité, d'admettre que tous les germes aérobies, comme les anaérobies, capables de vivre à des pH de 6 à 9, c'est-à-dire presque tous les microbes hétérotrophes, sont susceptibles d'intervenir dans la corrosion. Tous ces microbes en effet provoqueront aussi une baisse du potentiel ReDox.

C'est pourquoi en présence des bactéries beaucoup de métaux deviennent vulnérables. Dans le cas particulier de l'aluminium, seuls pourraient intervenir des bactéries autotrophes capables de se développer à des pH inférieurs à 4, c'est le cas des Thiobacillales, comme *Th. thiooxydans* et des germes voisins.

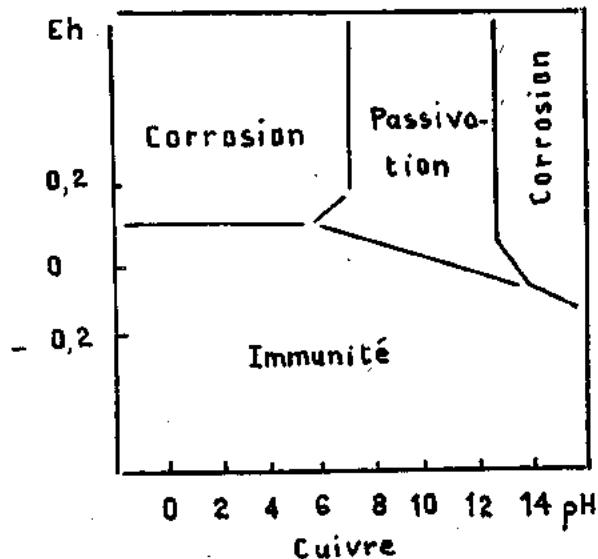
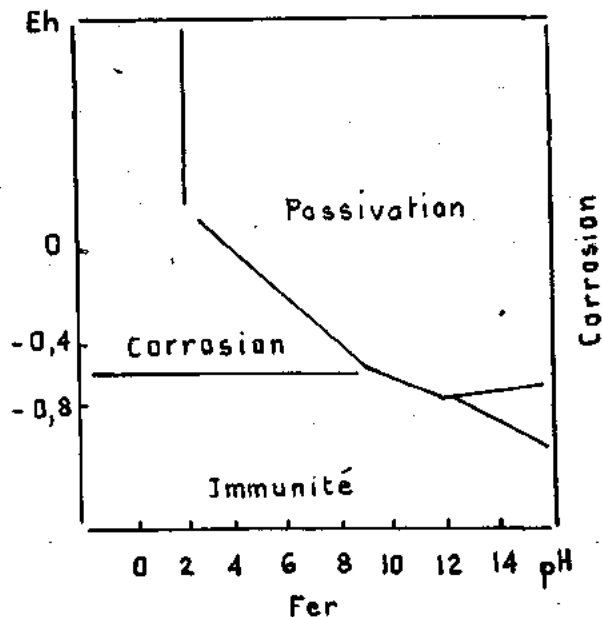
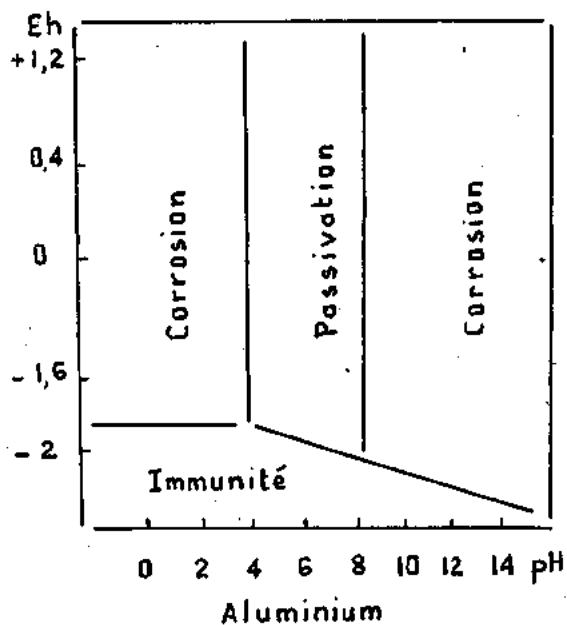
Enfin ces bactéries hétérotrophes banales, très répandues dans les eaux et le sol, sont encore plus nuisibles si, en plus des modifications de pH et de Eh, elles élaborent des produits directement nocifs comme l'Hydrogène sulfuré.

EXPERIENCES EN MILIEUX STERILES

pH de départ ajusté à = 7

| MÉTAL | MILIEUX | pH A 20 JOURS | ÉTAT DU MÉTAL |
|---------------|---------------------------|---------------|----------------------------------------------------------|
| Fer | Eau de mer | 6,7 | Corrosion. |
| Fer | Eau de mer peptonée | 7,4 | Corrosion. |
| Fer | Eau douce | 5,9 | Corrosion. |
| Cuivre | Eau de mer | 7,9 | Légère teinte bleue pâle du milieu. Métal peu touché. |
| | Eau de mer peptonée | 6,8 | |
| | Eau douce | 6,1 | |
| Aluminium ... | Eau de mer | 7,7 | Métal intact. |
| Aluminium ... | Eau de mer peptonée | 7,1 | |
| Aluminium ... | Eau douce | 5,9 | |

Flacons laissés à l'obscurité, sans agitation, entre 18 et 20°.



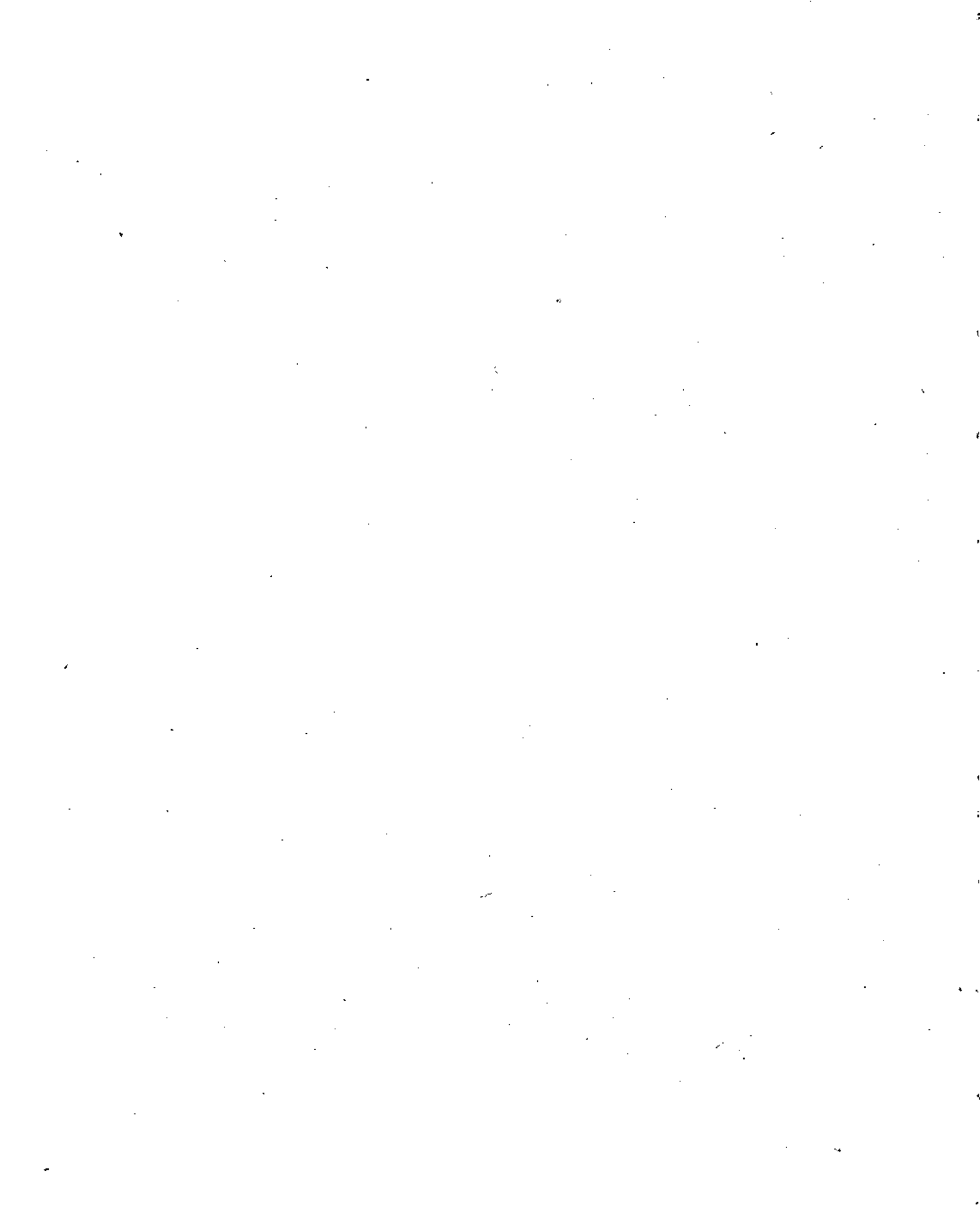
DISCUSSIONS

— M. G. H. BOOTH (U.K.). — 1° Pr. BRISOU has emphasized the importance of the standardization of methods. I could support this most strongly. The incomparableness of results from different laboratories is largely due to this lack of standardization. All workers use their own favorite organisms, media and methods. This procedure ensures that workers continue to have work to do, but the advance of scientific knowledge is delayed.

2° The resistance of various bacteria to copper is interesting; we have found Thiobacilli resistant to 20 000 p.p.m. of Cu^{++} ,

(almost saturated copper sulphate) the sulphate reducer, however is much more sensitive —, 20 p.p.m. Cu^{++} is often sufficient to prevent growth of a newly inoculated culture. A strongly growing culture can however, resist to intrusion of much higher concentrations, as the effectiveness of the Cu^{++} ion is reduced by the immediate precipitation of insoluble copper sulphide by the H_2S already generated by the organisms.

RÉPONSE. — Le cuivre peut modifier la structure génétique des bactéries.



LE RÔLE DES ASSOCIATIONS BACTÉRIENNES DANS LE DÉVELOPPEMENT ET LA RÉSISTANCE DES RÉDUCTEURS DE SULFATE

PAR Mlle A. PLESSIS ET M. C. GATELLIER

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
FRANCE

On connaît l'importance de l'attaque bactérienne dans la corrosion par les eaux et en particulier les nombreuses études consacrées aux bactéries anaérobies du type « *Desulfovibrio desulfuricans* ».

Découverts par BELJERINCK en 1895, ces micro-organismes jouent un rôle de premier plan dans les processus de corrosion anaérobie des métaux ferreux, type de corrosion analysé dès 1923 par von WOLZOGEN KUHR et expliqué par un mécanisme qui garde encore toute sa valeur.

Nous ne reviendrons pas d'ailleurs sur le rôle des réducteurs de sulfate dans les corrosions par le sol, les eaux douces et salées ou les vases marines ; ce fait est maintenant reconnu par tous et l'industrie du pétrole a particulièrement à redouter les dommages que peut provoquer cette corrosion, ne serait-ce que dans le cas des eaux de gisement.

On oublie cependant que les bactéries sulfato-réductrices ne sont pas les seuls microorganismes présents dans les eaux ; si la corrosion reste due principalement à la sulfuration du fer, elle peut en effet avoir été accélérée, sinon même indirectement déclenchée par la présence dans l'eau d'une flore complexe où les bactéries sulfato-réductrices étaient, avant corrosion, en petit nombre.

Nous avons déjà eu l'occasion d'insister sur le rôle des associations bactériennes, mais nous voudrions reprendre ici le cas d'eaux de gisement dont nous avons étudié le traitement avant leur réinjection dans les formations.

Les eaux de gisement possèdent une flore très diverse dont nous n'avons le plus souvent identifié que quelques espèces. A titre d'exemple, le tableau n° 1 donne une partie de la composition microbienne de l'eau du gisement de Coulommes prélevée à la sortie des cuves de décantation. Dans ce cas, la population totale évaluée après filtration et coloration sur filtre millipore est d'environ 30 000 organismes par millilitre, dont une centaine de *Desulfovibrio*. Cependant, cette population est quantitativement et qualitativement liée à une source de carbone assimilable qui peut être soit le pétrole brut, soit un composé organique injecté dans la formation pour faciliter la récupération de l'huile (déparaffinant, désémulsifiant, etc.).

On peut alors observer des variations spectaculaires de la population totale mais aussi des variations d'une seule espèce. Ainsi, dans le cas du champ de Coulommes, une injection accidentelle d'un déparaffinant biodégradable et de polyphosphate a permis à l'espèce *Desulfovibrio* de se développer en compagnie de *Pseudomonas*, au point d'atteindre le chiffre record de 200 millions d'organismes par millilitre, dont plus de la moitié en *Desulfovibrio*.

C'est d'ailleurs ce fait expérimental qui a attiré notre attention sur la complexité du problème. En effet la souche purifiée de *Desulfovibrio desulfuricans*, isolée à partir de l'eau de gisement, est, non seulement incapable d'utiliser directement comme source de carbone les hydrocarbures du pétrole brut, mais encore d'utiliser le déparaffinant précédemment même additionné, de polyphosphate. Par contre, on peut obtenir son développement, après d'ailleurs un certain temps de latence, si l'on ajoute au milieu de culture un culot lavé de *Pseudomonas*. Nous avons pris la précaution de vérifier qu'il ne s'agissait pas dans ce cas de l'utilisation comme substrat des *Pseudomonas* lysés.

Il est intéressant de rappeler le travail de BENNETT et BAUERLE sur l'effet d'une population mixte de *Pseudomonas aeruginosa* et *Desulfovibrio desulfuricans* sur la sensibilité de chacun de ces organismes à différents bactéricides. Les tableaux 2, 3 et 4 montrent clairement que la présence de *Pseudomonas* augmente la résistance de *Desulfovibrio* aux phénols et aux dérivés nitrés, mais reste sans action sur la résistance aux produits mercuriques.

D'autre part, la présence de *Desulfovibrio* contribue à rendre *Pseudomonas* plus résistant aux dérivés nitrés et aux produits mercuriques, mais plus sensible aux phénols. Il ne faut pas croire que seul intervienne le nombre de cellules bactériennes présentes dans le milieu, car BENNETT et BAUERLE ont vérifié que l'addition de cellules mortes de *Pseudomonas* était sans effet sur la résistance de *Desulfovibrio* (tableau 5).

De même, sauf dans le cas des dérivés mercuriques, dont on peut expliquer l'inactivité par formation de sulfure de mercure, l'addition de cellules mortes de *Desulfovibrio* ne modifie pas la résistance de *Pseudomonas*.

Ainsi, la présence d'autres micro-organismes augmente le plus souvent la résistance d'une espèce aux agents bactéricides.

C'est ce que nous avons bien souvent observé en comparant l'action des produits commerciaux sur la souche purifiée et sur l'eau riche de toute son association bactérienne en prenant soin pourtant de faire nos essais dans des conditions comparables, c'est-à-dire en diluant l'inoculum de la souche purifiée de telle sorte que la concentration en germes corresponde sensiblement à la population totale de l'eau.

Il faut insister sur le fait que dans tous ces essais, dont les résultats sont présentés dans le tableau 6, la population comptée en *Desulfovibrio* était toujours et de très loin supérieure dans le cas de la souche pure, à celle de l'eau de gisement.

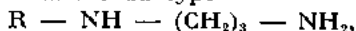
Le rôle des associations bactériennes apparaît donc comme étant de première importance, et expliquerait

que des bactéricides qui ont donné précédemment des résultats satisfaisants dans un cas peuvent ne plus convenir du tout dans un autre cas.

Il serait donc extrêmement dangereux d'établir un tableau définitif des pouvoirs bactéricides de produits commerciaux en étudiant au laboratoire leur action sur une souche pure référencée.

C'est un des reproches à faire à la méthode R.P. 38 recommandée en 1959 par l'American Petroleum Institute, que de permettre un tel classement et de laisser croire à sa valeur.

L'influence des bactéries associées aux Désulfovibrio desulfuricans peut être parfois curieuse. Par hasard, nous avons eu à essayer un même produit chimique, à savoir une diamine du type



mis en solution commerciale dans deux solvants différents : de l'alcool isopropylique d'une part, de l'hexylène glycol d'autre part, et c'est ainsi que nous avons eu la surprise de constater les résultats présentés dans le tableau 7.

L'eau du gisement de Chailly contient des bactéries, vraisemblablement des Pseudomonas, capables de dégrader rapidement l'hexylène glycol, et dont le développement permet de protéger la souche de Désulfovibrio.

On peut reproduire en partie ce phénomène en réalisant des cultures mixtes, aussi bien d'ailleurs avec la souche Dd 101 (Chailly) qu'avec la souche Dd 104 (Coulommès). L'eau du gisement de Coulommès ne semble pas contenir de Pseudomonas capables d'attaquer l'hexylène glycol.

Une preuve supplémentaire de la présence dans l'eau de Chailly de bactéries capables d'attaquer l'hexylène glycol est donnée par le fait que les Pseudomonas isolés (POO10) peuvent utiliser l'hexylène glycol comme seule source de carbone dans une culture au laboratoire.

Enfin, nous voudrions parler d'un autre aspect du rôle des associations bactériennes dans le développement des réducteurs de sulfate, qui est l'utilisation par intermédiaire, des sources de carbone inattaquables par les Désulfovibrio isolés.

L'importance de cette observation apparaît lorsqu'un utilisateur, conscient de l'existence de la corrosion bactérienne, fait une analyse biologique préalable de l'eau qu'il compte employer dans son installation. Si cette analyse, limitée aux seuls réducteurs de sulfate, donne une numération faible, l'utilisateur pourrait conclure à la sécurité de son installation, alors qu'en fait la présence d'une matière organique biodégradable et des conditions physico-chimiques favorables peuvent, par l'intermédiaire de bactéries communes, tout remettre en question.

Nous avons étudié plus particulièrement le rôle des bactéries cellulolytiques anaérobies dans le cas d'une eau d'injection traitée par des polyphosphates stabilisés à la carboxy-méthylcellulose.

Le tableau 8 montre par des courbes de croissance que le carboxy-méthylcellulose ne peut remplacer le lactate de sodium comme source de carbone dans le milieu de culture van Delden pour Désulfovibrio. Par contre, la contamination par une souche de cellulolytique anaérobie permet aux Désulfovibrio de trouver dans les produits de dégradation de la carboxyméthyl-cellulose une source de carbone et peut être même des facteurs de croissance.

Il s'agit bien d'une utilisation des produits de dégradation de la cellulose, vraisemblablement de l'intermédiaire qu'est le pyruvate, car on obtient le même résultat en centrifugeant une culture de cellulolytiques purs et en ne donnant comme source de carbone à une culture de Désulfovibrio que le liquide clair.

Il semble de plus que l'association entre bactéries cellulolytiques anaérobies et Désulfovibrio desulfuricans puisse être telle que l'action de certains bactéricides soit considérablement retardés et même complètement inhibée. Cependant, il ne nous est pas possible de donner des indications plus précises car nos essais se heurtent à la mise au point d'un comptage sûr des germes cellulolytiques anaérobies.

Dans cet exposé, nous espérons avoir montré la complexité de la flore bactérienne des eaux de gisement et l'importance de tous les micro-organismes présents, même si l'on ne s'intéresse industriellement qu'aux seules bactéries sulfato-réductrices.

Il est de la plus grande importance de tenir compte des associations bactériennes, et pour traiter une eau d'injection par un bactéricide, et pour prévoir les possibilités d'une attaque par bactéries.

La bactériologie des souches pures est sans doute intéressante, mais seule une microbiologie écologique peut servir de guide à celui qui étudie les eaux.

DISCUSSIONS

— Pr. BRISOU. — Il faut féliciter l'auteur de ces recherches qui concordent avec ce qui a été démontré le matin même. Les expériences doivent être conduites dans ce sens, en employant non pas des cultures pures, mais des ensembles microbiens choisis en fonction de leurs potentialités biochimiques. Ces phénomènes de symbiose signalés par l'expérimentateur sont très fréquents ils sont même de règle dans le milieu naturel et bien connus. Cette expérimentation en est une bonne confirmation.

M. BRISOU a étudié l'activité des pseudomonas dans la nature, notamment en présence d'hydrocarbures, et montré que ce groupe de bactéries entre en activité dès que, dans les réservoirs ou dans les tuyaux, les deux phases aqueuse et huileuse se trouvent en contact. Les hydrocarbures constituent une excellente source d'énergie pour les bactéries du sol et des eaux, notamment pour les pseudomonadidés. D'autres germes aérobie, ou anaérobies trouvent ensuite des aliments (c'est ici le cas du Sporovibrio) dans les produits du métabolisme aérobie et entrent eux aussi immédiatement en activité.

TABLEAU I

| ANALYSE MICROBIOLOGIQUE QUALITATIVE DE L'EAU DU GISEMENT DE COULOMMES | |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| | Thiobacillus |
| | Pseudomonas |
| | Désulfovibrio |
| | Achromobacter |
| | Proteus |
| | Micrococcus |
| | Bacillus |
| | Clostridium |
| | Mycobactérium |
| | Nocardia |
| | Cellulolytiques anaérobies |
| | Méthaniques |
| | Penicillium |
| | Aspergillus |

TABLEAU II

ACTION DES PHÉNOLS SUR UNE POPULATION MIXTE DE PSEUDOMONAS AERUGINOSA ET DE DESULFOVIBRIO DESULFURICANS

| COMPOSÉS A L'ESSAI | Concentration efficace pour | | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|----------------|---------------|
| | PSEUDOMONAS | | DESULFO-VIBRIO | |
| | Culture pure | Culture mixte | Culture pure | Culture mixte |
| 2, 4, 6 trichlorophénol. | 975 | 700 | 50 | 100 |
| p. nitrophénol. | 950 | 900 | 50 | 100 |
| 4 chloro-2 nitrophénol. | 1 000 | 700 | 50 | 100 |
| 2,4 dinitrophénol. | 2 000 | 1 500 | 50 | 50 |

d'après E.O. BENNETT et R.H. BAUERLE
Australian Journal of Biological Sciences
13 (1960) 142

TABLEAU III

ACTION DES PRODUITS MERCURIQUES SUR UNE POPULATION MIXTE DE PSEUDOMONAS AERUGINOSA ET DE DESULFOVIBRIO DESULFURICANS

| COMPOSÉS A L'ESSAI | Concentration efficace pour | | | |
|----------------------------------------|-----------------------------|---------------|----------------|---------------|
| | PSEUDOMONAS | | DESULFO-VIBRIO | |
| | Culture pure | Culture mixte | Culture pure | Culture mixte |
| Phénylmercure 8 hydroxyquinolate. | 100 | 800 | 125 | 150 |
| Lactate de phénylmercure. | 50 | 775 | 700 | 625 |
| Naphténate de phénylmercure. | 150 | 1 500 | 1 425 | 1 275 |
| Acétate de phénylmercure. | 50 | 575 | 400 | 400 |

d'après E.O. BENNETT et R.H. BAUERLE
Australian Journal of Biological Sciences
13 (1960) 142

TABLEAU IV

ACTION DES DÉRIVÉS NITRÉS SUR UNE POPULATION MIXTE DE PSEUDOMONAS AERUGINOSA ET DE DESULFOVIBRIO DESULFURICANS

| COMPOSÉS A L'ESSAI | Concentration efficace pour | | | |
|----------------------------------------|-----------------------------|---------------|----------------|---------------|
| | PSEUDOMONAS | | DESULFO-VIBRIO | |
| | Culture pure | Culture mixte | Culture pure | Culture mixte |
| 2 nitro 1 butanol. | 300 | 450 | 50 | 200 |
| Acétate 2 bromo 2 nitropropylène. | 150 | 200 | 100 | 200 |
| 2 nitro 2 éthyl 1,3 propanediol. | 400 | 350 | 100 | 225 |
| Nitrométhane. | 350 | 300 | 50 | 250 |

d'après E.O. BENNETT et R.H. BAUERLE
Australian Journal of Biological Sciences
13 (1960) 142

TABLEAU V

Effet de la seule présence d'autres cellules bactériennes sur la sensibilité de Pseudomonas et de Desulfovibrio aux agents bactéricides.

| COMPOSÉS A L'ESSAI | Concentration efficace pour | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------|
| | PSEUDOMONAS | | DESULFO-VIBRIO | |
| | Culture pure | Après addition de cellules mortes de Desulfovibrio | Culture pure | Après addition de cellules mortes de Pseudomonas |
| Lactate de phénylmercure. | 50 | 225 | 700 | 650 |
| 2, 4, 6 trichlorophénol. | 1 250 | 1 250 | 50 | 50 |
| Dérivé nitré X. | 500 | 650 | 100 | 100 |

d'après E.O. BENNETT et R.H. BAUERLE
Australian Journal of Biological Sciences
13 (1960) 142

TABEAU VI
Concentration efficace pour empêcher la réduction hétérotrophe des sulfates

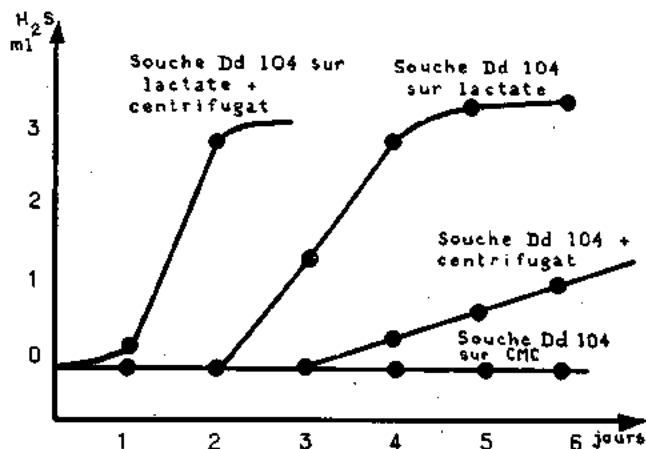
| COMPOSÉS A L'ESSAI | CHAMP DE CHAILLY | | CHAMP DE COULOMMES | |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|----------------------------------------|-----------------|
| | Culture pure de Desulfovibrio (Dd 101) | Eau de gisement | Culture pure de Desulfovibrio (Dd 104) | Eau de gisement |
| Amine en C ₁₂ | 10 | 60 | 10 | 20 |
| Acétate d'amine..... | 20 | 60 | 50 | 60 |
| Pentachlorophénate d'amine..... | 10 | 60 | 50 | 30 |
| Diamine en C ₁₂ | 20 | 50 | 20 | 80 |
| Adipate de diamine..... | 20 | 60 | 20 | 80 |
| Chlohydrate de diamine..... | 20 | 50 | 20 | 50 |
| Diméthyl benzyl lauryl ammonium quaternaire..... | 10 | 60 | 50 | 250 |
| Dialkylméthyl benzyl ammonium quaternaire..... | 200 | 500 | 500 | 500 |
| Alkyl diméthyl naphtyl ammonium quaternaire..... | 10 | 60 | 30 | 20 |
| bis (P-chlorophénoxy) méthane... | 10 | 80 | 10 | 60 |
| Acétate de phényl mercure..... | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Chlorure de methoxy éthyl mercure. | 80 | 200 | 300 | 250 |
| Formaldehyde..... | 20 | 50 | 10 | 30 |

TABEAU VII
INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'EFFICACITÉ D'UNE DIAMINE EN SOLUTION A 30 %

| SOLVANT | Concentration en diamine nécessaire pour empêcher la réduction hétérotrophe des sulfates | | | | | |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------|
| | CHAMP DE CHAILLY | | | CHAMP DE COULOMMES | | |
| | Culture pure de Desulfovibrio (Dd 101) | Eau de gisement | Culture mixte de Desulfovibrio (Dd 101) et Pseudomonas (POO10) | Culture pure de Desulfovibrio | Eau de gisement | Culture mixte de Desulfovibrio (Dd 104) et Pseudomonas (POO10) |
| Alcool isopropylique..... | 20 | 50 | 20 | 20 | 80 | 25 |
| Hexylène glycol..... | 20 | 150 | 80 | 20 | 80 | 80 |

TABEAU VIII

Influence des produits de dégradation de la carboxyméthylcellulose sur la croissance hétérotrophe d'une souche de desulfovibrio



Composition du milieu de culture

| | |
|--------------------------------------------|-------|
| Extrait de levure | 0,1 g |
| Lactate ou carboxyméthylcellulose | 3 g |
| Acide ascorbique | 0,1 g |
| SO ₄ Mg, H ₂ O | 1 g |
| PO ₄ HK ₂ | 0,1 g |
| Sel de Mohr..... | trace |
| CINa | 20 g |
| NO ₃ NH ₄ | 2 g |

THE DISTRIBUTION OF BARNACLES ON AGED ANTIFOULING PAINTS; CONSEQUENCES AND A NEW HYPOTHESIS

BY DRS. P. DE WOLF

CENTRAAL LABORATORIUM T.N.O.
HOLLAND

SUMMARY

Observations of the distribution of barnacles on an aged antifouling paint are described. This distribution deviates from the normal distribution on nontoxic surfaces, and cannot be explained by the hypothesis relating to the action of antifouling paints.

On the basis of results in the literature and our own

results, a new hypothesis is put forward, namely that young barnacles can be poisoned by direct diffusion of copper from the paint. This hypothesis has interesting consequences where the practical applications of antifouling paints are concerned.

1. INTRODUCTION

In the literature on fouling and antifouling paints it is always assumed that the antifouling action of the paints incorporating cuprous oxide as a toxic substance is based on the fact that the copper dissolves slowly in the seawater where the fouling organisms are either killed or repelled.

There is only one argument in support of this hypothesis, which is the correlation between the amount of copper dissolving in the seawater (measured either by a leaching rate determination or in terms of the loss of copper from the paint film) and the prevention of fouling on the paint.

For barnacles it is generally accepted that a leaching rate of $10 \mu\text{g}$ copper/cm²/day is sufficient to prevent fouling (Anonymous (1), BARNES (2), VAN LONDEN (3)), although some authors have found deviations from this rule (Anonymous (1), VAN LONDEN (3)).

Recent observations of the distribution of barnacles

on toxic surfaces cast doubt both on the hypothesis concerning the killing of fouling organisms and on the statement regarding the toxicity of a leaching rate of $10 \mu\text{g}$ /cm²/day. The present report describes the distribution of barnacles on toxic and nontoxic surfaces, and puts forward a number of reasons why the old hypothesis concerning the killing of fouling organisms cannot be valid. A new hypothesis explaining the action of antifouling paints on barnacles is presented.

Throughout the report a distinction is made between leaching rate and loss of copper. By leaching rate is meant the amount of copper dissolving from the paint into the seawater under the experimental conditions of a leaching rate determination, whereas the expression loss of copper is used to denote the amount of copper lost under experimental or service conditions in the sea. It will be clear that the difference between leaching rate and loss of copper may be great, as a result of differences in temperature, pH, salinity, etc.

2. THE DISTRIBUTION OF BARNACLES ON NONTOXIC SURFACES

Many authors have reported that when cypris larvae of barnacles settle, they disperse very evenly on surfaces that were previously bare (KNIGHT JONES (4), KNIGHT JONES (5), CRISP and M. EADOWS (6), HARDING (7)).

KNIGHT JONES (4) has shown this for *Balanus balanoides* and for *Elminius modestus*, and CRISP and MEADOWS (6) have recently shown that this "spacing out" behaviour had a chemical base.

HARDING (7) has shown that the distribution of young barnacles on a surface is significantly more even than a Poisson distribution. For this reason the word "overdispersion" is employed to describe the even distribution of the young barnacles. Fig. 1 is an example of an overdispersed population of young barnacles. The consequences of this behaviour for the animals have been described by KNIGHT JONES and MOYSE (5). It will be clear that the settled animals will need to reserve space for growth, but in view of their need for sexual relations it is desirable that the animals should not be too far apart. Furthermore, KNIGHT JONES and MOYSE have indicated that the tendency to space

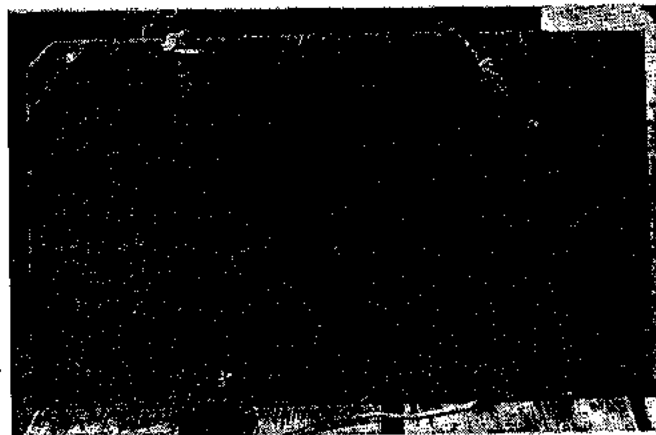


FIG. 1. — Young barnacles, *Balanus crenatus*, on an anticorrosive nontoxic paint. The barnacles are very evenly distributed over the surface.

out is to be observed only between individuals of the same species; between different species of barnacles, the mechanism is without effect.

An example of an overdispersed frequency distribution of barnacles is given in Fig. 2.

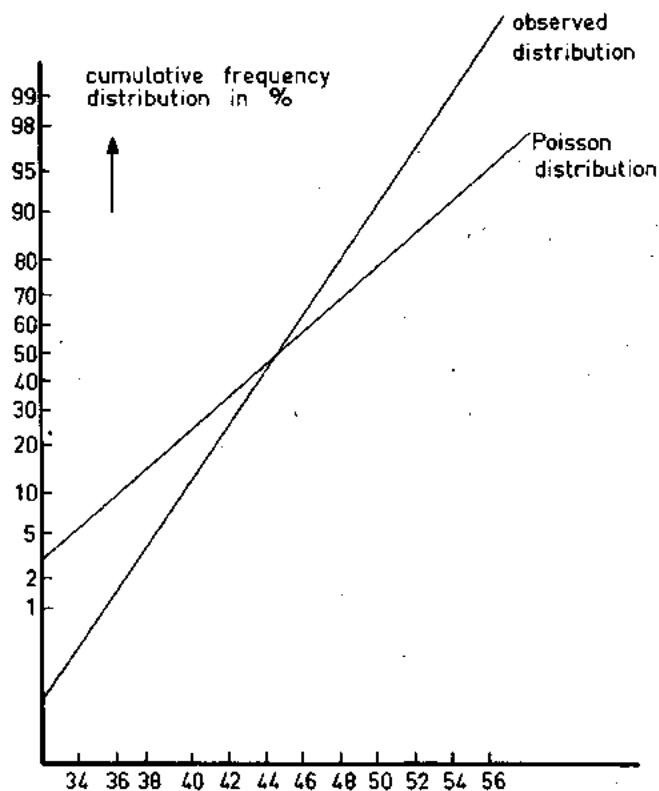


Fig. 2. — Frequency distribution of barnacles per cm^2 compared with a Poisson distribution, having the same mean value. The barnacles are clearly more even distributed than indicated by the Poisson distribution. (After Knight Jones and Moyses, 1961).

3. THE DISTRIBUTION OF BARNACLES ON AGED ANTIFOULING PAINTS

It has been found that on experimental panels coated with antifouling paints and exposed on a raft, and on the bilge keels of merchant ships, the barnacles on toxic paints have a different distribution from those on a natural substrate. This is illustrated by cumulative frequency distributions for the percentages of numbers of barnacles in Figs. 3, 4, 5, 6, 7 and 8. Poisson distributions with the same mean as the observed frequency distribution are also shown. It will be seen that there are considerable differences between the Poisson and the observed frequency distributions.

Furthermore, the variances found are much larger than the variance of the Poisson distribution, and the distribution of the barnacles is thus much more uneven than a dispersion described by a Poisson distribution. Analogous to the term overdispersion as introduced by HARDING, the term underdispersion might be used to describe the distribution of barnacles on an aged antifouling paint.

Let us consider how such a distribution which is markedly different from a naturally-occurring distribution could come into being. It is known that young barnacles undergoing metamorphosis will settle on any object in the water; and it has been frequently observed

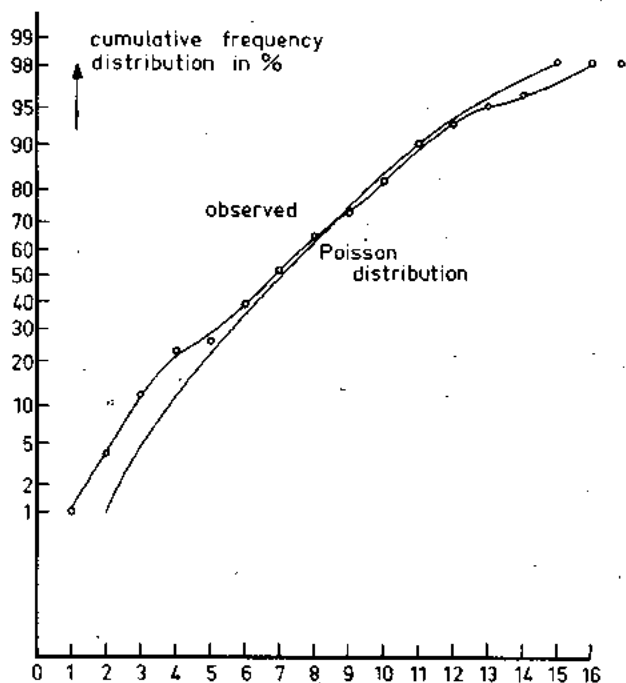


Fig. 3. — Panel 340. Mean number of *Balanus amphitrite* per 4 cm^2 : 7.54

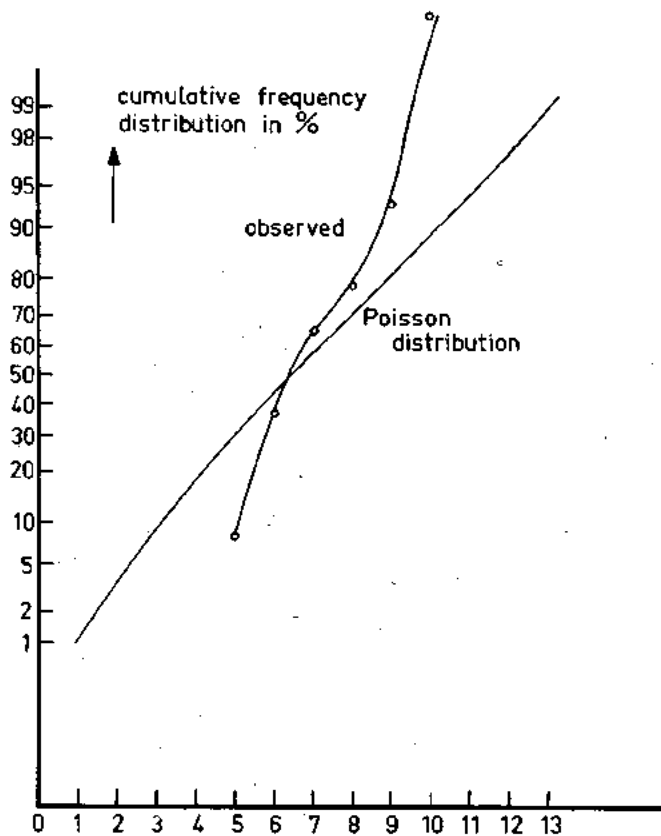


Fig. 4. — *Balanus crenatus* fouling on an experimental panel painted with an anticorrosive paint only. Mean number of barnacles per 4 cm^2 : 7.20.

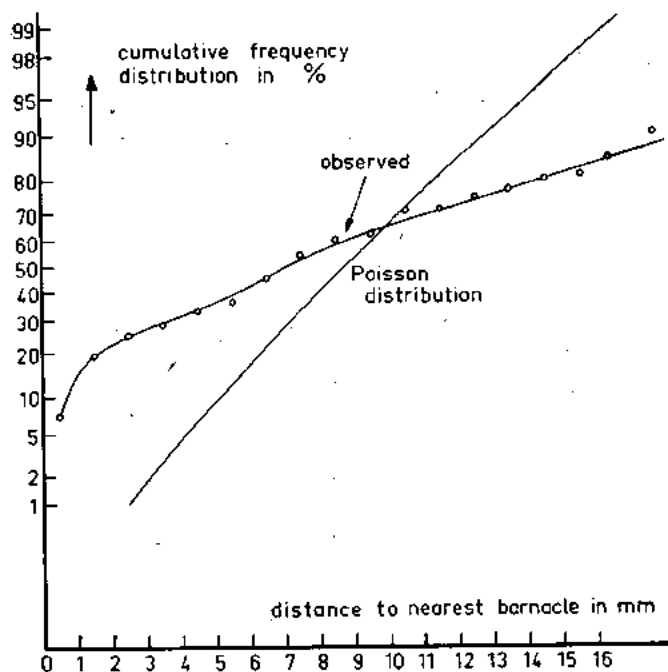


FIG. 5. — Cumulative frequency distribution of distances from random barnacles to nearest barnacle. Mean distance: 9.0 mm. Mean number of *Balanus amphitrite* per dm²: 24.

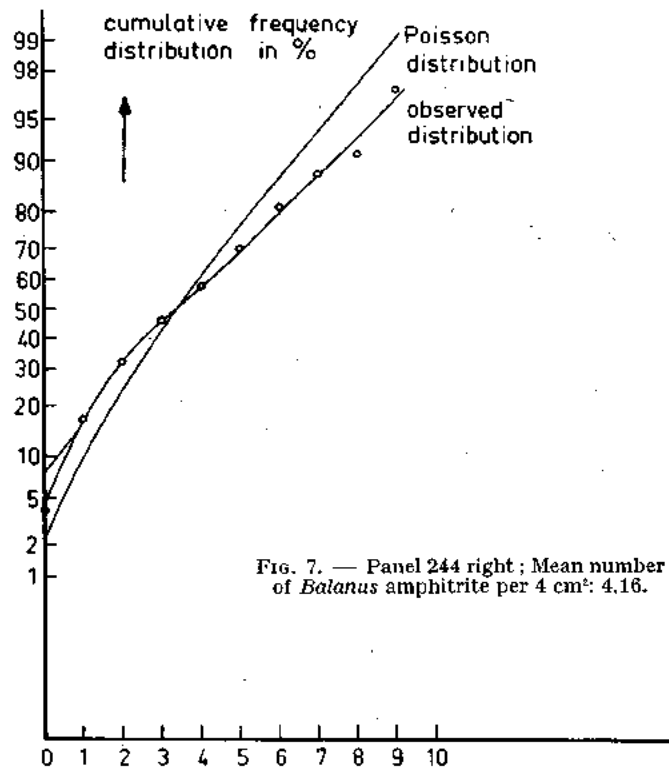


FIG. 7. — Panel 244 right; Mean number of *Balanus amphitrite* per 4 cm²: 4.16.

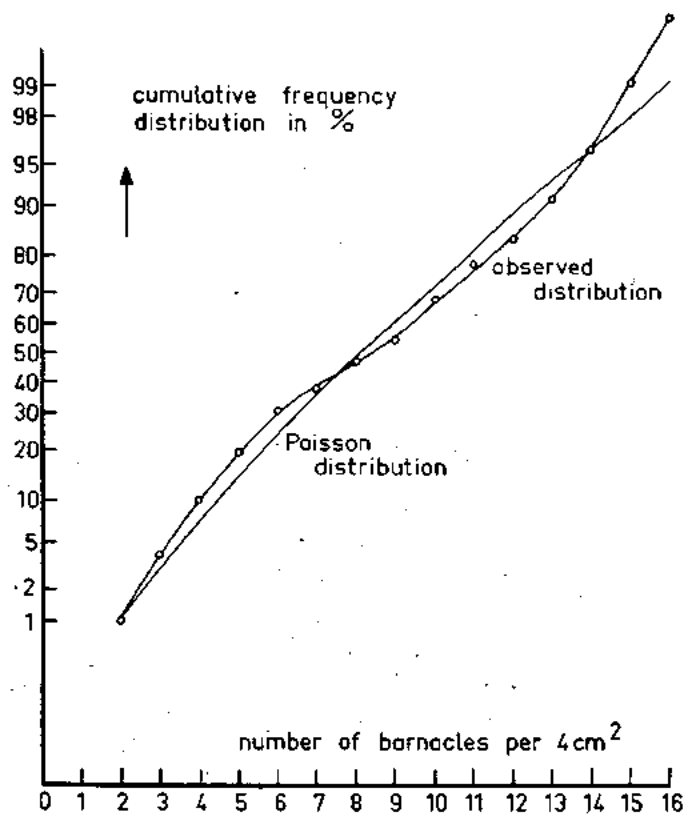


FIG. 6. — Barnacle fouling on a rough slate. Mean number of barnacles *Balanus crenatus* per 4 cm²: 8.78.

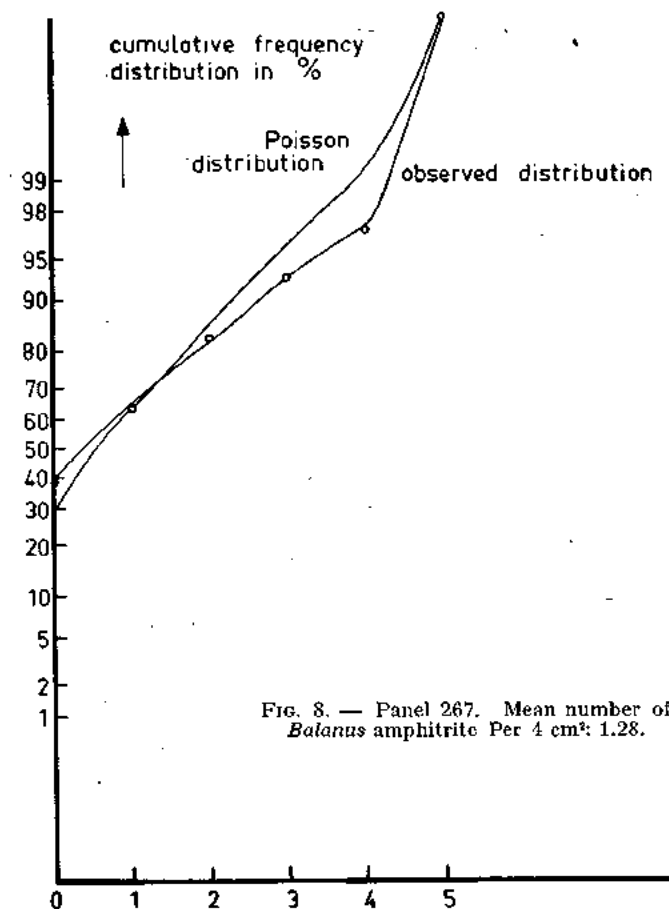


FIG. 8. — Panel 267. Mean number of *Balanus amphitrite* Per 4 cm²: 1.28.

that they settle on highly toxic antifouling paints. Here, too, they exhibit overdispersion.

The question now arises as to how an initial overdispersion of young barnacles can change into an underdispersion of adult barnacles. At first sight, this phenomenon would appear to be explained by:

- a) the variation in sensitivity of the barnacles and/or
- b) a variation in the surface of the antifouling paint.

On second thoughts, however, it seems highly improbable that the variation in the sensitivity of the barnacles is responsible. We can be almost certain that the variation in sensitivity of the barnacles to a given poison is randomly distributed among the settled young barnacles, or otherwise this would call for ability on the part of the settling cyprids to be informed about the sensitivity of their neighbours. It appears that such a supposition can be rejected. But if in an overdispersed population a certain percentage of that population dies at random, the remaining part of the population is still overdispersed. Hence, the variation in sensitivity of the settling barnacles to copper does not explain the underdispersion.

The other possible cause, i.e. a variation in the surface of the antifouling paint, was suggested by the underdispersion of a population of adult barnacles on a slate with a natural cleavage plane (see Fig. 6). On this slate the original population of young barnacles was very evenly distributed but, during the growth of the barnacles, a high percentage of the population died in a non-random manner and this resulted in an underdispersed population after a few months had elapsed. From other observations it is known that a highly overdispersed population can grow up on a smooth slate. Clearly some places on the rough slate surface were more favourable than others, and it may well be that an analogous situation exists on an aged antifouling paint.

4. THE CONSEQUENCES OF THE UNDERDISPERSION

The underdispersion of adult barnacles on an aged antifouling paint would appear to undermine the hypothesis hitherto believed to be valid for antifouling paints. This assumed that the killing or repelling of fouling organisms took place in the so-called diffusion layer, i.e. a thin layer of water close to the antifouling paint; the copper leaching from the antifouling paint would be contained in this water and be available for poisoning fouling organisms. However, in the case of underdispersion of fouling organisms on a paint it must be assumed that the antifouling paint has no influence on the settling of fouling organisms beyond a certain distance. In other words, the well-known edge effect does not exist with aged antifouling paints.

5. A NEW HYPOTHESIS

In the preceding paragraph it was indicated that aged antifouling paints cease to have any effect at a certain distance from the painted surface. Furthermore it has been stated that the underdispersion observed in barnacle populations is due to variations in the toxicity of the painted surface.

This leads us to the view that the poisoning of cypris larvae, metamorphosing barnacles or young newly-settled barnacles, on an aged but just lethal antifouling paint takes place by contact with the toxic surface. Arguments for this will be given in the next section, but at this point it is relevant to note that the underdispersion implies that the loss of copper from an antifouling paint is not uniformly distributed over the surface, just as the leaching rate of an antifouling paint is not uniform over the whole surface. All authors so

far appear to have assumed, probably without giving thought to the matter, that the leaching rate and the loss of copper have certain values which, although different, are constant and uniform over the whole surface.

6. DISCUSSION OF THE ARGUMENTS FOR AND AGAINST THE OLD AND NEW HYPOTHESIS

The argument in favour of the hypothesis that copper is dissolved into the seawater and so passes to the organisms which are consequently poisoned or repelled was outlined in the introduction to this report: viz. the correlation between the amount of copper leaching from the paint, and the prevention of fouling. This in itself is not sufficient, as is often the case with correlations. Another argument in favour of the old hypothesis is the so-called edge effect described by a number of different authors HARRIS (8), STUBBINGS (9), POMERAT and WEISS (10). However, this argument does not hold water, either, because the edge effect has been described only for what the authors called "effective" antifouling paints meaning, it is thought, paints with a high loss of copper. Published examples in the case of barnacles and even photographs very often do not show the effect they are said to illustrate (f.i. Anonymous (1), POMERAT and WEISS (10)).

There is, however, a host of arguments against the old hypothesis, which may be summarized as follows:

The lethal dose of copper for free-swimming cypris larvae of barnacles has been determined by PYEFINCH and MOTT (11). For *Balanus balanoides* and *Balanus crenatus* they arrived at an LD 50 % 6 h. of about 7 mg copper ion/litre. This value tended to rise with the age of the free-swimming cyprids. The solubility of copper in seawater is low, and much less than 7 mg/litre. Different authors give different values for the solubility of the reaction product of copper or cuprous oxide with seawater, but the mean value given is about 0.5 mg/l (HARVEY (12), FERRY (13), DOLGOPOLSKAYA (14)). This is well below the concentration needed to poison the barnacle larvae in 6 hours, and furthermore the possibilities of the free-swimming cyprids coming into contact with a solution of this concentration are remote to say the least. It has always been thought that the cypris larvae are poisoned in the so-called diffusion layer, i.e. the thin layer of water adjacent to the antifouling paint in which the latter maintains a high concentration of copper. However, it has been shown, that the diffusion layer is much too thin to contain a cypris larva (WILKIE and EDWARDS) (15) except under very favourable conditions which never will occur on a ship.

Other authors have assumed that the accumulation of copper in the cyprid could be held responsible but experiments by LANE (16) and LANE and BERNARD (17) have shown that the cypris larvae can excrete copper very well, while DOLGOPOLSKAYA (14) has indicated that the accumulation of copper in adult barnacles occurs mainly in the calcareous shell. Furthermore PYEFINCH (18) has observed that the life of a free-living cypris larva is short (about 24 hours), and VIS-SCHER (19) found that the pre-settling period of walking over a surface is very short indeed (about 1 to 8 hours) while LANE (16) found that the metamorphosis of a settled cyprid occupies only 8 hours. These observations do not fit in with any observation concerning the accumulation of heavy metals in any other organism. Besides, it has been frequently observed that even on highly toxic antifouling paints cypris larvae do in fact settle, undergo metamorphosis, and die after metamorphosis has been completed, just after calcification of the shell has begun. Coupled with the observations by DOLGOPOLSKAYA (14) on the accumulation of copper in the shell of adult barnacles, this strongly suggests that copper poisoning prevents the formation of the calcareous

shell, and it could be copper-based paints prevent barnacle fouling in the same way.

Experiments by van LONDEN (3), BARNES (2) and others (1) have shown that the "classical" value of $10 \mu\text{g}$ copper/cm²/day for the leaching rate of copper from paints which prevents the growth of barnacles is not always valid (see Table 1). The doses of copper which prevent the calcification of the barnacle shell can be calculated from the results published by PYEFINCH and MOTT (11) (see Table 2). In Table 2 it will be seen that a nominal concentration of 0.01 mg copper/litre prevents the calcification of 17 cyprids in 50 ml of seawater, the measured copper concentration in this case being 0.003 mg/litre. Assuming that the difference between nominal and measured values of copper has been taken up by the metamorphosing barnacles, the dose preventing calcification in one metamorphosing barnacle can be calculated as 0.02 μg of copper in 39 hours. A barnacle that has just settled occupies an area of about $1/2 \text{ mm}^2$; a leaching rate of $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ corresponds to $0.08 \mu\text{g} \text{ mm}^2/39 \text{ hours}$.

TABLE 1

Leaching rates for several paints compared with fouling by *Balanus crenatus* [derived from Van Londen (1963)].

| LEACHING RATE μg COPPER/cm ² /DAY | NUMBER OF TEST PANELS | |
|------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | with <i>Balanus</i> | without <i>Balanus</i> |
| 0. (= < 1) | 11 | 5 |
| 1 | 7 | 0 |
| 2 | 4 | 2 |
| 3 | 8 | 3 |
| 4 | 6 | 0 |
| 5 | 1 | 2 |
| 6 | 3 | 5 |
| 7 | 1 | 2 |
| 8 | 0 | 5 |
| 9 | 4 | 2 |
| 10 | 3 | 1 |
| 11 | 1 | 1 |
| 12 | 0 | 0 |
| > 12 | 0 | 22 |

TABLE 2

Effect of copper on metamorphosing cyprids of *Balanus balanoides* (Pyefinch and Mott 1948).

| Period of exposure to copper hour | Copper concentration mg/l | | Number of cyprids | Number of young barnacles | |
|-----------------------------------|---------------------------|----------|-------------------|---------------------------|-----------|
| | nominal | measured | | not calcified | calcified |
| 39 | control | | 15 | | 15 |
| | 0.01 | 0.003 | 17 | 17 | |
| | 0.05 | 0.029 | 16 | 16 | |
| | 0.1 | 0.09 | 19 | 17 | |
| | 0.5 | 0.46 | 18 | 17 | |
| | 1.0 | 0.90 | 19 | 19 | |

The leachate from a paint with a leaching rate of $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ is therefore more than sufficient to kill a barnacle if the leachate from underneath the barnacle only passes directly into the barnacle. In other words, one would expect that a paint with a leaching rate of $2\frac{1}{2} \mu\text{g}$ copper/cm²/day could prevent fouling.

From Table 1 it is evident that even paints with a lower leaching rate prevented barnacle fouling in some cases. At a certain stage in the metamorphosis the barnacle is a naked mass of protoplasm and, since the body fluids of crustaceans have a pH lower than the pH of seawater, it is reasonable to expect that at the place where the barnacle settles the leaching rate will be increased by the presence of the metamorphosing barnacle because copper salts dissolve more readily at a low pH than at a high pH.

In Section 5 it was stated that the leaching rate of an antifouling paint is not homogeneous over the whole surface. This fits in with the results presented in Table 1; a nonhomogeneous leaching rate means that the results of a leaching rate determination are only a mean value, and that the leaching rates locally may differ from this mean to an extent depending on the variation of the leaching rate over the surface.

It is conceivable that with two paints with the same leaching rate of $8 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$, one will become fouled with barnacles and the other will not due to this variation in their leaching rates. If one of the paints exhibits a large variation there will be many places where the leaching rate is too low to prevent settling, whereas on the other paint with a small variation all places will still have a sufficiently high leaching rate. It will be difficult to demonstrate experimentally that leaching rates differ in one paint over distances of 1 mm, but circumstantial evidence in support of this statement is to be found in Fig. 9 (de WOLF (20)).

CONCLUSIONS

1. It seems improbable that cypris larvae of barnacles are poisoned in the diffusion layer, by copper leached from an antifouling paint.

2. It is probable that barnacles are poisoned on antifouling paints because the metamorphosing barnacle is coming into direct contact with the paint, which prevents calcification of the shell.

3. The dose of copper that is lethal for metamorphosing young barnacles is substantially lower than the lethal dose for free-swimming cyprids.

4. Toxicity experiments with free-swimming cyprids of barnacles do not yield information on the possibility of application of the poisons used in paints.

5. The leaching rate determination for antifouling paints gives only a mean value for the leaching rate over a relatively large area. However, prevention of fouling depends to a great extent on the occurrence of the minimum values of the leaching rate. If a method of collecting information on the variation of the leaching rate over a surface could be devised, it would be extremely useful.

6. The difference in the performance of antifouling paints in experiments on ships, on rafts and in the laboratory can be attributed, at least in part, to the greater variation in the thickness of the paint layer on the ship's bottom, which is relatively rough.

BIBLIOGRAPHY

1. — Woods Hole Oceanographic Institution, Marine Fouling and its Prevention, U.S. Naval Institute, Annapolis, Maryland 1952.



FIG. 9. — Cross-sections of two paint systems, both aged on the raft. Both antifouling paints are of the continuous contact type. It is clear that the layer of Cu_2O remaining varies greatly in thickness; in the left-hand illustration the Cu_2O has disappeared completely at one spot.

2. — H. BARNES. The leaching Rate and Behaviour of Anti-Fouling Compositions, *Journ. O.C.C.A.*, 1948, 455-460.
3. — A. M. VAN LONDEN. A study of shipbottom paints. Report 54 C of Netherlands Research Centre TNO for Shipbuilding and Navigation, 1963, p. 1-34.
4. — E. W. KNIGHT JONES. Reproduction of Oysters in the Rivers Crouch and Roach, Essex, during 1947, 1948 and 1949. *Fish. Invest.*, London, Ser. 2, 18 (2), 1-48.
5. — E. W. KNIGHT JONES and J. MOYSE. Intra-specific competition in sedentary animals, in Mechanisms in Biological Competition, Symposia of the Society for Experimental Biology number XV, Cambridge 1961.
6. — D. J. CRISP and P. S. MEADOWS. *Proc. Roy. Soc. B.*, 1962, 156, 500.
7. — J. B. HARDING (1955, cited in (5)).
8. — J. E. HARRIS, Report on Antifouling Research, 1942-44, *J. Iron and Steel Institute*, 1946, 154, 297, etc.
9. — H. G. STUBBINGS. The Antifouling Influence of Toxic Paints Over Adjacent Non-Toxic Areas. *J.O.C.C. A.* 40, 350-360, 1957.
10. — C. M. POMERAT and C. M. WEISS. On the influence of Toxic Paints on the Fouling of Adjacent Unpainted Areas. Paper 10, Sixth Report from Woods Hole Oceanographic Inst. to Bureau of Ships, May 1, 1943 (Unpublished).
11. — K. A. PYEFINCH and J. C. MOTT. The sensitivity of barnacles and their larvae to copper and mercury. *J. Exp. Biol.* 25, 1948, p. 276-298.
12. — H. W. HARVEY. The Chemistry and Fertility of Sea Waters, Cambridge, 1960.
13. — J. D. FERRY in (1).
14. — M. A. DOLGOPOLSKAYA, E. S. GUREVICH, O. N. SETKINA, A. F. AKOROCHKOVA, — K voprosu o mekhanisme deistviya neobraslayuschikh krazok. *Trudy Sevastopol'skoi Biologicheskoi Stantsii AN SSSR* 1959, 11, 254-261.
15. — E. T. WILKIE and A. C. EDWARDS. The effect of waterflow on leaching rates of antifouling paints : consideration of mechanism and preliminary results of laboratory tests. *Journ. Appl. Chem.*, 14, 155-164, 1964.
16. — C. E. LANE. Mechanism of Antifouling Action in Shipbottom Paints. Quarterly Report to Bureau of Ships, 1 July 1960. Unpublished.
17. — Charles E. LANE and Francis J. BERNARD, Mechanism of antifouling action in shipbottom paints. Unpublished report to Bureau of Ships, 1 January 61.
18. — K. A. PYEFINCH. Notes on the Biology of Cirripedes, *Journ. Mar. Biol. Assoc.*, U. K. 1948, 27, 464-504.
19. — J. P. VISSCHER. Reactions of the Cypris Larvae of Barnacles at the Time of Attachment. *Biol. Bull.* 54, 327-335, 1928.
20. — P. DE WOLF. The Fouling of barnacles on aged antifouling paints, a survey of the literature and some recent observations. Report 64 C of Netherlands' Research Centre T N O for Ship building and Navigation 1964, p. 1-17 f.

DISCUSSIONS

— Mr. A. J. SOUTHWARD. — I have always assumed that the cement glands were most sensitive to copper : that is the protein tanning reaction. Does your hypothesis consider this aspect ?

REPLY. — This assumption fits beautifully in the new hypothesis as presented here. As a matter of fact I expect that the facts I have given in this paper might be explained wholly by this assumption, although this cannot explain why the young, metamorphosed barnacle spat rusts in place for quite a long time, at least sometimes. Some or another additional toxication of the metamorphosed barnacle might play a part too.

— M. CALLAME. — Est-il possible que les phénomènes de grégairisme qui se produisent lors de la fixation des balanes viennent interférer avec les phénomènes décrits ci-dessus ?

RÉPONSE. — Le grégairisme ne se manifeste qu'à l'intérieur d'une espèce. Il n'y a pas de grégairisme entre deux espèces différentes de balanes. Ici la dimension des surfaces employées et le grand nombre d'individus dénombrés éliminaient pratiquement l'influence du grégairisme.



MARINE WOOD PRESERVATION

BY M. McCOY-HILL

ENGLAND

INTRODUCTION

During the last two decades the world has undergone startling commercial development and political change, and it is in the area of the tropics where this has been paramount. One of the resultant forms of development has been, and still is, the construction and improvement of harbours. Already new mistakes are being made by construction companies because they do not pay sufficient attention to the correct use of timber as an essential material for marine engineering. In Kilindini, for example, Greenheart from British Guiana and creosoted Douglas Fir from Canada are imported and used in preference to locally grown timber which is only used, untreated, when supplies of the fictitiously durable imported species are in short supply.

In Kisumu there is a new harbour under construction, and the timber that is to be used for fendering is again creosoted Douglas Fir. The extravagance of shipping large sized timber half way round the world may be acceptable if the timber were so durable as to warrant the expense, but it should be realised that no timber has sufficient natural resistance to tropical marine borer to warrant its use as a permanent construction material.

In Kilindini a great volume of untreated timber has been used with the consequence that today the marine borer population is so numerous that, for example, a 12" x 12" fender of creosoted Douglas Fir cannot be expected to give efficient service after two years. There is established record of Greenheart dolphins failing under working load not aighteen months after installation.

It was in 1954 that the last period of research was started, following the failure of a temporary wooden pier used in harbour construction. Initially the research was intended only to assist eningeers in their current construction programme, but when the extent of the problem was realised it was decided to extend research to discover what marine boring organisms existed in the harbour, and what means could be adopted to enable Kenya to use its own timber in its own harbours. Indigenous hardwoods had already been used, and all except one was reported to have failed. However, as there were no valid records to substantiate this it was decided to initiate controlled tests on timbers of possible value, indigenous, exotic and imported. Later, as a result of public interest, the scope of the research was extended to cover boat timbers as well.

The Kenya Government of that day was concerned over the future markets of their vast softwood plantations, which had an annual increment of twenty million cubic feet at least, mainly *Pinus radiata*, *Pinus patula*, *Cupressus macrocapa* and *Cupressus lusitanica*. They realised that with a probable reduction of economy, locally produced timber should be used fully, and that with proper preservation a market could be found for some of this softwood timber in marine works.

The Test Environment and Method.

Most of the research was carried out actually in the harbour at a position of approximately 38° 38'E, 4° 4'S. There are two tides per day with a rise and fall averaging nine feet. Temperature of the sea water within the harbour is in the range of 68 F (20 C) to 81 F (27.2 C) and the pH is 7.5. Except for seasonal silt the water is clear, with slight organic sediment, and is not polluted by unnatural chemicals or toxins. Salinity varies slightly — as can be seen from schedule No. 1. The environment, therefore, is ideal for the development of tropical marine borers.

After a period of trial and error, and liaison with the Wm. F. Clapp Laboratories, two types of test frame were used. Firstly, twelve pieces of 2" x 2" x 2" timber bolted together to form a panel, so that one piece at a time could be removed for examination, and, secondly six pieces of 1" x 6" x 12" timber bolted to a batten of metal or treated timber forty-eight inches long. The first type was most suitable for pilot tests on preservatives applied by the Bethell Process. The second type was most suitable for testing surface applied preservatives and antifouling compositions. Both were suitable for collecting specimens of boring organisms and marine micro-fungi.

For testing against *Limnoria* and *Sphaeroma*, frames of the second type were fixed vertically to a dolphin at mid neap tide rise and fall. For testing against *Teredo* and *Martesia*, frames of both types were slung from a pontoon so that they were at a permanent depth of seven to eleven feet. At this depth it was found that marine borer settlement was heavy and constant, animal fouling was severe, but the frames were not too obscured by heavy weed fouling.

Evaluation of tests was carried out by removing panels after required exposure periods and comparing density of attack with a schedule of attack and resistance ratings as set out in Schedule No. 2 and No. 3.

The harbour works in Kilindini are so constructed as to offer considerable variation of light intensity; also, some sections remain floodlit at night. Comparison of settlement and attack showed that it could be as much as 300 % more severe on timber surfaces that remained always shaded, also, timber attacked within the range of the floodlights was significantly less. Horizontal timber consistantly suffered most severe attack on the underface, and subsequent tunnelling of *Teredinidae* was predominantly upwards and across the grain, thus causing failure much sooner than attack of similar density in a vertical timber.

Experiments made on submerged panels, dyed black and white respectively, showed that initial settlement and attack was greatest on the black surface. This phenomenon was proven in practice in the case of *Limnoria*, when Naval ships and Arab dhows were compared. Naval ships use black boot-topping along the water line, and if a wooden ship lies at anchor for periods of

three months *Limnoria* was able to attack. Arab dhows use a traditional formulation using lime as antifouling, and this is capable of precluding attack under similar conditions, but weed fouling is more severe.

It was also noted that in certain parts of the harbour where oyster and barnacle settlement was high then marine borer attack was significantly less.

Natural Resistance of Timber.

Because of conflicting opinions as to which local timber may be used instead of the imported British Guiana Greenheart for piling and fendering, tests were initiated to determine what East African timbers may be of use. Also, because of commercial persuasion to use certain imported species, these were tested also. The relative results of the tests are recorded in Schedule No. 4. In fact only one timber, *Ludulio*, proved to be of any value. *Ludulio* comes commercially from *Manilkara propinqua* and *Manilkara butugi*. One other *Manilkara* — *sansibarensis* — has equivalent resistance, but is not obtainable commercially. These *Manilkaras* owe their natural resistance to their silica content, which averages .273%. The other timbers that were also of interest because of high natural resistance could not be considered of practical value because of high cost, short supply or insufficient size.



Photograph compares greenheart (left) and *Ludulio* right, after six years exposure. Both sections were originally 13" x 13".

An early test, showing comparison between untreated *Podocarpus gracinnior* and the same texture treated with 5% copper-chrome arsenate to 2 lbs per cubic foot retention of dry salts.

The tests showed that natural durability to land insects and fungi provided no positive indication of resistance in the sea. The reason is that conventional natural durability is provided by toxins, which though relatively stable and permanent on land, are leachable, or decomposable in the sea. In point of fact the *Manilkaras* rot very quickly on land, and certain Cerambycid borers are able to sustain attack. In the sea these timbers are readily attacked by marine micro-fungi, and marine borer settlement is heavy, but because of the high silica content marine borer is unable to penetrate deeply, and their attack remains very shallow and is of stenomorphic form.

The overall indications of these tests are that any timber this is known to contain more than .25% silica is worth considering for marine fendering. However, it is also suggested that no timber has sufficient natural resistance to be of value for piling in high hazard areas, as replacement after eight years and withdrawal of old piling makes this uneconomical. British Guiana Greenheart (*Ocotea rodouei*) was unsatisfactory in practice, and the reason was mainly because of the high sapwood ratio in large sizes from which natural toxic alkaloids are leachable.

Fungal Adjuncts.

Marine micro fungi was confirmed on some hardwood structures, some test panels, and was suspected on frequent other occasions, and, as with other soft rots, it was not so evident on softwood timbers. Results of specific observations are set out in Schedule No. 5. Copper based preservatives retarded the action of the fungi, and subsequent attack by *Teredinidae*. The lack of laboratory facilities at Mombasa made positive tests impossible. However, empirical tests in the sea and evaluation of wooden structures indicated that the surface softening of hardwoods caused by soft rot provides a hospitable substrate for the larvae of *Teredinidae*, which cannot tunnel directly into clean, hard timber. Mechanical stimulus is therefore provided by the fungi; the same stimulus in softwoods and some permeable hardwoods is provided by waterlogging. When copper preservatives were used marine fungal activity was considerably less, with a subsequent reduction of *Teredo* attack. Untreated panels were bolted firmly to treated ones, and it was found that adult *Teredo* and *Martesia* could tunnel unrestricted from the untreated into the treated panels. Therefore, evidence is directed to the probability that protection of timber by copper in the sea is because the treated surface is intolerable to marine micro fungi, and, consequently, inhospitable to *Teredo* larvae and to a lesser extent, *Martesia*. It is also suggested the *Sphaeroma* may benefit from an association with the fungi, and *Limnoria* can sustain attack independently, but is considerably deterred by heavy retention of copper within the timber. Surface applied copper naphthenate lost its effectiveness after one year submerged, but both copper naphthenate and copper chromate, when contained in high retentions, were effective for at least three years, when localised soft rot could occur.

Marine Boring Organisms.

Teredo, *Bankia*, *Martesia*, *Sphaeroma* and *Limnoria* are all found in Kilindini and along the East African coast. Schedule 6 lists the borers identified, and their reactions to the preservatives tested. Whilst *Teredinidae* is most numerous it is not considered the most serious, because it is easy to control, and appears to be most critical of its environment. *Martesia*, *Sphaeroma* and *Limnoria* are all able to tolerate one or more of the preservatives tested, and are, therefore, much more difficult

to control. In particular in Kilindini, because of port works extending into upstream brackish water, *Sphaeroma* has become a serious hazard, as none of the timbers tested against this borer could withstand its attack once they had become waterlogged. *Martesia striata* is very numerous, and, because of its large breather hole in the host timber, it is the most noticeable. This borer will attack all timbers except those with a high silica content. Timbers such as *Juniperus procera*, *Brachylaena hutchinsii* and *Ocotea rodioei* are attacked by *Teredo* as soon as the toxins are reduced by leaching, but *Martesia striata* is able to attack these timbers much more rapidly to a depth of 39 to 49 mm., and, in a more hospitable timber, up to 780 borers per square foot. When such an attack is combined with *Sphaeroma* at 380 per square foot the surface of the timber soon becomes weakened so that it can be reduced by mechanical and tidal erosion. *Limnoria tripunctata* is the most common of the *Limnoridae* found, and, as would be expected, is absolutely tolerant of cresote, and in the past, because this was not recognised, has done incredible damage. It is able to reduce, in Kilindini, 12' x 12' creosoted Douglas Fir by 50 % of its cross section in eighteen months.

Preservation Treatments.

Because of the variable environmental demands made by the species of marine boring organisms encountered, and because of their widely different tolerance of toxins, the preservation of timber becomes complex. During the course of investigations more than twenty different types were tested, and those listed in Schedule No. 7 were found to be satisfactory. Schedule No. 8 gives details of some of the tests carried out.

Preservation of boat timbers is relatively simple, as it was found that three saturating coats of organic solvent copper naphthenate preservative applied prior to normal antifouling provided adequate protection after the anti-

fouling becomes worn or scraped. Also because of this extra protection the periods between services became less obligatory and the operation of the craft more economical.

The treatment of the large sized timbers used in marine engineering demanded the use of cheaper preservatives that also contained copper as the essential toxin, but also provided a large degree of waterproofing. This latter point is becoming increasingly essential as port works extend within range of *Sphaeroma terebrans*. Therefore it was decided that the most suitable treatment from biological and economical viewpoints was the double treatment using 5 % copperchromarsenate, boosted by 70 % creosote 30 % furnace oil.

Unfortunately time and political circumstance did not permit further experiments, but is thought 5 % copperchromarsenate boosted by furnace oil alone would be adequate. If this should be so then marine wood preservation at a reasonable cost should be available to underdeveloped territories, as many today could produce their own oil; and copperchromarsenate salts are available cheaply from manufacturing countries in Europe. A further development should eventually be a copper naphthenate concentrate that can be shipped cheaply to underdeveloped countries for addition to their own oil.

The research project has not contributed a great deal of new theory, only one significant point is indicated for further investigation to obtain positive proof to direct marine wood preservation along one uncomplicated direction. This is the extent of essential association between marine microfungi, *Teredinidae* and *Limnoridae*, and furthermore that it is realised that copper based wood preservatives in their various forms are the only ones that adequately prevent marine borer attack because their fungicidal action reduces soft rot and causes the surface of submerged timber to remain inhospitable to the larvae.

DISCUSSIONS

— M. BELLAN. — M. Bellan demande le nom latin du Green-Heart ?

RÉPONSE. — *Nectandra Rhodici*.

— M. BELLAN. — Avez-vous des Chelura ?

RÉPONSE. — Non.

— M. BELLAN. — Quel sphérome avez-vous ?

RÉPONSE. — *Spheroma Terebrans*.

— M. ALEXANDER. — Has the efficacy of organo-tin been tried in Kenya ?

REPLY. — No, as we could not get them.

— M. ALEXANDER. — Some of these compounds could be used at the same time with creosote.

— M. ROBINSON. — Could Mr. MAC COY HILL make a general comment on the part played by surface coatings (paints) in preventing attack; particularly with reference to the initial attack by microfungi ?

REPLY. — We tried polyurethanes coating with success, but disadvantages are the same as for copper coatings. Boring due to a nail is enough to spread infection.

SCHEDULE NO. 1

A) Salinity Kilindini Harbour (Kirby 1956).

| | HARBOUR MOUTH | | 3 MILES UPSTREAM | |
|----------------------|---------------|------------|------------------|------------|
| | Wet Season | Dry Season | Wet Season | Dry Season |
| Sodium Chloride..... | 2.62 % | 3.23 % | 2.44 % | 3.21 % |
| Other Chemicals.. | .32 % | .37 % | .33 % | .34 % |
| Total Solids..... | 2.94 % | 3.60 % | 2.77 % | 3.55 % |

SCHEDULE NO. 1

B) Salinity Kilindini Harbour (Reeve 1956).

| | |
|----------------------|---------|
| Sodium Chloride..... | 3.26 % |
| Sulphate..... | .18 % |
| Magnesium..... | .13 % |
| Calcium..... | .039 % |
| Others..... | .391 % |
| Total Solids..... | 4.000 % |

SCHEDULE NO. 2

Attack and Resistance Ratings
(based on the ratings devised
by the Wm. F. Clapp Laboratory and modified for local use).

| ENTRANCE HOLES PER PANEL | ATTACK RATING | RESISTANCE RATING |
|-------------------------------------------------|-------------------|----------------------|
| A) <i>Teredo/Bankia</i> . | | |
| Minus 5..... | Trace..... | Very resistant. |
| 6- 25..... | Slight..... | Resistant. |
| 26-100..... | Moderate..... | Moderate resistance. |
| 101-250..... | Medium heavy..... | Slightly resistant. |
| Over 251..... | Heavy..... | Not resistant. |
| B) <i>Martesia striata</i> . | | |
| Minus 5..... | Trace..... | Very resistant. |
| 6- 25..... | Slight..... | Resistant. |
| 26- 50..... | Moderate..... | Moderate resistance. |
| 51-100..... | Medium heavy..... | Slightly resistant. |
| Over 101..... | Heavy..... | Not resistant. |
| C) <i>Sphaeroma terebrans</i> . | | |
| Minus 5..... | Trace..... | Very resistant. |
| 6- 25..... | Slight..... | Resistant. |
| 26-100..... | Moderate..... | Moderate resistance. |
| 101-250..... | Medium heavy..... | Slightly resistant. |
| Over 251..... | Heavy..... | Not resistant. |
| D) <i>Limnoria spp.</i> (Holes per sq. inch) | | |
| Minus 1-10..... | Trace..... | Very resistant. |
| 11-15..... | Slight..... | Resistant. |
| 16-25..... | Moderate..... | Moderate resistance. |
| 26-50..... | Medium heavy..... | Slightly resistant. |
| Over 51..... | Heavy..... | Not resistant. |

SCHEDULE NO. 3

Resistance Rating and National Resistance
Classification as expected on 12" x 12"
Section.

| RATING | CLASSIFICATION | SERVICE EXPECTANCY |
|------------------------------------------|----------------|--------------------|
| Resistant to very resistant..... | A..... | Over 8 years. |
| Moderate resistance to resistant..... | B..... | 5-7 years. |
| Slightly resistant to moderate..... | C..... | 1 1/2-4 years. |
| Not resistant to slightly resistant..... | D..... | Under 1 1/2 years. |

SCHEDULE NO. 4

Naturally Resistant Timbers by Classes
and showing Individual Resistance
against Various Types of Borer.

| | TEREDO | MARTESIA | SPHAEROMA | LIMNORIA |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|
| <i>Classe A</i> | | | | |
| Amblygonocarpus obtusangulus..... | Resistant. | Resistant. | Resistant. | Resistant. |
| Brachylaena hutchinsii..... | Very resistant. | Slightly. | Resistant. | Resistant. |
| Erythrophleum guineense..... | Very resistant. | Moderate. | Resistant. | Resistant. |
| Dialium dinklagei..... | Very resistant. | Moderate. | Resistant. | Very resistant. |
| Dialium holtzii..... | Resistant. | Resistant. | Resistant. | Resistant. |
| Manilkara outugi..... | Very resistant. | Very resistant. | Resistant. | Resistant. |
| Manilkara propinqua..... | Very resistant. | Very resistant. | Resistant. | Resistant. |
| Manilkara sansibarensis..... | Very resistant. | Very resistant. | Resistant. | Resistant. |
| Ocotea rodioe..... | Resistant. | Moderate. | Moderate. | Resistant. |
| Parinari holstii..... | Very resistant. | Very resistant. | Moderate. | Moderate. |
| Terminalia prunoides..... | Resistant. | Resistant. | Resistant. | Resistant. |
| <i>Class B.</i> | | | | |
| Acacia nigrescens..... | Moderate. | Slight. | Resistant. | Resistant. |
| Azelia quanzensis..... | Moderate. | Moderate. | Moderate. | Moderate. |
| Buckea africana..... | Moderate. | Slight. | Resistant. | Resistant. |
| Chlorophera excelsa..... | Resistant. | Moderate. | Moderate. | Moderate. |
| Cassipourea melosana..... | Resistant. | Slight. | Slight. | Moderate. |
| Juniperous procera..... | Resistant. | Slight. | Slight. | Resistant. |
| Mimusops usambarensis..... | Moderate. | Moderate. | Slight. | Resistant. |
| Mimusops fructicosa..... | Moderate. | Moderate. | Slight. | Resistant. |
| Olea hochstetteri..... | Moderate. | Resistant. | Moderate. | Resistant. |
| Tectona grandis..... | Resistant. | Slight. | Moderate. | Resistant. |
| Trachylobium verrucosum..... | Moderate. | Moderate. | Moderate. | Resistant. |
| <i>Class C.</i> | | | | |
| Brachystegia spicifomis..... | Nil. | Slight. | Slight. | Moderate. |
| Cynometra webberi..... | Slight. | Slight. | Slight. | Moderate. |
| Eucalyptus saligna..... | Nil. | Slight. | Slight. | Moderate. |
| Funtumia latifolia..... | Slight. | Slight. | Slight. | Moderate. |
| Ocotea usambarensis..... | Nil. | Slight. | Slight. | Moderate. |
| Pygeum africanum..... | Slight. | Moderate. | Slight. | Moderate. |
| Vitex keniensis..... | Slight. | Slight. | Slight. | Moderate. |
| <i>Class D.</i> | | | | |
| Albizia glabrescens..... | Nil. | Slight. | Slight. | Slight. |
| Bombax rhodognaphalon..... | Nil. | Slight. | Nil. | Slight. |
| Cephalosphaera usambarensis..... | Nil. | Slight. | Nil. | Moderate. |
| Cupressus lusitanica..... | Nil. | Nil. | Moderate. | Nil. |
| Cupressus macrocarpa..... | Nil. | Nil. | Moderate. | Nil. |
| Entandrophragma stoltzii..... | Nil. | Nil. | Nil. | Moderate. |
| Fagaropsis angolensis..... | Nil. | Nil. | Nil. | Moderate. |
| Khaya species..... | Nil. | Nil. | Nil. | Moderate. |
| Newtonia buchananii..... | Nil. | Nil. | Nil. | Moderate. |
| Ochroma lagopus..... | Nil. | Nil. | Nil. | Nil. |
| Podocarpus gracillior..... | Nil. | Nil. | Nil. | Moderate. |
| Podocarpus milanjanus..... | Nil. | Nil. | Nil. | Moderate. |
| Pseudotsuga taxifolia..... | Nil. | Moderate. | Moderate. | Nil. |
| Ulmus procera..... | Nil. | Nil. | Nil. | Nil. |

SCHEDULE NO. 5
*Results of Pathological Examination
of suspect soft rot
(SAVORY and GIBSON).*

| DATE | TIMBER | EXPOSURE PERIOD | RATING |
|-----------------|---------------------------|-----------------|-----------|
| Janv. 1960..... | Ocotea rodioei..... | Six months. | Possible. |
| Janv. 1960..... | Lophera procera..... | Six months. | Possible. |
| Janv. 1960..... | Ocotea rodioei..... | Six months. | Positive. |
| Apl. 1960..... | Dialium dinklagei..... | Six months. | Possible. |
| May 1960..... | Acacia nigrescens..... | Six months. | Suspect. |
| May 1960..... | Dialium dinklagei..... | Six months. | Possible. |
| May 1960..... | Lophera procera..... | Six months. | Positive. |
| June 1961..... | Podo/coppernaph..... | Six months. | Suspect. |
| June 1961..... | Podocarpus spp..... | Six months. | Possible. |
| June 1961..... | Podo/coppernaph..... | Six months. | Possible. |
| June 1961..... | Podocarpus spp..... | Six months. | None. |
| June 1961..... | Azelia quanzensis..... | Six months. | Positive. |
| June 1961..... | Podocarpus spp..... | Six months. | None. |
| June 1961..... | Terminalia prunoides..... | Six months. | Positive. |
| June 1961..... | Podocarpus spp..... | Six months. | None. |
| June 1961..... | Dialium dinklagei..... | Six months. | Positive. |

SCHEDULE NO. 6

| BORER | 5 % copper chrome- arsenate | 3 % coppennapth | Creosote | 70 % creosote 30 % furnace oil | BHC and dieldrin |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>L. tripunctata</i> <i>L. insulæ</i> <i>L. phefferi</i> <i>Sphaeroma terebrans</i> <i>Martesia striata</i> | Mainly controlled. Mainly controlled. Mainly controlled. Tollerant. Mainly controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. Partially. Mainly controlled. | Tollerant. Tollerant. Tollerant. Controlled. Tollerant. | Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. | Tollerant. Tollerant. Tollerant. Tollerant. Tollerant. |
| <i>Teredo.</i> <i>T. diegensis</i> ,..... <i>T. dominicensis</i> <i>T. furcillatus</i> <i>T. knoxi</i> <i>T. massa</i> <i>T. pedicellata</i> <i>T. somersii</i> <i>T. furcifera</i> <i>T. matocotana</i> <i>T. fulleri</i> <i>T. clappi</i> <i>T. parksii</i> <i>T. hartschi</i> | Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. Controlled. | Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. |
| <i>Bankia.</i> <i>B. zeteki</i> <i>B. fimbriatula</i> <i>B. companellata</i> | Mainly controlled. Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. | Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. |
| <i>Psiloterdo.</i> <i>P. juttingae</i> <i>P. princesae</i> | Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. | Partially controlled. Partially controlled. |
| <i>Lyrodus.</i> <i>L. yatsui</i> <i>L. affinis</i> <i>L. pedicellata</i> | Controlled. Controlled. Mainly controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. | Controlled. Controlled. Controlled. | Partially controlled. Partially controlled. Partially controlled. |

SCHEDULE NO. 7

Preservative treatments found satisfactory.

A) Protection of boat timber.

MATERIAL. 3 % organic solvent copper naphthenate wood preservative.

SCOPE. For use on wooden hulled craft, prior to antifouling treatment. (The treatment is more advantageous on permeable timbers.)

METHOD. The preservative is applied to the finished hull as two saturating brush coats, the second following before the solvent has had time to dry out of the first. Should the permeability of the timber allow it a third coat should then be applied after the first two are fully dry.

When all the solvent has dried, normal antifouling treatment may be carried out.

B) (i) Protection of timber for Port Works.

MATERIAL. a) 5 % copperchromearsenate water solution wood preservative.

b) 70 % creosote/30 % furnace oil.

SCOPE. For use on wooden piles, fenders and walings. The treatment is more advantageous on permeable timbers.

METHOD. Bethel (vac/press/vac).

Phase No. 1.

5 % copperchromearsenate water solution preservative.

INITIAL VACUUM: 60 mins. at 25".

PRESSURE: 360 mins. at 200 lbs. per sq. in.

FINAL VACUUM: 5 mins. at 25".

Phase No. 2.

(after Phase No. 1 has dried down to 30 % mc)

70 % creosote — 30 % furnace oil.

INITIAL VACUUM: 30 mins. at 20".

PRESSURE: 60 mins. at 180 lbs. per sq. in and 180 F.

FINAL VACUUM: 10 mins. at 20".

Where exceptionally high activity by Sphaerome terebrens is expected the alternative Phase No. 2 may be used.

70 % creosote — 30 % furnace oil.

INITIAL VACUUM: 60 mins. at 25".

PRESSURE: 480 mins. at 200 lbs. and 180 F.

FINAL VACUUM: 30 mins. at 20".

SCHEDULE NO. 8

Short list of some Preservative Tests conducted in Kilindini.

DETAILS OF TEST

SUMMARY OF RESULTS

| DETAILS OF TEST | SUMMARY OF RESULTS |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. — <i>Podocarpus gracillior</i> . 3" × 3" (12) pressure impregnated with 5 % copperchromearsenate to 2 lbs. per cu. ft. retention of dry salts. | After four years continuous exposure specimens remained free of attack by Teredinidae spp but suffered a trace attack by <i>Martesia striata</i> (<i>Sphaeroma</i> not present). |
| 2. — <i>Podocarpus gracillior</i> . 3" × 3" (12) pressure impregnated with creosote to a retention of solution of 34 lbs. per cu. ft. | After four years continuous exposure specimens remained free of attack by Teredinidae spp but suffered a moderate attack by <i>Martesia</i> and <i>Limnoria</i> (<i>Sphaerome</i> not present). |
| 3. — <i>Podocarpus gracillior</i> . 3" × 3" (12) double treated with 5 % copper chromearsenate to 2 lbs. per cu. ft. retention of dry salts, and creosote/furnace oil to a retention of 37 lbs. per cu. ft. | After four years continuous exposure specimens remained free of all attack (<i>Sphaeroma</i> not present). |
| 4. — <i>Podocarpus gracillior</i> . 3" × 3" (12) untreated. Repeat of above for tests with <i>Sphaeroma</i> present. | Destroyed within six months. |
| 5. — <i>Pinus radiata</i> 12" × 12". Fenders (4) fully operational. Treated with 70 % creosote/30 % furnace oil to 20.75 lbs. per cu. ft. retention. | No. 4 failed in six months due to attack by all borers. No. 1 was free of attack by Teredinidae after eighteen months, but was attacked by <i>Sphaeroma</i> at the rate of 200 per square foot. No. 2 contained a moderate attack by <i>Martesia striata</i> but was free of attack by <i>Sphaeroma</i> . No. 3 was free of all attack. |
| <i>Pinus radiata</i> untreated (1) 12" × 12". | After six years exposure these fenders were free of attack, except where <i>Limnoria</i> was able to work behind joints and fittings. |
| <i>Podocarpus gracillior</i> 12" × 12" (6) operational fenders. Double treated with 5.5 copperchromearsenate to 1.95 lbs. per cu. ft. of dry salts and 26 lbs. per cu. ft. of creosote. | Destroyed within twelve months. |
| <i>Pinus sylvestris</i> 1/2" × 3" × 6" (12) containing 50 % sapwood. Treated by three brush coats of 3 % organic solvent copper naphthenate wood preservative. (Sapwood fully impregnated, heartwood maximum penetration. | After six years exposure these fenders were free of attack except where occasional mechanical damage had exposed untreated timber. |
| <i>Cupressus lusitanica</i> 1" × 6" × 12". Treated by three brush coats of 3 % organic solvent copper naphthenate water repellent wood preservative maximum penetration. | Untreated controls completely destroyed after six months exposure. Treated heartwood showed an incipient heavy attack by <i>Martesia</i> and Teredinidae. The treated sapwood was free of all attack. |
| | Untreated controls completely destroyed after six months exposure. Treated specimens free of attack by Teredinidae, slight attack by <i>Martesia striata</i> . |

FACTEURS DE RÉPARTITION DES PERFORANTS DES BOIS IMMERGÉS

PAR PAUL DESCHAMPS

FRANCE

Grâce à l'aide du Centre de Recherches et d'Études Océanographiques et de M. ROMANOVSKY, nous avons déjà pu faire quelques études expérimentales et des observations sur les possibilités d'infestation des organismes marins perforants les bois à une certaine distance du rivage et à des profondeurs diverses, soit sur la côte méditerranéenne, soit dans la région de La Rochelle.

Le chalutier Pelago nous a également apporté des échantillons de profondeur.

Certaines espèces de Teredinides sont peut-être les mollusques dont l'aire de répartition est la plus large. On trouve *Teredo navalis*, espèce la plus fréquente sur la côte Atlantique de la France — sur les côtes Ouest et Est de l'Amérique du Nord.

A San Francisco, il est vrai, sa présence n'a été signalée qu'en 1918.

Pour les petits crustacés perforants des bois, la répartition des espèces subordonnée notamment aux conditions de température est également très large.

Limnoria lignorium, *Limnoria tripunctata* sont des espèces communes aux deux océans atlantique et pacifique ainsi que *Chelura terebrans*.

L'infestation d'un bois sain chez les Mollusques Teredinides se fait au stade larvaire, lorsque la larve, encore veligère, qui a été émise dans l'eau ambiante, est nageuse, mais par elles-mêmes ces larves ne paraissent pas susceptibles de longs déplacements. D'après les observations de laboratoire ayant surtout portées sur *Teredo pedicellata*, elle effectue surtout des mouvements dans le sens vertical, mais, étant donné leur faible inertie, elles peuvent, sans beaucoup de diminution de vitesse, suivre la direction des courants. Il paraît donc vraisemblable que les possibilités de dissémination à distance sont meilleures chez les espèces où la durée de vie nageuse larvaire est plus grande.

Mais des adultes capables d'émettre des larves peuvent survivre beaucoup plus longtemps (la durée de vie du mollusque dépasse une année) à l'intérieur d'un bois flotté. Ce bois s'alourdit d'ailleurs, selon le temps d'immersion, par diminution des réserves d'air interstitielles et aussi par le poids croissant sur les surfaces au contact de l'eau des « salissures » et il arrive un moment où le morceau de bois plonge. Ces organismes pourront à ce moment émettre en profondeur des larves qui pourraient être à l'origine de l'attaque en profondeur de câbles sous-marins.

Des remarques analogues peuvent être faites pour les petits crustacés, avec cette différence que c'est l'adulte qui est vagabond. Ils sont apparemment capables de longs déplacements transportés sur des bois flottés.

Mais les possibilités de survie et d'essaimage ultérieur dépendent des facteurs physicochimiques du milieu marin et des qualités physicochimiques du bois qui doit pouvoir constituer une surface attractive permettant également le développement ultérieur.

Parmi les facteurs influents du milieu marin,

citons : salinité, température, degré d'illumination et oxygénation, pression, vitesse du courant, etc.

D'autres peuvent intervenir, tel que : turbidité, pollution, etc.

Influence de la salinité.

La tolérance des espèces courantes sur nos côtes (*Teredo utriculus*, *pedicellata-navalis*) est variable;

d'après ROCH elle est moins grande pour *utriculus* que pour *navalis* (9 ‰), mais certaines, en Côte d'Ivoire, à Panama et en Australie peuvent supporter des eaux excessivement saumâtres (*Nausitora Messeli*, *Teredo miraflores*).

La marée saline peut d'ailleurs pénétrer plus ou moins profondément à l'intérieur des estuaires selon les conditions géographiques.

On a trouvé des Teredinides dans le Gange à 100 km des côtes et également assez loin aux Fidji dans la Navua River.

La cause des catastrophes hollandaises par rupture des digues, l'année 1732, et de « l'épidémie » de San Francisco en 1918, serait, d'après MOLL, une augmentation de salinité due à la sécheresse diminuant les apports d'eau douce.

Les rapports du Clapp Laboratory indiquent la possibilité de grandes variations locales dans l'intensité des attaques.

H. KUHL signale également des « épidémies » à Cuxhaven en 1800 et 1947 à 1951.

Pas d'attaque en 1955 où la salinité a varié de 10 à 15 ‰.

Même remarque pour les *Limnoria*s. Par exemple au Bassin Marine Company à Brooklyn, attaque particulièrement importante en 1954.

Nous avons pu recueillir quelques échantillons en divers points de l'estuaire de la Gironde, provenant de la jetée en Azobé du bac de Royan à la Pointe de Grave et au banc du Richard.

FISHER avait signalé également la présence des perforants dans l'estuaire de la Gironde.

Dans le cas où les courants de marée amènent de grandes variations de salinité les organismes Teredinides peuvent résister à la dessalure par interruption du courant d'eau en obturant les siphons.

Nous avons fait à ce sujet quelques essais de laboratoire, qui font penser que ce n'est pas seulement la quantité des chlorures qui intervient, mais aussi les autres cations. La rétraction des siphons est plus hésitante avec les chlorures de sodium seuls.

Des essais de laboratoire peuvent permettre de préciser la durée de la résistance des larves dans une eau douce.

Pour qu'une espèce puisse se propager localement, il faut que cette durée soit supérieure à celle du reflux d'eau douce à marée basse. Cette durée paraît variable avec la nature des espèces.

ROCH a imaginé un dispositif qui permet de soumettre les organismes à des variations de salinité.

Certaines lagunes, comme celles d'Abidjan sont, ou étaient soumises (le percement du canal de Vridi a augmenté la salinité de la lagune) à de fortes variations pendant la saison des pluies où la salinité devient presque nulle.

Les larves de *Bankia setacea* résisteraient une heure pour une salinité de 7,5 à 13,7, par exemple (White).

Limnoria résisterait seulement un jour, pour une salinité de 6,5 gr/1 000. La résistance des adultes est beaucoup plus grande étant donné leur possibilité de s'isoler du milieu par fermeture des siphons. PASTERNAK estime nécessaire une durée de 25 jours en eau douce pour s'assurer de la stérilisation complète d'un morceau de bois.

Oxygénation.

Les mollusques *Teredinides* ont une résistance considérable à l'asphyxie et peuvent vivre longtemps dans un eau désoxygénée, comme l'a montré LANE. Nos expériences dans des eaux d'aquarium non renouvelées indiquent les mêmes possibilités. Les *Teredinides* vivent donc aisément dans des eaux portuaires polluées, que les fermentations privent d'oxygène.

Nous estimons de l'ordre du mois la durée de la résistance à l'asphyxie, mais nous nous demandons si la teneur en oxygène ne pourrait pas jouer son rôle dans la répartition des organismes dans certaines mers fermées, telle que la mer d'Azov.

Il peut y exister, en période calme, une véritable stratification en profondeur, de la teneur en oxygène.

Dans des couches profondes (12 mètres) l'accumulation et la décomposition des substances organiques favorisée par une température élevée, amène une véritable déficience en oxygène.

Par exemple 0,31 de la saturation à 12 mètres.

Influence des courants et de la lumière.

Les petits crustacés (*Chéluras* et *Limnorias*) paraissent plus sensibles à l'action du courant que les larves de tarets. Si le courant dépasse une certaine vitesse, ils n'ont plus de possibilité de fixation.

Dans la baie de l'Aiguillon nous n'avons pas constaté la présence des crustacés.

Degré d'éclairement.

Une sensibilité à ce facteur pourrait être à l'origine d'une zonation verticale, l'éclairement diminuant avec la profondeur. Cette zonation verticale qui est nette pour les crustacés au bassin de la Pallice, est moins évidentes pour les mollusques, d'après nos essais sur le radeau. Nous n'avons pas décelé de sensibilité lumineuse des siphons de tarets. Ceux des *Pholades* (*Pholas dactylus*) sont sensibles aux brusques variations d'éclairement, mais cela n'exclue pas la possibilité pour la larve d'être phototrope.

La lumière n'est pas, en tous cas, chez les mollusques lignicole une condition indispensable à la fixation des larves.

Les « papilles siphonales » dont la disposition varie selon les espèces ne paraissent donc pas sensibles à la lumière, pour l'espèce étudiée (apparemment *T. Navalis*).

Possibilité de répartition en profondeur.

Les documents anciens se réfèrent surtout à des observations.

Il arrive que les chaluts ou les dragues remontent à la surface des morceaux de bois flottés ayant plongé.

Si les animaux remontés de la surface sont encore en vie, cela démontre les possibilités de survie dans les

conditions de profondeurs où l'échantillon a été recueilli; mais les animaux peuvent s'être développés en surface.

Citons à cet égard les échantillons ramenés par le « Siboga » à 1 000 mètres et de 2 359 mètres de profondeur.

L'observation des câbles sous-marins apporte également des renseignements sur les possibilités d'infestation en profondeur.

MOLL, par exemple, signale la présence de *Teredo utriculus* à 700 mètres de profondeur dans un câble télégraphique vers Stromboli. ANDERSON signale des traces à 1 200 brasses dans des câbles entre Candie et l'Égypte.

Teredo Norvegia a été trouvé à 3 500 mètres dans l'Adriatique entre Naples et Palerme.

D'après BONTEMPS « Les câbles du golfe Persique de l'Océan Indien et de la côte Irlandaise ont subi des dommages ». Des cavités creusées par les mollusques perforants ont été trouvées dans la mer d'Irlande, vers Minorque des xylophages.

Le Pelago a pu nous ramener d'environ 340 mètres un diabolos de chalut en orme attaqué par les xylophages.

Méthode expérimentale.

Il est possible de se rendre compte des possibilités de résistance à la pression en immergeant des morceaux de bois infestés à de grandes profondeurs, en ramenant en surface les éprouvettes.

Si l'on observe une sortie des siphons dans l'eau après la plongée, on est assuré que les adultes ont bien supportés les variations de pression.

Au large d'Antibes une expérience de ce genre nous a donné un résultat positif pour environ 2 600 mètres de câble.

Une autre méthode d'expérimentation, plus récemment employée, consiste à immerger des éprouvettes en profondeur et à les retirer pour examen après un séjour de quelques mois.

H. TURNER a pu ramener des éprouvettes en bois infestées de xylophages d'une profondeur de 3 600 mètres.

Grâce à l'aide du CREO nous avons déjà pu faire à cet égard quelques expérimentations dans la région d'Antibes; jusqu'ici à des profondeurs plus faibles ne dépassant pas 100 mètres.

La présence à côté d'éprouvettes en bois sain — de bois infesté placé au voisinage — ne paraît pas susceptible de changer beaucoup les résultats expérimentaux tout au moins pour les mollusques, les espèces infestantes étant différentes.

Il nous a paru intéressant de comparer la nature des espèces le long des côtes en profondeur.

A 100 mètres existe surtout *Bankia* et xylophage. Le tableau ci-contre résume nos observations à cet égard. Il est bien entendu que la « Zonation » observée peut être due aussi bien à la profondeur qu'à l'éloignement des zones infestées des côtes (Région d'Antibes.)

On peut se demander pourquoi certaines espèces ont une plus large dispersion. Les facteurs : durée de vie nageuse, pureté des eaux pourraient jouer un rôle.

F. ROCH donne des cartes de répartition géographique des espèces Méditerranéennes. Il indique la présence des *Bankias* sur les côtes. Nous en avons trouvé un exemplaire à Villefranche.

On peut admettre que la durée de la plongée est insuffisante pour que ces bois soient infestés pendant le trajet.

Dans les futures expériences d'infestation en profondeur, il nous paraîtrait possible d'utiliser une protection temporaire au moyen d'un vernis peu durable ou ramener en surface, après un séjour très court en

| PROVENANCE | PROFONDEURS | DURÉE D'IMMERSION | ESPÈCES : MOLLUSQUES | PRÉSENCE DES CRUSTACÉS |
|----------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------|
| Antibes (Anse Saint-Roch) Marseille | Dans 70 cm : immergée à 50 cm. | 25/8/1956 au 15/9/1957. | <i>Teredo pedicellata</i> (forte attaque). | |
| Au large d'Antibes | | 23/8/1961 au 22/8/1962 | <i>Teredo utriculus</i> (forte attaque). | Limnorias et cheluras. |
| Au large d'Antibes | 100 mètres. | | <i>Bankia minima</i> <i>Xylophaga</i> . | Galeries de limnorias. |
| Cap Finistère | Environ 340 mètres. | Diabolo de chalut orme. | <i>Xylophaga</i> . | |

profondeur une des pièces de bois qui replacée en surface pourrait servir de témoin.

Du moins, d'une manière certaine, on peut affirmer que le séjour en profondeur n'aura pas entravé la croissance des organismes.

Chimiotropisme.

On peut se demander si à une certaine distance des surfaces attractives, par diffusion dans l'eau, n'interviendrait pas un phénomène chimique d'attraction.

Citons à cet égard les expériences de G. BECKER qui paraissent ouvrir une voie nouvelle.

On peut se demander si ce « chimiotropisme éventuel », est obligatoire, et d'une manière plus générale, si dans certains cas la rareté du substrat n'amènerait pas des modifications du comportement.

On a trouvé des teredinides dans le jute ou chanvre de Calcutta. C'est une fibre tirée de la zone libérienne des *Carcharus capsularis* de la famille des Tiliacés.

La cellulose s'y trouve combinée à la lignine. On les signale également dans la « guttapercha ».

Uperonotus clava vit dans les noix des Mollusques. Une espèce analogue africaine contient une substance amère utilisée par les Indigènes pour éloigner les insectes.

Kuphus arénaria Guettard vit dans le sable et la vase.

Le genre « *Xylophaga abyssum* », a dit R. TURNER, est le seul à pouvoir vivre en dehors du bois, dans la vase, le sable et les pierres tendres.

A notre radeau d'essai de La Pallice, nous n'avons jamais obtenu de fixation sur d'autres substances que du bois dont la présence paraît nécessaire. C'est également l'opinion de H. TURNER, mais on peut prendre une couche très mince de feuille de déroulé et la galerie se creuse dans une autre matière :

- Cellulose régénérée;
- Matières plastiques diverses (ébonite, leucoflex, métachrylate, chlorure de polyvinyle, etc.

Voir dans l'eau ambiante.

Nous avons obtenu des attaques de calebasse (cucur-

bitacés). Le revêtement en jute de câbles sous-marines n'a pas été attaqué.

Rôle des propriétés mécaniques du bois.

Il faut que les propriétés physiques, notamment la dureté des bois, permettent l'installation et la pénétration des organismes. Il ne semble pas à cet égard que les mesures de dureté Brinnell puissent rendre compte des qualités des essences. Nous préférons à cet égard des mesures ayant des analogies avec celles utilisées pour l'étude des propriétés mécaniques des papiers : par exemple la charge de rupture qui donne la limite de la résistance pour la zone la plus faible. Il est en effet à remarquer que les jeunes larves (G. BECKER) ou les crustacés peuvent choisir sur la surface une zone favorable.

On peut également se demander dans quelle mesure une attaque préalable par les champignons ne crée pas des conditions favorables, indépendamment d'évolution physicochimique favorable.

Il est difficile d'affirmer que le rôle des champignons est toujours indispensable à la fixation des organismes dans les conditions naturelles, mais (G. BECKER) il convient de ne pas négliger le rôle des champignons.

On sait (BARGHORN) que les spores sont nombreux dans les eaux côtières.

Nous n'avons pas d'information sur les possibilités de développement des champignons en profondeur.

Rappelons d'ailleurs qu'il est peu d'essence totalement indemne de l'attaque.

Des bois comme le Teck, le Cachac, le greenhart, l'Azobé ont montré dans la région de La Rochelle des possibilités d'attaque, certes moins intenses que le sapin blanc.

Rugosité.

Il convient également d'ajouter parmi les propriétés la « rugosité » (BOURDILLON).

Température.

Limite les possibilités de ponte et de forage.

BIBLIOGRAPHIE

1875. — ANDREWS. *Limnoria terebrans* attacking a telegraph cable. *Quart J. mic Sci*, vol. 15 p. 332.

1945. — P. BARTSCH and H. REIDER. The west atlantic mollusks of the genus *Martesia*. *Smithsonian Misc. coll.* 104, 3804 P I, 16.

1916. — C. CHILTON. The gribble *Limnoria lignorum* Rathke a submarine cable in New Zealand.

Am Mag nat history, 8° série, 18-108.

1951. — DOOCHIN and SMITH. Marine boring and fouling in relatio to velocity of water currents. *Bull. mar. Scie, Gulf and Carrib* 1, 3 - 196, 208.

1906. — H. JUNGENSEN. Referat en Meddelelse om Dyrns angret paa Telegraphkabler. *Vidensk Meed Natur Foreign*, Kobenhavn 58, V-VI.

1940. — K. DONS. Marine borerorganisms Vekstoy volksemete hos *Xylophaga dorsalis*. *Norsk Videnskaber Selsk Vorhndt*, 13 (18), 76-8.

1951. — L. ISHAM, F. SMITH and V. SPRINGER. Marine borer attack to condition of illumination. *Bull. Mar. Sci, Gulf and Carribbea*, 1, 1 46-63.

1959. — W. KEMPF, G. BECKER und J. KOHLMEYER. Versuche uber das Auffinden und den Befall von Holz durch Larvene der Bohrmuschel *Teredo pedicellata* Q - Reprint : *Marine fouling organisms*. D. L. RAY.

1952. — F. MOLL. The classification and distribution of the Teredinidae. *Cat. Inst. Fr. A. noire*, 8 137-40.

1961. — R. J. MENZIES, J. B. WILSON. Preliminary Field experiments on the relative importance of pressure and temperature on the penetration of marine invertebrates into the deep sea. *Oikos Danm* 12, n° 2 302 9.

1953. — G. OWEN. Vertical distribution of *Teredo navalis*. *Nature* 171, 484-5.

1941. — R. PURCHON. On the biology and rela-

tionships in the lamellibranchs *Xylophaga dorsalis*. *J. mar. biol. Ass.*, 25 1, 41.

1962. — P. RYABCHIKOV, SOLDATOV and ESAKOVA. The first stage of the invasion of the sea of Azov by shipworms. *Trudy inst Okeanol. SSSR* 49 147, 55. *Zhm Biol* n° 11 Zh 338.

1940. — F. ROCH. Die Teredinides des Mittelmeer. *Thalassia*.

1956. — C. SNOCKE, A. P. RICHARDS. Marine borer attack on lead cable sheath. *Science*, 124.

1954. — R. SHELTEMA and TRUIT. Ecological factors related to the distribution of *Bankia Gouldi*.

1941. — Somme A study of the life history of the gribble *L. Linnoria lignorum* Rathke in Norway. *Nyt. Mag. Natur. Vidensk*, 81, pp 145-205.

1961. — H. J. TURNER, DEE P. TEREDO. A wooden panel hung at a depth of 9,000 foot was readily attacked by shipworms. *Oceanus* 8.

L. ZENKEVITCH. Biology of the seas of the USSR. *London Allen*.

DISCUSSIONS

— M^{me} BELLAN SANTINI. signale à l'orateur qu'au cours d'une campagne du navire océanographique *Calypso* il a été trouvé, par l'équipe de travail de la station marine d'Endoume, une pièce de bois contenant des tarets dans la fosse Matapan (Sud de la Grèce).

— M. DEMIR. — M. DEMIR indique que, dans le Bosphore, il y a des *Linnoria* et des *Chelura* malgré des courants de 2 à 8 nœuds.

— M. Mac COY HILL asks if all kinds behave alike with regard to the wood fibres.

RÉPONSE. — La photographie d'un morceau de Nyangan que vous venez de voir illustre un cas particulier. Les organismes ont pénétré par la face inférieure et se sont dirigés verticalement. Dans les mêmes conditions, le *Teredo Navalis* du bassin de La Rochelle se dirige horizontalement si les fibres de bois sont horizontales.

ORGANOTIN COMPOUNDS AS ANTIFOULING INGREDIENTS AND MARINE WOOD PRESERVATIVES

BY ROBERT J. ZEDLER

EUROPEAN TECHNICAL MANAGER, M & T CHEMICALS INC., NEW YORK, U.S.A.

INTRODUCTION

With the exception of space, the oceans are our last unexplored frontier. Certainly in order to pursue this area of the unknown we must be prepared to preserve and protect materials that are exposed to an underwater environment. Generally speaking the stage of the present art leaves much to be done. Antifouling coatings based on cuprous oxide are still used almost exclusively, and the problems associated with these coatings have been with us for the last one hundred years since their discovery. Thick heavily loaded coatings based on cuprous oxide generally have performed in a satisfactory manner over the years for most fouling problems. However, inability to control tube worms and algae has been troublesome and certainly accelerated corrosion from these systems over steel and aluminum has been objectionable. Also protection of some of the more exotic substrates such as certain plastics and rubbers has been impossible with cuprous oxide.

When considering the other aspect of this paper, we certainly depart from the exotic. The protection of wood in a marine environment has been an age old problem and has been attempted with everything from copper sheathing to the use of rare woods.

Creosote and mixtures of coal tar and creosote have been most successful in recent times. Again, however, not with complete success. The high loadings of 20 to 30 pounds of creosote per cubic foot of wood which are necessary for adequate control of marine organisms are difficult and sometimes impossible to apply. Also, although *Teredo* spp. have been adequately controlled with creosote, the surface feeding *Limnoria* have not been. Lastly, painting over creosote is impossible which makes it difficult to use on wooden boats.

Since the research of G. J. M. VAN DER KERK and

J. G. A. LUIJTEN of the Institute for Organic Chemistry T.N.O. of Holland under the sponsorship of the Tin Research Institute (2), there has been great interest in trialkyl and triaryltin compounds as biologically active chemicals. This work demonstrated that powerful fungicides could be made if three carbons were bonded to tetravalent tin. A thorough examination of compounds of this type was encouraged by their efforts including use as antifouling ingredients for shipbottom paints and as marine wood preservatives.

This paper will deal with these particular applications of organotin compounds.

ORGANOTINS AS ANTIFOULING INGREDIENTS FOR MARINE PAINTS

Biological Performance.

As mentioned, VAN DER KERK and LUIJTEN demonstrated that powerful fungicides could be prepared by bonding three carbons to tetravalent tin (2).

Their first work was done with ethyltins. Triethyltin chloride was demonstrated to be a great deal more active than tetraethyltin, diethyltin dichloride or ethyltin trichloride. Inorganic tin either in the stannous or stannic form is virtually inactive. Also when still considering activity against fungi or bacteria, best results are obtained if the R group in a typical R_3SnX type compound is two to five carbons long when considering alkyl types. As evident in Table I (8) aryltins such as triphenyltin chloride are also active against fungi and bacteria.

Also it should be noted that in 1946 the British patent

TABLE I

Influence of group R on the bacteriostatic and fungistatic properties of triorganotins.

| CONCENTRATION (ppm = mg./L.) CAUSING COMPLETE INHIBITION OF GROWTH OF THE ORGANISM | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| COMPOUND | | <i>P. funiculosum</i> (fungus) | <i>C. albicans</i> (yeast-like) (organism) | <i>S. aureus</i> (gram pos.) (bacteria) | <i>P. aeruginosa</i> (gram neg.) (bacteria) |
| Name | Formula | | | | |
| Trimethyltin chloride | $(CH_3)_3SnCl$ | 500 | 500 | > 500 | 250 |
| Triethyltin chloride | $(C_2H_5)_3SnCl$ | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Tri-n-propyltin chloride | $(C_3H_7)_3SnCl$ | 1 | 0.5 | 8 | 31 |
| Tri-n-butyltin chloride | $(C_4H_9)_3SnCl$ | 4 | < 0.125 | 2 | > 500 |
| Tri-n-amyltin acetate | $(C_5H_{11})_3SnOOCCH_3$ | > 250 | 8 | 1 | > 500 |
| Tri-n-octenyltin chloride | $(C_8H_{17})_3SnCl$ | > 125 | > 125 | — | > 500 |
| Triphenyltin chloride | $(C_6H_5)_3SnCl$ | 8.0 | < 2 | 1.0 | > 500 |

of TISDALE (6) reported on the effectiveness of certain triethyltin and triphenyltin derivatives for antifouling purposes.

With this background we began a complete study of triorganotins as antifouling compounds. The Biscayne Bay area of Miami Beach, Florida (U.S.A.), was chosen as the test location. The fouling there is extremely severe with daily cyprid barnacle attachment fluctuating from 1,000 to 12,000 per square foot. Other forms of fouling such as algae, hydroids, encrusting bryozoans and tunicates are also prevalent. Fouling occurs all year long at this location.

The first step was to determine which particular triorganotins were most active against marine organisms. It was evident from VAN DER KERK's work that the electronegative portion of a typical R_3SnX had very little to do with the activity of these compounds against fungi. However, physical properties can be effected by the electronegative portion which certainly could affect performance in sea water.

The test method used for screening new compounds was developed by S. MILLER of Miami Marine Research and Test Station (3). It consists of impregnating known quantities of the compound under test in a porous silica plate under vacuum pressure and exposing these plates in sea water. Active materials such as organomercurials were used as controls, as well as untreated plates.

In these tests certain tributyl and triphenyltins demonstrated superiority over trimethyl, triethyl and tripropyltins. This was easily understood because although these shorter chained alkyls are extremely active biologically, they are also more water soluble than the tributyl or triphenyltins. Triamyl and longer chained organotins were not very active against fouling as demonstrated by VAN DER KERK against fungi.

On the basis of these tests tri-n-butyltin chloride, bis (tri-n-butyltin) sulfide, bis (tri-n-butyltin) oxide and triphenyltin chloride were sufficiently active for evaluation in paints. The first three compounds were liquids and easily compared in similar paint formulations. However, triphenyltin chloride is a solid which is soluble only in certain aromatic solvents.

Therefore comparative evaluation in similar paint formulations was more difficult with this product and the preliminary study was conducted with the three liquid organotins.

In secondary screening of an antifouling toxicant in a paint system, various formulations are prepared and applied to 8×10 inch panels which are placed in racks. The type of rack used is designed to hold eight panels and it is submerged about three feet below mean low water level. The rack is open on all four sides allowing the seawater to flow unrestricted over the surface of each panel. The panels are spaced two inches apart which restricts fish from feeding on the fouling. In secondary tests two brush coats of the coating under test are applied over a wooden substrate, although in later tests steel, aluminum or fiberglass can be used. After painting, the panel is allowed to dry overnight and is immersed.

Our first problem was to settle on a particular paint system in which to evaluate organotins. Cuprous oxide has been extensively tested and used in rosin, rosin-fish oil or vinyl-rosin formulations but little was known about how organotins might best be used. Therefore in the first test a vinyl, acrylic and alkyd system were compared. The duplicate panels were read each month using a system where 100 means no fouling has taken place and zero indicates that the panel is completely fouled. The results were as shown in Table II (9).

TABLE II
Effect of resin and dosage

| TYPE FORMULATION | % BIS (TRI-N-BUTYLTIN) OXIDE | | MONTHS OF EXPOSURE | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|----------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|---|
| | NON-VOLATILES BASIS | COMPLETE PAINT BASIS | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Acrylic: | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1.2 | 0.6 | 95 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 3.0 | 1.5 | 98 | 28 | 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5.9 | 3.0 | 100 | 84 | 78 | 61 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 8.9 | 4.7 | 100 | 90 | 86 | 83 | 14 | 26 | 0 | 0 |
| | 11.9 | 6.4 | 100 | 94 | 94 | 93 | 87 | 54 | 0 | 0 |
| | 14.8 | 8.1 | 100 | 100 | 94 | 97 | 100 | 80 | 6 | 0 |
| | * 19.7 | 10.9 | 100 | 98 | 97 | 100 | 100 | 94 | 54 | 0 |
| | 23.9 | 13.7 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 94 | 32 | 0 |
| Vinyl: | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 2.7 | 0.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5.3 | 1.6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 7.9 | 2.4 | 48 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 10.6 | 3.2 | 79 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 15.8 | 5.5 | 98 | 100 | 82 | 64 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | * 26.1 | 10.6 | 100 | 100 | 90 | 100 | 75 | 0 | 0 | 0 |
| | 36.1 | 16.7 | 100 | 100 | 82 | 100 | 88 | 40 | 0 | 0 |
| Alkyd: | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | |
| | 1.0 | 0.7 | 20 | 0 | 0 | 0 | | | | |
| | 2.9 | 1.8 | 92 | 28 | 0 | 0 | | | | |
| | 5.0 | 3.6 | 96 | 31 | 3 | 0 | | | | |
| | 7.8 | 5.4 | 100 | 60 | 35 | 0 | | | | |
| | 9.8 | 7.2 | 100 | 66 | 37 | 0 | | | | |
| * 12.5 | 9.1 | 100 | 73 | 35 | 0 | | | | | |
| Anti-fouling red containing 8 lbs Cu_2O /gal..... | | | 100 | 96 | 93 | 82 | 97 | 87 | 84 | 0 |

Note. — It is possible for ratings to improve with prolonged exposure, since the organisms may die and no longer adhere to the test panels.

The formulations of the paints marked with an asterisk in the table are shown below:

| <i>Acrylic Paint.</i> | | | |
|-----------------------------------------|-------------|-------------|--|
| <i>Ingredient</i> | <i>Lbs.</i> | <i>Gals</i> | |
| Titanium dioxide..... | 155.0 | 4.43 | |
| Aluminum silicate..... | 46.29 | 2.15 | |
| Fibrous talc..... | 109.05 | 4.66 | |
| Acrylic resin solution..... | 420.38 | 55.31 | |
| Aromatic petroleum naphtha..... | 143.26 | 20.60 | |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide..... | 97.25 | 9.96 | |
| TOTALS..... | 971.23 | 97.11 | |
| <i>Vinyl Paint.</i> | | | |
| Titanium dioxide..... | 149.56 | 4.40 | |
| Thickener..... | 14.20 | 0.92 | |
| Vinyl copolymer..... | 102.15 | 9.00 | |
| Tricresyl phosphate..... | 10.45 | 1.08 | |
| Toluene..... | 222.88 | 30.84 | |
| Methyl isobutyl ketone..... | 295.21 | 44.16 | |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide..... | 93.70 | 9.60 | |
| TOTALS..... | 888.15 | 100.00 | |
| <i>Alkyd Paint.</i> | | | |
| Titanium dioxide..... | 349.55 | 9.99 | |
| Calcium silicate..... | 58.08 | 2.40 | |
| Thickener..... | 3.58 | 0.25 | |
| Long oil soya alkyd resin solution..... | 374.08 | 46.76 | |
| Cobalt naphthenate drier..... | 4.80 | 0.60 | |
| Thixotropic resin solution..... | 64.90 | 8.83 | |
| Manganese naphthenate drier..... | 15.70 | 1.95 | |
| Mineral spirits..... | 122.55 | 19.03 | |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide..... | 99.59 | 10.20 | |
| TOTALS..... | 1,092.83 | 100.01 | |

The difference in performance between the three paint systems was indeed outstanding. Because the acrylic system used in this test appeared most suitable for organotins, a subsequent test was conducted using this same formulation but comparing the three most active liquid tributyltins i.e. bis (tri-n-butyltin) oxide, bis (tri-n-butyltin) sulfide and tri-n-butyltin chloride.

Complete control of fouling for 23 months was obtained with 1 lb. per gallon of bis (tri-n-butyltin) sulfide. Eight to nine months control was obtained with the same level of the oxide and for only a few months with the chloride. The exceptionally poor results with the chloride and intermediate performance of bis (tri-n-butyltin) oxide are not surprising when considering the solubility of these compounds in sea water. VIND and HOCHMAN (7) report that tri-n-butyltin chloride has a solubility in sea water of 50 ppm, bis (tri-n-butyltin) oxide is 3 ppm and bis (tri-n-butyltin) sulfide is less than 1 ppm.

With highly adsorptive liquids of this type it was indeed likely that more consideration needed also to be given to our % pigment volume concentration. Using a formulation of the following type for our 10 % level we obtained the results given in Table III.

| <i>Ingredients</i> | <i>lbs.</i> |
|--------------------------------|-------------|
| Talc..... | 79.7 |
| Acrylic resin solution..... | 520.9 |
| Anti-settling agent..... | 1.8 |
| Mineral spirits..... | 151.1 |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide.... | 50.0 |
| TOTALS..... | 803.5 |

TABLE III
Effect of pigment volume concentration.

| % PIGMENT VOLUME CONCENTRATION | MONTHS OF EXPOSURE | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------|----|----|-----|-----|-----|----|
| | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 |
| 10..... | 95 | 95 | 95 | 100 | 100 | 100 | 0 |
| 20..... | 95 | 95 | 95 | 100 | 5 | 0 | 0 |
| 30..... | 100 | 95 | 55 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 40..... | 95 | 75 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

The same system of recording was used in this test. A rating of 100 means complete control of fouling and 0 is a completely fouled panel. It is indeed obvious that the 10 % level is best. Further tests have shown that the zero level, or paints without pigments are also excellent performers.

We have done very little work to date with triphenyltins primarily because of their difficulty in formulation. A solvent must be used which will not dissolve the toxicant and then permit uneven recrystallization upon drying. Water based formulations have been tested on wooden panels which have controlled fouling for over a year, however.

Corrosion studies with organotin antifouling paints.

An extensive test was conducted to determine the corrosion behavior of organotin based antifouling coatings (5). Because aluminum is very susceptible to galvanic corrosion from mercury or copper containing coatings, it was chosen for the preliminary evaluation. Welded panels (1.25 x 10 x 8 inches) were prepared using the magnesium aluminum alloy 5086. A small

1 x 3 inch unpainted window was left across the weld to expose the bare metal to sea water. Combinations of coatings were used that consisted of a chemical treatment of the bare metal, a primer, barrier coats and two coats of antifouling paint. Vinyl and acrylic based bis (tri-n-butyltin) oxide paints were compared with a vinyl cuprous oxide coating. Exposures were made in California (U.S.A.) in addition to Florida (U.S.A.). Obvious corrosion occurred with the cuprous oxide based paints at the welds almost immediately when a complete system of barrier coats was employed. No corrosion occurred with the organotin based paints even if no barrier systems were employed. In this evaluation the vinyl organotin paint performed somewhat better than the acrylic in regard to prevention of fouling. Tests are underway with bis (tri-n-butyltin) oxide on steel. No corrosion studies have been conducted with bis (tri-n-butyltin) sulfide. We would expect that it will be more corrosive than the oxide.

Field study of antifouling paints.

With this background of knowledge several hundred gallons of four different antifouling paints of the following

formulations were distributed to boat owners, and boat and ship yards along the East Coast of America and along the Gulf of Mexico.

Paint No. 1. — *Vinyl paint (white).*

| Ingredient | Lbs. | Gals. |
|---------------------------------|-------|-------|
| Titanium dioxide..... | 123.0 | 3.52 |
| Talc..... | 82.0 | 3.52 |
| Thickener..... | 14.2 | 0.92 |
| Vinyl copolymer..... | 70.0 | 6.16 |
| WW Rosin..... | 62.7 | 7.04 |
| Tricresyl phosphate..... | 9.8 | 0.12 |
| Methyl isobutyl ketone..... | 240.8 | 36.15 |
| Toluene..... | 232.0 | 32.25 |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide..... | 93.6 | 9.60 |
| TOTALS..... | 928.1 | 99.28 |

Paint No. 2. — *Limed rosin paint (blue).*

| Ingredient | Lbs. | Gals. |
|---------------------------------|---------|--------|
| Titanium dioxide..... | 100.0 | 2.90 |
| Talc..... | 204.5 | 8.58 |
| Phthalocyanine blue..... | 19.3 | 1.52 |
| Limed rosin..... | 312.2 | 34.38 |
| Hercolyn..... | 97.5 | 11.47 |
| Toluene..... | 253.1 | 35.00 |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide..... | 60.0 | 6.15 |
| TOTALS..... | 1,046.6 | 100.00 |

Paint No. 3. — *Acrylic paint (white).*

| Ingredient | Lbs. | Gals. |
|---------------------------------|--------|-------|
| Titanium dioxide..... | 155.0 | 4.43 |
| Aluminum silicate..... | 46.29 | 2.15 |
| Fibrous talc..... | 109.05 | 4.66 |
| Acrylic resin solution..... | 420.38 | 55.31 |
| Aromatic petroleum naphtha..... | 143.26 | 20.60 |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide..... | 97.25 | 9.96 |
| TOTALS..... | 971.23 | 97.11 |

Paint No. 4. — *Acrylic paint (white).*

| Ingredient | Lbs. | Gals. |
|-----------------------------------|---------|--------|
| Titanium dioxide..... | 160.3 | 4.58 |
| Aluminum silicate..... | 71.5 | 3.33 |
| Talc..... | 159.2 | 6.68 |
| Acrylic resin solution..... | 444.7 | 58.59 |
| Mineral spirits..... | 137.0 | 20.57 |
| Bis (tri-n-butyltin) sulfide..... | 60.0 | 6.25 |
| TOTALS..... | 1,032.7 | 100.00 |

The purpose of this field test was to determine whether or not paints based on tributyltins of this type had satisfactory adhesion and drying properties, were acceptable to professional painters, would control all kinds of fouling in different waters, etc. The overall performance of the vinyl and limed rosin systems, based on bis (tri-n-butyltin) oxide (Paints No. 1 and No. 2) was satisfactory, however, very early in the testing it was evident that there was an adhesion problem with the acrylic system (Paints No. 3 and No. 4). The antifouling performance of the acrylic system based on bis (tri-n-butyltin) sulfide (Paint No. 4) was especially good but unfortunately even when using only 0.6 lbs. of this organotin per gallon, proper adhesion was difficult with this paint.

MARINE WOOD PRESERVATION

Some of this first work with triorganotins for controlling marine borers was done in England. Tributyltin acetate and triethyltin hydroxide solution compared favorably with creosote after 18 months exposure (4). VIND and HOCHMAN conducted a complete study of more than fifty representative organotins and compared their toxicity against *Limnoria* and *Teredo* larvae in the laboratory (7). Also they studied solubility in sea

water and the stability of these compounds. Their conclusions were that organotin compounds are, "in general quite toxic to *Limnoria* and extremely toxic to *Teredo* larvae". Certain of the short chained tri-alkyltins such as triethyltins and tripropyltins are cited as very active but not sufficiently stable, others like the tributyls and triphenyls are slightly less active but apt to last for a long period of time.

We have conducted preliminary tests using simple brush applications to Southern Pine of bis (tri-n-butyltin) oxide dissolved in a solution of nine parts of fuel oil to one part of mineral spirits. Two coats of antifouling paint were applied after treatment of the wood with this solution. However, two one inch square sections were left unpainted to check the performance of this organotin pretreatment. The panels were immersed in the ocean at Miami Beach, Florida (U.S.A.). The data obtained follow in Table IV (8).

TABLE IV
Marine wood preservation.

| COMPOUND | DOSAGE | TOTAL NUMBER OF <i>Teredo</i> AND <i>Limnoria</i> ENTRIES (MONTHS) | | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------|---|---|---|----|----|----|
| | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide.... | 1 % | 0 | 0 | 1 | 1 | 5 | 5 | 21 |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide:.... | 1.5 % | 0 | 0 | 1 | 4 | 7 | 5 | 57 |
| Bis (tri-n-butyltin) oxide.... | 2.0 % | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 0 |
| Untreated control..... | — | 16 19 18 destroyed in 7 months. | | | | | | |

The minor variation in the counts from month to month is a result of difficulty in positive determination of entry.

Secondary tests were carried out by the U.S. Naval Civil Engineering Laboratory (1). In exposures conducted at Pearl Harbor (Hawaii) where *Limnoria* attack can occur in four months and panel destruction occurs as soon as 15 months with 34 lbs. of 100% creosote per cubic foot, they report that panels treated with 0.25 lb. per cubic foot of bis (tributyltin) oxide are not destroyed after 25.5 to 30 months of exposure. Initial attack from *Limnoria* occurred in 5 to 10 months and they believe that bis (tri-n-butyltin) oxide is more effective against *Martesia* and *Teredo* than against *Limnoria*. Combinations of organotins with chlorinated hydrocarbons or creosote under these circumstances may have merit.

CONCLUSIONS

Tributyl and triphenyltins are active antifouling ingredients. Their performance can be seriously affected by the paint vehicle employed, the particular tributyltin used, and the pigment volume percentage. Field tests have demonstrated that a vinyl and limed rosin formulation of bis (tri-n-butyltin) oxide can be used successfully but that the acrylic formulation tested has certain adhesion drawbacks. One of the major advantages of organotins is their lack of galvanic corrosion even when directly in contact with a magnesium aluminum alloy. Lastly the literature has shown that the tributyl and triphenyltins are also effective for controlling marine borers attacking wood. Additional testing perhaps in

combination with creosote and/or chlorinated hydrocarbons is in order.

Acknowledgement.

The author gratefully acknowledges the contributions of Mr. S. M. MILLER and the staff of Miami Marine Research and Test Station to this paper.

BIBLIOGRAPHY

1. Harbor Screening Tests of Marine Borer Inhibitors -IV Technical Reports 184, U. S. Naval Civil Engineering Laboratory, Port Hueneme, California (1962).
2. KERK, G. J. M. VAN DER, and LUIJTEN, J. G. A. : *Journal of Applied Chemistry*, 4 (1954).
3. MILLER, S. M. : Miami Marine Research and Test Station, Private communication.

4. Organotin Compounds for Timber, *Tin and Its Uses*, Tin Research Institute Publication, 36 (1956).

5. SUMMERSON, T. J.; PAGE, H. A.; MILLER, S. M. and ZEDLER, R. J. : Organotin Based Antifouling Coatings for Aluminum Hulls. *Report recently submitted for publication.*

6. TISDALE, W. H. : British Patent No. 578,312 (1946).

7. VIND, HAROLD P. and HOCHMAN, HARRY : An Evaluation of Organotin Compounds as Preservatives of Marine Timbers, *American Wood Preservers' Association* (1962).

8. ZEDLER, ROBERT J. and BEITER, CHARLES B. : Organotins : Biological Activity and Uses, *Soap and Chemical Specialties* (March 1962).

9. ZEDLER, R. J. : Results of Tests Show Material Stops Marine Fouling, *American Paint Journal* (April, 1961).

DISCUSSIONS

— B. W. SPARROW. — Have you found in the various antifouling paint formulations you have tried that organotin compounds are effective in preventing fouling by all kinds of fouling organisms or have they been more potent against some than others? I have in mind particularly whether there was any difference in resistance between weed and animal fouling?

REPLY. — In screening tests in which unformulated triorganotins are evaluated, tributyltins and triphenyltins are effective against all types of fouling, including algae. However, in some organotin paint formulations we have noticed that the first type of fouling to appear has been weed or algae fouling. I think this is understandable for, as with most toxicants, weed fouling is apparently the most difficult to control.

— Mr. ALEXANDER. — What is the result of the pigment's volume?

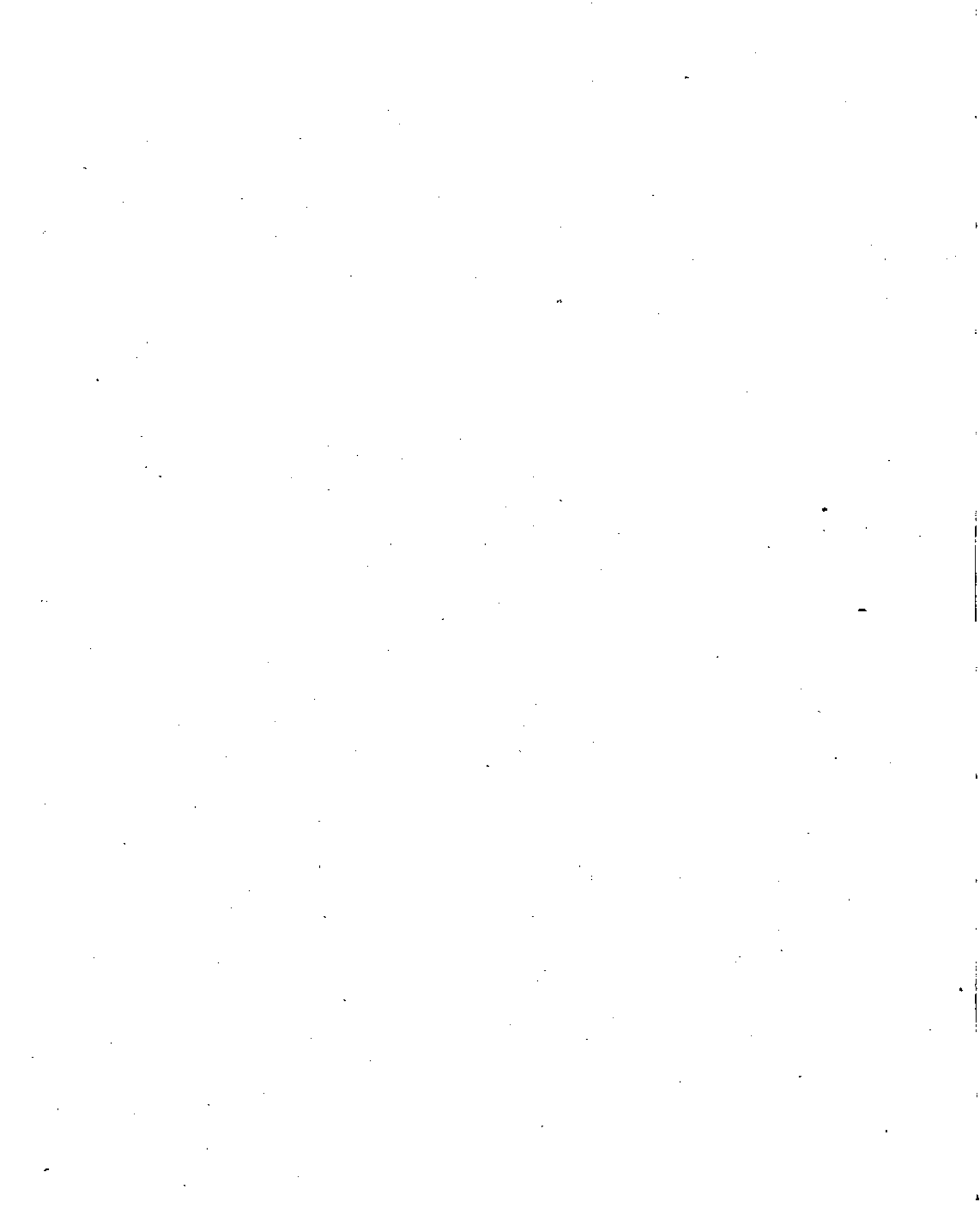
REPLY. — As indicated in the paper, best results are obtained with low pigment volume.

— M. CALLAME. — Les variations du pH ont-elles une influence sur le taux de dissolution des organo-étain? Cette action est importante pour le cuivre.

RÉPONSE. — Cette question a été étudiée, le pH n'est pas à une valeur critique pour les organo-étain.

— M. DEPIREUX. — Les organo-étain sont-ils sensibles à l'action des sulfures, tels l'oxyde cuivreux formant des sulfures insolubles?

RÉPONSE. — Je ne sais pas.



DISPERSAL OF INTRODUCED MARINE WOOD BORERS IN BRITISH COLUMBIA WATERS

BY D.B. QUAYLE

FISHERIES RESEARCH BOARD OF CANADA
CANADA

The discovery of the non-indigenous marine wood borers, *Limnoria tripunctata* and *Teredo navalis*, in British Columbia waters is described. Possible methods

of introduction are discussed as well as means of dispersal. Probable limits of the future distributional pattern are suggested.

INTRODUCTION

Two species of wood borers, *Limnoria tripunctata* Menzies and *Teredo navalis* L., until recently unknown in British Columbia waters, have been found with well-established populations. Unrecorded marine invertebrate species showing appreciable range extensions are regularly being discovered in British Columbia. The very considerable increase in range of both these species from San Francisco Bay, California to this area would normally be of little more than academic interest except for the fact both are wood borers capable of causing considerable damage to wooden marine structures.

The destructive power of *T. navalis* has been well

documented by HILL and KOFOID (1927) and the ability of *L. tripunctata*, at least in some areas, to attack creosote-treated timber (BECKMAN *et al.*, 1957) gave cause for alarm, hence the survey whose preliminary results are presented here.

It is a pleasure to acknowledge the assistance of the Canada Forest Products Laboratory, Vancouver, and the Canada Department of Public Works, Vancouver, in this study. Dr. R. D. TURNER, Museum of Comparative Zoology, Harvard, kindly confirmed the identifications of the shipworms.

LIMNORIA TRIPUNCTATA

Until relatively recently the wood-boring isopod, *Limnoria lignorum* (Rathke), was considered to be the sole species of the genus in the northern hemisphere and FRASER (1923) and BLACK and ELSEY (1948) recorded it from British Columbia. This situation was changed when HOLTHUIS (1949) described *Limnoria quadripunctata* from Holland. Prior to this, only six other species were recognized. MENZIES (1951) described *Limnoria tripunctata* with the type locality at Pacific Beach, California. Later in 1957 the same author revised the family Limnoriidae, re-describing some species and describing a number of new ones. MENZIES' only British Columbia record of *Limnoria* was a single specimen of *L. lignorum* taken in Departure Bay in 1912. In this paper the northern distributional limit of *L. tripunctata* on the Pacific coast was given as the warmer parts of San Francisco Bay, California at 37° N with a southward limit at Mazatlan, Mexico

(23° N). In addition, it occurs in the Hawaiian Islands, Japan and the Philippines (MENZIES, 1959). On the Atlantic coast of the Americas it is said to occur between Rhode Island (44° N) and Amuay, Venezuela (12° N). In the eastern Atlantic it occurs as far north as the British Isles (51° N), in the Mediterranean and southeast Africa.

In May 1961, *L. tripunctata* was reported from Crofton, B. C., the identification being confirmed by MENZIES himself. This find immediately raised several questions. Was it indigenous in these waters or a recent introduction and, if the latter, how recent? How widely was it actually distributed or was it confined to the Crofton area? If it were found to be newly introduced would it be as destructive to creosoted timber as it was reputed to be in California? These questions and their answers are of concern to those involved in the construction and maintenance of an extensive system of marine structures in British Columbia waters.

METHODS

The problem was readily divisible into three parts:

1° The actual distribution of *L. tripunctata* in British Columbia waters.

2° The determination of whether or not it is indigenous.

3° The potential destructive capacity particularly with creosote-treated wood.

To determine the distributional pattern, samples of *Limnoria*-infested wood, both untreated and creosoted, were collected from many areas in British Columbia and from several locations in Washington, Oregon, California and Alaska. *Limnoria* were picked at random from the wood samples and the proportion of *L. tripunc-*

tata and *L. lignorum* was determined by microscope examination of approximately 100 specimens. In the present study over 13,000 specimens in more than 150 samples have been examined and difficulty in separating the two species has been experienced in less than 1% of the number identified. The conspicuous tubercles on the lateral crests of the pleotelson of *L. tripunctata*, together with the way in which the lateral crests curve in toward the centre line anteriorly, are very constant and easily observed characteristics. The occurrence of the three punctations on the pleotelson from which the trivial name is derived is more variable. In the samples examined *L. tripunctata* is rarely infested with the protozoan *Folliculina*, whereas *L. lignorum* is rarely

without it. The abdominal appendages of the latter species are very often infested with nematodes, while they are rarely found on the other species.

Whether or not this species is indigenous could have been simply and directly determined by examination of collections from earlier times when all *Limnoria* in these latitudes were automatically assumed to be *L. lignorum*. Unfortunately no such collections are available as far as is known, neither in British Columbia nor in the major museums. It was then necessary to resort to indirect means, based largely on whatever distributional pattern might develop.

The third part of the problem concerning the vulnerability of creosote-treated wood to attack by *L. tripunctata* under British Columbia conditions is being investigated by other groups more directly concerned with this aspect. However some information on this was obtained from the field survey.

RESULTS

Tabulated data from the survey are somewhat extensive to be included in a paper of this nature but the distributional pattern derived from it is shown in figure 1. The original data are recorded in manuscript form in the library of the Biological Station, Nanaimo, B. C.

This survey has shown that *L. tripunctata* is distributed along the Pacific Coast north of the previously published record at San Francisco Bay, California (37° N) to the upper end of Georgia Strait (50° N). It occurs in Yaquina Bay, Oregon, Willapa and Grays Harbor, Washington, not having been found in Humboldt Bay, California or Coos Bay, Oregon, the only two other bays between San Francisco and Cape Flattery opening into the Pacific. It is widely distributed and well established in lower Puget Sound and in Hood Canal. On the west coast of Vancouver Island it occurs in Sooke Harbour, Barkley Sound and Clayoquot Sound, as well as in Sidney Inlet which is as far as the present survey has extended.

It occurs widely, though not continuously, throughout most of Georgia Strait but has not been found north of this area.

DISCUSSION

The extensive use of soft woods for marine structures, in addition to logging operations, on the northern Pacific coast of North America makes widely available the necessary habitat for *Limnoria*. Hydrographic factors, together with transport opportunities, may then be considered the possible influences which control the distribution of these animals.

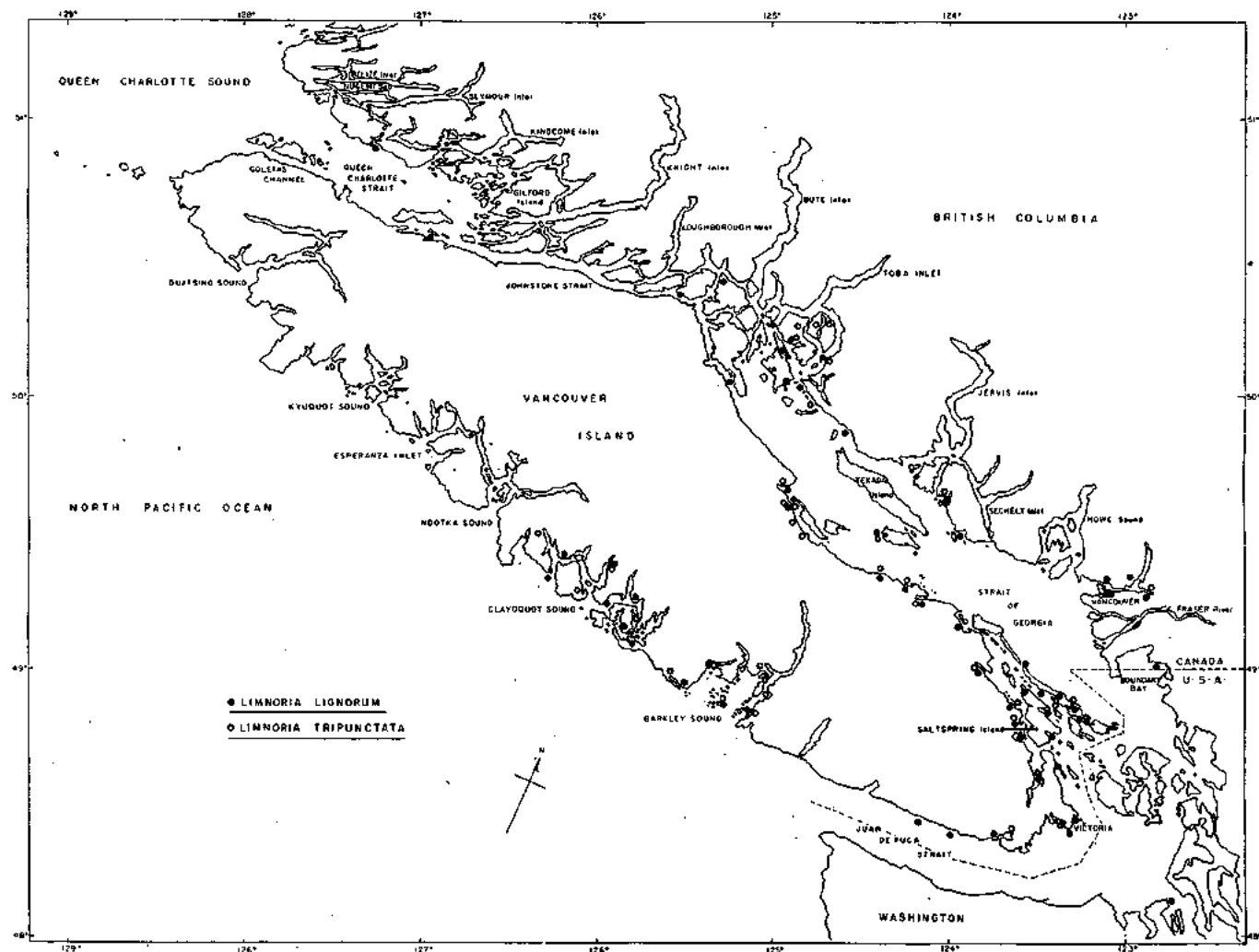


FIG. 1. — Map of Vancouver Island, British Columbia, showing the distribution of two species of *Limnoria*.

Salinity.

MENZIES (1957) states that areas having uniformly low salinities (below 10 ‰) and those having wide ranges of salinity (0.00 ‰ to 35 ‰) might be considered as unfavourable for the establishment and development of *Limnoria*. ELTRINGHAM (1958) found the level of limiting salinity (20 ‰ survival level) is about 11.5 ‰ after 11 days of exposure for the several species found in Great Britain.

In British Columbia waters a wide range of salinity occurs, from nearly fresh water at the head of inlets where large rivers enter to ocean salinities in bays adjoining the open coast. There may also be a wide seasonal range depending on river run-off. Except for the small local areas influenced by rivers, salinity does not appear to be a major influence on *Limnoria* distribution in these waters.

Temperature.

JONES (1960) has shown that in Great Britain the instantaneous minimum lethal temperature for *Limnoria lignorum* is 3-4°C; for *L. quadripunctata*, 4-5°C; and for *L. tripunctata*, 6-7°C. According to MENZIES (1957) the reproductive capacity of *L. lignorum* is impaired at or near 0°C and of *L. tripunctata* at about 6°C. In Southampton Water on the south coast of England where *L. lignorum*, *L. quadripunctata* and *L. tripunctata* all occur together (Eltringham, 1958), the mean monthly temperatures between November and March were from 4-9°C and from April to October between 10°C and 20°C.

In general, MENZIES (1957) designates *L. lignorum*

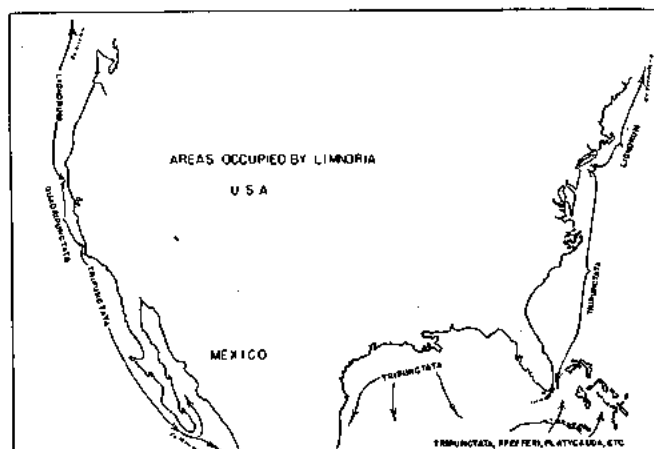


Fig. 2. — Distribution of American gribbles. (After Menzies and Turner, 1957).

as a species with a boreal distribution, *L. quadripunctata* as temperate, and *L. tripunctata* as temperate-tropical. The pertinent data from MENZIES' 1957 paper are tabulated in Table I. In figure 2 the distribution of the three species is shown graphically according to MENZIES and TURNER (1956). For purposes of comparison, temperature data from selected areas in British Columbia are shown in Table II (P.O.G., 1963).

TABLE I.

Pacific coast ranges of *Limnoria* with associated temperature. Data abstracted from MENZIES (1957).

| | LIMIT | AREA | MEAN SEASONAL WATER TEMPERATURE °C | | | |
|----------------------------------------------------|-----------|----------------------------|------------------------------------|---------|------|-------------------------------|
| | | | Minimum | Maximum | Mean | Minimum ovigerous temperature |
| <i>L. lignorum</i> (boreal)..... | Northern. | Sitka, Alaska..... | 4.2 | 13.6 | 8.3 | Above 7.5. |
| | Southern. | Point Arena, California.. | 10.0 | 14.0 | 11.4 | |
| <i>L. quadripunctata</i> (temperate)..... | Northern. | Humboldt, California.... | 11.0 | 14.0 | 11.4 | Above 10.0. |
| | Southern. | La Jolla, California..... | 13.2 | 19.4 | 16.2 | |
| <i>L. tripunctata</i> (temperate-tropical)..... | Northern. | San Francisco, California. | 10.6 | 15.8 | 13.0 | Above 15.0 |
| | Southern. | Mazatlan, Mexico..... | 24.3 | 27.8 | 26.1 | |

TABLE II.

Mean monthly sea-water temperature (°C) in selected areas in British Columbia. Data from P.O.G. (1963).

| AREA | MINIMUM | MAXIMUM | TEMPERATURE HELD FOR |
|---------------------|---------|---------|--------------------------------------|
| Cape Mudge..... | 6.7 | 14.0 | Above 15°C for 5- to 10-day periods. |
| Chrome Island..... | 6.7 | 17.6 | Above 15°C for 2 months. |
| Departure Bay..... | 6.5 | 17.8 | Above 15°C for 3 to 4 months. |
| Pendrell Sound..... | 7.2 | 22.1 | Above 18°C for 2 months. |
| East Point..... | 7.2 | 11.6 | Above 13°C for 2 weeks. |
| Amphitrite..... | 7.5 | 13.1 | Short periods above 13°C. |

The mean minimum water temperatures in British Columbia in the areas described in Table II are at or above the instantaneous lethal temperatures for all three species as cited by JONES (1960). Minimum ovigerous temperatures are attained for all three species and sufficient time for embryonic development (up to six weeks, SØMME, 1941; BECKER, 1959; JONES, 1960) at the necessary temperature levels. That this is so is borne out by the widespread occurrence of *L. tripunctata* which has the highest temperature requirements.

Limnoria tripunctata in British Columbia.

The wide, though not continuous, distribution of *L. tripunctata* in British Columbia, often occurring in single species populations, indicates the species has been in these waters for a considerable time. The markedly discontinuous distribution would seem to indicate it may not be indigenous. Normally, an indigenous species, presuming the availability of suitable habitat as is the case with *Limnoria*, tends to have a fairly continuous distribution. For example, in this survey, of the 150 samples collected, 121 contained *L. lignorum* and 86 of them contained *L. tripunctata*, although there has been bias toward sampling areas where that species would likely occur. The discontinuous distribution over short distances in such places as Sooke Harbour and Ucluelet, where *L. tripunctata* occurs at the head of the harbour but not at the entrance, may also be of significance in this regard.

Sampling northward beyond the limits of Georgia Strait as far as Prince Rupert (54° N) and the Queen Charlotte Islands as well as southeastern Alaska, has shown that only *L. lignorum* occurs in this region. At the northern end of Georgia Strait are tidal passages (Seymour, Okisollo, Yucultaw) where currents attain speeds up to 13 knots, creating areas of turbulence with resulting low temperatures (Table II, Cape Mudge) which have probably assisted in acting as a barrier to dispersal northward of *L. tripunctata*. This barrier has also prevented movement of other introduced species such as the lamellibranchs *Crassostrea gigas* and *Venerupis japonica*, the parasitic copepod *Mytilicola orientalis* and others.

The extensive movement of logs in British Columbia, which would be a possible means of transport, is always into and never out of Georgia Strait, unless it be to Puget Sound, for it is here that all sawmills are located. An example of the likely transport of *L. tripunctata* by means of log booms is the case of Port Moody at the head of Vancouver Harbour where there is no record of oyster seed plantings but where there is considerable sawmilling of logs brought in from outside.

At the southern end of Georgia Strait the turbulent currents of Rosario Strait and Boundary Pass create a similar low-temperature regime (Table II, East Point) and *L. tripunctata* does not occur among the lower and outer Gulf Islands. The species does not occur in the area between the lower end of Saanich Inlet around the southern end of Vancouver Island, by-passing Victoria and Esquimalt Harbours where doubtless suitable temperatures occur, to Sooke Harbour, a distance of about 50 miles. The next blank area stretches from Sooke to Barkley Sound where it occurs widely. In Clayoquot Sound it is found infrequently and only intermittently northward to Sidney Inlet which is as far as the survey has been carried along the west coast of Vancouver Island.

Origin of *Limnoria tripunctata*.

Very early in the investigation, a discussion with Dr. D. L. RAY of the University of Washington raised the question of an association between the occurrence of *L. tripunctata* and the growing areas of the Japanese

oyster (*C. gigas*) which normally occur in protected bays or estuaries where opportunities for relatively high water temperatures occur. As more and more samples were analyzed, the more it appeared such a correlation might exist. In British Columbia, of 12 areas where Japanese oyster seed has been planted and sampled for the borer, 11 of them held *L. tripunctata*. In the State of Washington, 8 of 9 planted areas were found with the species. This high correlation not only indicated the two species required similar hydrographic conditions but also suggested a possible common origin.

It should be pointed out that the importation of oyster seed, from both the Atlantic coast of North America and Japan, has been responsible for the introduction of more than a dozen well-established exotic species in British Columbia as recorded by CARL and GUIGUET (1958).

Most of the seed of the Japanese oyster exported to North America is grown in Miyagi Prefecture near Sendai, Japan. The seed is collected on strings of shell during the summer months. In autumn it is moved to shallow water to condition it to exposure during the sea voyage across the Pacific. Early in the next year, the seed is packed into wooden cases holding approximately two bushels of seed. After packing, the cases are returned to the water for storage until enough are accumulated for a cargo of at least 6,000 cases and this may require several weeks. It is during this period the wooden seed cases may be attacked by *Limnoria*. The seed is shipped, usually in April or May, across the Pacific as deck cargo covered with rice matting which is kept damp during the voyage of about 10 to 12 days. When the seed is received the cases are usually stored on the oyster beds until an opportune time arises for opening them and planting the seed. It seems there would be ample opportunity for both survival and dispersal of *Limnoria*.

Japan, then, could well be the origin of the population of *L. tripunctata* that occur in the oystering areas north of San Francisco Bay.

The obvious alternative would be a northward route along the Pacific coast from San Francisco Bay. However, the dispersal mechanism is not so obvious and about the only possibility is wooden vessels. In this case a somewhat different distribution than the one that now exists would be expected, with patterns emanating from major ports.

Further, if the Pacific coast route were in fact the means, it would be expected that the temperate *L. quadripunctata* rather than the temperate-tropical *L. tripunctata* would be the species to invade the territory of a boreal species. Also, it would be expected to occur in Humboldt Bay, California and Coos Bay, Oregon. By the same token, however, it would be expected to occur in these bays according to the theory of Japanese origin. It may be the sampling in these bays has been inadequate.

Destructive capacity.

In the course of the field sampling program, 37 samples of *Limnoria*-infested creosote-treated wood were collected. In every case there had been a breach in the creosote protection by mechanical failure such as abrasion or fracture and in no case could the original damage be ascribed to *Limnoria* attack. In 20 of the 37 creosoted samples *L. lignorum* occurred alone; in one sample *L. tripunctata* occurred alone and in 16 samples both species were found with a ratio of 838 *L. lignorum* to 712 *L. tripunctata*.

Because the fracture or abrasion permitted initial attack on the untreated core area, the eroding movement was in part toward the outer creosoted zone and both species often occurred in what appeared to be wood with some creosote content.

This may be an indication, on a question that is being studied by other means, that *L. tripunctata* may be no more destructive to creosote-treated wood than *L. lignorum* under British Columbia conditions.

CONCLUSIONS

1° In British Columbia *L. tripunctata* is well established with populations of considerable magnitude throughout Georgia Strait and in several sounds on the west coast of Vancouver Island, thus extending the recorded range northward 13° of latitude.

2° In Washington the species has been found to occur in Willapa Harbour, Grays Harbour, Lower Puget Sound and Hood Canal. In Oregon it occurs in Yaquina Bay.

3° There is a correlation between the areas of occurrence and areas of relatively high water temperature which in turn are frequently areas where the Japanese oyster (*C. gigas*) is grown.

4° It is suggested that *L. tripunctata* is not an indigenous species and has been introduced.

5° It is theorized that the origin of the species is Japan rather than California, and the wooden cases used to carry oyster seed from Japan to the United States and Canada were the medium of transport.

6° The tidal passages at the northern and southern end of Georgia Strait have acted as temperature barriers to the farther dispersal of *L. tripunctata*, as it has for other introduced species.

7° Preliminary indications are that *L. tripunctata* may be no more destructive to creosote-treated timber than the native *L. lignorum* under British Columbia conditions.

TEREDO NAVALIS L.

It was long thought the northern limit of the distribution of the shipworm *Teredo navalis* L. on the Pacific coast was San Francisco Bay (MENZIES and TURNER, 1956). In 1957 the author found it in Willapa Harbour, Washington (46° N), a northward extension of 9° of latitude. Previously, however, the William F. Clapp Laboratories Inc. (BROWN, 1951, 1952, 1954) had reported *Teredo*, unidentified as to species, on test blocks from Vancouver Harbour and nearby False Creek. The waters of Vancouver Harbour proper are subject to considerable mixing due to tidal passages at each end, 5 miles apart, and which attain speeds up to 6 knots on large tides. This mixing holds temperature levels down to about 14°C at the surface during July, making the area not entirely suitable for the reproduction of *T. navalis*. The British Columbia Research Council has carried out studies on marine borers with test blocks in Vancouver Harbour from 1950 to the present time and no lamellibranch borer other than *Bankia setacea* has been recorded. It would be of considerable interest to know the specific identity of the specimens reported by the Clapp Laboratories.

In August, 1963, during the *Limnoria* survey, a well-established population of *T. navalis* was found in Pendrell Sound on East Redonda Island (50° N) in the northeast corner of Georgia Strait. A unique set of hydrographic features in this sound (QUAYLE, 1957) creates conditions for the maintenance of summer surface water temperatures up to 25°C with a level of 20°C being maintained for some time (Table II) and with surface salinities at about 20 ‰. These conditions make Pendrell Sound the most northerly and probably the most consistent breeding area of the Japanese oyster, *C. gigas*, on the Pacific coast of North America. These conditions also appear to be near optimum for the breed-

ing activity of *T. navalis* according to MILLER (1926), HILL and KOFOID (1927), and MCGONIGLE (1927).

The occurrence of *T. navalis* in this area has created problems similar to those posed by *L. tripunctata* and the actual distribution of the species as well as its destructive potential must be assessed.

It is assumed with reasonable certainty that *T. navalis* is not indigenous to British Columbia although this may be precipitous in view of the limited information.

It is unlikely *T. navalis* has as yet a wide distribution, otherwise the test block studies by the British Columbia Research Council at a number of points in Georgia Strait and along the coast would have shown it.

Pendrell Sound is relatively isolated and uninhabited except for occasional small logging camps. Nevertheless there is movement of water-borne logs both into and out of the sound in connection with both logging and oyster seed operations. In recent years it has been visited extensively during July and August by pleasure cruisers, mainly from the State of Washington. Since *T. navalis* occurs in Willapa Harbour and there is shipping exchange between that bay and Puget Sound, it is likely that a search in lower Puget Sound would locate it there. It is very likely the species has been carried by wooden vessel from San Francisco Bay to Willapa Harbour and probably into Puget Sound and from there into Pendrell. More detail on its actual distribution both in the United States and British Columbia might indicate other possibilities. Also, the correlation between the occurrence of Japanese oysters and *L. tripunctata* must not be overlooked.

It is doubtful that *T. navalis* will become as widely distributed as *L. tripunctata*, for presumably its breeding temperature requirements are more exacting toward higher levels.

REFERENCES

1957. — G. BECKER. Biological investigations on marine borers in Berlin-Dahlem. Proc. Friday Harbour Symp. Marine Biology: Marine Boring and Fouling Organisms. Univ. of Washington Press, 1959, pp. 62-83.
1957. — C. BECKMAN, R. J. MENZIES and C. M. WAKEMAN. The biological aspects of attack on creosoted wood by *Limnoria*. Corrosion. Natl. Assoc. Corrosion Engineers, vol. 13, pp. 31-34.
1948. — E. C. BLACK and C. R. ELSEY. Incidence of wood borers in British Columbia. Bull. Fish. Res. Bd. Canada, No. 80, pp. 1-20.
1951. — D. J. BROWN. Fifth Progress Report on marine borer activity in test blocks operated during 1951. William F. Clapp Laboratories, Inc., Duxbury, Mass.
1952. — D. J. BROWN. Sixth Progress Report on marine borer activity in test blocks operated during 1952. William F. Clapp Laboratories, Inc., Duxbury, Mass.
1954. — D. J. BROWN. Seventh progress report on marine borer activity in test boards operated during 1953. William F. Clapp Laboratories, Inc., Duxbury, Mass. 116 pp.
1958. — C. G. CARL and C. J. GUIQUET. Alien animals in British Columbia. B. C. Prov. Museum. Dept. of Education Handbook, No. 14, pp. 1-94.
1958. — S. K. ELTRINGHAM (*). The biology of the wood-boring isopod *Limnoria* from Southampton Water. Ph. D. Thesis. Univ. of Southampton.
1923. — C. M. FRASER. Marine wood borers in British Columbia waters. Trans. Roy. Soc. Canada, Ser. 3, 17 (5): pp. 21-28.

1927. — C. L. HILL and C. A. KOFOID. Marine borers and their relation to marine construction on the Pacific Coast. Final Report of the San Francisco Bay Marine Piling Committee. Univ. Calif. Press, pp. 357.

1949. — L. B. HOLTHUIS. The Isopoda and Tanaidacea of the Netherlands, including the description of a new species of *Limnoria*. Zool. Mededelingen Rijksmuseum Van Natuurlijke Historie te Leiden. 30 (12): pp. 163-190.

1960. — L. T. JONES (*). A comparative study of three species of the wood boring isopod *Limnoria*. Ph. D. Thesis. Univ. of Southampton.

1951. — R. J. MENZIES. A new species of *Limnoria* (Crustacea: Isopoda) from southern California. Bull. So. California Acad. Sci., 50: pp. 86-88.

1957. — R. J. MENZIES. The marine borer family Limnoriidae (Crustacea: Isopoda). Bull. Mar. Sci. Gulf and Caribbean, 7 (2): pp. 101-200.

1959. — R. J. MENZIES. The identification and distribution of the species of *Limnoria*. Proc. Friday Harbour Symp. in Marine Biology. Marine Boring and Fouling Organisms. Univ. of Washington Press, pp. 10-33.

1956. — R. J. MENZIES and R. D. TURNER. The distribution and importance of marine borers in the United States. Symp. on wood for marine use and its protection from marine organisms. Am. Soc. Testing Mats., Special Technical Publication No. 200.

1927. — R. H. MCGONIGLE. A further consideration of the relation between the distribution of *Teredo navalis* (Linné) and the temperature and salinity of its environment. National Research Council Rept., No. 20, pp. 1-31.

1926. — R. C. MILLER. Ecological relations of marine wood-boring organisms in San Francisco Bay. Ecology, Vol. 7, pp. 247-254.

1940. — A. W. H. NEEDLER and A. B. NEEDLER. Growth of young shipworms (*Teredo navalis*) in Malpeque Bay. J. Fish. Res. Bd. Canada, 5 (1): pp. 8-10.

1962. — A. C. OLIVER. An account of the biology of *Limnoria*. J. Inst. of Wood Science, No. 9, pp. 32-91.

1963. — Pacific Oceanographic Group. Observations of sea water temperature, salinity and density on the Pacific coast of Canada. Vol. 1-23.

1957. — D. B. QUAYLE. Oyster Bulletin. British Columbia Department of Fisheries. Shellfish Laboratory, Ladysmith, B. C., 8 (2): pp. 1-32. Mimeo.

1940. — O. M. SOMME. A study of the life history of the gribble *Limnoria lignorum* (Rathke) in Norway. Nytt. Mag. f. Naturvidensk., Vol. 81, pp. 145-205.

(*) Not seen in the original. Reported in Oliver (1962).

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LA FIXATION DES LARVES DE CIRRIPEDES

PAR BERNARD CALLAME*

CENTRE DE RECHERCHES ET D'ÉTUDES
OCÉANOGRAPHIQUES
FRANCE

RESUME

Une série d'expériences a été effectuée en milieu naturel (port de La Pallice), pour montrer l'influence d'une source de lumière immergée sur la fixation des balanes.

Le dispositif employé consistait en une lampe fluorescente immergée, éclairant différents panneaux-éprouvettes en matériaux inertes, opaques ou transparents; ceux-ci étaient placés à des distances variables de la source de lumière.

Après quelques semaines d'immersion, l'éclairage étant continu, on comparait les densités des peuplements sur les faces éclairées et sur les faces non éclairées de ces éprouvettes.

Les observations faites dans de telles conditions montrent que, pour la plupart des larves en voie de fixation, la lumière possède une action nettement répulsive.

ENGLISH SUMMARY

A series of experiments has been made in a natural environment to show the influence of a source of immersed light on the distribution of barnacles.

The device was a fluorescent lamp which lighted different test panels made of inert, opaque or transparent, materials; these were placed at different distances from the source of light.

After a few weeks of immersion, with a continuous lighting, the densities of populations on the lighted faces and on the unlighted faces of these test panels were compared.

The observations made show that, for most of the larvae in process of attachment, light has a clearly repellent action.

L'influence de la lumière sur les déplacements et la fixation des animaux marins sessiles a été souvent mise en évidence. Nous présentons ici les résultats d'expériences destinées à étudier les réactions phototropiques manifestées, lors de leur fixation, en particulier par des larves de cirripèdes.

Les travaux publiés sur le phototropisme des larves d'animaux sessiles, se rapportent, d'une part à des observations « sur le terrain », d'autre part à des expériences menées le plus souvent en laboratoire, et plus rarement en milieu naturel.

Les observations sur le terrain ont montré, avec beaucoup d'évidence, l'influence de la lumière sur la répartition des espèces animales fixées : il est classique de comparer le peuplement des grottes sous-marines à celui des rochers avoisinants normalement éclairés. La plus grande richesse en espèces fixées des zones abritées de la lumière semble indiquer un « phototropisme négatif » assez général des larves au moment de leur fixation. Ce serait le cas pour certains cirripèdes, les tuniciers, les polychètes, divers coelentérés (mais l'inverse serait vrai pour un lamellibranche comme *Mytilus*). Il faut bien entendu faire la part, dans l'interprétation de telles observations, de la concurrence résultant du développement des algues dans les zones les plus éclairées, et de l'influence de nombreux autres facteurs intervenant au moment de la fixation, puis au cours du développement, et il est souvent difficile d'en démêler les rôles respectifs.

Les conditions de pénétration de la lumière dans le milieu marin sont enfin à considérer : les taux de

transmission des différentes régions du spectre sont variables en fonction de la turbidité, et celle-ci est un facteur important par ses variations dans les zones côtières. D'autre part, le rythme nyctéméral d'éclairage réalise alternativement dans la masse d'eau superficielle les conditions d'un gradient de luminosité important de la surface vers le fond le jour et d'une absence totale d'éclairage la nuit. L'analyse de l'influence réelle de l'éclairage n'est pas un problème simple, et nous ne ferons ici que l'aborder pour remarquer combien il est difficile et artificiel, pour expliquer un phénomène naturel tel que la répartition des espèces marines fixées, d'isoler le facteur écologique « lumière » des autres facteurs du milieu. Les réactions phototropiques observées au laboratoire paraissent alors souvent impossibles à interpréter parce qu'elles ne correspondent plus à aucune réalité naturelle. C'est ce qui se produit lors d'expériences où l'on fait varier effectivement le seul facteur lumière, mais où sont modifiées ou omises la plupart des autres conditions biologiques, et en particulier, le facteur temps. Des observations *in vitro* apparemment nettes, et correctement interprétées en tant que réactions physiologiques isolées des organismes à la lumière, deviennent incompréhensibles lorsqu'elles sont confrontées avec les observations naturelles; c'est ce qui ressort des apparentes contradictions rencontrées dans la littérature à ce sujet.

* Station Océanographique du C.R.E.O., La Rochelle (Charente-Maritime).

La généralisation d'observations particulières est, dans ce domaine, dangereuse, et il est de fait qu'aucune explication d'ensemble n'apparaît aujourd'hui comme entièrement satisfaisante. « C'est un fait reconnu, écrit BOHN (1)... que tel animal positivement phototrope sur fond noir, l'est négativement sur fond blanc. » Ajoutons qu'il faudrait préciser à quelle intensité d'éclairement sont exposés le fond noir et le fond blanc, etc. La notion de seuils, de part et d'autre desquels les tropismes s'inversent, a toujours été considérée comme essentielle dans ce genre d'études. BOHN remarquait encore que « l'être vivant est un système dont l'équilibre est sans cesse menacé, qui subit des oscillations incessantes; de part et d'autre de la position d'équilibre les réactions vis-à-vis de la lumière peuvent être de signe contraire ».

**

Les observations les plus nombreuses sur le phototropisme des invertébrés marins fixés portent naturellement sur les cirripèdes, en raison de l'intérêt pratique qu'offre leur étude; plusieurs auteurs ont en effet pensé que la couleur des supports immergés pouvait avoir une influence sur la densité de leur infestation par les larves de balanes, et on a pu songer à utiliser ce fait pour empêcher, ou du moins diminuer l'infestation des coques de navires par les « salissures ». En ce qui concerne les balanes, ce sont les larves cypris qui ont fait l'objet de nombreuses recherches. Selon VISSCHER et LUCE (2) les cypris sont d'abord photopositives, avant leur arrivée sur un support, puis photonégatives. La lumière verte serait celle à laquelle, dans les deux cas, ces larves seraient le plus sensibles. Dans les conditions du laboratoire, c'est-à-dire en utilisant des cypris rassemblées dans des cristallisoirs de petite dimension et en présence d'un éclairage relativement intense et très directionnel, les larves rampant sur le support et recherchant un point de fixation seraient « errantes », indifférentes, avant de devenir photonégatives, « tournant le dos » à la lumière (VISSCHER) (3). Cependant les observations de Mac DOUGALL (4) conduisent à des opinions contradictoires. Il a montré que les cypris, dans les conditions de ses expériences sont photonégatives au moment de leur fixation, tendant à se porter vers les zones les plus sombres, la « tête tournée » vers l'obscurité (ce qui serait vrai de la plupart des larves d'invertébrés à l'exception des larves de pélecypode et de *Reineira*). Cependant la fixation aurait lieu, sur des surfaces verticales, la tête étant dirigée vers le haut, et par conséquent vers la lumière, dans les conditions naturelles. Le retournement qui se produit ensuite lors de la métamorphose donne à la balane adulte une position diamétralement opposée. L'aspect général des peuplements de balanes sur des supports naturels ou artificiels disposés verticalement montre d'ailleurs avec évidence cette orientation préférentielle des balanes adultes; dans la majorité des cas, l'axe antéro-postérieur est vertical. POMERAT et REINER (5) ont remarqué une plus forte concentration des balanes sur les surfaces sombres que sur les surfaces claires ou transparentes exposées pendant le jour. Bien évidemment, au cours d'expositions nocturnes, la densité d'infestation est la même quelle que soit la couleur de la surface exposée. De part et d'autre d'une surface placée horizontalement la fixation est plus dense en dessous qu'en dessus, la face inférieure étant moins illuminée que la face supérieure. Toutefois, dans l'obscurité une répartition analogue est observée par PHELPS (6), la seule gravité semblant alors entrer en jeu. GREGG (7) a supposé que l'ombre agit comme « un stimulus », apportant des conditions physiologiques favorables à la fixation ultérieure des larves de balanes. Le fait que GREGG

écrit « ombre » et non pas obscurité montre l'importance du facteur *direction* de la lumière : ce n'est pas la valeur absolue de l'éclairement d'une surface qui entre en jeu pour attirer ou repousser les larves de balanes; en fait celles-ci s'orientent parallèlement à la direction de la lumière incidente et « tournent le dos » aux zones les plus éclairées. Il en résulterait que statistiquement, un plus grand nombre de larves sont amenées et se fixent dans les régions les plus sombres.

WEISS (8) par contre a montré que la fixation de balanes, en milieu naturel, s'effectuait suivant un cycle diurne comportant un maximum journalier très net; ce cycle peut être modifié ou annulé par une illumination artificielle de la surface de l'eau au cours de la nuit. Une intensité de lumière très faible (1) suffit, selon WEISS, à augmenter très fortement la densité des fixations au cours de la nuit. Dans ce cas il semble bien que le phototropisme classique soit inversé, les cypris se trouvant attirées par la lumière faible (2) alors que dans la plupart des travaux nous les voyons se diriger vers les régions les moins éclairées. Sans doute suffira-t-il de faire intervenir ici la notion de seuil, de part et d'autre duquel le tropisme est inversé, et dépendant lui-même de l'état physiologique auquel l'organisme est parvenu.

MILLER (9) a remarqué que les larves d'un bryozoaire (*Bugula* sp.) d'abord photopositives deviennent photonégatives au moment de leur fixation (les larves se dirigent vers le fond pour y trouver un support).

GRAVE (10) a reconnu également que les larves de tuniciers sont photonégatives au moment de la fixation.

Dans le but de rechercher si une intensité d'éclairement suffisamment grande et continue pouvait s'opposer entièrement à la fixation des balanes, nous avons effectué, en milieu naturel (port de La Pallice) les expériences suivantes, utilisant une source de lumière artificielle immergée et éclairant de façon continue, jour et nuit, des supports témoins placés à différentes distances.

Le dispositif comportait une lampe tube à fluorescence de 10 W, et de 1,20 m de longueur. Cette lampe était enfermée elle-même dans un tube de verre de 12 cm de diamètre, fermé à ses extrémités. Le courant était amené par un conducteur passant à travers une presse-étoupe. L'ensemble, convenablement lesté était immergé verticalement (la base du tube se trouvant à une profondeur d'environ 2 mètres) et suspendu à poste fixe sur un petit radeau amarré à l'intérieur d'une des alvéoles de la base sous-marine du port de La Pallice.

Dans de telles conditions, la lumière du jour qui pénètre dans l'alvéole est dirigée et se trouve considérablement atténuée à mesure que l'on s'éloigne de l'ouverture.

Expérience n° 1.

Deux séries d'éprouvettes constituées respectivement par des plaques d'ardoise et par des plaques de « plexiglass » transparent de 20 cm x 30 cm, ont été immergées simultanément par paires, à des distances de 20, 40, 60, 100 et 140 cm de la source de lumière. L'immersion ayant eu lieu le 9 mai 1962, les éprouvettes ont été laissées en place jusqu'au 9 juin, sous un éclairage continu. C'est donc après 4 semaines d'im-

(1) 1 « footcandle » à la surface de l'eau.

(2) L'auteur semble toutefois tenir compte ici uniquement des cypris, et non des balanes définitivement fixées et métamorphosées.

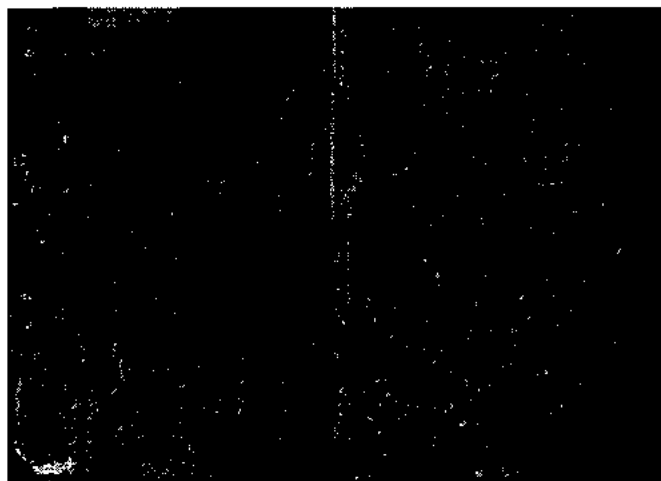


Fig. 1. — Eprouvette en polyester stratifié, translucide, exposée deux mois à 60 cm d'une lampe fluorescente de 40 Watts. A gauche face recto tournée vers la lumière. A droite face verso. On note au verso la grande abondance de balanes, de tubes de vers et de bryozoaires.

mersion que les éprouvettes ont été retirées de l'eau et examinées.

Pendant cette période une importante fixation de balanes (*B. amphitrite* DARWIN) est intervenue, notamment au cours de la dernière semaine d'immersion. L'examen à la loupe binoculaire permettait de dénombrer aisément, sur toutes les surfaces, de jeunes individus de balanes mesurant 0,5 à 2 mm de diamètre (1). Sur toutes les éprouvettes ainsi examinées la densité de fixation des balanes était considérablement plus élevée du côté ombre (« verso ») que du côté faisant face à la source de lumière (« recto »).

Le tableau suivant donne le nombre de balanes au dm^2 , pour les faces recto et verso d'éprouvettes opaques (ardoise) et d'éprouvettes transparentes (plexiglass).

(1) La comparaison entre les résultats obtenus sur ardoise et sur plexiglass dont le premier est opaque et l'autre transparent, ne peut se faire que sous réserve des différences de texture superficielle, caractère qui peut jouer un rôle dans l'abondance relative des fixations; celles-ci sont généralement plus abondantes sur la surface rugueuse de l'ardoise que sur la surface lisse de la matière plastique.

NOMBRE DE BALANES PAR DM^2 DE SURFACE

| DISTANCE EN CM DE LA SOURCE | | 20 | 40 | 60 | 100 | 140 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-----|-----|-------|
| ARDOISE | Recto | 78 | 6 | 9 | 26 | 24 |
| | Verso | 243 | 651 | 588 | 829 | 1 186 |
| PLEXIGLASS | Recto | 27 | 31 | 14 | 78 | 186 |
| | Verso | 1 239 | 1 564 | 931 | 777 | 535 |

Sur une ardoise témoin, immergée en dehors de l'action de la lumière artificielle, et parallèlement à la direction de la lumière incidente, on comptait, d'autre part, après la même période d'immersion, 2 205 balanes par dm^2 sur une des faces et 1 995 sur l'autre face. Ces chiffres, sensiblement comparables pour l'une et l'autre face soumises à un éclairage naturel uniforme, dépassent encore de beaucoup les chiffres les plus élevés notés sur les faces « à l'ombre » des éprouvettes voisines de la source lumineuse.

Si l'expérience montre donc une influence nettement inhibitrice de la lumière sur la fixation des balanes, l'interprétation des variations notées en fonction de la distance à la source paraît cependant difficile, et nécessitera de nouveaux essais. Nous remarquerons pour l'instant qu'à une distance de 20 à 60 cm de la source de lumière, le rapport des densités de fixation entre la face éclairée et la face à l'ombre

des éprouvettes opaques d'ardoise est de l'ordre de 1 sur 50.

Expérience n° 2.

Une expérience identique à la précédente a été menée du 7 juin au 5 juillet 1962. Elle comprenait un jeu de plaques d'ardoise, distantes de 20, 40, 60 et 100 cm de la source lumineuse et un jeu de plaques de polyester blanc translucide disposées suivant les mêmes espacements. Au cours des 4 semaines d'immersion, la fixation des larves de balanes a été à peu près constante, avec toutefois une intensité moins forte que lors de la première série d'essais. Bien que les différences soient moins marquées, la densité de fixation est beaucoup plus forte du côté ombré (verso) que du côté éclairé, ainsi qu'on le voit dans le tableau suivant (tableau II) :

TABLEAU II

NOMBRE DE BALANES FIXEES PAR DM^2 DE SURFACE

| DISTANCE EN CM DE LA SOURCE | | 20 | 40 | 60 | 100 |
|-----------------------------|-------|-----|-----|-------|-------|
| ARDOISE | Recto | 57 | 110 | 216 | 387 |
| | Verso | 640 | 556 | 1 396 | 1 407 |
| POLYESTER TRANSLUCIDE | Recto | 88 | 124 | 292 | 396 |
| | Verso | 525 | 693 | 1 039 | 1 102 |

Dans ce cas, nous observons une différence recto-verso toujours marquée, le rapport du nombre des balanes par dm^2 étant toutefois moins élevé (de 5 à 10 alors qu'il était de 50 pour la première expérience). Lors de celle-ci, la fixation des balanes était intervenue d'une façon intense pendant les derniers jours seulement; au contraire, au mois de juin, la fixation des balanes est intervenue de façon prolongée et continue. Il est permis de penser que statistiquement un plus grand nombre d'individus avait pu se fixer dans les conditions « défavorables » des faces éclairées alors que l'accumulation sur les faces sombres était maintenue dans une certaine limite : place disponible, mortalité des jeunes, prédateurs, etc...

Les courbes de la figure 2, représentant la densité des fixations de balanes en fonction de la distance à la source de lumière sur les divers supports, font ressortir nettement le phénomène. On fera cependant la remarque que l'effet inhibiteur ne paraît pas directement proportionnel à l'intensité de l'éclairement des supports. Ces figures semblent indiquer, au recto des éprouvettes des minima pour des distances moyennes de 40 à 60 cm de la source. L'existence d'un seuil se laisserait donc soupçonner dans de telles conditions, mais de nouvelles expériences seraient nécessaires pour le préciser.

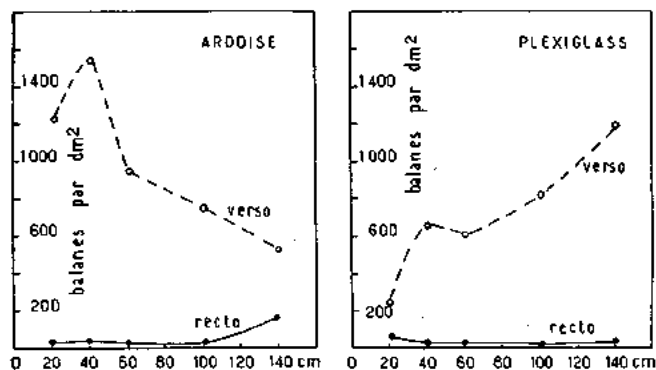


FIG. 2

On notera, également, que même pour une intensité d'éclairement très faible, la très grosse majorité des fixations est éliminées. Dans l'expérience n° 1, à une distance de 1,40 m de la source lumineuse, on compte 26 balanes par dm^2 sur la face éclairée de l'ardoise contre environ 2 000 sur le témoin placé dans les conditions naturelles.

Si l'on considère que le tube fluorescent utilisé donne un éclairement de 250 à 300 lux (mesuré au luxmètre) pour une surface placée à 1 m et que l'absorption due à l'eau diminue nettement cette valeur, on constate que l'éclairement ayant apparemment suffi à éliminer les fixations est inférieur à celui normalement reçu par le témoin du fait de la lumière du jour (environ 500 lux, mesuré par temps couvert, à 15 h, en hiver). L'effet dû au « contraste » entre zone sombre et zone éclairée paraît donc bien démontré.

Dans des conditions telles que celles que nous avons réalisées dans nos expériences, ce n'est donc pas la valeur absolue de l'éclairement qui était entrée en jeu, mais les gradients lumineux dans lesquels s'orientaient les larves à la recherche d'un endroit pour se fixer.

Il paraît nécessaire de considérer les résultats obtenus comme relatifs aux conditions expérimentales réalisées. Une surface éclairée dans un cas serait une surface sombre dans un autre cas. Toutes choses égales d'ailleurs, il est possible de comparer le comportement de larves en voie de fixation, par rapport à une sur-

face noire et par rapport à une surface claire, dans un champ lumineux directionnel avec gradient d'intensité (comme c'est le cas dans le milieu marin naturel de la surface vers le fond).

Les expériences ci-dessous ont été faites dans ce sens.

Expérience n° 3.

Une éprouvette composite consistant en une plaque de « plexiglass transparent » faisant écran face à la source de lumière, devant une plaque de bakélite noire de même dimension (20×30) a été réalisée. Les deux plaques étaient rendues solidaires par un montage et l'ensemble suspendu en immersion à une distance de 60 cm face à la lampe sous-marine que nous avons décrit précédemment. L'immersion a eu lieu le 13 septembre et a duré jusqu'au 18 octobre 1962. Pendant cette période les fixations de balanes ont été importantes et les dénombrements suivants ont pu être faits sur les 4 faces de l'éprouvette.

1° Plexiglass :

Recto (face à la lumière) : 2 balanes par dm^2 .
Verso (face opposée) : 303 balanes par dm^2 .

2° Bakélite :

Recto (face à la lumière) : 12 balanes par dm^2 .
Verso (face opposée) : 560 balanes par dm^2 .

Les différences entre « faces éclairées » et faces opposées sont ici remarquables. Cependant la répartition des fixations reste difficile à interpréter. Les faces recto-verso du plexiglass, transparent, pourraient sembler en effet l'une plus sombre (la face recto, vue sur le fond noir de la bakélite), l'autre plus lumineuse (la face verso, à travers laquelle la source de lumière est visible). Nous voyons qu'en fait la répartition des balanes est la même que sur la bakélite : fixation pratiquement nulle sur le côté de l'éprouvette faisant face à la lumière, très importante sur la face opposée.

Expérience n° 4.

Une éprouvette composite, consistant en une plaque de plexiglass transparent (de dimension 20×30), était masquée sur une de ses moitiés par une plaque de bakélite noire fixée à 5 cm de distance. L'ensemble a été immergé, comme la précédente éprouvette, du 13 septembre au 18 octobre 1962 (1 mois et 5 jours), et à la même distance de la source de lumière (0,60 m).

Trois régions distinctes peuvent donc être reconnues sur les éprouvettes ainsi préparées :

1° Bakélite noire et opaque faisant masque devant une partie du plexiglass;

2° Plexiglass transparent non masqué par la bakélite;

3° Plexiglass masqué par la bakélite par rapport à la lumière de la lampe. Chacune de ces trois régions présente une face recto tournée vers la source de lumière et une face verso tournée en sens inverse.

Le dénombrement des balanes sur chacune de ces parties donne les résultats suivants (rapportés au dm^2) :

1° Bakélite,

Recto : 0 balane;
Verso : 300 balanes.

2° Plexiglass,

— partie non masquée :
Recto : 9 balanes;
Verso : 31 balanes.

— partie masquée :
Recto : 9 balanes;
Verso : 275 balanes.

Cette expérience fait ressortir la quasi totale élimination des larves cypris sur les faces exposées à la lumière. La différence entre les deux zones, ombrée et non ombrée, de l'éprouvette transparente paraît cependant difficile à interpréter.

Expérience n° 5.

Une éprouvette est constituée par deux plaques de plexiglass entre lesquelles est interposée une feuille de papier noir, percée en son milieu, d'un trou de 5 cm de diamètre. Les deux faces de l'éprouvette sont ainsi rigoureusement identiques; cette éprouvette est placée à 0,40 m de la source de lumière vers laquelle se trouve tournée la face recto; la lumière filtre à travers le disque transparent percé au milieu de la plaque.

Ce système est laissé en place du 20 juin au 11 juillet 1963, soit 20 jours en pleine période de prolifération des organismes. Après ce temps, on fait les dénombrements suivants :

Face tournée vers la lumière 1 balane
Face opposée 185 balanes

Sur ces 185 balanes, 35 sont concentrées dans la zone transparente centrale et 150 sur le reste de l'éprouvette (soit 175 environ au dm² dans la zone transparente et 25 au dm² seulement sur le reste de l'éprouvette. Il y a donc eu :

a) Répulsion totale sur la face éclairée recto;

b) Concentration des balanes au verso dans la partie de l'éprouvette laissant filtrer la lumière.

Il y a eu ici une nette orientation des larves au moment de leur fixation, mais dans des conditions qui semblent difficile à interpréter dans l'état actuel de nos observations.

CONCLUSIONS

La comparaison des densités de peuplements obtenues sur les faces éclairées et à l'ombre d'un même support immergé en face d'une source de lumière fait ressortir des différences considérables. La lumière semble avoir, dans les conditions expérimentales réalisées, une action nettement répulsive; cependant, il semble que le gradient de luminosité joue un rôle plus important que la valeur absolue de l'éclairement. On a vu notamment le cas où deux surfaces identiques sont immergées, à proximité l'une de l'autre, l'une se trouvant éclairée normalement par la lumière du jour, l'autre s'en trouvant abritée, et soumise à un éclairage artificiel unilatéral. La face éclairée de cette dernière éprouvette (bien que recevant un flux lumineux total inférieur à celui reçu par l'éprouvette

exposée à la lumière du jour), est quasi totalement protégée contre la fixation des balanes, alors que la première en est totalement envahie.

Dans cette étude, nous n'avons pas fait état des observations concernant la fixation d'autres groupes d'organismes : annélides polychètes, bryozoaires, tuniciers, etc.; nous avons pu observer cependant des faits analogues (quoique souvent moins marqués), à ceux décrits ici pour les balanes. Ces observations feront l'objet de nouvelles recherches.

Sur la base de ces premiers travaux, il paraît possible d'envisager, dans certains cas, la protection des surfaces immergées contre les fixations animales par un flux lumineux approprié.

REFERENCES CITEES

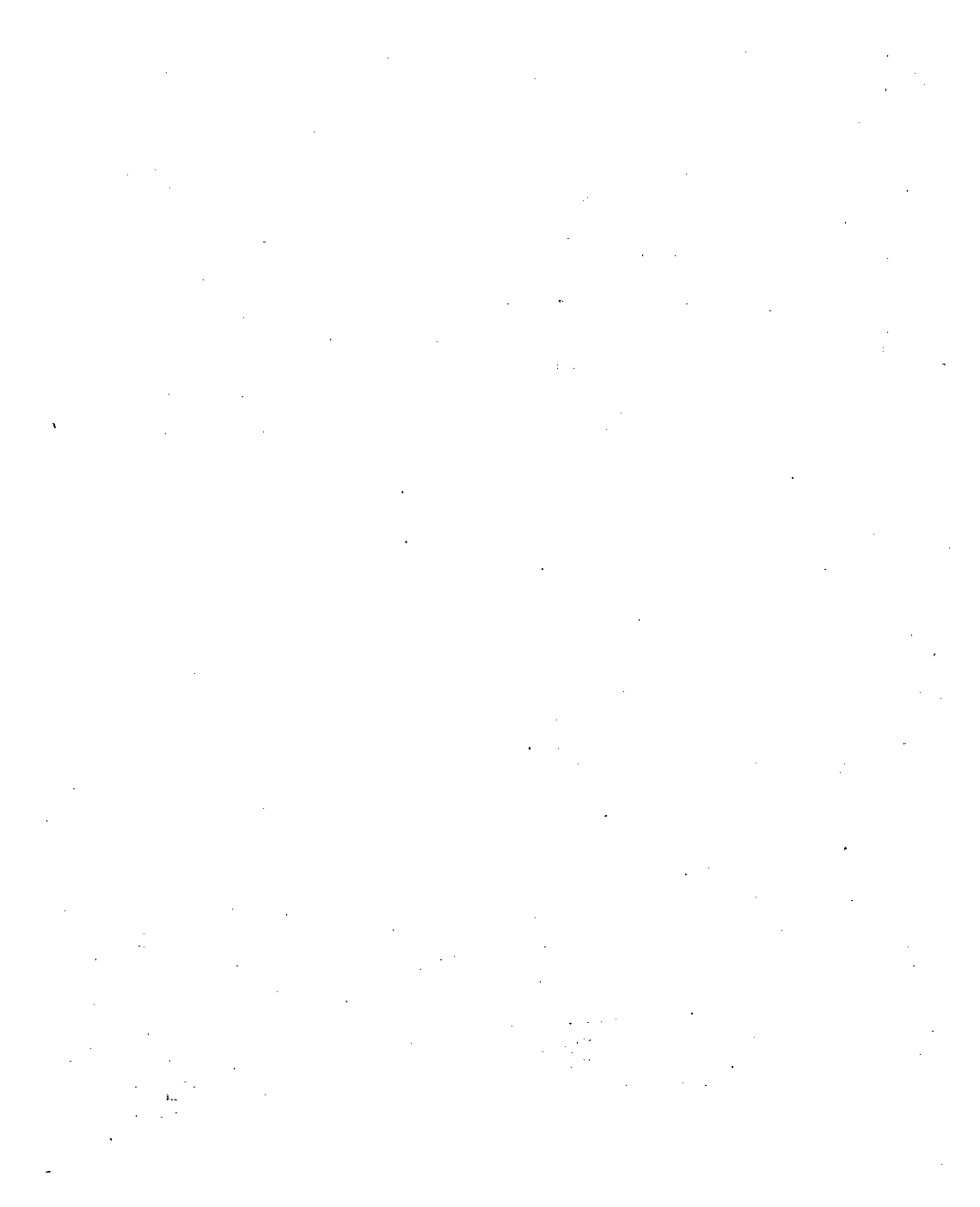
1. — G. BOHN (1940). Action directrice de la lumière. Collection des *Actualités Radiobiologiques*. Paris, Gauthiers-Villars.
2. — J. P. VISSCHER, R. H. LUCE (1928). Reactions of the cyprid larvae of Barnacles to light with special reference to spectral colours. *Biol. Bull.* 54, 336-350.
3. — J. P. VISSCHER (1928). Reaction of the cyprid larvae of barnacles at the time of attachment. *Biol. Bull.* 54, 327-335.
4. — K. D. MAC DOUGALL (1943). Sessile marine invertebrates at Beaufort. *N.C. Ecol. Mon.* 13, 321-374.
5. — C. M. POMERAT, E. R. REINER (1942). The influence of surface angle of light on the attachment of barnacles and other sedentary organisms. *Biol. Bull.* 82, 14-25.
6. — A. PHELPS (1942). Observations on reactions of barnacles larvae and growth of metamorphosed forms at Beaufort N. C. 1941 to Sept. 1941. Rapport non publié, cité dans : *Marine Fouling and its prevention*. Woods Hole 1952.
7. — J. M. GREEGG (1945). Background illumination as a factor in the attachment of barnacles cyprids. *Biol. Bull.* 83, 44-49.
8. — C. M. WEISS (1947). The effect of illumination and stage of tide on the attachment of barnacles cyprids. *Biol. Bull.* 93, 240-249.
9. — M. A. MILLER (1946). Toxic effect of copper on attachment and growth of *Bugula neritina*. *Biol. Bull.* 90, 122-140.
10. — C. A. GRAVE (1928). Continuation of study on the influence of light on the behaviour and metamorphosis of the larvae of Ascidiaceans, *Yearbook of Carnegie Institution*. Washington 27, 273-275 & 28, 284-286.

DISCUSSIONS

— M^{me} BELLAN-SANTINI. — Il a été signalé à l'orateur qu'à la station Marine d'Endoume-Marseille, on s'intéressait fort aux problèmes des appareils de mesure « in situ » des différentes coordonnées physiques au sein des peuplements, il a été demandé si la Station de La Rochelle avait pu mettre au point un appareil de mesure de la lumière, possédant d'une part une bonne sensibilité, d'autre part une taille réduite, appareil que ne possède pas encore la station Marine d'Endoume.

RÉPONSE. — L'appareil utilisé à La Rochelle ne correspond pas pleinement à ces normes. Cependant M. CALLAME s'est proposé de fournir toute la documentation se trouvant en sa possession à M^{me} BELLAN-SANTINI.

— Mr. P. A. BOARD agreed with M. CALLAME that light gradient appeared to have a more decisive effect on the settlement of barnacles than any other light factor. Mr. BOARD stated that he and his colleague Mr. T. M. COLLINS (not present) preferred to regard such settlement as being in fact a response to contrast. Most of the patterns of barnacle settlement noted in the literature could be accounted for by assuming that a rock or other submerged object looked different to its diffusely lit surroundings and that over a period of time, many larvae might be expected to appreciate this fact and optimise upon it. Not all settlement depends on contrast, however. Take for instance the settlement on under surfaces which is more extensive than that on well lit upper surfaces. Contrast may indeed be greater, but the attitude of most cyprid larvae in the water is such that with the antennules uppermost more would settle on under surfaces than elsewhere. In sea water conduits under conditions of total darkness most barnacle settlement occurs on the roof.



NATURAL RESISTANCE OF WOODS TO MARINE BORER AND OTHER BIOLOGICAL DETERIORATION IN TROPICAL ENVIRONMENTS

BY MM. C.R. SOUTHWELL, C.W. HUMMER JR., B.W. FORGESON, T.R. PRICE, T.R. SWEENEY AND A.L. ALEXANDER

U.S. NAVAL RESEARCH LABORATORY
U.S.A.

The destruction of wooden structures by marine borers always has been a serious and almost insolvable problem in both temperate and tropical seas. Inland, too, especially in tropical areas, wood is subject to the ravages of biological attack; here the many varieties of fungi in the soil and air cause extensive damage in the form of decay and subterranean termites cause even more rapid and wide-spread destruction when they invade wooden structures. Chemical treatments are sometimes used to mitigate these biological attacks on wood. Such preventive measures as pressure treatment with coal tar creosote or with other preservatives in oil or water solutions, fungicidal dips and paints, and soil poisoning have been effective, albeit expensive.

Many of the timbers growing in Panama are reputed to have resistance to one or more forms of biological attack, however the lack of specific knowledge of their suitability, coupled with the difficulty in identifying species, has led to many costly misapplications. Therefore, it was decided that an investigation of some of these woods should be undertaken to establish their relative resistance to biological attack in tropical environments. The U.S. Naval Research Laboratory operates a Corrosion Laboratory in the Canal Zone which is engaged in studies of deterioration of construction materials in the tropics. As adjuncts to this Laboratory, suitable piers in sea water, brackish water and fresh water exist from which materials can be exposed in the environments of interest. In addition, sites are available at which studies of fungal and termite deterioration can be made.

The current study was prompted in part by an agreement between the Panama Canal Company and the Republic of Panama to use native woods for marine construction insofar as the use of these woods was practical. Thus, the present study was designed to include all native woods of Panama which are available in commercial quantities. In addition, a few species were studied although they are not available in the quantities desired. Reports of their immunity to biological attack made them of interest. As the task of procurement (of woods) progressed and the collection of scientifically identified wood species continued to grow in magnitude and value, an increasingly large number of previously unstudied species were included. The research potential reached a point where it became obviously desirable to obtain as much information as possible from this unusual collection.

Anyone who has visited water front structures are quite familiar with the damage resulting from marine borer attack. However, in order to establish the extent of infestation in the Pacific waters in which our studies were conducted, attention is invited to the destruction



FIG. 1. — Examples of marine borer damage to wooden structures in Canal Zone waters. Creosoted piling, Balboa Harbor of the Pacific entrance of Panama Canal, low tide view.

of the creosoted piling (fig. 1) which occurred in Balboa Harbor at the Pacific entrance to the Panama Canal. This is a low tide view.

Procurement of Samples.

The tropical rain forests of the world contain a countless variety of trees, a great number of which yield durable timbers unmatched by most of those found in the temperate zones. Many of these fine woods are known only in very restricted localities and some still may be botanically unclassified. In Panama, in which the North and South American species meet and mingle and where the Atlantic and Pacific watershed forests merge, there probably is a greater number of species present than in any comparable area in the world. According to native lore, old Indian tales, and the experience of local builders and lumber dealers, some of the tropical woods available in Panama have inherent natural resistance to one or more of the wood-destroying organisms. Earlier investigations (1-3) have demons-

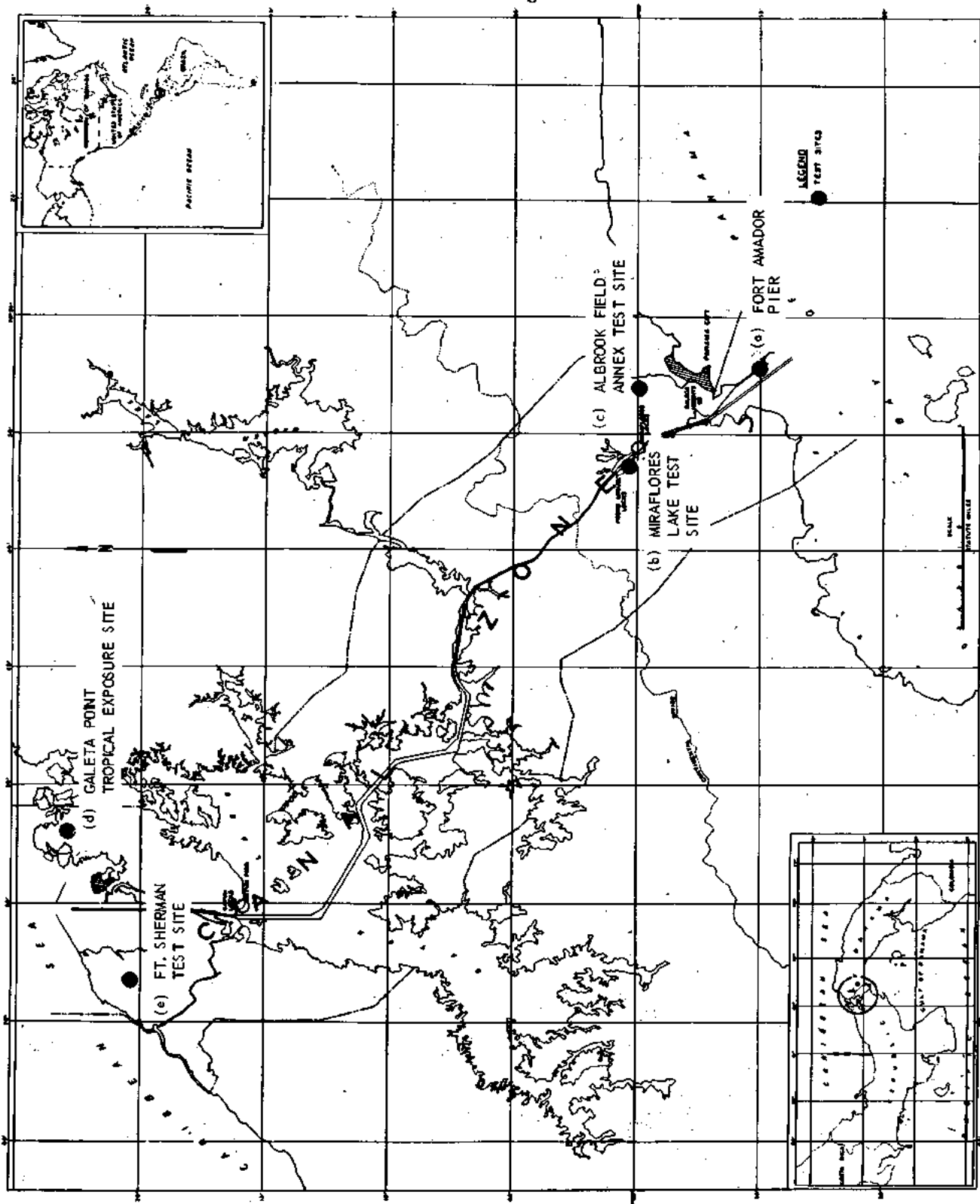


FIG. 2. — Location of tropical wood exposure sites in the Panama Canal Zone.

trated that this is indeed the case for at least a few of them.

The original plan was to investigate only those woods which were well known and suitable for structural purposes, or any that had a reputation for natural durability. However, as collections proceeded, many more species were suggested to be potentially useful and plentiful as those presently on the market. The number of species finally included practically tripled the original list of about 40 until finally 114 species native to Panama and 10 imported from other parts of the world were studied. The imported woods were from Africa, Asia, and North and South America, most of them being of known high resistance to biological attack. Southern pine, a relatively nonresistant species, was included as a control to evaluate the distribution and intensity of attack in the exposure areas. A complete list of the scientific and common names of the species included in the investigation is given in reference (16).

Some of the woods in the study had been evaluated previously for marine borer resistance in other waters, e.g., Edmondson's studies in Hawaii (1), tests by the Yale School of Forestry (4) and studies by Clapp Laboratories at Duxbury, Mass. (3). Five species endemic to Panama had been studied in Canal Zone waters by ZETEK (2). For most of the woods on which some reliable scientific information was available, samples from only one tree were included in this investigation.

Woods were obtained from a great many sources, including lumber dealers in Panama, boat yards, and the store house of the Panama Canal Company. To insure the inclusion of all likely species expeditions were organized in two remote areas of the interior of Panama as far as the Colombian and Costa Rican borders.

Identification of Wood Species.

It was realized from the start that positive scientific identification of genera and species of the woods included was a necessity, and unless this could be accomplished the studies should not be carried out. The woods were identified either by the examination of herbarium material or by study of the anatomy of the wood and comparison with previously classified material. The identifications based on herbarium materials were the more positive and were used whenever possible. Dr. W. L. STERN and Dr. K. L. CHAMBERS of the Yale School of Forestry, under the auspices of the Office of Naval Research, made a field trip to Panama, and in company with a representative of the Naval Research Laboratory traveled to all parts of the country and personally collected herbarium and wood samples for many of the species studied. The majority of the wood identifications were made by STERN et al. (5, 6) at Yale University. Most of the woods for which no herbarium material was available were relatively well known and were readily matched to previously identified specimens in the Yale collection. In some instances, however, all identification efforts were unsuccessful, and several woods are included for which only the genus could be determined and four for which no identification could be made. Where these unidentified woods have been found to possess good natural resistance, additional efforts are being made to determine the correct scientific classification.

In the course of the identification work, one new species of tree was discovered by STERN and CHAMBERS and the description added to the botanical literature (7). This tree has been named *Paramachaerium gruberi* and is known as sangrillo negro in the Puerto Armuluelles area of Panama, where it is esteemed as a durable heavy construction timber. Several other species were reported from Panama for the first time.

Exposures Sites.

Marine borer studies were conducted at two locations in the Canal Zone, one in the Pacific Ocean and the other in Miraflores Lake. The ocean samples were suspended from the pier on the Fort Amador causeway about 1-1/2 miles out from the natural shoreline, shown in figure 2a. In Miraflores Lake the samples were hung from a floating lock gate anchored approximately in the center of the lake, shown in figure 2b.

The Fort Amador site is a normal open tropical ocean water exposure with chloride concentration of the water approximately 17,000 parts per million. The incidence of teredo activity at this location for the five years prior to start of this study has been rated as very heavy by Clapp Laboratories (8). The *Limnoria* activity, however, was reported to be only moderate compared to other locations in the world.

Miraflores Lake is about one square mile in area and is located on the Pacific side of the canal between the second and third Pacific side locks. The average elevation of the lake is 58 feet above sea level. The water is brackish (approximately one-fiftieth the salinity of sea water), and the salinity varies with the season, rainfall, and number of lockages in the canal. Salinity at this site is reported for various seasons of the year during the exposure period in Table I. The Locks Division of the Panama Canal Company has reported intense teredo activity in this lake, causing some of the most costly damage suffered locally from these organisms. *Limnoria* have not been reported in this brackish water.

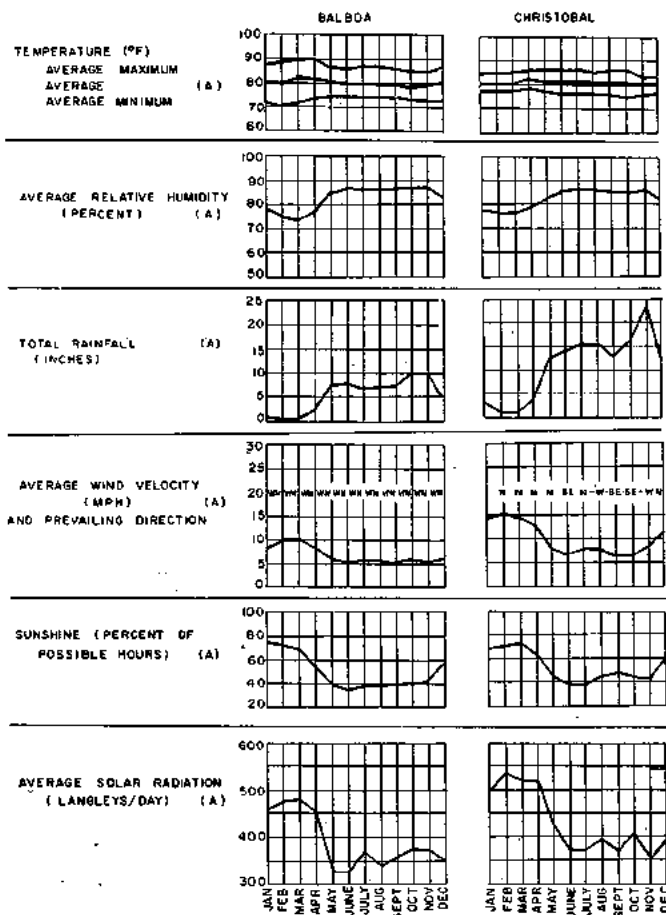


FIG. 3. — Canal Zone climatic conditions. Note: (a) Average records, 20 years minimum (b) Average records, 2-1/2 years.

Samples intended for exposure to fungus and termite attack were placed at three jungle locations. One is sheltered from sunlight and rainfall and is on the Atlantic side of the Isthmus (fig. 2e), another is in an unsheltered jungle area near Galeta Point, also on the Atlantic side of the Isthmus (fig. 2d), and the third is in an unsheltered area on the Pacific side of the Isthmus (fig. 2c). Climatic conditions relative to these exposure sites are shown in figure 3.

TABLE I

Salinity of Miraflores Lake.
Record of 2-1/2 years Sampling at Mid-Lake Test Site.

| DATE OF SAMPLE | CHLORIDE CONCENTRATION - ppm (*) | | |
|-----------------|----------------------------------|-------------|-------------|
| | Surface | 10-ft Depth | 25-ft Depth |
| 1958 : | | | |
| 3-26 | — | 486 | — |
| 4-11 | — | 483 | — |
| 5-14 | — | 453 | — |
| 6-2 | — | 413 | — |
| 6-18 | — | 432 | — |
| 7-17 | — | 437 | — |
| 8-7 | — | 457 | — |
| 9-5 | — | 450 | — |
| 10-2 | — | 278 | — |
| 11-20 | 226 | 227 | 261 |
| 12-8 | 320 | 321 | 318 |
| 1959 : | | | |
| 2-3 | — | 568 | 600 |
| 3-2 | 639 | 662 | — |
| 5-11 | 582 | 597 | 674 |
| 7-2 | 458 | 460 | 500 |
| 8-6 | 365 | 388 | 455 |
| 9-11 | 342 | 340 | 341 |
| 10-16 | 277 | 275 | 293 |
| 12-1 | 261 | 261 | 262 |
| 1960 : | | | |
| 1-6 | — | 314 | — |
| 2-11 | 375 | 370 | 431 |
| 3-23 | — | 522 | — |
| 4-24 | 479 | 476 | 502 |
| 6-9 | 319 | 337 | 316 |
| 8-2 | — | 347 | — |
| 8-31 | — | 273 | — |
| 9-21 | — | 277 | — |
| 10-24 | 211 | 213 | 232 |
| Average 1958-60 | — | 392(**) | — |

(*) Total chlorides by Silver Chromate Method-Scotts Standard Methods of Chemical Analysis.

(**) Pacific Ocean water at Fort Amador, C. Z. averages 17,400 ppm.

Test Procedures.

The investigation was set up as a two-part program. First it was planned to screen a large number of species by short term exposure to eliminate all those that were nonresistant; in the second part it is planned to continue long-term studies on all species that possess above average durability, and finally to select the best of these for studying as large specimens in and near the areas of proposed commercial use in the Canal Zone. The first part is the subject of this report.

Samples exposed at the Fort Amador and Miraflores

Lake sites were 1-1/2 x 3 x 18 inches. At Fort Amador all of the specimens were exposed at a depth of 3 to 5 ft. below mean low tide. Each rack contained 32 samples, two of which were untreated southern pine controls. Figure 4 shows a rack of samples being lowered into the water from the Fort Amador pier.

At Miraflores Lake the specimens were hung from a floating platform, the top specimen on the rack being 8 ft. below the surface and the bottom specimen 12 ft. below the surface. Each lake rack contained 10 samples plus one untreated southern pine control. The exposure elevations selected had proved to be the areas of heaviest marine borer attack during pilot tests conducted at each of the locations. The variation of incidence of attack with water depth for Fort Amador can be seen in figure 5. Four replicates from each log of each species were distributed throughout the exposure areas. However, when samples from two different trees of the same species were available, they were exposed in adjacent positions on the same rack to determine whether significant variations existed between trees of the same species.

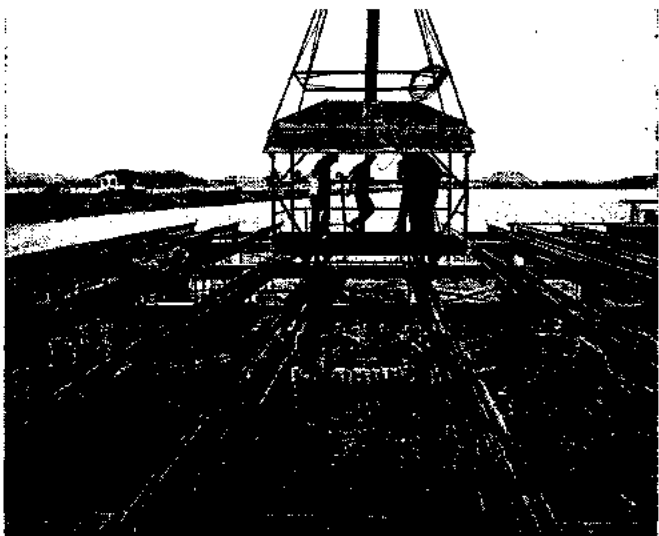


FIG. 4. — Exposure rack containing thirty-two samples being lowered into position in the Pacific Ocean at Fort Amador test pier, Canal Zone.

Samples exposed to termite and fungus attack at Galeta Point on the Atlantic side of the Isthmus and at Albrook Field Fuel Annex on the Pacific side were 1-1/2 x 1-1/2 x 18 inches and were exposed vertically with half the length of the stakes underground. Three replicates from one log of each species of wood were exposed in each of the stake test plots. One hundred and thirty six stakes of untreated southern pine were distributed throughout these two test areas as controls.

Prior to installation of samples in the Albrook site the soil in the test plot was excavated to a depth of one foot and thoroughly dry-mixed in a mechanical mixer with DDT powder to effect a concentration of 100 parts per million of DDT in the soil. The DDT was added in an attempt to prevent the entry of termites and thereby limit the biological attack to fungi (*).

At the Fort Sherman site, on the Atlantic side of the Isthmus, samples were 1/2 x 2 x 5 inch panels

(*) The treatment proved to be ineffective in excluding subterranean termites. The rate and intensity of attack on pine controls in this area was practically the same as in adjacent untreated soil.

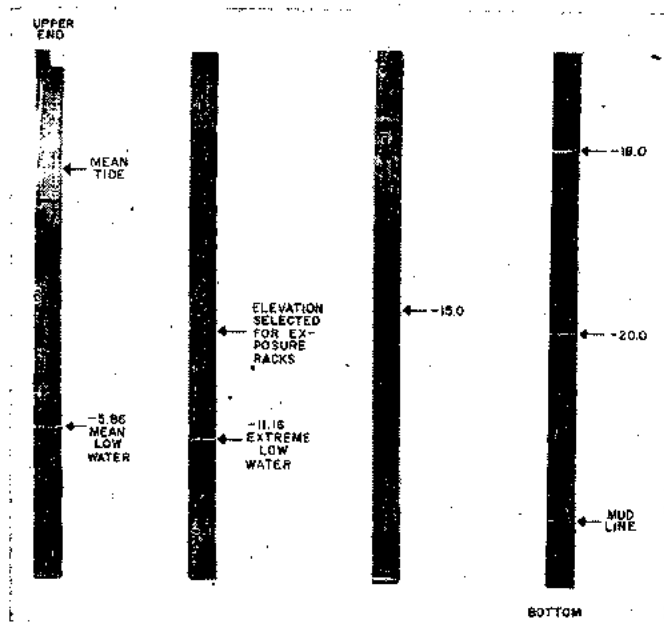


Fig. 5. — Variation in incidence of marine borer attack with depth of exposure at Fort Amador test pier. Section view through center of 30 ft by 4 x 4 inch fir column exposed six months from mud line to mean tide.

attached to 1 x 2 x 16 inch oak splines. Five samples and an untreated southern pine control panel were attached to each spline and spaced at intervals of 1/2 inch. Six replicates from each log were dispersed throughout the test area. The spline was placed in contact with the soil and the test panels were then about one inch above the ground. The purpose of this type of exposure was to minimize the effect of ground line fungal attack, while permitting free access to subterranean termites. The complete exposure area at this site was sheltered from rain and sun.

The chemical treatment of common woods to give them increased resistance to biological attack is a well known and effective method of imparting reliable durability to structural timbers. HUNT and GARRATT (9) list about 30 major preservatives that have been or are used in commercial treatment of wood. Many of these are effective under certain conditions and a number of them are currently used for protection from fungal or termite attack. For protection from marine borer attack coal tar creosote or a combination of coal tar and coal tar creosote are the only preservatives in general use and rather high dosages, which can be obtained only with effective pressure treatments, are required.

In the present studies no attempt was made to make a full scale investigation of a large number of wood preservatives, but it was decided that southern pine pressure-treated with creosote and with creosote coal tar solution should be included as a standard of comparison for the durable tropical woods. Pentachlorophenol treated specimens were included in the termite and decay studies. Table II lists the treated controls included in the study. Exposure procedures for each type of treated wood were the same as used for each species of untreated wood. A number of other chemical treatments were also studied and the results will be published separately.

All specimens exposed to marine borer attack at Fort Amador and at Miraflores Lake were inspected seven months and 14 months after installation. At Fort Amador one replicate of each species was removed

TABLE II

Treated Controls Used in Natural Deterioration Studies.

| MARINE BORER STUDIES (Ocean and Brackish Water) | Av. Retention (lb/cu ft) | Attack after 14 months |
|-------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Creosote | 33.9 | None. |
| 70/30 Creosote-Coal tar solution. | 23.5 | None. |
| Termite and Fungus Studies | Av. Retention (lb/cu ft) | Attack after 18 months. |
| Creosote : Stakes (*) | 8.9 | None. |
| Panels (**) | 10.9 | None. |
| Pentachlorophenol : Stakes (*) | 0.48 | None. |
| Panels (**) | 0.56 | None. |

(*) Stakes exposed at Galeta Point, C. Z. and Albrook Fuel Annex, C. Z.

(**) Panels exposed at Fort Sherman, C. Z.

at each inspection period. In addition all samples that were obviously heavily attacked at seven and 14 months were removed. No removals were made at Miraflores Lake after seven months of exposure, since none of the samples seemed to be heavily attacked. Two of the southern pine control panels were removed at this time and found to be slightly damaged. At the end of the 14-month exposure, the attack at Miraflores Lake exceeded that at Fort Amador in severity, and the same removal procedures were then employed.

Since it is sometimes difficult to ascertain the extent of damage by inspection of the exterior surfaces, each of the marine borer test pieces removed was sectioned longitudinally before inspection. For comparison of interior and exterior views of a heavily attacked panel see figure 6.

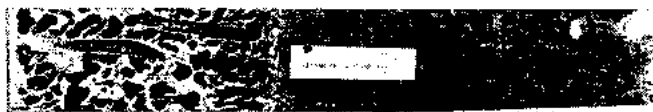


Fig. 6. — Partially cutaway view of a hard wood that has been heavily attacked by teredinidae borers. Interior damage is much greater than outward appearance signifies.

Upon inspection of sectioned samples a degree of attack rating was assigned. The six descriptive adjectives used to designate attack levels were: None, trace, slight, moderate, heavy, and very heavy. This rating system was based on that developed by WILLIAM F. CLAPP, Laboratories for rating marine borer damage (8). The method used in these Canal Zone studies differed slightly from CLAPP's in that heavy and very heavy ratings were combined and called very heavy; the moderately heavy rating then was considered to be heavy. All remaining ratings were identical.

The samples exposed to attack by termites and fungus were inspected at 6, 12, and 18 month intervals at each of the exposure sites. Inspection consisted of lifting the stake or panel, examining visually, and scraping and probing with a knife blade or other suitable instrument to determine the extent of damage. During

the 18-month inspection one stake of each species of wood remaining was removed from exposure and sectioned to determine more accurately the extent of internal deterioration.

At each inspection stakes and panels were graded for both decay and termite damage. The rating methods used closely parallel those described in AWPAS Standard Method for Field Testing with Stakes (10). Intensity of attack was rated by grading with one of six adjective

ratings: None, trace, slight, moderate, heavy, and very heavy. Stakes were rated separately on both above and below ground damage.

RESULTS

Comprehensive Summary.

A summarized evaluation of results of all exposures for periods of 14 and 18 months is presented in Table III.

Table 3
Comprehensive Summary of Results of
Woods Exposed to Biological Deterioration in the Tropics

| Alphabetical Listing of Woods by Generic Names | Common Names (from Area of Procurement) | Geographical Area of Procurement | Density of Wood A - Heaviest B, C, D, E, F - Lightest (*) | Resistance Rating (1 - High, 2 - Moderate, 3 - Low) | | | |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | Marine Borers (14 months) | | Subter- ranean Termites (18 months) | Terrestrial Decay (18 months) |
| | | | | Ocean Water | Brackish Water | | |
| Anacardium excelsum | Espave | Panama, R.P. | E | 3 | 3 | 2 | 3 |
| Andira inermis | Cocú | Canal Zone, R.P. | D | 3 | 3 | 2 | 3 |
| Aspidosperma megalocarpon (prob.) | Carreto, Alcarreto | Panama, R.P. | B | 2 | 3 | 2 | 2 |
| Astronium graveolens | Zorro, Zorrillo, Ron-Ron | Panama, R.P. Chiriquí, R.P. | C | 3 | 2 | 2 | 2 |
| Avicennia nitida | Mangle Salada | Canal Zone, R.P. | B | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Bombacopsis quinata | Cedro Espino | Panama, R.P. | E | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Bombacopsis sessilis | Celbo | Canal Zone, R.P. | F | 3 | 2 | 3 | 3 |
| Brosimum sp. (prob.) | Berba, Guayabo Blanco | Panama, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Bursera simaruba | Almacigo, Indio Desnudo | Canal Zone, R.P. | F | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Brysonima crassifolia | Nance | Canal Zone, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Calitris glauca | Australian Cypress Pine | Australia | D | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Calophyllum brasiliense | María | Panama, R.P. | E | 2 | 3 | 2 | 2 |
| Calycophyllum candidianum | Alazano, Lemonwood, Lancewood | Canal Zone, R.P. | C | 2 | 2 | 2 | 3 |
| Carapa slatei | Cedro Macho, Bateo, Tangaré | Bocas del Toro, R.P. Darien, R.P. | E | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Ceraps sp. | Cedro Vino | Panama, R.P. | E | 2 | 3 | 3 | 3 |
| Cariniana pyriformis | Chibuga, Albarco | Darien, R.P. | E | 2 | 2 | 1 | 2 |
| Caryocar costaricense | Henene | Darien, R.P. | B | 3 | 3 | 1 | 1 |
| Caryocar sp. | Ajo | Darien, R.P. | E | 3 | 3 | 1 | 2 |
| Caesia moschata | Bronze Shower | Canal Zone, R.P. | C | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Cedrela mexicana | Cedro Amargo | Panama, R.P. | F | 2 | 2 | 1 | 2 |
| Cedrela sp. | Cedro Granadino | Chiriquí, R.P. | F | 2 | 3 | 3 | 3 |
| Centrolebium ornocense | Amarillo de Guayaquil | Darien, R.P. | D | 2 | 3 | 1 | 1 |
| Chlorophora tinctoria | Mora | Panama, R.P. | E | 1 | 2 | 1 | 1 |
| Chrysophyllum cainito | Caimito, Star Apple | Canal Zone, R.P. | B | 1 | 2 | 1 | 3 |
| Colubrina glandulosa | Carbonero de Amunicion | Canal Zone, R.P. | B | 3 | 3 | 1 | 1 |
| Conocarpus erectus | Zarragosa | Canal Zone, R.P. | B | 1 | 2 | 1 | 1 |
| Copaifera aromatica | Cabimo | Panama, R.P. | D | 3 | 3 | 1 | 1 |
| Cordia alliodora | Laurel Negro | Bocas del Toro, R.P. | F | 1 | 2 | 1 | 3 |
| Cornus disciflora | Mata Hombro | Chiriquí, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Coumarouna oleifera | Almendro | Panama, R.P. | B | 2 | 3 | 1 | 1 |
| Croton panamensis | Sangre | Canal Zone, R.P. | E | 3 | 3 | 3 | - |
| Dalbergia retusa | Cocobolo | Panama, R.P. | A | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Dialium guianense | Tamarindo | Panama, R.P. | A | 1 | 2 | 1 | - |
| Dialyanthera obova | Miguelario | Bocas del Toro, R.P. | F | 3 | 3 | 3 | - |
| Dicorynia paraensis | Angelique, Basra Loos | Surinam | C | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Diphysa robinoides | Macano | Canal Zone, R.P. | B | 2 | 3 | 1 | 1 |
| Enterolobium cyclocarpum | Cororo | Canal Zone, R.P. | E | 2 | 3 | 1 | 1 |
| Erythrina glauca | Galito | Canal Zone, R.P. | F | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Eschweilera (prob.) | Guayabo Macho | Panama, R.P. | D | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Genipa americana | Jagua | Canal Zone, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Gillicidia sepium | Bola, Mata Raion | Canal Zone, R.P. | A | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Guaiacum officinale | Lignum Vitae | Central America | A | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Guarea longipetiolata | Chuchupaie | Chiriquí, R.P. | E | 2 | 3 | 1 | 2 |
| Guarea trichiloides | Guaragao | Panama, R.P. | C | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Hieronyma alchorneoides | Pantano | Chiriquí, R.P. | B | 1 | 2 | 1 | 3 |
| Hippomane mancinella | Manzanillo | Canal Zone, R.P. | E | 2 | 2 | - | - |
| Hura crepitans | Nuno | Canal Zone, R.P. | F | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Hymenaea courbaril | Algarrobo | Canal Zone, R.P. | C | 3 | 3 | 2 | 2 |
| Laloesia paniculata | Amarillo Negro | Canal Zone, R.P. | C | 3 | 3 | 1 | 2 |
| Laguncularia racemosa | Mangle Blanco | Canal Zone, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Lecythis ampla | Coco | Darien, R.P. | C | 3 | 3 | 1 | 2 |
| Lecythis or Mantikara | Coco | Darien, R.P. | A | 2 | 3 | 1 | 2 |
| Licania arborea | Raspa | Panama, R.P. | D | 1 | 2 | - | 3 |
| Licaria pittieri | Jigua Negro | Darien, R.P. | E | 2 | 3 | 2 | 3 |

(*) A - Extremely heavy, air dry specific gravity > 1.0; B - Very heavy, 0.9 - 1.0 air dry specific gravity; C - Heavy, 0.8 - 0.9 a.d.s.g.; D - Moderately heavy, 0.7 - 0.8 a.d.s.g.; E - Medium density, 0.5 - 0.7 a.d.s.g.; F - Light, a.d.s.g. < 0.5.

The last four columns (resistance rating) of this table give condensed results of durability of the individual wood species to each of the biological wood destroyers. Sea water and brackish water borer results are reported separately, since different species of *Teredinidae* were involved at these two sites, and since the results showed that there was a difference in amount and intensity of attack. The stake test plots on the Atlantic and Pacific sides of the Isthmus gave very similar results, with

variations between sites in almost all cases being practically no greater than variations observed for replicate stakes in a single plot. Therefore the ground durability ratings for both termites and fungus are composited from both stake exposure sites. The panel tests at Fort Sherman, because of the slower attack of termites and fungus on this type specimen, had much less significance in these short time tests and were referred to only when needed to classify the termite resistance of a few

Table 3 (Cont'd)
Comprehensive Summary of Results of
Woods Exposed to Biological Deterioration in the Tropics

| Alphabetical Listing of Woods by Generic Names | Common Names from Area of Procurement | Geographical Area of Procurement | Density of Wood A - Heaviest B, C, D, E, F - Lightest (*) | Resistance Rating (1 - High, 2 - Moderate, 3 - Low) | | | |
|------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | Marine Borers (14 months) | | Subter- anean Termites (18 months) | Terrestrial Decay (18 months) |
| | | | | Ocean Water | Brackish Water | | |
| <i>Lophira procera</i> | Borgassi, Ekki, Azobe, Iron Wood | Africa | A | 1 | 2 | 1 | 1 |
| <i>Lonchocarpus</i> sp. | Iguanillo | Canal Zone, R.P. | B | 3 | 3 | 2 | 3 |
| <i>Luehea seemanti</i> | Guácimo | Canal Zone, R.P. | E | 2 | 2 | 3 | 3 |
| <i>Magnolia sororum</i> | Vaco, Baco | Chiriquí, R.P. | E | 3 | 3 | 2 | 3 |
| <i>Manilkara bidentata</i> | Nispero Balata | Darien, R.P. | B | 3 | 3 | 1 | 1 |
| <i>Manilkara chicle</i> | Nispero Zapote | Canal Zone, R.P. | A | 3 | 3 | 1 | 2 |
| <i>Manilkara</i> sp. | Rasca | Panamá, R.P. | A | 2 | 2 | 1 | 1 |
| <i>Minquartia guianensis</i> | Crúlo, Manwood | Bocas del Toro, R.P. | C | 2 | 2 | 1 | 1 |
| <i>Mora oleifera</i> | Alcoroaque | Darien, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Myroxylon balsamum</i> | Bálsamo | Darien, R.P. | A | 3 | 3 | 1 | 1 |
| <i>Nectandra whitei</i> | Bambito | Panamá, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 2 |
| <i>Ocotea dendrodaphne</i> | Enslva, Instba | Darien, R.P. | C | 2 | 2 | 1 | 1 |
| <i>Ocotea rodiei</i> | Greenheart | British Guiana | B | 1 | 2 | 1 | 1 |
| <i>Paramachaerium gruberi</i> | Sangrillo Negro | Chiriquí, R.P. | C | 2 | 3 | 1 | 1 |
| <i>Pelluciera rhizophorae</i> | Palo de Sal | Canal Zone, R.P. | D | 2 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Peltogyne purpurea</i> | Nazareno | Panamá, R.P. | B | 3 | 3 | 1 | 2 |
| <i>Pemaclethra macroloba</i> | Gavilan | Bocas del Toro, R.P. | C | 2 | 3 | 1 | 2 |
| <i>Phoebe johnstonii</i> | Aguaatillo | Canal Zone, R.P. | E | 3 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Pinus caribaea</i> | Nicaraguan Pine | Nicaragua | E | 3 | 3 | 3 | - |
| <i>Pinus</i> sp. | Southern Yellow Pine | U.S.A. | F | 3 | 3 | 3 | - |
| <i>Pithecellobium mangense</i> | Uña de Gato | Canal Zone, R.P. | E | 1 | 2 | 1 | 2 |
| <i>Pithecellobium saman</i> | Rain tree | Canal Zone, R.P. | E | 3 | 3 | 2 | 3 |
| <i>Platymiscum pinarum</i> | Quiza | Panamá, R.P. | B | 1 | 2 | 1 | 1 |
| <i>Pouteria campechiana</i> | Mamecillo | Canal Zone, R.P. | A | 1 | 1 | 1 | 3 |
| <i>Pouteria chiricana</i> | Nispero de Monte | Canal Zone, R.P. | B | 1 | 2 | 2 | 3 |
| <i>Prioria copalifera</i> | Cativo | Canal Zone, R.P. | E | 3 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Pseudotsuga menziesii</i> | Douglas Fir | U.S.A. | E | 3 | 3 | 3 | 1 |
| <i>Quercus</i> sp. | Native Oak, Roble | Chiriquí, R.P. | B | 3 | 3 | 3 | - |
| <i>Rizophora brevistylis</i> | Mangle Rojo - Pacific | Panamá, R.P. | A | 3 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Rizophora mangle</i> | Mangle Rojo - Atlantic | Canal Zone, R.P. | B | 3 | 3 | - | 3 |
| <i>Sterculia apetala</i> | Panama | Canal Zone, R.P. | F | 3 | 2 | 3 | 3 |
| <i>Swarzizia panamensis</i> | Cutarro | Darien, R.P. | B | 2 | 3 | 1 | 1 |
| <i>Swarzizia simplex</i> | Naranjillo | Canal Zone, R.P. | B | 3 | 2 | 2 | 3 |
| <i>Sweetia panamensis</i> | Malvecillo | Panamá, R.P. | B | 2 | 3 | 1 | 2 |
| <i>Sweetia macrophylla</i> | Mahogany, Csoba | Panamá, R.P. | E | 2 | 3 | 1 | 2 |
| <i>Symphonia globulifera</i> | Sambogum, Certillo | Bocas del Toro, R.P. | E | 3 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Tabebuia chrysantha</i> | Guayacán Negro | Panamá, R.P. | A | 2 | 3 | 1 | 1 |
| <i>Tabebuia guayacan</i> | Guayacán | Chiriquí, R.P. | A | 1 | 2 | 1 | 1 |
| <i>Tabebuia pentaphylla</i> | Roble de Sabana | Panamá, R.P. | E | 2 | 2 | 2 | 2 |
| <i>Tectona grandis</i> | Canal Zone Teak | Canal Zone, R.P. | E | 2 | 2 | 1 | 2 |
| <i>Tectona grandis</i> | Burma Teak | Burma | E | 1 | 2 | 1 | 3 |
| <i>Terminalia amazonia</i> | Amarillo | Panamá, R.P. | C | 2 | 3 | 1 | 2 |
| <i>Terminalia catappa</i> | Almond | Canal Zone, R.P. | E | 1 | 2 | 2 | 3 |
| <i>Terminalia myriocarpa</i> | Dallence | Canal Zone, R.P. | E | 2 | 2 | 3 | 3 |
| <i>Terstroemia seemanti</i> | Manglillo | Canal Zone, R.P. | E | 2 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Tetragastris panamensis</i> | Anime | Darien, R.P. | B | 3 | 3 | 1 | 2 |
| <i>Tetrathylacium johnsonii</i> | Macho | Canal Zone, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Tratnickia aspera</i> | Carajo | Canal Zone, R.P. | F | 3 | 3 | 3 | - |
| <i>Trichilia tuberculata</i> | Alfaje | Canal Zone, R.P. | C | 2 | 2 | 3 | 3 |
| <i>Vatairea</i> sp. | Amargo-Amargo | Panamá, R.P. | E | 3 | 3 | 2 | 3 |
| <i>Virola koehnyi</i> | Bogamani, Gorogán | Chiriquí, R.P. | F | 3 | 3 | 3 | - |
| <i>Virola sebifera</i> | Mancha | Chiriquí, R.P. | E | 3 | 3 | 3 | - |
| <i>Vitex floridula</i> | Cuajado | Canal Zone, R.P. | D | 3 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Yochysia ferruginea</i> | Mayo | Canal Zone, R.P. | F | 2 | 3 | 3 | 3 |
| <i>Youcaipoua americana</i> | Acapú | Brazil | B | 1 | 2 | 1 | 1 |
| <i>Zanthoxylum belizege</i> | Acabú, Arcabú | Panamá, R.P. | F | 2 | 3 | 2 | 3 |
| Unknown | Macana Blanco | Panamá, R.P. | A | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Unknown | Yasca | Darien, R.P. | E | 1 | 2 | 3 | 3 |
| Unknown | Sigua | Panamá, R.P. | E | 2 | 3 | 3 | 3 |
| Unknown | Naranjillo | Chiriquí, R.P. | D | 2 | 2 | 3 | 2 |

woods that were rapidly destroyed by decay in the stake tests.

When all replicates of all exposures for two or more inspection periods are considered, quite a voluminous amount of data has been collected; all of this evidence was sifted, weighed, and evaluated to establish in which resistance group each wood species should be assigned in Table III. The three-category system of low, medium, and high resistance was used to simplify the table.

1° Highly resistant woods given the No. 1 rating were only slightly attacked or completely unattacked for all specimens exposed for the 14- or 18-month exposure periods.

2° Moderately resistant woods are those which were attacked to some extent but probably not sufficiently to seriously impair structural qualities.

3° Low resistance woods have little or no natural resistance, with heavy or very heavy attack being noted on most or all of the samples.

It is believed that additional grading subdivisions for these initial short term results would be superfluous and tend to imply fictitious accuracy.

Photographic examples of typical attack levels represented by the three rating categories are shown for termites and marine borers in figures 7 and 8.

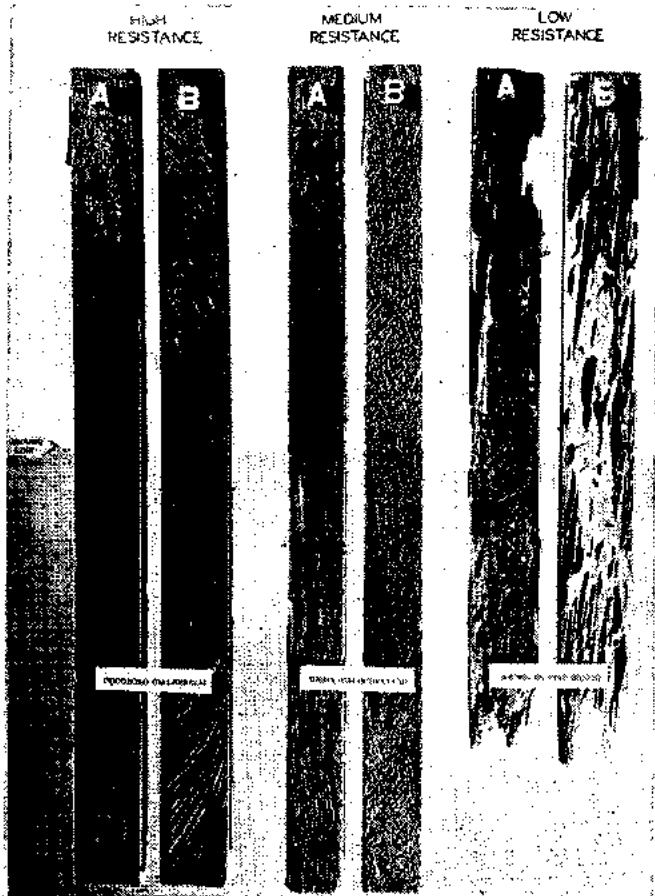


FIG. 7. — Exterior and interior sectional views of stakes selected as typical of a high, medium, and low resistance to subterranean termites.

In the first column of Table III the scientific names of the woods are listed alphabetically, with both genus and species shown if known. The most used common name from the region where the sample was obtained is

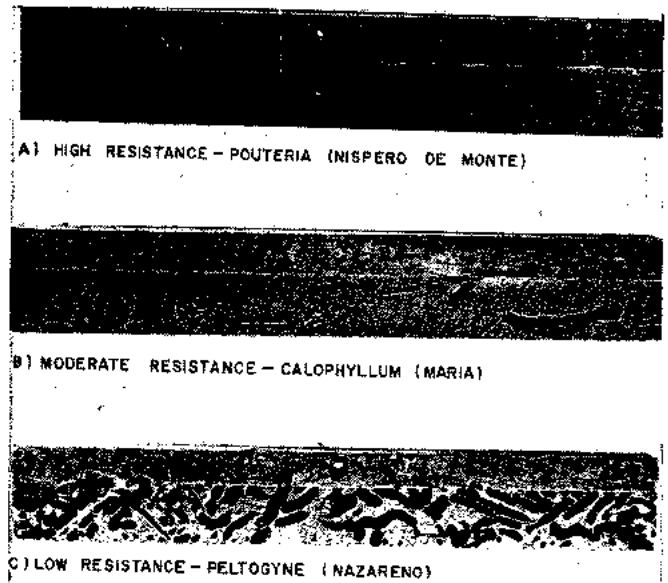


FIG. 8. — Examples of high, moderate, and low resistance to marine borers in tropical sea water, Fort Amador, C.Z.

given in column 2. The large number of common names used for some of these woods is quite confusing, and no attempt has been made to give more than one or two of the best known. With the genus identified, it is possible to refer to works on tropical forestry and botany to obtain many other common names for most of the woods (*). The area from which each sample was procured is shown in column 3.

The great majority of the woods collected came from the Republic of Panama, and these have been broken down to show from which province of Panama the sample was obtained, such as Darien, R. P., or Panama, R. P., etc. Figure 9 is a map of Panama showing location of provinces and timber resources as reported

(*) "Timbers of the New World" (11) is especially recommended. "Flora of the Canal Zone" (12) and "Rain Forests of Golfo Dulce" (13) also have excellent lists of common names.

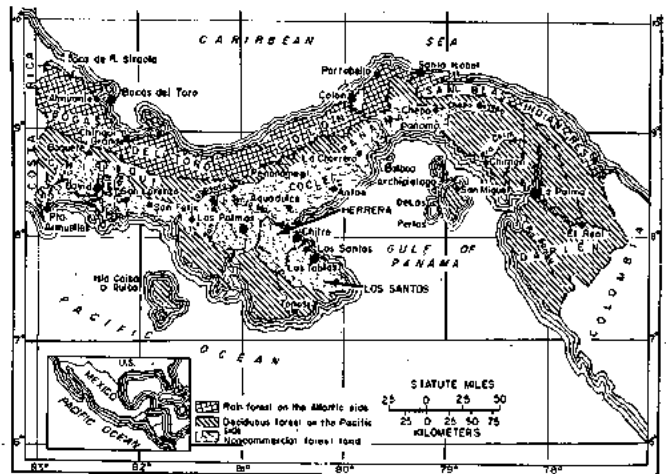


FIG. 9. — Map of Panama location of forest types.

by GARVER (14). The woods coming from other countries are known to the export market and only the general area of procurement is given, e.g., southern pine, U.S.A.

Approximate densities of the samples tested are given in column 4 of Table III. Exact specific gravities have not been determined, since variations in density of wood from different trees and even different pieces from the same tree did not warrant the effort of precise determinations on the large number of samples. Sufficiently accurate results to classify the samples into five groups were obtained by float or no-float tests in four different liquids having specific gravities of 1.0, 0.9, 0.8, and 0.7. Specific gravities of woods lighter than 0.7 were obtained by pycnometer methods. All specific gravity samples were small pieces of representative material that had been thoroughly air-dried for two years at an average relative humidity of 35 percent.

Marine Borer Resistance.

Marine borer damage to wooden structures is almost invariably caused by the combined or separate attack of three principal types of organisms. *Limnoria*, isopod crustaceans usually not over 1/8 inch in length, damage wood essentially by surface attack. Shallow, interlocking burrows are drilled by the organism's mandibles and natural erosion usually rapidly washes away the interstices between burrows, thereby reducing the diameter of the timber attacked. Heavy *Limnoria* infestation can cause a reduction in the diameter of a pile of 1/2 to 1 inch per year. Of the marine wood borers, *Limnoria* are least affected by coal tar creosote treatment of wood, the most common treatment for the preservation of wood marine structures.

Possibly the most familiar wood-boring marine organisms are those in the teredine borers of the phylum Mollusca. These borers, commonly called "shipworms", are relatives of the common bivalves, such as the clams and oysters. The teredine borers enter wood in the embryonic state and spend the rest of their lives imprisoned therein. Their burrows are continually enlarged to accommodate their growth, and extensive damage can result with few traces visible on the surface.

The pholads, also molluscan, frequently burrow in rocks along the sea coast but sometimes enter wood. Normally the pholads are not a very serious problem, since the population level is usually low.

In this, the screening phase of the investigation, determination of resistance to teredine borers was the primary objective of the studies. The site at Fort Amador had been evaluated by Clapp Laboratories (8) and was reported to be very heavily infested with teredine borers. The test site in Miraflores Lake was not as well classified, but engineers of the Panama Canal Company were aware that in this brackish water heavy damage was caused by marine borer attack, and Clapp Laboratories test panels at the Pacific end of the lake showed very heavy attack by *Teredo*. A section through an untreated pine fender timber used in the Panama Canal on the Pacific end of Miraflores Lake can be seen in figure 10.

During the 14-month exposure period covered by this report similar results in these waters were observed. The first inspection, after a seven-month exposure, revealed that all the pine control panels in the ocean at Fort Amador were very heavily attacked by teredine borers, and after 14 months only small pieces of the controls remained. Control pieces installed at Fort Amador for the second seven-month period showed that intensity of attack during this exposure interval was about the same as for the first seven months.

The first seven-month inspection of pine control pieces from Miraflores Lake indicated that the initial



FIG. 10. — Marine borer damage to Panama Canal fender timbers, Miraflores Locks, untreated pine.

rate of attack was lower than in the ocean; however, in the second seven-month period destruction in the lake was very rapid and equaled or exceeded that observed at Fort Amador. It is assumed that the borer population had to build up to this newly available food supply in the mid-lake area.

Classification of the borer species was performed by William F. Clapp Laboratories, Duxbury, Massachusetts. Mr. Albert P. Richards, President of that laboratory, was present and acted as consultant in the inspection and rating for seven-month and 14-month removals. Some of the *Teredinidae* species identified in the wood samples at Fort Amador were: *Bankia caribbea*, *B. zeleki*,

B. cieba, *B. katherinae*, *B. gouldi*, *B. destructa*, *Teredo trulliformis*, *T. panamensis*, *T. diegensis*.

Only one species of marine boring organism has been identified at the Miraflores Lake site. This is *Teredo healdi*, well known in the brackish waters of Lake Maracaibo, Venezuela, and one of the few species of the teredine borers able to live in waters of such low salinity. No *Limnoria* or pholads were found in the lake.

The single species found at Miraflores Lake was more destructive to most woods than the combined borer species found in the Pacific Ocean samples. Twenty-one woods were rated as highly resistant to ocean borers for 14-month exposure, while only three were found highly resistant to the *Teredo healdi* for the same period. Table 4 lists the wood species found to have high resistance to marine borers at each of the locations. Many of the reputedly high-resistance woods, such as: *Ocotea rodiei* (greenheart), *Lophira procera* (bongassi), *Vouacapoua americana* (acapu), and *Gallitris glauca* (Australian cypress pine) were practically unattacked by ocean borers but were only moderately resistant to *Teredo healdi* in the lake. Examples of this difference can be seen in figure 11, which shows sections of greenheart and

TABLE IV

Woods Found Highly Resistant to Marine Borers
for 14 Months (Generic Names).

| A) Sea water - Pacific Ocean (Fort Amador). | |
|---------------------------------------------|--------------------------|
| Callitris glauca. | Lophira procera. |
| Chlorophora tinctoria. | Ocotea rodiei. |
| Chrysophyllum cainito. | Pithecellobium magense. |
| Conocarpus erectus. | Platymiscium pinnatum. |
| Cordia alliodora. | Pouteria campehiana. |
| Dalbergia retusa. | Pouteria chiricana. |
| Dialium guianense. | Tabebuia guayacan. |
| Dicornia paraensis. | Tectona grandis (Burma). |
| Hieronyma alchorneoides. | Terminalia catappa. |
| Licania arborea. | Vouacapoua americana. |

| B) Brackish water (Miraflores Lake). | |
|--------------------------------------|--|
| Dalbergia retusa. | |
| Dicornia paraensis. | |
| Pouteria campehiana. | |

bongassi after exposure in the ocean and lake for 14 months. The fact that a wood is not resistant to the lake borers does not necessarily condemn the material for use in ocean exposure, but it does show that its natural resistance is not effective under all conditions.

Only three of the 114 species studied were rated highly resistant in both environments for the full 14-month exposure period. These three outstanding woods were: *Dalbergia retusa* (cocobolo), *Pouteria campehiana* (mamecillo), and *Dicornia paraensis* (angelique).

In the brackish lake water at Miraflores only the three species named above of the 114 studied were rated highly resistant after 14-month exposure, while 69 species were in the low or nonresistant category. The remaining 42 were found to be moderately resistant. All species

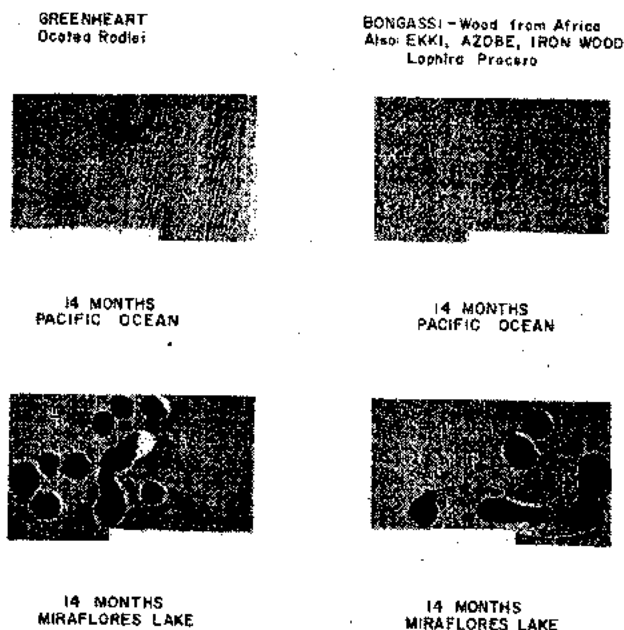


FIG. 11

that were rated moderately or highly resistant in the lake for 14 months were equally good or better in the ocean, indicating that the brackish water exposure was a more severe criterion of overall resistance to *Teredinidae* than ocean exposure.

In the 14-month Pacific Ocean exposure at Fort Amador 21 species were found to be highly resistant; 51 were nonresistant, and 42 were considered moderately resistant.

The few species that possess all-around high resistance will undoubtedly draw more attention, but the large number of low resistant woods found are also significant, as the negative results obtained can prevent costly misapplication of the nonresistant tropical timbers.

Species resistant to marine borers were generally of high density. The three woods found to be highly resistant in the brackish water were all hard and heavy, specific gravities ranging from 0.88 for angelique to 1.05 for cocobolo. In Pacific sea water, too, most of the resistant species were hard, heavy woods, but not invariably so. One of the major exceptions was *Cordia alliodora* (laurel negro), a wood of only 0.42 specific gravity, which was found to have high resistance to *Teredinidae*. A few of the medium density woods also were revealed to have better than average resistance to borers.

However, some of the heaviest woods, such as *Rizophora* (red mangrove), *Manilkara nispero*, and *Myroxylon* (balsamo) were rapidly and heavily attacked by *Teredinidae*. Seven-month damage on two species of *Rizophora*, specific gravity 1.0, can be seen in figure 12. Even *Guaiacum officinale* (lignum vitae), the densest wood included in the present investigation, specific gravity 1.23, was no more than moderately resistant for 14 months.

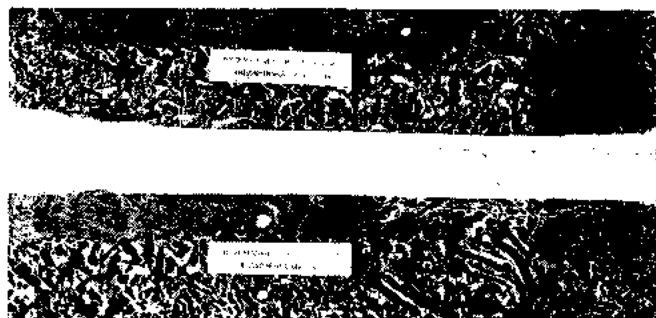


FIG. 12. — Heavy marine borer damage obtained on two different species of red mangrove (*Rizophora*) after only seven months under tropical sea water, Fort Amador, Canal Zone.

It is recognized that any given species of wood growing under various silvicultural conditions can have very different properties in its resistance to destructive organisms. However, in these marine borer exposure studies duplication of results for replicate panels in the same exposure were, in general, very good; and samples from different logs of the same species usually were similar in resistance rating. This effect was most apparent when all panels that had been exposed for 14 months had been removed from exposure and sectioned, with replicates from different logs juxtaposed.

As shown in Table II none of the creosote or creosote-coal tar treated southern pine control specimens were attacked in either environment during this period. No exact comparison between the life of these treated specimens and the more resistant species can be made yet but it would not be surprising if the treated specimens proved to have a much longer life.

Termites are social insects found throughout the tropics and much of the temperate zone. In spite of the common name "white ants", they are not related to the ants but are actually distantly related to the roaches. They are usually divided into two groups, the drywood termites (including the damp wood termites) and the subterranean termites. The drywood termites live solely in the wood but the colonies are relatively small and they are a serious problem in only a few places. The subterranean termites must maintain a contact with the earth, hence the frequent observation of tunnels over walls or foundations between infested wood and the ground. The termites of this type are capable of forming large colonies which can cause serious damage to unprotected wooden structures in a short period of time.

HUNT and GARRATT (9) report that in the United States termites have assumed a position of major importance among the organisms responsible for the destruction of wood in service. An accurate appraisal of the damage caused by termites is impossible, but damage to buildings alone amounts to millions of dollars annually. Most of this damage is due to subterranean termites. In Panama the destruction of unprotected nonresistant wooden structures can be spectacularly rapid, principally because of the abundance of the subterranean species, *Coptotermes niger*. Other important species found in Panama are: *Heterotermes convexionelatus*, *Heterotermes tenuis*, and *Masutitermes cornigera*.

WOLCOTT (15) in studies made in Puerto Rico rated a large number of wood species with respect to their resistance to the West Indian dry wood termite, *Cryptotermes brevis*. Many of the wood species evaluated are among the woods included in the present studies. In 1958 the Navy Caribbean Area Public Works Office compiled the latest information on the resistance of different woods to biological attack including Wolcott's work. However, concerning resistance of tropical woods to the more destructive subterranean termites, very little data on controlled exposure tests of a large number of species could be found.

A summary of the termite resistance determined for each species of wood tested can be found Table III. In addition to this specific information for each wood, some interesting general results were obtained from the termite studies. Fifty-three of the 114 tropical wood species tested were found highly resistant to termites, 38 species were rated nonresistant and the remaining 20 are considered moderately resistant. The 53 woods found to have high resistance to subterranean termites for 18-month exposure on both the Atlantic and Pacific sides of the Isthmus of Panama are listed in Table V.

A few species of soft woods appeared to be particularly attractive to termites; stakes of *Bursera simaruba* (almácigo) and *Dialyanthera otoa* (miguelario) were completely destroyed before any of the other woods were attacked to any significant extent. All the dispersed replicate samples of these two species were consistently attacked at each of the three different exposure sites. Southern pine, the control wood, was only slightly more resistant; almost invariably the pine control stakes which were distributed generously throughout the test areas were attacked very quickly. Only in the panel tests where pine was attached to oak holders was there some inconsistency of attack on pine controls. Since the North American white oak is also a favorite of these termites, they occasionally preferred to stay in the oak; and as a result a few of the pine controls in this type exposure were unattacked for 18 months.

Stake tests seemed to give much more rapid and reliable results for the termite resistance investigation than the sheltered panel specimens. Although with more exposure time the panels appear to be following

TABLE V

Woods Found Highly Resistant to Subterranean Termites for an 18-Month Exposure in both the Atlantic and Pacific Side Stake.

| TEXTS (Generic Names) | |
|---------------------------|---------------------------|
| Bombacopsis quinata. | Cedrela mexicana. |
| Callitris glauca. | Centrolobium orinocense. |
| Cariniana pyriformis. | Chrysophyllum tinctoria. |
| Caryocar sp. | Chrysophyllum calinito. |
| Cassia moschata. | Colubrina glandulosa. |
| Conocarpus erectus. | Minuartia guianensis. |
| Copaifera aromatica. | Myroxylon balsarium. |
| Cordia alliodora. | Ocotea dendrodaphne. |
| Coumarouna oleifera. | Ocotea rodiei. |
| Dalbergia retusa. | Paramachaerium gruberi. |
| Dialium guianense. | Peltogyne pupurea. |
| Dicornia paraensis. | Pentaclethra macroloba. |
| Diphysa robinoides. | Pithecellobium mangense. |
| Enterolobium cyclocarpum. | Platymiscium pinnatum. |
| Gliricidia sepium. | Pouteria campechiana. |
| Guaiacum officinale. | Swartzia panamensis. |
| Guarea longipetiolata. | Sweetia panamensis. |
| Guarea trichilioides. | Swietenia macrophylla. |
| Hieronyma alchorneoides. | Tabebuia chrysantha. |
| Lafoesia puniceifolia. | Tabebuia guayacan. |
| Lecythis or Manilkara. | Tectona grandis (Burma). |
| Lophira procera. | Tectona grandis (Panama). |
| Manilkara bidenta. | Terminalia amazonia. |
| Manilkara chicle. | Tetragastris panamensis. |
| Manilkara sp. | Vouacapoua americana. |

the same patterns of resistance as the stakes, correlation between replicates, with the exception of the highly attractive woods for which all samples were heavily attacked, is generally not as good with the panels as with the stakes. The masking effect of decay which was expected to be a problem with the stakes was not a serious one. Apparently the termite attack was not deterred by the presence of fungus activity in the wood; but whether it was accelerated by the presence of fungus in some woods is undetermined.

Forty-one of the 65 hard, heavy woods tested, specific gravity greater than 0.7, were found to have high resistance to subterranean termites for 18 months. A longer exposure period will be required before the best of these can be screened out. Of greater general interest, because of their more usable weight, are the medium and light density woods with high termite resistance. Ten species of the 32 medium density woods and two of the 14 light woods showed exceptionally high resistance, considering their low density.

These woods of medium and light weight found to have high termite resistance for the first 18 months of exposure were *Bombacopsis quinata* (cedro espino), *Cariniana pyriformis* (chibuga, alcarco), *Caryocar* sp. (ajo), *Chlorophora tinctoria* (mora), *Enterolobium cyclocarpum* (corotu), *Guarea longipetiolata* (chuchupate), *Pithecellobium mangense* (una de gato), *Swietenia macrophylla* (mahogany), *Tectona grandis* (Canal Zone teak), *Tectona grandis* (Burma teak), *Cedrela mexicana* (cedro amargo) and *Cordia alliodora* (laurel negro).

No termite attack was observed on either creosote or pentachlorophenol treated control specimens during this period as shown in Table II. No comparison can be made yet between the effectiveness of the chemical treatments and the natural resistance of the resistant species.

Resistance to Jungle Decay.

Decay of wood is the result of activities of low forms of plants known as wood-destroying fungi. Under favorable conditions the fungi spread through the wood in all directions from the point of inception, usually passing from cell to cell through bore holes which they form in cell walls. Favorable conditions for decay are an optimum moisture range, suitable temperature, food, and air (9).

Few of the decay-producing fungi are able to attack all kinds of wood, and some woods seem to be practically immune to most of the varieties. In the jungle soil there are a great number of fungi available and conditions of temperature and moisture are ideal for their activities. Stake samples in this soil provide a very severe test of a wood's resistance to decay. In the stake tests in which half of the specimen is underground the wood is exposed with a moisture gradient from air dry at the top to saturation at the bottom. At various elevations optimum moisture conditions occur for growth of different fungi. The heaviest attack usually occurred close to the ground-line; often the wood above and below ground appeared completely unaffected, while that close to the ground had lost most of its strength.

Although fungal decay damage usually developed more slowly than termite damage, the number of species possessing high resistance to decay was considerably less than the 53 with high termite resistance. The specific results given in Table III show that thirty of the woods were rated highly resistant to decay after 18-month exposure, while for the same period 46 were classed as having low resistance. Twenty-eight were considered moderately resistant, and ten could not be rated because of the masking effect of rapid termite attack. A list of the wood species found to have high decay resistance in both the Atlantic and Pacific side stake tests is given in Table VI.

TABLE VI

Woods Found Highly Resistant to Decay for an 18-Month Exposure in both the Atlantic Side and Pacific Side Stake Tests (Generic Names).

| TESTS (Generic Names) | |
|---------------------------|-------------------------|
| Bombacopsis quinata. | Lophira procera. |
| Caryocar costaricense. | Manilkara bidentata. |
| Cassia moschata. | Manilkara sp. |
| Centrolobium orinocense. | Miquartia guianensis. |
| Chlorophora tinctoria. | Myroxylon balsamum. |
| Colubrina glandulosa. | Ocotea dendrodaphne. |
| Conocarpus erectus. | Paramachaerium gruberi. |
| Copaifera aromatica. | Platymiscium pinnatum. |
| Coumarouna oleifera. | Pseudotsuga taxifolia. |
| Dalbergia retusa. | Swartzia panamensis. |
| Diphysa robinoides. | Tabebuia chrysantha. |
| Enterolobium cyclocarpum. | Tabebuia guayacan. |
| Gliricidia sepium. | Vouacapoua americana. |
| Guaiacum officinale. | |
| Guarea trichilloides. | |

As with other wood-destroying organisms, fungi showed a preference for light soft woods; of the 30 woods that were highly resistant 26 were hard and heavy, with specific gravity greater than 0.7. Only three medium density species, *Bombacopsis quinata* (cedro espino), *Enterolobium cyclocarpum* (corotu), and *Chlorophora tinctoria* (mora) received high resistance ratings for an

18-month exposure. Because of the importance of decay resistance in wood for any type of service, all three of these woods will be discussed in the next section under "Woods of Special Interest".

No fungus attack was found on the creosote or pentachlorophenol treated control specimens during this period and no comparisons can be made yet between the effectiveness of the treatment and the resistance of the best species of untreated wood.

Several times during the course of these studies attention was directed to Gatun Lake. In this lake there has been a screening test of tropical woods on a grand scale. When the lake was filled 50 years ago, a large area of tropical forest was partially submerged. Now, at times of low water level, the profusion of stumps gives evidence of the thick forests that once stood on this ground. The underwater portions of the trees have remained apparently free from any biological deterioration. This is not surprising, since this is fresh water and there are no marine borers, and the moisture content of the submerged wood would be too high for fungus or termites. The upper portions, however, were evidently vulnerable to air-borne spores of wood-destroying fungi. These dead trees protruding from the lake offered a complete moisture gradient in a warm tropical atmosphere, and fungus attack was probably severe. Tree-nesting and drywood termites also must have contributed their share to the downfall of these forests.

In spite of many years of exposure to these extreme conditions some of the trees have not been felled, either by attack from the biological organisms or from the effects of natural weathering for half a century. Some even stand with their branches, almost down to twig size, still intact. Figure 13 shows a few views of these lonely trees that have outlasted the forest that once surrounded them.



FIG. 13. — A few of the surviving trees in Gatun Lake after 50 years of partial inundation by fresh water. Pictures made during period of extreme low water show stump of some of the nonsurvivors.

Twenty-five standing trees from various parts of the lake have been sampled. Of these, twenty-two were *Tabebuia guayacan* (guayacan), one was *Swartzia panamensis* (cutarro), one was *Manilkara dariensis* (nispero), and one has not been definitely classified. The woods were all extremely hard and heavy and very sound. Guayacan seems to be the predominant species remaining in the lake, and it appears to be the best preserved of those examined.

Only a relatively small portion of the accessible areas of the lake has been surveyed and from this type of evidence it cannot be determined which species were not durable. For example, mahogany may not be represented because of selective logging before the flooding, or perhaps none grew in the area sampled. There is no doubt, however, about the excellent durability of those still standing; and reference to ratings shown in Table III reveal that all three of the identified woods, *Tabebuia guayacana* (guayacan), *Swartzia panamensis* (cutarro), and *Manilkara dariensis* (nispero) were highly resistant to termites and decay in the 18-month stake tests.

Wood Species of Special Interest.

In the quest for resistant woods, an ideal discovery would be a timber that would be highly resistant to all biological deterioration, and of sufficient size and quantity to be worthwhile commercially. A glance down the list in Table III will show the small number of woods rated highly resistant in all categories. Only *Dalbergia retusa* (cocobolo) can be considered highly resistant in all the environments. Unfortunately this is not a commercially useful timber because of its extremely high density and relative scarcity. Any woods that were moderately resistant in Miraflores Lake and highly resistant in all other environments should certainly be considered exceptional. In this high all-around resistance category were *Chlorophora tinctoria* (mora), *Conocarpus erectus* (zarragosa), *Gliricidia septium* (bala), *Ocotea rodiei* (greenheart), *Platymiscium pinnatum* (quirá), *Tabebuia guayacana* (guayacan), and *Vouacapoua americana* (acapu). Two other woods were highly resistant to everything except jungle decay at the ground line

and are also worthy of note. These two were *Dicorynia paraensis* (angelique) and *Bouteria campechiana* (mamecillo).

Practically, high resistance to all environments is not a necessity, since it is improbable that a wood would be subjected to all types of attack in the same structure. Any species that possesses high resistance to the borers in the sea and moderate to high resistance in the brackish lake water should be of considerable interest for its underwater durability, and those exhibiting high durability to both termites and decay in the stake tests are worthwhile considering for their above water durability. Woods described in ref. (16) possessed a high degree of resistance to one or more of the exposures, and either because of this resistance or because of other features are considered to be of special interest.

Of special local interest in the Canal Zone and Panama are the woods of common usage or occurrence in the area. Most of these will not be found among those listed in ref. (16) because not many of them were found to have high resistance properties, and a surprising facet of this investigation was the discovery of the number of common woods that had low resistance to all of the tropical biological wood destroyers. Such woods as *Prioria copaifera* (cativo), *Anacardium excelsum* (espave), *Rizophora mangle* (red mangle), *Mora oleifera* (alcornoque), *Vatairea* sp. (amargo-amargo), and *Curupa slateri* (tangare) showed no notable resistance in any environment in these studies. This does not mean that none of these are good structural timbers, but it does indicate that they should not be used unless protected against biological deterioration. It is unfortunate that the low resistance of these commonly used woods has had a detrimental effect on the reputation of all tropical woods in the area.

CONCLUSIONS

1° The large number of wood species showed great variability in their natural resistance to biological wood destroyers. For the 14-month exposure period marine borer resistance of the 114 different woods varied over a complete range from very heavy attack to no attack. Likewise, for the 18-month exposures to termites and decay, a complete range of resistance for the various woods was indicated. Thus for each environment studied some species of woods were discovered that were immune to the wood-destroying organisms present.

2° The hard, heavy wood group included a proportionally larger number of the resistant species in each environment, but there were many nonresistant heavy woods and some very resistant light woods, indicating that properties other than density contribute to the natural resistance of wood.

3° Nonresistance in all tropical environments was found for about 1/3 of the 114 species investigated. These nonresistant woods should not be used in permanent structures in any tropical environment without proper preservative treatment.

4° Some of the woods that were relatively unknown were found to have high resistance in one or more environments and these species may have considerable potential as special purpose construction timbers.

5° The perfect timber, resistant to everything, occurring in large size and plentifully was not found. Only one species, *Dalbergia retusa* (cocobolo), was highly resistant in all environments but its potential as a commercial timber appears to be limited.

6° *Teredo healdi*, in the brackish water of Miraflores Lake, were found to be more destructive than the marine borers in the ocean and many of the well-known borer resistant woods such as ekki, greenheart, and acapu were practically unattacked in the tropical ocean, but were damaged in the brackish water environment.

7° Several of the relatively unknown Panamanian woods such as *Chrysophyllum cainito*, *Dalbergia retusa*, and *Bouteria campechiana* seem to be resistant to marine borers for the period tested, and the source of their high resistance should be worth investigating.

8° The ocean marine borer resistance of at least one low density wood was outstanding. This was laurel negro (*Cordia alliodora*) a plentiful and fast growing species in Panama.

9° Subterranean termites attack certain woods very rapidly, but they are very selective and 53 of the 114 woods tested were resistant to termites for the 18 months. Longer exposure periods are expected to disclose more information on the relative termite resistance of these woods.

1° Thirty-two of the 114 tropical woods tested as stakes in jungle soil were excellent in resistance to decay for the 18-month exposure. Longer exposure periods will probably establish more precise decay ratings of these woods.

11° Woods that were high in decay resistance were generally very resistant to termites also. Some of these woods such as *Bombacopsis quinata*, *Copaifera aromatica*, *Chlorophora tinctoria* and *Paramachaerium gruberi* seem to have excellent properties for use as durable construction timbers.

12° A few hard, heavy woods are able to resist tropical fungi for a great number of years. Sound trees still standing after 50 years of partial inundation in Gatun Lake were identified as *Tabebuia guayacana*, *Swartzia panamensis*, and *Manilkara dariensis*.

1° Longer term exposures on treated samples and the exceptionally durable tropical woods are needed to establish their relative potential.

REFERENCES

1. — C. H. EDMONDSON. "Resistance of Woods to Marine Borers in Hawaiian Waters", Bernice P. Bishop Museum, *Bulletin* 217, 1955.
2. — J. ZETEK. Resistance of Woods to Marine Borers in the Panama Canal Zone, *Memorandum Reports to the Panama Canal Company*, 1923-1943.
3. — F. WILLIAM CLAPP. "Tropical Wood Marine Borer Tests, Kure Beach, North Carolina" (Reports on work sponsored by the Bureau of Ships, Navy Department, Washington), William F. Clapp Laboratories Progress Report No. 1, 1949; No. 2, 1949; No. 3, 1949; No. 4, 1950.
4. — F. F. WANGAARD. "Tropical American Woods for Durable Waterfront Structures", Marine Borer Conference sponsored by the William F. Clapp Laboratories and Marine Laboratories of the University of Miami, Miami Beach, Fla., June 11-13, 1952.
5. — W. L. STERN, K. L. CHAMBERS and G. K. BRIZICKY. "Identification of Tropical Woods Resistant to Marine Borer Attack", Yale School of Forestry, Final Report to ONR, NR 160-424, May 1958.
6. — W. L. STERN and G. K. BRIZICKY. Correspondence to N.R.L. concerning identification of wood species, Canal Zone Corrosion Laboratory Files, 1957-1960.
7. — G. K. BRIZICKY. "A New Species of *Paramachaerium* from Panama", *Tropical Woods* 112: 58-64 (1960).
8. — DOROTHY BROWN WALLOUR. Progress Reports of Marine Borer Activity in Test Boards During 1959, William F. Clapp Laboratories, Report 11,426, 1959.
9. — G. M. HUNT, and G. A. GARRATT. "Wood Preservation", Second Edition, New York, McGraw-Hill, 1953.
10. — American Wood Preservers' Association Manual of Recommended Practice, "Standard Method for Field Tests with Stakes", M7-55, June 29, 1959.
11. — S. J. RECORD and R. W. HESS. "Timbers of the New World", New Haven, Yale University Press, 1956.
12. — C. PAUL. STANDLEY, "Flora of the Panama Canal Zone", *Contr. U. S. Nat. Herb.*, 27, 1928.
13. — PAUL. H. ALLEN, "The Rain Forests of Golfo Dulce", Gainesville, University of Florida Press, 1956.
14. — R. D. GARVER. "National Survey of the Forest Resources of the Republic of Panama", Office of Foreign Agricultural Relations Report, 1947.
15. — G. N. WOLCOTT. "An Index to the Termite-Resistance of Woods", Agricultural Experiment Station, University of Puerto Rico, *Bulletin* No. 85, Sept. 1950.
16. — C. R. SOUTHWELL, C. W. HUMMER Jr., B. W. FORGESON, T. R. PRICE, T. R. SWEENEY and A. L. ALEXANDER. U. S. Naval Research Laboratory Report 5673 "Natural Resistance of Woods to Biological Deterioration in Tropical Environments, Part 1 — Screening Tests of a Large Number of Wood Species", February 7, 1962.

DISCUSSIONS

— Mr. F. F. ROSS. — Have you made essays on the efficacy of various agents of protection.

REPLY. — Yes we have separated creosote in different fractions, for example by chromophotography, some compounds are more effective than others. We could try to concentrate them.

— Mr. ROSS adds that creosote must not be divided into parts. Creosote is a good mixing. A compound is toxic if soluble.

— Mr. P. A. BOARD. — To what extent does the chemical composition of soils influence the resistance to borer attack of timbers grown on them.

REPLY. — Chemical composition of soils has an undoubtedly influence.

QUA PATET ORBIS

BY DR. H.W. TALEN

CHAIRMAN OF THE O.E.C.D. - GROUP
« PRESERVATION OF MATERIALS IN MARINE ENVIRONMENT »

“Qua Patet Orbis”, “wherever the world stands open”, is the proud motto of the Royal Netherlands Marines, a corps of sea-borne soldiers intended to perform their duties in every part of the world.

“Qua Patet Orbis” — it could also be the motto of those scientists and technologists whose duty it is to obtain more scientific knowledge and technical improvements in the battle against corrosion and fouling of ships' hulls.

The limits of a laboratory are too confined, the coast lines of a country are even too restricted for efficient and practical work in this field.

Sea-going ships are subjected to the influence of marine environments in every part of the seven seas, and along coast-lines, estuaries and ports of call of all countries facing the open sea. If ever a field of research is intrinsically suitable for international co-operation, it is the research on corrosion and fouling of sea-going ships, and this was clearly recognized in a meeting of scientists in this field, convened by M. HENRI RABATE during the “Journées Techniques de Paris” in December 1954.

At the end of this meeting, where papers were presented by French, British and Dutch scientists, the wish was expressed: “...that before long there will be international co-operation, at any rate between neighbouring countries, where identical problems are arising the solution of which will contribute to the common welfare”.

This idea was taken over by the European Productivity Agency of the Organisation for European Economic Co-operation (O.E.E.C.), now transformed in the Directorate for Scientific Affairs of the Organisation for Economic Co-operation and Development (O.E.C.D.).

This organisation, with headquarters in the Château de la Muette at Paris, considers research as an inherent and one of the most important factors of economic development. No country can afford to fall behind economically, yet the financial outlay necessary for keeping up with the newer technological developments is such that individual countries have a heavy burden to bear. Because the organisation is conscious of the needs for combined efforts between countries, the O.E.C.D. has established, *inter alia*, a committee for Scientific Research which directs its activities toward the promotion of international co-operation in scientific research.

The problems of the battle against fouling and corrosion of ships' hulls were considered to be of such an importance for the economic development of commerce and navigation of the member countries that in 1954 a questionnaire was sent out to the scientific and technical bodies in several countries, with the purpose of obtaining information about the desirability and the possibilities for co-operative research in this field. Replies, mostly favourable, were received from Belgium, Denmark, France, the German Federal Republic, Ireland, Italy, the Netherlands, New Zealand, Norway, Portugal, Sweden and the United Kingdom. A first meeting of representatives of the interested countries,

convened in Paris in October 1955, came to the conclusion that research into the protection of the outer bottom of ships' hulls below the water-line against corrosion and fouling deserved a serious study by international co-operation.

Right from the beginning, this Group of Experts on the Biological Fouling and Corrosion of Ships' Hulls, considered two main lines of common work as important to start with:

1. *The Standardisation of Testing Methods.*

To subdivide into:

- The use of trial rafts;
- The standard presentation of records of trials on rafts and on ships' hulls;
- The collation and dissemination of studies on the natural conditions of the flora and fauna existing in the water near the testing stations, in ports and in regular sea routes.

2. *Fundamental research on biological, chemical and physical problems.*

It may be said here gratefully, that the O.E.C.D., and especially the Committee for Scientific Research offered a most pleasant atmosphere for international co-operation by assisting the Group with secretarial work, facilities for meetings, excellent interpreter services and last but not least in financial support for the Technical Secretary and for the organisation of meetings, excursions and study trips.

With the able assistance of the Secretariat the Group came into being and comprises at the moment delegates from 15 countries: Belgium, Denmark, France, W. Germany, Iceland, Israël, Italy, the Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Turkey, the United Kingdom, the United States of America and Yugoslavia.

By annual plenary sessions, by meetings of sub-groups and by other personal relationships the delegates of these nationalities with all their differences in languages, temperament, way of approach of scientific problems, etc., are knitted together into a friendly, congenial group of colleagues.

But not only members of different nationalities, also experts in different branches of science and technology are brought together in the Group. No one discipline can cover the subject — a co-ordination of biologists, chemists, engineers, shipowners, naval architects and port authorities had to be brought into existence.

This wide diversity of interests has been an intellectual asset: the very fact of having brought together more than fifty scientists from 15 member countries has provoked an exchange of experience and information on a common problem which is in itself a valid achievement. A considerable amount of bi- or trilateral work has been undertaken on an informal basis.

Also, a number of testing stations, such as those in

Portugal, Spain, and Turkey, have been launched because of the initiative of the O.E.C.D. Group.

Moreover, because of the O.E.C.D. interest, certain Member governments have made available research subsidies to facilitate the participation of their laboratories in the international work; thus, certain countries have been encouraged to enter the field of marine corrosion and fouling, and others have found their national efforts boosted by the "moral" support provided on an international level by the O.E.C.D.

The "indirect" results are mentioned here in the introduction because they are most important and are not noticed in a general account of the Group's achievements.

Achievements.

From the very start the Group has directed its activities to search into the morphology, metabolism and ecology of the causative organisms and to unravel the physico-chemical processes involved in fouling and corrosion, since only through a deeper understanding of what actually happens an effective preventive method can be developed. Furthermore, the Group realised that the development of an effective antifouling paint was a question of a highly commercial nature and also one of military significance, and deliberately avoided directing its efforts along this line so as not to introduce unnecessary obstacles to the co-operative scientific work.

The cost of fouling and corrosion in terms of increased fuel consumption (up to 40 %), dry-docking and cleaning amounts approximately to \$ 40.000 per ship per year. Even if the efficiency of protective measures could be improved by as little as 1 %, this would represent a phenomenal sum in terms of money saved for the ships of the O.E.C.D. area.

The following is a short descriptive list of some of the Group's important achievements.

a) Standardized Test Procedures.

On the basis of a generally accepted method for preparing and immersing test panels and observations to be made, the Group prepared the outline of a unified procedure for fouling studies, covering the choice of the most suitable materials for the panels, the preparation of the surfaces, the painting, the type of organisms to be observed and the preparation of the reports.

b) Construction of an "ideal" raft.

Although it is impossible for each station to construct identical rafts, as most of them already had existing equipment, it was, after several years of testing, possible to identify the most suitable characteristics of a raft and from this the Group drew up the plan of an "ideal" raft for the guidance of new stations and stations wishing to replace their old equipment.

c) Hydrological and biological conditions in testing stations.

The study of the biology and ecology of fouling organisms is much related with the hydrological and biological conditions of the seawater.

Therefore a survey was made of the hydrological and biological conditions of the water at testing stations. These data are assembled and edited in a loose-leaf book. Volume I has been published in 1962 and contains the data from European stations: Cuxhaven, Ostende, La Rochelle, Toulon, Cherbourg, Marseille, Genoa, Dröbak (near Oslo), Trondheim, den Helder, Portsmouth,

Poole and Rovinj. The exact locations and construction of the test rafts are given for each station together with hydrological data about temperature, salinity and dissolved oxygen content, and the periods of settlement of the main types of fouling organisms over the years 1957, 1958, 1959.

A second Volume covering the stations of Sydney (Australia), Abidjan (Côte-d'Ivoire), Duxbury, Miami, San Diego and Wrightsville (U.S.A.), Haifa (Israel) and Auckland (New Zealand) has been published recently.

The value of such data lies in their comparability, which was only made possible by the co-operative effort of member countries who agreed to send their data according to a mutually agreed plan.

d) Catalogue of the main marine fouling organisms.

In order to enable the quick identification of fouling organisms even by non-biologists, as e.g. ship's officers or inspectors, the Group is preparing systematically a catalogue of the main fouling organisms. No such publication existed. The first Volume of this catalogue, describing Barnacles, has been published with ample coloured illustration and a simple key for identification. Further volumes are in progress of being drafted.

e) Results of six anti-fouling paints tested.

Since 1958, both European and American testing stations have undertaken comparative tests on the settlement of fouling on a series of six antifouling paints, of different compositions, prepared by the Central Dockyard Laboratory, British Admiralty, and sent to all stations. These tests include both floating and immersed panels, which are exposed in widely scattered regions of the world. They provide very valuable information on rates and types of fouling. The data are at present being examined and compiled by the technical secretary and will be published separately.

f) Fouling in Ports.

A certain number of ports, notably in the United Kingdom, France, the United States, Germany and Italy have been studied from the fouling point of view and reports are available.

g) Sensitivity of barnacle larvae.

The settlement of fouling on the ships' hulls occurs in the larvae phase. Hence the behaviour and sensitivity of barnacle larvae to toxins is a key study to study the effect of toxic components in antifouling paints. At six stations in Europe and nine in the U.S. the behaviour of different species of barnacles to toxins is investigated by means of a standard procedure.

h) Measurement of electrical fields around rafts.

Before using the rafts in the different testing stations for a co-operative program on corrosion problems, it was necessary to measure in a uniform way the electrical fields around each of the rafts. In this first phase an engineer has visited the stations to make these measurements with a standard apparatus.

i) The determination of the corrosion aggressiveness of testing stations.

The French delegation has supplied each testing station with standard plates of zinc, aluminium, steel and copper to study the corrosion aggressiveness in the different stations according to a standard procedure. The first series of plates have been immersed in Spring 1963, and further series are planned over the next three years.

j) *Co-operation in Documentation.*

Over the years, the Group has frequently stated that information on fouling and corrosion of ships' hulls is scattered over a great number of specialised journals, but none meets the needs of the members of the Group.

Several proposals have been considered, and it is hoped that an effective and co-ordinated service for the whole field will come into being shortly.

Many other topics of research are discussed in the

Group's meetings, and reports on various researches have been exchanged between the members.

To conclude this talk, an extract of the minutes of one of the meetings may be quoted here :

"It was unanimously agreed that the information proposed to collect had never been made available before.

"The opportunity offered by the O.E.C.D. was a means of filling a gap which should undoubtedly provide data of the utmost value to the future study of anti-fouling and anticorrosion in marine environment."

DISCUSSIONS

Mr. B. W. SPARROW. — Is it the intention of the group of experts to restrict their catalogues of fouling organisms to those species encountered in European waters? In the case of Vol. 1 on Barnacles, which is an admirable publication in itself, the fact that the text is devoted almost entirely to species likely to be met with in Europe tends to limit its usefulness. Fouling is a world wide problem and publications of this kind enabling fouling organisms to be identified by non-experts will fill a real need and it seems a pity not to make them as comprehensive in range as possible.

REPLY. — The Group of Experts was originally founded by the Organisation for European Economic Co-operation (O.E.E.C.), an organisation of European countries.

The fact that fouling is a world wide problem has induced the Group to make early relations with stations in countries outside Europe, as e.g. in USA, Africa, Singapore, Australia and New Zealand.

Later, in 1961, the organisation was transferred into the Organisation for Economic Co-operation and Development

(O.E.C.D.) with no geographical restriction for membership. Since then the USA are officially represented in the Group.

It is certainly the aim of the Group of Experts to collect as many data as possible for the further volumes of the Catalogue of Main Marine Fouling Organisms, and the studies are proceeding under the chairmanship of Dr. Dixie LEE RAY of the University of Seattle (Washington), USA, whose world-wide knowledge and experience of marine biology is gratefully acknowledged.

— M. LELOUP. — 1° Tous les cirripèdes intéressant les salissures seront traités dans le fascicule déjà paru. Ils couvriront le maximum d'espèces reconnues comme nuisibles dans tous les océans.

Les feuillets mobiles se rapportant à de nouvelles espèces pourront être intercalés dans le fascicule.

2° La commission espère traiter tous les groupes de salissures. Les algues seront publiées lorsque les spécialistes auront rassemblé la documentation et mis au point leur manuscrit.



THE CONTROL OF MUSSELS IN SEA WATER COOLING SYSTEMS

BY F. FRASER ROSS

CENTRAL ELECTRICITY GENERATING BOARD
ENGLAND

One of the operational problems which affect power plants, oil refineries and other installations which use sea water for cooling is the growth of marine animals in the conduits. There are a variety of such animals, in addition to various kinds of seaweed which can blanket the screens in large masses, or pass through the screens and knit themselves into a network on the condenser tube header plate. However, barnacles (*Balanus* and *Elminius* spp.), tube-worms and bryozoa, to mention a few of the more common, are comparatively easy to control; it is the mussel (*Mytilus edulis*) which causes the most difficulty.

Mussel larvae are produced in very large numbers. After 10 to 14 days they are ready to settle. At this stage they are barely visible to the naked eye and easily pass through the screens at the entrance to the cooling system. They attach themselves by a thread of protein (byssus) to the wall of the conduit, and grow rapidly. In a cooling system that runs continuously they are supplied with food all day long and may never need to close their shells (see fig. 1).

The first type of defence against the mussel is directed against the attachment stage of larvae. Much has been learnt in recent years. For example, it could be expected that they could not attach to a smooth surface over which the water is passing at moderate speed. They must be in contact with one part of the surface for long enough to adhere by means of their foot and then to form the byssus thread. This is confirmed by observation. Large areas of smooth surface are not colonised by mussels until barnacles or other organisms establish themselves. Larval mussels settle in the eddies formed between them. They can also settle in the eddies at expansion joints, and those formed by the shells of older mussels, so that once a few mussels establish themselves, the colony grows. However, smooth surfaces and fast flowing water will reduce the rate of infestation to a minimum, so that a plant operating continuously at full load may have little trouble. Also, when the flow stops, mussels are unlikely to attach. Mussels which settled in stagnant water would not get food brought to them. Therefore in a plant which shuts down completely at night or at week-ends, as the flowing water comes to rest there are only a few minutes during which mussels are likely to attach. The worst case from the design point of view is a system with many joints, rough concrete, changes of section and direction. The worst case in operation is to run for long periods on part load with a low velocity of water through the pipe or duct (less than 1 m/sec.). Some success has been achieved by using anti-fouling paint, or compositions applied to the concrete containing poisonous substances such as copper. These are satisfactory where it is possible to inspect and renew the surface every two or three years.

Success has also been reported with the use of copper electrodes which slowly dissolve in the water entering the system. The concentration of copper in the water is not, it is believed, enough to be harmful to other forms of life. Whether the effect is on the larvae as they pass

between the electrodes or whether the trace of copper makes the water distasteful to them is not known.

Much success has also been reported from the use of chlorine intermittently, such as for 10 minutes every 4 hours. So far there is no explanation. One possibility is that this intermittent dose keeps the surfaces free from barnacles and hydroids; if allowed to grow, they would create a surface layer in which larval mussels would find attachment easy. Another possibility is that mussels which have only been attached for two or three hours release themselves and float away within a few minutes of detecting chlorine in the water.

Unfortunately, many of these claims to success are premature. An industrial works is forced to take action by a year of heavy mussel infestation. Biological phenomena are often cyclic and irregular. The next year or two may be unsatisfactory for mussels owing to disease or other causes. Whatever action is taken will therefore appear to be successful. Intermittent chlorination will certainly reduce the rate of mussel settlement, but it will not remove adult mussels once established. Failure of the chlorination equipment for a day or two will enable a few larvae to settle. Also there are always a few larger mussels which have become dissatisfied with their first choice of a home and have broken their threads to find a better place. If these are still small enough (e.g. less than 1 cm) to get through the screens, they may settle inside the system. They cannot be removed by intermittent chlorine dosing. They just close their shells, and open them again to continue feeding and growing when the chlorine period is over.

There may be freedom from mussel trouble for 3 or 4 years after installation of chlorine plant, but all the time the mussel population is increasing in numbers and size. Then an old one dies, and its shell sticks in the entrance to a condenser tube, causing corrosive flow patterns in the water or, if it is smaller, enters the tube and sticks inside it, again causing corrosion (see fig. 2).

The importance and cost of a condenser leak varies

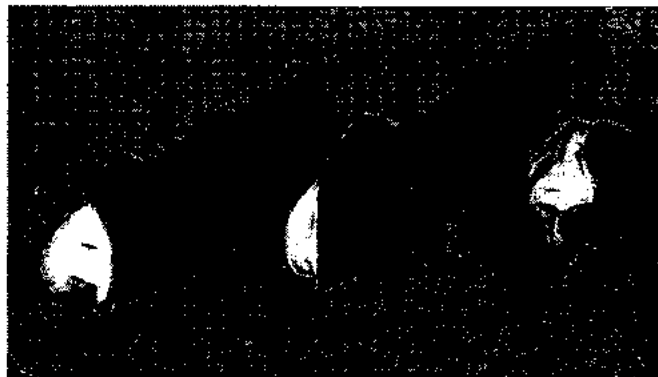
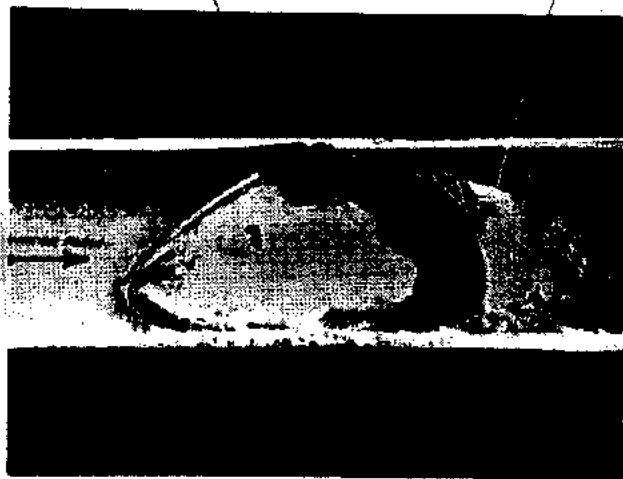


FIG. 1. — Photograph by W.R. White of the abnormal shells of mussels able to feed continuously in a cooling water culvert.



Mussel Shell In-Situ in a Condenser Tube. Puote C.S. Autumn 1950.

FIG. 2. — Corrosion caused by a mussel shell in a condenser tube.

from plant to plant. At one extreme, 50 kg of sawdust is put into the water, the leak is temporarily stopped, the plant is shut down at night, the condenser is opened, the leaking tube is found and plugged at both ends; total cost, a few hours' wages. At the other extreme a 500 MW set is immediately shut down to protect the boiler tubes from more serious corrosion, and for several hours the electricity has instead to be generated on older and less efficient plant; the cost is that of many thousands of tons of extra coal or oil.

There is therefore a demand for *complete* protection from mussels, at a cost less than that of an emergency shut-down of the set. There are only two certain methods. One of them is to apply chlorine continuously. The dose need not be high. If the chlorine demand of the sea water is 0.5 mg/l, between 0.75 and 1.0 mg/l may be enough. Although reference is made to chlorine, Cl_2 , because that is the chemical compound which is usually added to the water, the compound which the mussel detects may be chloramine, NH_2Cl , hypochlorite ion ClO^- , or (by reaction with bromide) bromine, Br_2 ; this is probably unimportant. On detecting the chemical, the mussel closes its shell and cannot feed or obtain oxygen. It slowly suffocates if it stays. A large number, however, break off their byssus threads and get carried away, and none will settle in chlorinated water.

But the cost of continuous chlorination is high. For example, 1.25 mg/l for eight months of the year for a station drawing 120,000 M^3/h would be nearly 1,000 tonnes of chlorine a year, costing at the lowest bulk price in Britain, some £30,000 a year. Since it only takes 6 to 8 weeks (probably depending on water temperature) for mussels to suffocate with their shells closed, a reduced

schedule of treatment is possible, which should be equally effective. Two periods, perhaps from the beginning of May until about mid-June and from the middle of September until the end of October would give only 3 summer months and 6 winter months for a mussel to grow in. Although rapid rates of growth have been observed, even the largest mussel that can get through the 1 cm screens could not grow in such a period to a size large enough to block a 2.5 cm diameter condenser tube. A problem is that it is difficult to ensure the *continuous* operation of the chlorination plant. If it is closed down for a day or so at the end of the fourth week; the 6-week period must be started again. However, if the plant is reliable, this offers a considerable saving in chlorine costs compared with continuous chlorination.

The other method of complete control is by application of heat. This was applied at Portobello Power Station, Edinburgh, more than 30 years ago; it has been used by the Southern California Edison Company; and has been installed at Abertaw Power Station in Wales. Mussels cannot exclude heat by closing their shells. There is uncertainty about the time for which they can survive various temperatures, but it is accepted that a few hours at 35°C or a few minutes at 43°C will be fatal. In order to achieve such temperatures in the inlet pipe, (a) the flow must be reversed, (b) the flow must be restricted or some water re-circulated within the system, and (c) the fishery authority must not forbid the discharge of water at the required temperature.

In some schemes there is an arrangement of penstocks (valves) by which the flow through the pumps and condensers is maintained but the inlet and outlet pipes are changed over with a controlled proportion of mixing or short-circuiting within the plant. This is the simplest arrangement, but it is not satisfactory for modern large power plant because the temperature of the water passing out through the inlet pipe is the same as that at the inlet to the condenser. To maintain 35°C at the condenser inlet means 43° at the condenser outlet, and this is too high for the safety of large modern turbines. The change-over penstocks should therefore be arranged so that the flow can be reversed in the condenser also. For this the plant must be shut down, and started up again. But it is not difficult to do this one Sunday in two months during the summer. If operated for several hours with a condenser inlet temperature of, say, 32°C and outlet (from the normal inlet down the normal inlet pipe) at 40°C, all mussels will certainly be killed.

Biological study may sometimes be useful to engineers in other ways. Mr. R. S. A. BEAUCHAMP, chief biologist of the C.E.G.B., has pointed out that the clam (*Venus* spp.) sucks in water, filters it and discharges it. It obtains from this water its food for growth and also the energy required for the pumping. If it recirculated the same water it would starve. The inlet and discharge pipes lie parallel. The discharge pipe is slightly smaller in diameter and extends a short distance beyond the inlet. The jet it creates causes the entrance to the inlet to be constantly surrounded by a supply of new water. The problems of obtaining and discharging cooling water are similar. It may be possible to apply a similar solution on a much larger scale.

DISCUSSIONS

— Mr. B. QUAYLE. — I wonder if any consideration has been given to chemicals other than chlorine; there are chemicals selective for various phylogenetic groups. I may cite sodium-arsenite which is toxic to shipworms at relatively low concentrations which does not stimulate siphonal closure.

REPLY. — No, other products have not been tried. We must keep in mind their action on water conduits and their practical uses.

Mr. SCHAMHART (Hollande). — Mr. ROSS said: one of the problems with chlorination is the killing of already mussels.

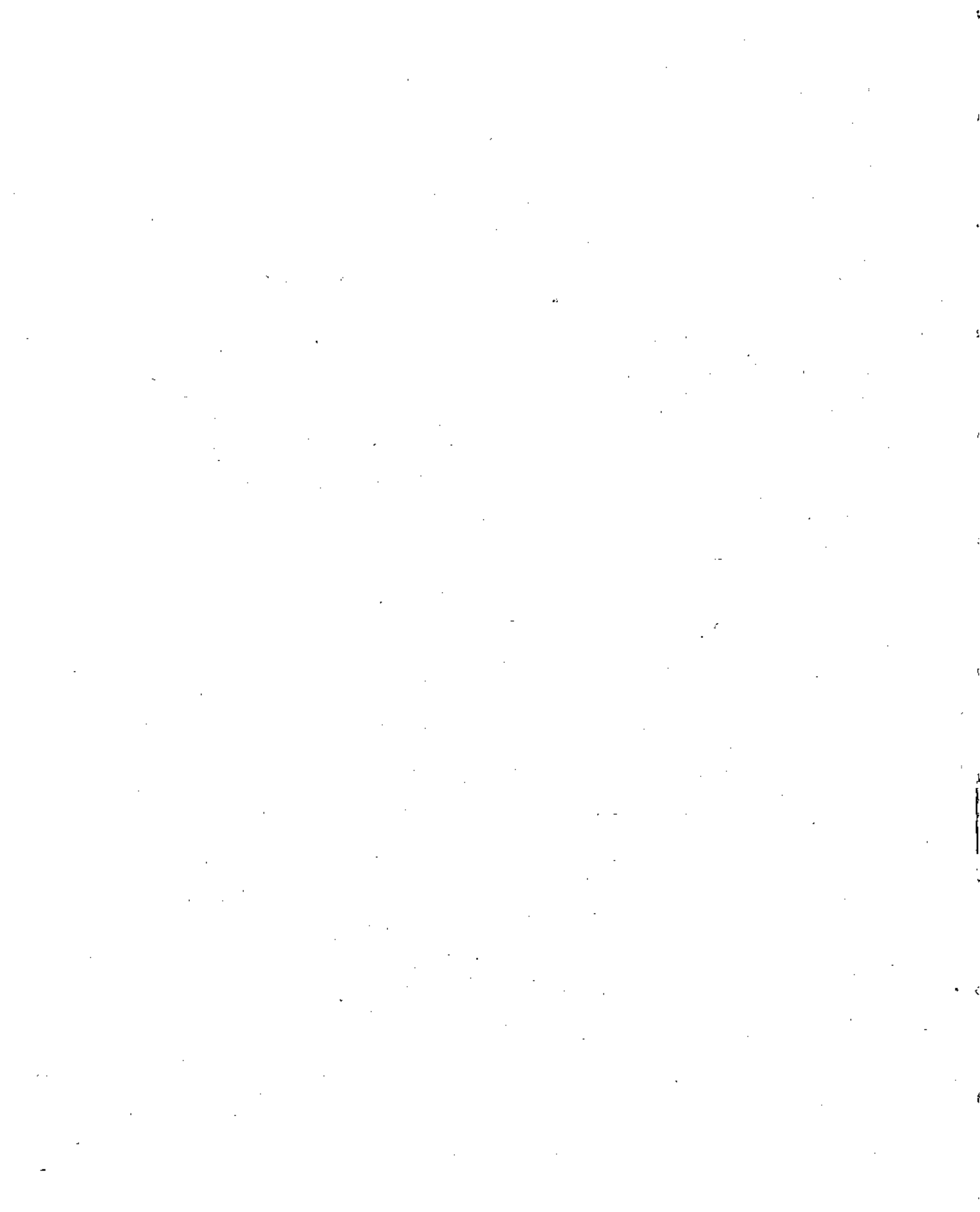
Now, we have made many installations in Great Britain, France, Holland and in the Bermudas, mounting a patented system of copper and aluminium anodes, in new clear systems as well in fouled cooling systems. Our experience is that already settled mussels loosened gradually and no more mussels grew on. Moreover, the amount of copper dissolved is so little that no harm was caused to fish, etc.

— Mr. A. J. SOUTHWARD. — Since the temperature tolerances of most organisms vary widely with latitude and local environmental factors, can Mr. ROSS tell us the species of mussels used to construct his tables, the locality from which they came, and the tide-level at which they were collected?

REPLY. — The table shown on the blackboard at the meeting was a theoretical one to indicate the type of information which engineers require to have in order to apply heat treatment economically and successfully. The only information at modest temperatures comes from the work of Professor RITCHIE in 1923 at Portobello in Scotland with *Mytilus edulis*.

— Mr. BOARD. — At the end of his lecture Mr. ROSS announced that Mr. P. A. BOARD would speak about the fouling of sea water conduits. The new speaker pointed out that conduits foul because they provide conditions which are hydrodynamically suitable for the attachment of certain settling stages. He referred to Crisp's work and demonstrated on the blackboard that the effect of shear is to impose a turning moment on a settling stage which tends to disorient it. Certain organisms are better able to cope with shear than others and these frequently act as precursors. Barnacles for instance are precursors for mussels on the smooth walls of conduits. Using the conduit of Marchwood Power Station as an example, Mr. BOARD then showed how the gradually increasing density of settlement found as one moved along a conduit in the direction of flow was related in the so-called "entry length" to the fact that, under the cumulative effect of drag, shear near the solid boundary is decreasing with distance. Coming to the station end of the Marchwood conduit where condensers are supplied through four branch pipes in the roof, Mr. BOARD accounted for the dramatic increase in fouling that occurs by pointing out that although each takes a quarter of the entire flow, succeeding ones take an increasing proportion of the flow remaining — namely a third, a half, and what is left. As a result of this there is an increasing tendency for stream paths to be disturbed especially above the floor. Effectively what happens is that the tendency for the flow to detach from the floor increases in severity beyond each succeeding branch pipe and the turbulence caused — or rather the sites of low shear which become available within it — are fully colonised by fouling organisms — especially mussels.

REPLY. — Referring to Mr. BOARD'S remarks Mr. F. F. ROSS said that the principles he had mentioned offered a way of reducing very serious fouling to very little. It was important that the plant should always be operated at full load, since at part load the shear velocity would not be enough. Mussels might not settle in still water, so perhaps complete shut-down occasionally would not matter. What this system could not achieve was 100% control. It might be applicable as an alternative to anti-fouling paint in the part before the fine screens. A more absolute method was necessary to prevent even a few mussels from growing and sticking in condenser tubes.



ON THE METABOLISM AND SURVIVAL OF CIRRIPEDES AT HIGH TEMPERATURES

BY A.J. SOUTHWARD

MARINE BIOLOGICAL LABORATORY
PLYMOUTH, ENGLAND

High temperature is well-known to be an effective way of preventing growth of fouling organisms in the sea-water intakes to power stations, refineries and similar coastal installations. Suitable high temperatures can usually be achieved by reversing the flow of water at intervals so that heated effluent runs down the intake pipes or culverts. To make the treatment effective and to prevent inefficiency of the installation it is important to know: 1° which species are likely to be present; and 2° to what extent they can tolerate high temperatures. Under the particular circumstances cirripedes are probably the most persistent fouling organisms and conditions unfavourable to them are unlikely to support much other growth. The species present in the area can only be assessed by direct observations or the examination of detailed collections; to measure their tolerance of high temperature requires much experimental work, of the sort we have been carrying out at Plymouth for the past ten years. These experiments were started to help understand the factors controlling the distribution of barnacles (SOUTHWARD, 1955, 1957, 1962), but the results appear to be of much wider interest, besides providing a basis for devising heat treatment.

Cirripedes react to increasing temperature in the same way as other organisms. There is: 1° a relatively narrow range of temperature within which they are fully active, employing rhythmic movements of the cirri for feeding and respiratory exchange; these rhythmic movements increase in frequency with increase in temperature up to an optimum, after which the rate declines; 2° a somewhat wider range of temperature over which the animals are quiescent but remain responsive to stimuli; and 3° an even wider range which the barnacles can survive in a state of coma. Beyond this point there is a further limited range of temperature, up to 100% lethal, resulting in some degree of permanent damage to those animals not killed outright. Figure 1 shows an example of the three temperature ranges, giving both upper and lower limits, for a widely distributed high water species. Experiments on these lines have been performed on many species of cirripedes from a wide range of habitats and climates, and from both European and American localities. Most attention has been focussed on the rate of rhythmic beating of the cirri, since this process, which subserves feeding and respiratory functions, is an index to the general metabolic rate of the animal (CRISP and SOUTHWARD 1961). Heat coma and heat death have also been studied, and the following sections are no more than brief summaries of some of the more interesting results.

Cirral activity and temperature.

The relationship between temperature and cirral activity is best expressed graphically. However, as with all data of the type, whether movements of respiratory appendages (as in part here), rate of heart beat,

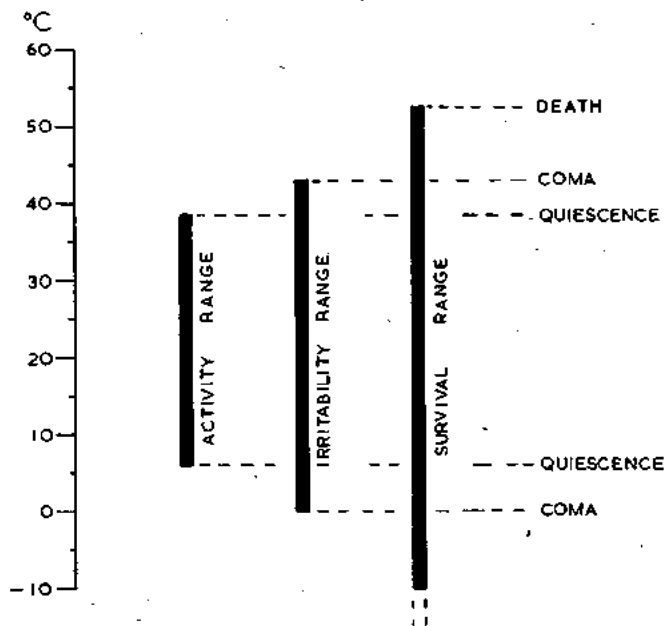


Fig. 1. — The three ranges of temperature tolerance of a barnacle, as shown by *Chthamatus stellatus*. The low-temperature lethal point has not been determined.

or oxygen uptake, there is a great variation in rate of individuals. Hence comparisons can be made only by using the mean rate of fairly large groups, in the present instance ten or more specimens at each point. An example of the range of observations around the mean, and the corresponding standard deviation is given in figure 2. As far as possible the same group of specimens was used throughout the range of temperatures. The barnacles were placed in a shallow trough through which the water was re-circulated at a velocity chosen to suit each species and produce a maximum percentage of active individuals. In this way it was possible to avoid the adverse effects of responses to other stimuli such as variation in light intensity and mechanical shock. The water in the trough was heated or cooled slowly (approximately 5°C/hr) to prevent or reduce overshoot or hysteresis in the curve.

Some cirral activity/temperature curves obtained by plotting the mean rates are shown in the figures that follow. In all cases the rate is that of "normal" beat as defined by CRISP AND SOUTHWARD (1961), ignoring the purely feeding modification ("fast beat").

Comparison of the curves shows that there is a great deal of variation in the temperature responses of the

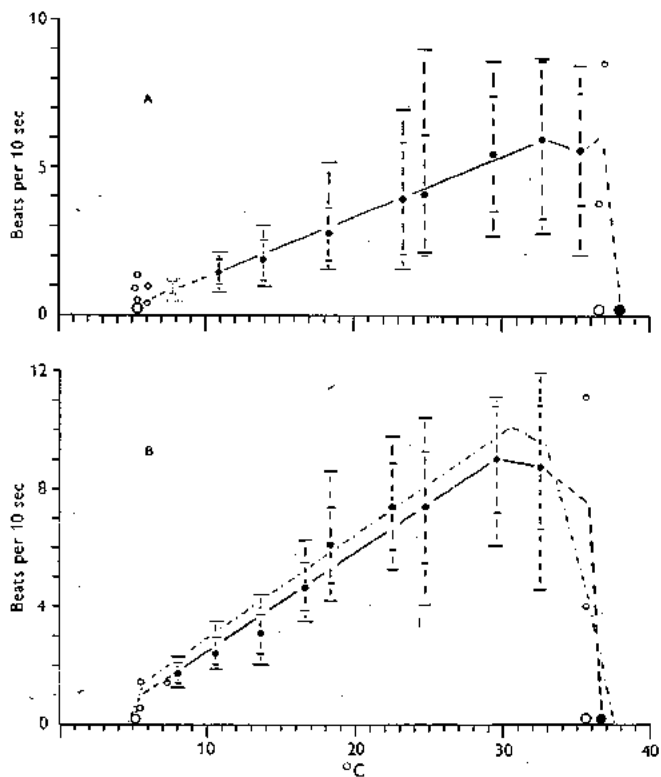


FIG. 2. — Examples of cirral activity/temperature data for A) *Chthamalus depressus*; and B) *Chthamalus stellatus*. The small black circles show the mean rate at each temperature. The range of observations at each point is given by the larger cross line, the standard deviation by the shorter cross line, on each side of the mean. Small open circles indicate single observations, large open circles cessation of beating in 50% of the sample, large black circles 100% cessation of beating. The means are here joined by straight lines to show the substantially linear nature of the increase in rate.

different species, chiefly related to differences in geographical distribution, particularly latitudinal differences. For example, in the two common European barnacles *Balanus balanoides* and *Chthamalus stellatus* (fig. 3) there is both a difference in slope and a marked lateral shift or transposition. The lateral shift results from cold adaptation in the northern form (*Balanus*), and high temperature adaptation in the southern form

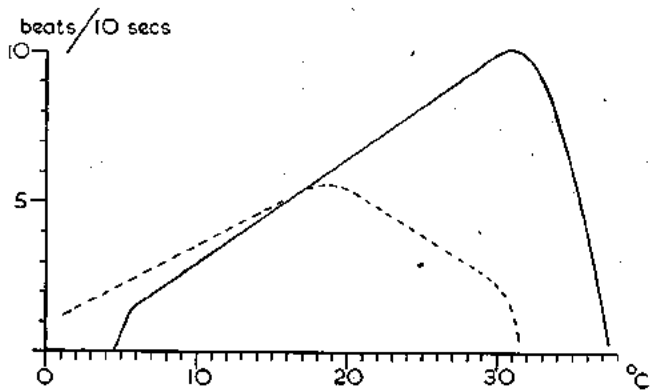


FIG. 3. — Cirral activity/temperature curves for *Balanus balanoides* — — —, and *Chthamalus stellatus* • — — •.

(*Chthamalus*), to such an extent that the cold-water species ceases cirral beating at a temperature at which the warm-water form shows optimum activity. A shift of this sort is well-known in comparisons of the metabolism of arctic and tropical poikilotherms, for example SCHOLANDER et al (1953) and FOX (1939).

However, the degree of adaptation found in barnacles appears to be less than that found by these workers in other groups. In the European species of *Chthamalus* the mediterranean form *depressus* is only slightly adapted to high temperature, as shown in figure 4. This figure

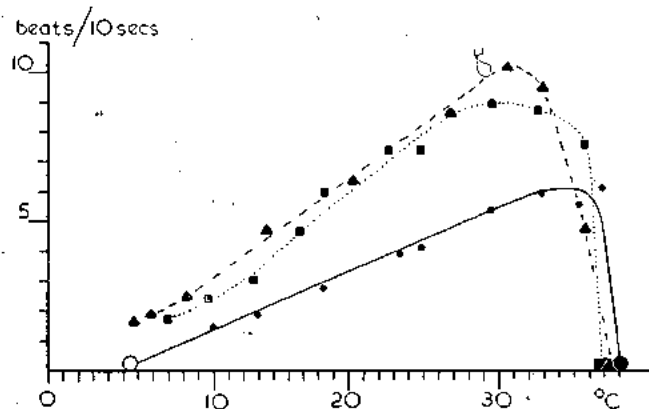


FIG. 4. — Cirral activity/temperature curves for *Chthamalus depressus* • — — •, *Chthamalus stellatus* at Banyuls ■ ■, and *Chthamalus stellatus* at Plymouth ▲ — — ▲.

also shows an apparent low temperature adaptation of the English specimens of *C. stellatus*, but this is not statistically significant. Of course, somewhat greater differences can be found when comparing fully arctic barnacles with fully tropical species. For example, the two pairs of species shown in figure 5 are of about

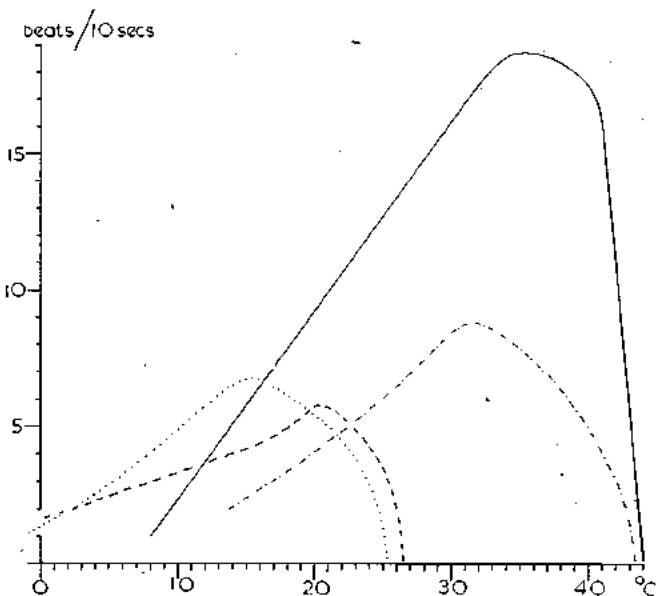


FIG. 5. — Comparison of cirral activity/temperature curves of pairs of barnacle species from the arctic and the tropics., *Balanus amphitrite*, small tropical sublittoral form; — — —, *Tetracitta squamosa*, large tropical mid tide form;, *Balanus crenatus*, small arctic sub-littoral form; — — —, *Balanus balanoides*, large arctic sublittoral form.

the same physical size (though unfortunately not quite the same ecological niche): *Balanus crenatus* from Point Barrow, Alaska (Arctic Ocean) and *Balanus amphitrite* from Miami; and *Balanus balanus* from Alaska and *Tetraclita squamosa* from Miami. The shift in these pairs of species is a classical example of adaptation to the particular temperature environments, which range from below -1.0°C to about 6°C for the arctic specimens and from 22°C to over 30°C at Miami.

Smaller variations in the temperature/cirral activity curve can be found in different populations of the same species, sufficient to suggest the existence of physiological races. For example the specimens of *Balanus balanoides* from opposite sides of the Atlantic shown in figure 6 indicate high temperature adaptation of the

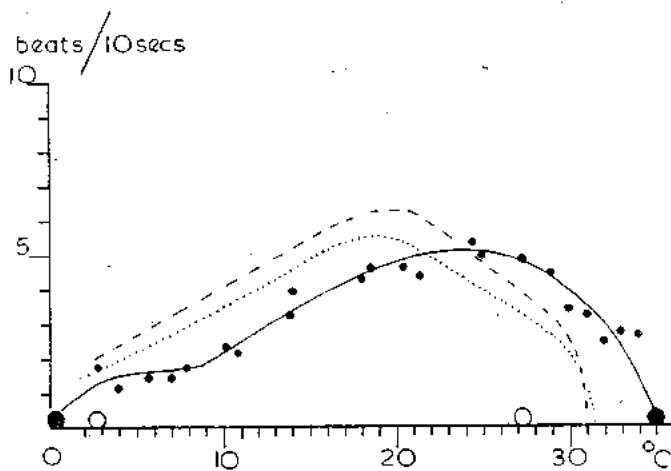


FIG. 6. — Cirral activity/temperature curves for *Balanus balanoides*. •—•, from Virginia, U.S.A.; — — —, , from two English localities.

form from Virginia, where summers are warmer but winters still cold. On the west coast of America the same species shows only slight differences from the English specimens (fig. 7); a related species on the same coast shows greater differences in populations from two localities (fig. 8).

Sometimes a species will be found to be adapted to a narrow range of temperature. For example *Tetraclita squamosa* var. *rubescens*, which is probably a dis-

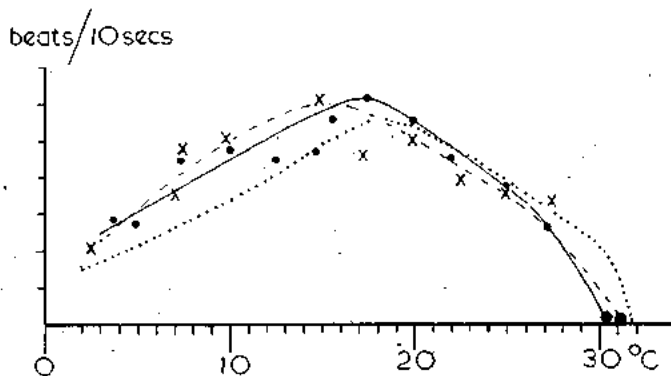


FIG. 7. — Cirral activity/temperature curves for *Balanus balanoides*. x—x, a sheltered site in Alaska; •—•, a more wave-beaten site in Alaska; , from southwest England.

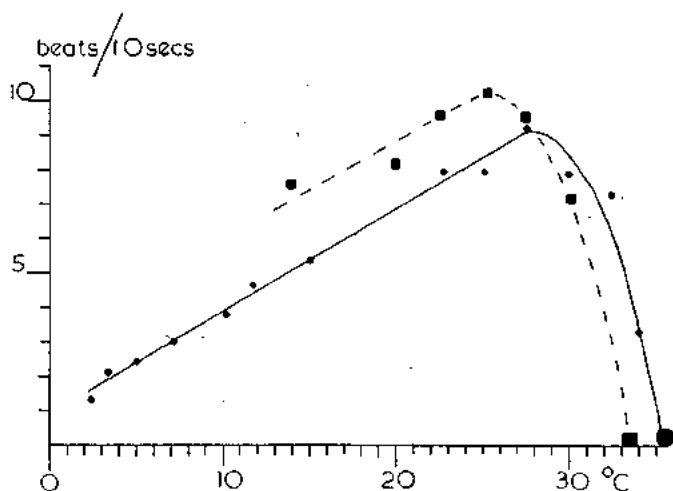


FIG. 8. — Cirral activity/temperature curves for *Balanus glandula*. •—• from Puget Sd., Washington; ■—■ from Alaska.

tinct species, and which occupies the niche of mid tide and low water large barnacle in the region from Lower California to San Francisco has the sharpest peak of all species' investigated (fig. 9); the form of *Tetraclita squa-*

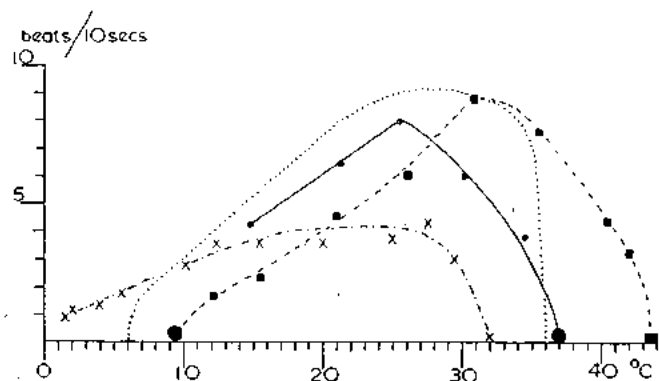


FIG. 9. — Cirral activity/temperature curves of large mid-tide and low water barnacles. x—x *Balanus cariosus* from the west coast of U.S.A.; •—• *Tetraclita squamosa rubescens* from S. California; •—• *Tetraclita squamosa* from Miami; *Balanus perforatus* from England.

mosa found at Miami also has a fairly sharp curve. These two species contrast strongly with the broad, flat-topped curve shown by *Balanus cariosus*, which occupies the same ecological niche over a wide range from S. California to Alaska. In Europe the nearest ecological equivalent of these species is *Balanus perforatus*, also with a fairly wide distribution and a correspondingly broad cirral activity/temperature curve.

A final example may be taken also from the Pacific coast, the widely distributed species *Chthamalus dalli* (fig. 10). This species is found at low water in the extreme south of California, but is the dominant intertidal barnacle on the open coast from San Francisco to the Aleutian Is. and extends into the Arctic regions in the Chukchi Sea. Over this wide area it shows very little variation in the cirral activity/temperature curve; specimens from the Chukchi Sea, where they are frozen in the ice foot for 6 months each year, display only an

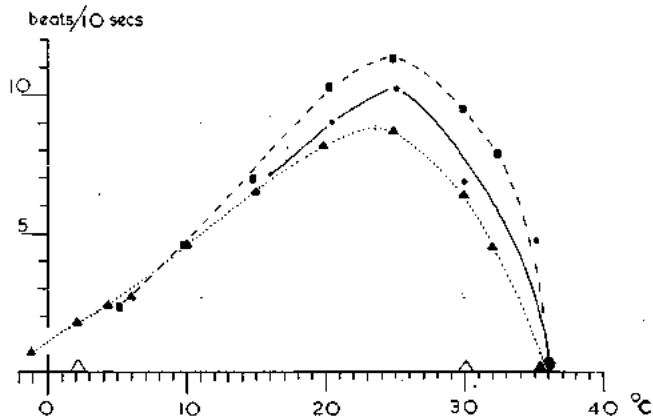


FIG. 10. — Cirral activity/temperature curves of three populations of *Chthamalus dalli*. • —•—•— low water, Los Angeles; ■ — —■ low water, S.E. Alaska; ▲ ▲ mean sea level, Chukchi Sea.

insignificant amount of low temperature adaptation compared with specimens from parts of southern California where the sea temperature never falls below 15°.

These examples and much other material available provide plenty of scope for speculation on the causes and progress of speciation in barnacles.

TABLE I

Effect of high temperature (°C) on populations of *Balanus balanoides* from:

| | ALASKA | MASSACHUSETTS | ENGLAND | VIRGINIA | TOTAL RANGE |
|-----------------------------|--------|---------------|---------|----------|-------------|
| Cirral activity ceased..... | 30.75 | 34.0 | 31.25 | 35.0 | 4.25 |
| 50 % in coma..... | 33.25 | 36.5 | 36.0 | 38.5 | 5.25 |
| 50 % lethal..... | 44.9 | — | 44.3 | 45.5 | 1.2 |

peratures. A similar lack of variation in lethal temperatures was found in *Balanus amphitrite* (from 49.0 to 50.25°C from France to Miami) and *Chthamalus fragilis* (from 52.0 to 52.5 from Woods Hole to Trinidad).

All the evidence suggests that within a frame work provided by the fixed lethal temperature of the species, there can exist a number of populations, races or varieties adapted to carry on cirral activity and respond to stimuli at slightly different temperature ranges. The permanent damage occurring at the highest temperatures must be a basic characteristic of the species, and the differences between species may reflect differences in their protein constitution. The variation within the species, on the other hand, is presumably metabolic, affecting more adaptable factors such as enzyme activation. Generally speaking, the warm water forms appear to be working closer to their upper limits, whereas the cold water forms adapted to lower environmental temperatures show a gap between cessation of activity and lethal temperature.

Less lateral transposition of the behaviour curve occurs at the colder end, and there seems much less variation in the low temperature at which cirral activity ceases. The few species of warm water distribution that can continue cirral activity below 5°C generally show a change in the slope of the cirral activity/temperature curve between 10 and 5°C, suggesting a change in the behaviour patterns or metabolism rather than a simple adaptation (fig. 11). These examples and one or two other species belong to a group of hardy forms

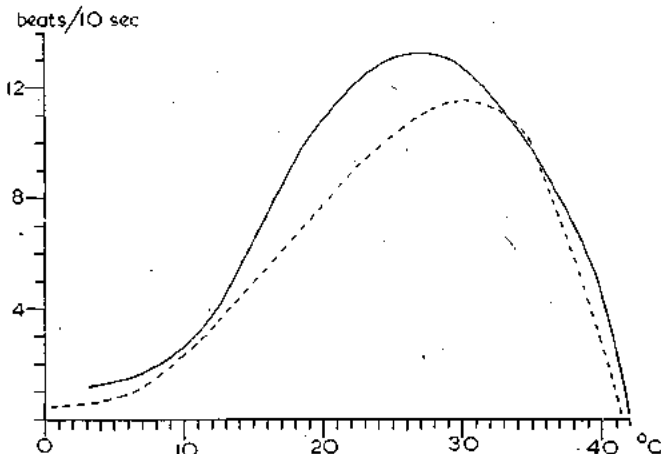


FIG. 11. — Cirral activity/temperature curves for two brackish water species of wide geographical range. —•—•—•— *Balanus eburneus* (specimens from St. Jean de Luz, France); - - - *Balanus improvisus* (specimens from Virginia, U.S.A.).

capable of growing in very low salinities, and hence well capable of metabolic adjustments.

The relatively fixed position of the upper lethal temperature in barnacles makes it easier to plan anti-

fouling measures. However, the variation between species must be taken into account. Most of the differences between species are related to geographical distribution, and as in other groups, the tropical species are better able to withstand high temperature than the arctic forms (KINNE, 1963). A further range of variation is due to habitat, particularly vertical distribution, and both geographical limits and tidal level must be considered. Table 2 shows Atlantic and Pacific species grouped according to latitude and tide-level. It can be seen that in both hot and cold climates the greatest tolerance of high temperature is found in the species

TABLE II

Ranges of 50 % lethal temperatures (°C) among 20 species of barnacles.

| | ARCTIC-TEMPERATE SPECIES | TROPICAL SPECIES |
|----------------------------------------|--------------------------|------------------|
| Occurring up to HWS..... | 51.5 | 52.15-54.0 |
| Occurring mid-tide, not above HWN..... | 42.75-46.04 | 49.0 -51.3 |
| Occurring only LW or sublittoral..... | 39.5 | 45.0 -47.0 |

that can grow up to HWS, and the least tolerance in low-water and sublittoral species, with the mid-tide species coming in between. It would seem that ability to withstand exposure to air is accompanied by tolerance of high temperature. This is not unexpected as the two factors operate together in most climates, most desiccation being experienced when the animal is out of the water in sunlight, which also heats up the tissues by direct radiation (SOUTHWARD, 1958; LEWIS, 1963). Noteworthy is the high upper lethal shown for the single arctic form capable of living at HWS. This species, *Chthamalus dalli*, already commented upon in the section on cirral activity, appears to be a warm water species adapted for life in the cold parts of the N. Pacific. In other arctic regions there is no barnacle growth above HWN except where the physiological tide-line is raised by wave-action. From the table it is clear that tropical species are damaged only by temperatures approaching 50°C, whereas in temperate and arctic regions some succumb below 40°C and all but the HWS forms are killed at 45°C.

So far we have been considering what may be called instantaneous lethals. Duration effects of heat are more difficult to study and results are so far available only for a few species (Table 3). Nevertheless, the differences found when high temperature is applied for minutes or hours follow the same trend as the instantaneous lethals. Once again, the HWS forms, the species of *Chthamalus*, are most resistant, followed by mid tide and low water tropical forms, with a midtide arctic form least tolerant.

TABLE III

Effect of prolonged high temperature.

| SPECIES | TIME TO 50 % LETHAL AT | | | |
|---------------------------------------------------|------------------------|------------|------------|------------|
| | 37°C | 40°C | 45°C | 50°C |
| <i>Chthamalus stellatus</i> from England..... | — | 29-30 h | — | 0 h 30 min |
| <i>Chthamalus fragilis</i> from Trinidad..... | — | — | — | 0 h 15 min |
| <i>Balanus amphitrite</i> var. from Trinidad..... | — | — | 0 h 10 min | — |
| <i>Balanus perforatus</i> from England..... | — | 3-5 h | — | — |
| <i>Balanus balanoides</i> from England..... | 0 h 45 min | 0 h 45 min | — | — |
| <i>Elminius modestus</i> from England..... | 7 h 30 min | 5 h 15 min | — | — |

CONCLUSIONS

The experiments on temperature effects in barnacles have clearly demonstrated the existence of physiological races or varieties. Since some of these races have slight differences in colouring, and one at least has a different breeding cycle, they may well be examples of species in the process of emerging from a common ancestral form. A few of the forms showed enough differences to justify their separation into distinct species, but these had already been suggested to be varieties or species from studies of their morphology; in these cases the temperature experiments helped to confirm and amplify the previous conclusions.

However, in quite a few species no significant temperature differences could be found in populations from widely separate localities. In one particular instance no difference could be found between supposedly distinct morphological forms. In these cases the temperature experiments would suggest that any differences in morphology are phenotypic.

It seems obvious therefore that physiological data can be of use in taxonomy; at the same time the need for systematic exactness in physiological work is emphasized.

ACKNOWLEDGEMENTS

Part of the work described here was assisted by grants from the North Atlantic Treaty Organisation and the United States Office of Naval Research (NR 104-733; contract Nonr (G)- 00024-63.

REFERENCES

1961. — D. J. CRISP and A. J. SOUTHWARD. Different types of cirral activity of barnacles. *Phil. Trans. B.*, 243, 271-308.
1939. — H. M. FOX. The activity and metabolism of poikilothermal animals in different latitudes. V. *Proc. zool. Soc. London*, A, 109, 141-156.
1963. — O. KINNE. The effects of temperature and salinity on marine and brackish water animals. I. Temperature. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 1, 301-340.
1963. — J. B. LEWIS. Environmental and tissue temperatures of some tropical intertidal marine animals. *Biol. Bull. Woods Hole*, 124, 277-284.

1953. --- P. F. SCHOLANDER, W. FLAGG, V. WALTERS and L. IRVING. Climatic adaptation in arctic and tropical poikilotherms. *Physiol. Zool.*, 26, 67-92.

1955. — A. J. SOUTHWARD. On the behaviour of barnacles I. The relation of cirral and other activities to temperature. *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 34, 403-422.

1957. — A. J. SOUTHWARD. On the behaviour of barnacles III. Further observations on the influence

of temperature and age on cirral activity. *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 36, 323-334.

1958. — A. J. SOUTHWARD. Note on the temperature tolerances of some intertidal marine animals in relation to environmental temperatures and geographical distribution. *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 37, 49-66.

1962. — A. J. SOUTHWARD. On the behaviour of barnacles. IV. The influence of temperature on cirral activity and survival of some warm-water species. *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 42, 163-177.

DISCUSSIONS

— Mr. B. W. SPARROW. — Have you carried out any work on the heat tolerances of barnacles of different ages, especially on newly settled barnacles? I ask the question since it is the young stages which it is necessary to kill if settlement in sea-water culverts is to be prevented by this method.

REPLY. — Evidence from a few species suggests that newly settled spat are more tolerant to high temperatures than older barnacles: they are active over a wider range of temperatures.

PREVENTION OF FOULING IN SEA WATER CULVERTS BY ANTIFOULING PAINT

BY T.W. ROBINSON (*) AND B.W. SPARROW (**)

INTERNATIONAL PAINTS LTD
ENGLAND

SYNOPSIS

Fouling in the cooling water culverts of electricity generating stations can seriously interfere with efficient operation by blocking condenser tubes or causing corrosion and perforation. Economic losses result from the need to clean culverts periodically, to repair damaged plant and from "outage", i.e. the enforced shutdown of efficient plant, and the transfer of its load to a less efficient one.

At Poole Power Station chlorination did not give effective control and the use of antifouling paints was investigated. Special experiments on the leaching rates of

thick films of various compositions served to establish the conditions necessary for a prolonged (ca 4 year) life. The favourable indications were supported by good results from patching trials and ultimately by the success of a full scale painting of the culvert at Cowes Power Station.

The experimental results and practical trials are described and it is concluded that the use of antifouling paint in sea water culverts is an efficient, reliable and economic method of preventing fouling and the danger it entails.

1. — INTRODUCTION

The description of marine growth as "fouling" is commonly associated with its attachment to the hulls of ships, where, by reason of its adverse effect on speed and fuel consumption, it is responsible for a great increase in operating costs. Though this may be the predominant one, it is by no means the only example of marine growth being inimical to man's interests.

Perhaps second in importance is the proliferation of

marine growth in sea water cooling systems and the consequent disruptions and loss of efficiency which may occur. The purpose of this paper is to describe experiments in the prevention of fouling in the sea water culverts of two electricity generating stations on the south coast of England, namely those at Poole, Dorset, and Cowes, Isle of Wight.

2. — THE EFFECTS OF FOULING

The disadvantages of fouling on a ship's hull reside almost entirely in the increased skin friction. In a culvert the skin friction effects are of minor importance; the cause of trouble is the detachment of accumulated fouling, particularly of mussels, which may be carried through to the condensers and there block the ends of the tubes, thus restricting the water flow, or lodge in the tubes to cause corrosion and perforation.

The cost of these failures is measured mainly by the cost of "outage", i.e. the increased cost of producing the power from a less efficient plant which has to be brought in during the temporary shutdown of a more efficient one. In whatever way these outage costs may be charged, they clearly represent a real economic loss to the community. Naturally, such costs vary enormously according to circumstances; to take an example of a station high on the efficiency list it can be stated that at one time the cost at Poole Power Station of an enforced shutdown of one 55 megawatt turbine set could have been as high as £1,500 — £2,000 per day and the average time taken to repair a tube leak was 12 hours.

In the case of Poole Power Station, no special measures to prevent fouling had been taken originally because it had been reported that there were no mussels in the vicinity. However, after about three years, the effects of mussel fouling in the culverts became intolerable and Nos. 1 and 2 Culverts, a total length of approximately 300 metres, had to be scraped down and the debris removed. The weight of fouling amounted to 152 tons and the cost of the operation was £2,400, exclu-

sive of outage. A more recent cleaning of No. 1 Culvert (150 metres) yielded 30 tons of fouling and the cost was £480.

After the original cleaning an attempt to reduce the fouling was made by introducing chlorination. With a maximum throughput of 180,000 gallons (816 metres³) of sea water per minute, continuous chlorination was out of the question and the procedure was to dose for 45 mins. once every 12 hours. This required 50 tons of chlorine per year, at a cost of £1,300. At a later stage, because the station was shut down at nights, it became possible to practice "soak" chlorination, i.e. about 50 lbs. (22.5 kilos) of chlorine was distributed through the culvert system and the chlorinated water allowed to remain there until the station was called upon again. This cost £266 per year for chlorine, plus a similar amount for operation and maintenance.

The effects of chlorination were difficult to assess; if it alleviated the fouling it certainly did not eliminate it and the periodical removal of mussels remained a necessity. In the meantime a few small patches of antifouling paint had been applied and had shown sufficient promise to warrant a systematic investigation.

(*) Research Laboratory, International Paints Ltd. Felling on Syne, England.

(**) Biological Laboratory, International Paints Ltd., Newton Ferrers, Plymouth, England.



FIG. 1. — Mussels on floor of No. 2 culvert after scraping top and walls.

3. — THE USE OF ANTIFOULING PAINT

The poison that dissolves from a paint film is not immediately washed away and lost. There is always a very thin and relatively static layer of water at the solid/liquid interface and in this layer, according to the rate at which poison is dissolving, a greater or lesser concentration of the poison is continuously maintained. It is in this layer also that the spores or larvae of settling organisms must be killed, or at least deterred, if fouling is to be prevented.

The leaching rate of copper required to prevent fouling varies not only for different organisms but also, in some cases, with the intensity of the attack, i.e. the numbers of potential settlers. The leaching rate exhibited by an antifouling paint film is governed primarily by its composition, thickness and length of time immersed, but is further influenced by such physical properties of its environment as temperature, pH value, salinity, etc. Each of these factors needs consideration in the selection of a composition for any given purpose. In some cases poisons additional to copper may be indicated.

4. — TRIALS AT POOLE POWER STATION

a) General Considerations

The development of an efficient paint system for the culverts presented certain problems requiring further investigation. One of these was to secure adhesion to a damp, or even wet, gunnite surface. This was a matter

for direct trial and a natural choice was the type of priming composition (generally known as anticorrosive) developed for repainting ships hulls and combining the various functions of displacing water easily, binding and sealing off old paint and having compatibility with the new antifouling.

Antifouling efficiency and length of life were also matters for direct observation but, in addition, special experiments were devised to measure the rate of solution of poison over long periods, such information being invaluable in the proper selection of the best scheme.

b) Selection of Paint Systems

The choice was made to cover a fairly wide range of strength and potential longevity.

Although mussels are known to be sensitive and deterred by surfaces of low toxicity there is always a danger that barnacles, being more resistant, will attach and their shells provide a non-toxic surface for the mussels. Although it is common to allow that a copper leaching rate of 7-10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ may be necessary to deter barnacles, experience shows that much depends on the intensity of the potential settlement. It was not felt necessary, therefore, to exclude paints that were unlikely to maintain the theoretical optimum for very long periods.

Though there was no stipulation of any definite length of life required of the antifouling it was quite obvious that anything less than two years could scarcely be acceptable and that three to four years and upwards was a better estimate of what should be the target.

Length of life of a conventional antifouling paint is limited by the amount of poison laid down per unit area and the speed with which it is released. To maintain a leaching rate of 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ for four years requires in theory over 4 ounces of cuprous oxide per square yard (nearly 150 g. per metre²) and in practice probably at least twice that amount, for it is virtually impossible to design a composition that will release all its poison at the optimum rate. Evidently, then, to obtain a four year life it might be necessary to provide 8 ounces cuprous oxide per square yard. The paint, according to its copper content, would need to be applied at between 0.75 and 1.5 sq.yds./lib. (1.5 - 3.0 metre²/kg.)

The following is a list of the compositions used with an indication of the poison content.

TRIAL COMPOSITIONS

| ANTIFOULING | COPPER COMPOUNDS % of dry film | MERCURY COMPOUNDS % of dry film | |
|-------------|---------------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| | | (inorganic) | (organic acid salts) |
| A | 33.0 | 16.1 | 12.7 |
| B | 45.4 | 8.1 | 6.3 |
| C | 74.3 | 5.8 | — |
| D | 79.7 | — | — |
| E | 33.4 | 5.0 | 3.7 |
| F | 48.8 | — | 4.1 |
| G | 47.2 | — | 3.8 |
| H | 41.2 | — | 4.1 |
| J | 41.2 | — | 4.1 |
| K | 29.8 | — | — |
| L | 66.0 | — | — |
| M | Metallic Zinc and Copper in Silicate Medium | | |

Priming Coats (Undercoats).

- No. 1. Pigmented Bituminous composition.
 - No. 2. As No. 1 but more solvent.
 - No. 3. As No. 1 but less solvent.
 - No. 4. Very heavy bodied bituminous type.
- Non-Toxic Paint (N.T.)

A composition with matrix of the type used for anti-foulings but without toxic pigments.

5. — RATE OF SOLUTION EXPERIMENTS

The object here was to ascertain the rate of solution under culvert conditions and the variation of the rate with time. It was hoped that the incidence of fouling on the small test panels might serve to establish a minimum leaching rate for the prevention of various types of fouling but in the event very little fouling attached, even on non-toxic panels, and this information was not obtained.

The reason why so little fouling settled is not known with certainty. Intermittent chlorination was going on but was not being particularly effective on the culvert walls and there seems to be no reason why it should be more effective on the panels. A more likely explanation is that the panels were suspended in the centre of the culvert where the flow of water may have reached a speed that was inimical to settlement.

Neither chlorination nor the higher rate of water flow is thought likely to have had a major effect on the rate of loss of poisons and the main objective, that of assessing the characteristics and potentialities of the antifoulings, is considered to have been achieved.

a) Experimental

Weighed amounts of priming and antifouling paint were applied by brush to 3" x 1.5" (7.6 cm x 3.8 cm) roughened fibre glass panels. Dry film weights were taken and used as the basis for calculating the weights of copper and/or mercury originally present, the relation between dry film weight and the weight of poison being established by analysis of replicate non-immersed panels.

The small panels were mounted edge to edge on a streamlined dragger plate which was suspended from a manhole cover and located centrally in No. 1 culvert.

20 small panels were immersed for each of eight paint schemes. At chosen intervals three or four replicate panels from each scheme were removed and analysed for residual copper and mercury. The tests were brought to an end after 4 years 3 months. Schemes 1-9 were tested over the full period, schemes 9-12 for periods between 3 years 10 months and 3 years 3 months.

b) Presentation of Results.

The results are presented in Figs. 2-5 where the residual copper, as a percentage of that present originally, is plotted on a logarithmic scale against time immersed. The justification for this procedure is that previous experience has shown that it is fairly characteristic of the antifouling paints in question to show a leaching rate that diminishes in proportion to the diminishing store of copper. The result of this is that a plot of log. leaching rate, or log. residual copper, against time tends to be a straight line.

Another known characteristic of the paints is that the proportion of copper leached in unit time varies inversely with the weight of paint applied, i.e. with the film thickness. The result of this is that thick and thin films of the same composition show similar leaching rates at first but that of the thin film declines more quickly.

Tables 1-4 show the leaching rates derived from the curves in Figs. 2-5. In the case of antifoulings A, C

and D the values for residual mercury, which were similar to those for copper, have not been plotted but the derived leaching rates are given in the tables.

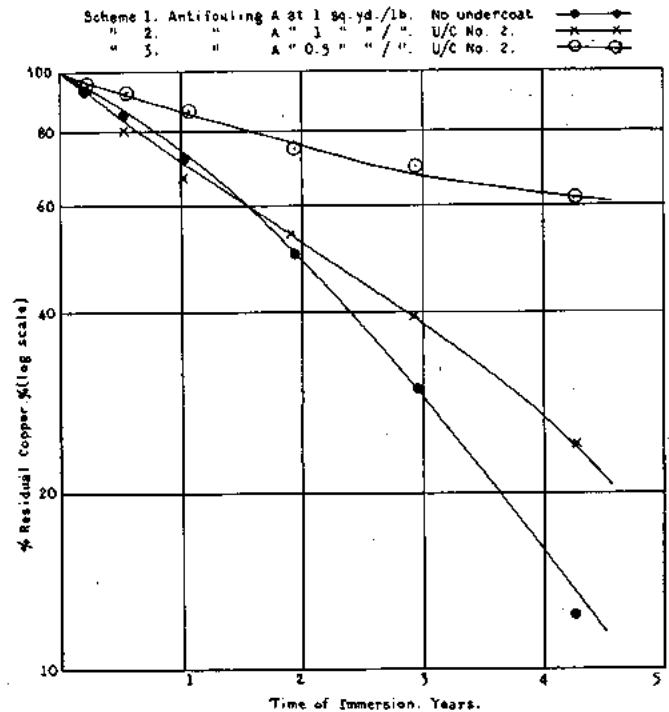


FIG. 2. — Loss of copper from A / F A.

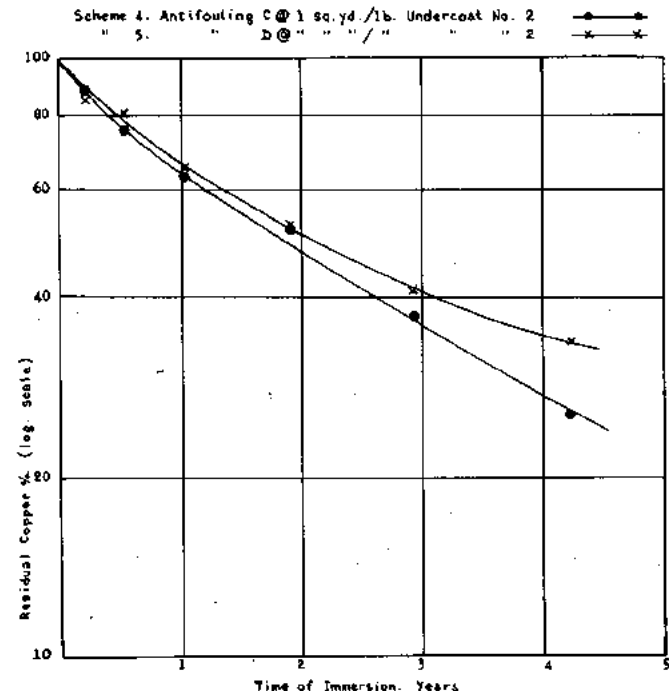


FIG. 3. — Loss of copper from antifouling C and D.

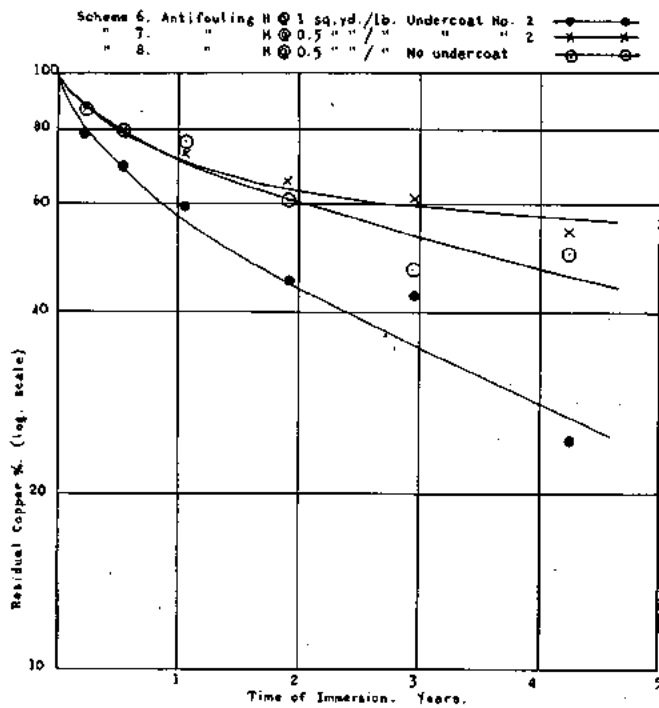


Fig. 4. — Loss of copper from antifouling H.

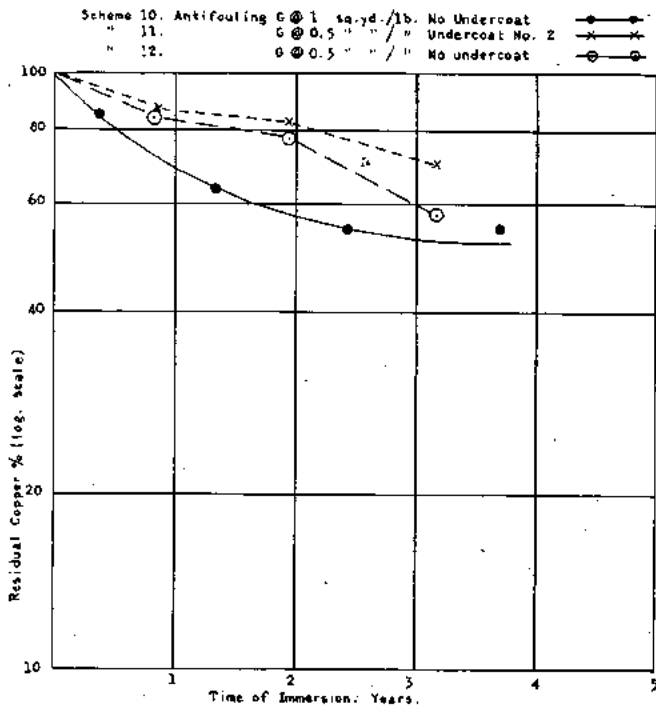


Fig. 5. — Loss of copper from antifouling G.

TABLE 1

- Scheme 1. No undercoat. Antifouling A at 1.0 sq.yd./lb. (1.85 m²/kg)
 Scheme 2. Undercoat 2. Antifouling A at 1.0 sq.yd./lb. (1.85 m²/kg)
 Scheme 3. Undercoat 2. Antifouling A at 0.5 sq.yd./lb. (0.93 m²/kg)

| Yearly Average Leaching Rates of Copper and Mercury micrograms/cm ² /day | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | 0-1 year | 1-2 years | 2-3 years | 3-4 years | 4-4½ years |
| Scheme 1 | | | | | |
| Cu... | 9.4 | 8.8 | 6.4 | 4.4 | 3.5 |
| Hg... | 10.7 | 6.1 | 3.2 | 1.9 | 1.0 |
| Scheme 2 | | | | | |
| Cu... | 10.4 | 6.6 | 4.6 | 3.9 | 3.9 |
| Hg... | 9.8 | 3.9 | 2.9 | 1.6 | 1.2 |
| Scheme 3 | | | | | |
| Cu... | 10.3 | 7.4 | 4.5 | 4.1 | 3.0 |
| Hg... | 6.8 | 4.8 | 4.2 | 3.6 | 3.1 |

TABLE 2

- Scheme 4. Undercoat 2. Antifouling C. at 1 sq.yd./lb. (1.85 m²/kg)
 Scheme 5. Undercoat 2. Antifouling D. at 1 sq.yd./lb. (1.85 m²/kg)

| Yearly Average Leaching Rates of Copper and Mercury micrograms/cm ² /day | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | 0-1 year | 1-2 years | 2-3 years | 3-4 years | 4-4½ years |
| Scheme 4 | | | | | |
| Cu... | 27.7 | 12.6 | 10.0 | 7.80 | 5.90 |
| Hg... | 1.3 | 0.7 | 0.6 | 0.45 | 0.35 |
| Scheme 5 | | | | | |
| Cu... | 30.1 | 14.4 | 9.3 | 6.20 | 3.70 |

TABLE 3

- Scheme 6. Undercoat 2. Antifouling H at 1.0 sq.yd./lb. (1.85 m²/kg)
 Scheme 7. Undercoat 2. Antifouling H at 0.5 sq.yd./lb. (0.93 m²/kg)
 Scheme 8. No undercoat. Antifouling H at 0.5 sq.yd./lb. (0.93 m²/kg)

| Yearly Average Leaching Rate of Copper micrograms/cm ² /day | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | 0-1 year | 1-2 years | 2-3 years | 3-4 years | 4-4½ years |
| Scheme 6 | 17.3 | 5.9 | 3.6 | 2.8 | 2.2 |
| Scheme 7 | 18.7 | 5.6 | 3.9 | 3.8 | 2.8 |
| Scheme 8 | 20.6 | 8.9 | 5.7 | 5.1 | 3.1 |

TABLE 4

- Scheme 10. No undercoat. Antifouling G at 1.0 sq.yd./lb.
(1.85 m²/kg)
- Scheme 11. Undercoat 2. Antifouling G at 0.5 sq.yd./lb.
(0.93 m²/kg)
- Scheme 12. No undercoat. Antifouling G at 0.5 sq.yd./lb.
(0.93 m²/kg)

| Yearly Average Leaching Rate of Copper micrograms/cm ² /day | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|--------------|----------------|
| | 0-1 year | 1-2 years | 2-3 years | 3-3 ½ years |
| Scheme 10 | 15.1 | 12.4 | 2.2 | 0.8 |
| * 0-310 days 310-701 days 701-1170 days | | | | |
| Scheme 11 | 17.4 | 2.4 | 8.8 | |
| Scheme 12 | 19.2 | 5.6 | 15.7 | |

* Leaching rates for Schemes 11 and 12 have been calculated directly from the analytical values.

c) *Antifouling A. Schemes 1, 2 and 3.*

Ref. Figure 2 and Table 1.

With its high mercury content this antifouling can be classed as one of the most potent of compositions. Applied at 1 sq.yd./lb., without undercoat, solution of copper and mercury has been at a rate high enough to resist severe conditions for at least 3 years, and has continued at a useful level up to 4 years or more. However, with only 10 % of the original poisons remaining the point of failure must be approaching.

The use of undercoat (scheme 2) has had a significant retarding effect with consequent better conservation of poisons and possibly a somewhat longer life to be expected. Application of a thicker film (scheme 3) has had the expected effect in keeping the mercury leaching rate at a higher level but the effect on copper has been less satisfactory. The decline of copper leaching rate is as steep as with the thinner film and the 60 % remaining after 4 years is apparently not being utilised to advantage.

In Trial No. 1 (see Section 6), only very thick films were tested and these were continuing to show very good resistance after more than four years service.

d) *Antifouling C and D. Schemes 4 and 5.*

Ref. Figure 3 and Table 2.

Both compositions carry a high poison content and come into the class known as "contact leaching", i.e. it is postulated that the dissolution of a pigment particle exposes others with which it was in contact. This enables tougher and less soluble matrices to be used. Antifouling C carries both copper and mercury but D relies on copper alone; otherwise they are formulated similarly.

The trend of copper leaching rate is similar for both compositions, the very high rate in the first year being characteristic of a high loading of copper. Both show useful leaching rates during the fourth year, but with a suggestion that D is tailing off with about 30 % of poison left.

Antifouling C is holding out rather better, but this could be no more than a fortuitous variation. The mercury would not be expected to have more than a minor

influence on the length of life but might well influence the pattern of resistance to fouling.

In Trial No. 1 both antifouling were applied at 0.45 sq.yds./lb. and, where the film remained intact, were showing satisfactory resistance after 4-5 years.

In Trial No. 2, Antifouling D was applied at 1.3 sq. yds./lb. and showed slight barnacle fouling in the period 2 ½ - 3 ½ years. After 4 ½ years barnacle fouling was moderate and apparently becoming well established, a result which is consistent with the indications of the rate of solution experiments.

e) *Antifouling H. Schemes 6, 7 and 8.*

Ref. Figure 4 and Table 3.

This antifouling is of the soluble matrix type. It has a moderate copper content and a mercury content which, though relatively small, is thought to get the best out of the synergy effect developed by copper and mercury. An important reason for its selection was its previously known good response to being used as a thick coating, though such experience did not include coatings as thick as those in the present experiments.

In Scheme 6, where applied at 1 sq.yd./lb., Antifouling H gave up about 70 % of its copper in 5 years but this was not sufficient to maintain a supposedly adequate leaching rate much beyond 2 years. The thicker coats showed a significant superiority in respect to maintenance of leaching rate but even so were somewhat short of what seemed desirable.

In direct trials in the culverts Antifouling H gave better results than might have been forecast from the leaching rate figures. In Trial No. 4, applied at 0.75 sq.yds./lb. it was as good as Antifouling D. An even more convincing result was obtained from coatings applied at 0.6 sq.yds./lb. (4 coats) and 0.8 sq.yds./lb. (3 coats) in the culvert at Cowes.

f) *Antifouling G. Schemes 10, 11 and 12.*

Ref. Figure 5 and Table 4.

Antifouling G may be considered as a development of H, the varnish having been modified to make it somewhat more retentive in the early stages, and the copper content increased.

These trials could not be continued long enough to be at all sure of the general trends but taking the results at face value shows the leaching rate of Scheme 10 to have fallen right off with more than half of the original copper reamanging. The trends in Schemes 11 and 12 may seem more satisfactory but with only three points available for plotting it would not be justifiable to go beyond recording the analytical values and the leaching rates calculated directly from them, which turn out to be rather anomalous.

Patching trials in the culverts have indicated that the varnish modification in question may be slightly detrimental in the earlier years and there has been no indication of a compensating superiority in the later stages.

6. — PATCHING TRIALS IN CULVERTS AT POOLE

The rate of solution experiments just described having indicated that by the use of thick coats it would be possible to maintain a moderate antifouling action for a number of years, it remained to carry out trials under the conditions to be met in practice. With various aspects of the problem in mind a series of trials was carried out by applying patches on the culvert walls. It is to be noted that chlorination, as described

earlier, was being applied throughout the culvert system during the period of test.

Trial No. 1.

The object was to test three different antifoulings

| Scheme | Side of Culvert | 1st coat | Application Rate sq.yds./lb. | Hours drying | 2nd coat | Application Rate sq.yds./lb. | Hours drying |
|--------|-----------------|-----------|------------------------------|--------------|----------|------------------------------|--------------|
| 1 | Left | A/F A. | 0.45 | 24 | None | — | — |
| 2 | Left | A/F C. | 0.45 | 24 | None | — | — |
| 3 | Left | A/F D. | 0.57 | 24 | None | — | — |
| 4 | Left | A/F A. | 0.45 | 15 | None | — | — |
| 5 | Right | U/C No. 1 | 1.53 | 9 | A/F A. | 0.45 | 15 |
| 6 | Right | U/C No. 1 | 1.53 | 9 | A/F C. | 0.45 | 15 |
| 7 | Right | U/C No. 1 | 1.53 | 9 | A/F D. | 0.57 | 15 |
| 8 | Right | A/F A. | 0.45 | 9 | A/F A. | 0.45 | 15 |

Because of technical difficulties it was not possible to apply forced ventilation and the culvert walls were quite wet as the first coats were applied. Somewhat naturally, adhesion defects resulted. At the first inspection (4 1/2 months) Antifoulings C and D where applied directly on Gunnite had stripped off to the extent of 80-90 %, though where applied over an undercoat stripping was confined to 10-15 %.

After 4 years the stripping of C and D had progressed further and made antifouling performance difficult to assess, but it seemed that intact films were not significantly fouled.

Antifouling A, even where applied directly on gunnite, was not as badly affected by stripping, even though its adhesion was poor and there was a tendency to cracking. As with C and D there was no fouling on intact areas.

The main results of this trial were to show that even highly unfavourable painting conditions could be mainly if not entirely overcome by the use of a suitable undercoat and that under the existing conditions thick coats of strong antifoulings could keep off fouling for at least 5 years.

It may also be mentioned here that to fill up the roughness of the gunnite surface absorbed a large amount of paint : it is an obvious economy to use a relatively inexpensive undercoat for this purpose rather than an antifouling paint.

Trial No. 2.

This was carried out under much better conditions than was No. 1, the culvert walls being thoroughly cleaned down and dried.

The objects were to test three different undercoats for general suitability ; to test antifoulings of moderate poison content which were less costly than those used in Trial No. 1, and to try out a composition based on zinc powder and copper powder in a silicate binder. Details were as follow:

Four patches, 8' x 5' (2.4 x 1.5 metres) in No. 1 culvert. Patches I, II and III subdivided vertically into three equal areas, a, b, and c.

Patch I U/C No. 2 at 2.2 sq.yds./lb. Dried 2 days

Patch II U/C No. 3 at 2.4 sq.yds./lb. Dried 2 days

Patch III U/C No. 4 at 1.2 sq.yds./lb. Dried 2 days

Patch IV A/F M 0.9 sq.yds./lb. Dried 2 days

Patches I to III :

Area a. 1 coat A/F D at 1.3 sq.yds./lb. Dried 2 days

Area b. 1 coat A/F F at 1.9 sq.yds./lb. Dried 2 days

and to determine the effects of an undercoat on anti-fouling performance, adhesion, film integrity, etc.

Patches were applied as four bands, 1 foot wide (30 cm), encircling the culvert ; each band was divided into right and left halves to give eight schemes.

Area c. 2 coats A/F F at 0.95 sq.yds./lb. Dried 3 hours (1st coat)
2 days (2nd coat)

In addition, a 12' (3.65 metres) length of the busmain was painted with Antifouling K, applied without undercoat.

Left side: 3 coats A/F K. 1.07 sq.yds./lb. (total)

Right side: 4 coats A/F K. 0.76 sq.yds./lb. (total)

Results: The Zinc-rich silicate composition (A/F M) failed in the first year due to the film crumbling and croding away. Despite this breakdown fouling did not commence till some time later.

Of the other trials in the culvert, the schemes on Patches I and II showed no difference in either antifouling properties or film condition, a result to be expected in view of the similar nature of the undercoats. Undercoat No. 4 on Patch III proved less suitable ; both antifoulings displayed film defects and A/F D, in addition, showed a deterioration in antifouling properties.

A/F F after 2 1/2 years on Patches I and II was beginning to wear thin with signs of slight barnacle settlement. Two coats showed a better body of paint and only a trace of barnacle settlement was recorded.

A/F D in general behaved similarly to the single coats of A/F F.

Inspections of these trials beyond 2 1/2 years were more cursory than the earlier ones so that details cannot be given, but even after 3 1/2 years they were reported as showing good antifouling properties with barnacle settlements of not more than 6 per square foot.

The larger scale trial in the Busmain maintained a very good film condition and showed only a trace of barnacle fouling after 29 months test. Further inspections after 3 and 3 1/2 years respectively showed some increase in fouling though not to a serious extent, considering the moderate strength of A/F K and the fact that fouling in other portions of the busmain was very heavy.

After 4 1/2 years, though barnacle and other miscellaneous fouling remained slight, tube-worms had settled quite heavily. Despite this, the contrast between the painted areas and the very heavy and varied fouling on the untreated areas remained very much in evidence.

The following conclusions may be drawn from Trial No. 2:

1° Antifoulings D and F adhered reasonably to all undercoats but No. 4 was the least satisfactory, having a slightly adverse effect on film integrity and antifouling performance.

2° Antifoulings D and F functioned very well for

2-3 years and were still giving considerable protection after 4 $\frac{1}{2}$ years. The best results followed the use of 2 coats of A/F F, an indication that antifoulings of moderately high strength were effective if applied at suitable thickness.

3° Though less effective than F, Antifouling K, the weakest composition used in Trial 2, was capable of giving good service when applied in sufficient quantity, and lasted at least 2-3 years.

4° The zinc-rich composition failed through premature erosion. The reason for this is not known.

5° Application of paints over clean, dry surfaces gave freedom from untoward film defects, even where no special undercoat was used. This does not necessarily mean that undercoats are superfluous.

Note. — Since the above was written there have been further inspections, the last after nearly 6 years of test. Fouling increased rapidly after about 4 $\frac{1}{2}$ years and at the end of six years all patches except that carrying 2 coats of Antifouling F had become very heavily fouled with barnacles, etc., coverage on the various patches being rated from 75 % - 100 %. By contrast, the double coat of A/F F was rated as being between 10 % and 20 % covered.

Trial No. 3.

This was a large scale trial started in August 1958, in No. 3 Culvert, and carried out in the good conditions provided by a newly constructed and unfouled culvert.

125' (38 metres) of culvert was painted with Undercoat No. 1 at an application rate of ca. 2 sq.yds./lb. This was overcoated as follows:

25' - 2 coats non-toxic paint.

17' - 1 coat A/F J. Total application rate 2.8 sq.yds./lb.

83' - 2 coats A/F J. Total application rate 1.4 sq.yds./lb.

Of the painted patches, that coated with non-toxic paint was situated upstream to the flow so as to avoid poison from the portion coated with antifouling paint from passing over it.

Results. — The 100' length painted with A/F J remained in good condition and free from fouling, apart from the very occasional barnacle, for 44 months up to April 1962.

The 25' length of non-toxic paint quickly developed a very heavy, probably bacterial, slime but apart from this and the odd barnacle it was also noteworthy in maintaining freedom from fouling for 29 months. At the next examination after 44 months immersion the heavy slime noted earlier had become much less and the number of barnacles was slightly more than on A/F J, but in general the overall freedom from fouling was maintained.

The fouling condition of the untreated portions of the culvert varied considerably from place to place and also from time to time, partly as the result of cleaning operations carried out during the course of the trial. As a broad generalisation untreated parts of the culvert on the Power Station side of the painted section accumulated heavier fouling than the parts on the seaward or pump house side. In the former area miscellaneous fouling was heavy while in the latter it was restricted to comparatively slight settlements of barnacles, mussels and the hydroid, *Tabularia*. A striking line of demarcation was to be seen at the junction between the antifouling paint and the untreated culvert on the Power Station side at earlier inspections and was still easily seen after 3 $\frac{1}{2}$ years.

The trial can be said to have established that a suitably designed antifouling paint scheme will successfully protect a culvert from fouling for at least 3 $\frac{1}{2}$ years,



FIG. 6. — Contrast between painted and unpainted surfaces after 19 months. No. 3 culvert. Poole Power station.

under the conditions obtaining at Poole Generating Station.

7. — PATCHING TRIALS IN BAND SCREEN PITS

The trials in the culverts were necessarily subjected to varying degrees of chlorination, as already explained. Though chlorination by itself was not having any great effect on the fouling it could not be assumed that it was having no effect on antifouling paint performance. An opportunity to test in the absence of chlorination was presented by making use of the band screen pits which, being on the intake side of the pumps, carried untreated water. In other respects conditions were not dissimilar from those in the culverts; the water was not turbulent enough to prevent settlement and the bottoms of the pits were in almost complete darkness so that weed fouling would be absent.

Trial No. 4

This was started in May 1958 in No. 4 Band Screen Pit.

Sixteen different schemes, made up from six antifoulings, with and without undercoat and at various rates of application, were selected for test in the unchlorinated water.

Each of four 6' \times 6' (1.8 \times 1.8 metres) areas was subdivided vertically into four equal patches and compositions applied as shown below:

| Group | Scheme | U/C | A/F | No. of coats | Application rate sq.yds./lb. | Drying Time (last coat) hrs. |
|-------|--------|-------|-----|--------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 1 | No. 2 | D | 1 | 1.10 | 36 |
| | 2 | No. 2 | K | 2 | 0.71 | 12 |
| | 3 | No. 2 | J | 1 | 1.40 | 36 |
| | 4 | No. 2 | B | 1 | 0.57 | 36 |
| | 5 | No. 2 | D | 2 | 0.56 | 36 |
| 2 | 6 | No. 2 | H | 2 | 0.76 | 36 |
| | 7 | No. 2 | J | 2 | 0.74 | 36 |
| | 8 | No. 2 | B | 2 | 0.34 | 36 |
| | 9 | None | M | 1 | 0.52 | 36 |
| 3 | 10 | None | K | 2 | 0.96 | 36 |
| | 11 | None | H | 2 | 0.61 | 36 |
| | 12 | None | J | 2 | 0.61 | 36 |
| 4 | 13 | None | K | 3 | 0.81 | 36 |
| | 14 | None | H | 3 | 0.47 | 36 |
| | 15 | None | J | 3 | 0.59 | 36 |
| | 16 | None | K | 4 | 0.63 | 36 |

Three inspections of these trials were made, after 3, 5 and 22 months, before repairs to the pit brought them to an end.

The earlier inspections showed that most of the anti-fouling paints were functioning satisfactorily in preventing growth despite heavy settlements on the unpainted areas. Most of the paints which had been applied without undercoat, however, were tending to develop some flaking, though in some cases this could be attributed to damage. An exception to this was Scheme 16 where 4 coats of antifouling showed only a trace of flaking. Nevertheless the desirability of using an undercoat as a precaution against flaking was again confirmed.

A/F M on patch 9 failed early on owing to poor film properties, confirming the result obtained with this same composition in Trial No. 3.

A/F B, although a strong paint, did not show up to any particular advantage in the early months of immersion; not only did the films tend to develop coarse cracking but the antifouling performance was less good than some of the other paints, especially H and J. (J is a slower acting modification of H).

At the inspection carried out after 22 months immersion, the same general picture was maintained. Thinner coats of weaker paints such as A/F K on Schemes 2 and 10 became considerably fouled, though the 4 coats of A/F on Scheme 16 continued to give a good result.

A/F's B and D both gave good antifouling performances, though film properties were less satisfactory. A/F D showed a tendency to flake even when applied over an undercoat (Scheme 1) while antifouling B, as already mentioned, cracked severely and in addition showed some tendency to flake.

The most satisfactory performances, both in antifouling properties and film condition, were given by A/F's H and J, with a slight preference for A/F H at this stage. The film condition of these paints continued to be undoubtedly better when applied over the undercoat than when applied directly to the gunnite.

The premature cessation of these trials was rather unfortunate but at least they indicated that chlorination was not a significant factor in the success obtained in the culverts. They also gave valuable evidence to support that obtained from the culvert trials on such matters as the use of undercoats, the thickness of antifouling required and the relative merits of the various schemes.

8. — TRIALS AT COWES POWER STATION

An opportunity to carry out trials at the Cowes Generating Station arose in 1959. This was particularly

welcome for several reasons: the sea-water was not chlorinated, there existed a severe mussel fouling problem and there was an opportunity to paint a complete culvert system (apart from unpainted "control" strips). All this provided "ideal" conditions for putting to the test the conclusions that had been drawn from the earlier trials at Poole.

Trial No. 5

The trial, started in May 1959, consisted of four so-called 'experimental' schemes and a large scale test occupying the remainder of the culvert. Each scheme of the experimental section was applied over the whole circumference of a 20' length of 54" diameter culvert (6.1 metres x 1.4 metres diam.). Unpainted control strips approximately 16" (0.45 metres) wide were left between each painted patch and somewhat larger unpainted areas at each end of the experimental section. The remainder section of the culvert was painted with the same antifouling paint throughout but with three coats on that part of the culvert situated on the pump house (or seaward side) of the experimental section and four coats on the station side.

The substrate on which compositions were applied consisted of the latex/ciment fondu lining of the steel culvert and was markedly different from the very rough gunnite surface encountered at Poole. This accounts for the relatively small amount of undercoat applied.

Details of the schemes were as follows:

| Experimental Section | U/C | A/F | No. of coats | Sq. yds./lb. (Total) |
|----------------------|-------|-----|--------------|----------------------|
| 1 a | None | L | 3 | 0.57 |
| 1 b | None | L | 2 | 0.86 |
| 2 | No. 1 | J | 4 | 0.50 |
| 3 | No. 1 | B | 2 | 0.75 |
| 4 | No. 1 | E | 4 | 0.50 |
| Remainder Section | U/C | A/F | No. of coats | Sq. yds./lb. (Total) |
| Station side. | No. 1 | H | 4 | ca. 0.6 |
| Pump house side..... | No. 1 | H | 3 | ca. 0.8 |

Since the trial was started four inspections of the culvert have been made, after approximately six months, one year, two years and three years respectively. Fouling on the unpainted strips left in the experimental section of the culvert was heavy; even at the first inspection mussel fouling was abundant (see Fig. 7) and after two years this had become 2-3" thick in places. In addition to the mussels the usual culvert fouling organisms such as barnacles and hydroids were abundant in these unprotected areas, with very heavy accumulations of the mud-tubes of *Jassa* smothering much of the other fouling. At the earlier inspections the *Jassa* masses were accompanied by vast numbers of ghost-shrimps (*Caprella* sp.) which had presumably been feeding on the hydroid *Tubularia* which was abundant in the culvert.



Fig. 7. — Mussel fouling on unpainted control strips after 12 months. Cowes Power Station.

All the paint schemes showed high resistance to fouling when compared with the accumulations of growth in the unprotected areas. Nevertheless there was a considerable variation in the degree of resistance of the different schemes. On the whole the emulsion A/F L was the least effective, so that by twelve months some barnacle and mussel fouling was recorded; this, however, did not appear to have increased very much at the next inspection a year later; instead the whole of the patch, other fouling included, had disappeared under a smothering blanket of *Jassa* up to 3/4" thick. Little change was observed at the three year examination.

A/F's J, B and E were all better than A/F L; by twelve months they had accumulated trace to slight settlements of the *Jassa*/*Caprella* masses together with isolated barnacles and mussels. After two years A/F E was commencing to show a superior performance to the other two, fouling being comparatively little increased from that recorded twelve months earlier, whereas A/F B had picked up a heavy accumulation of *Jassa* tubes together with some relatively large mussels and on A/F J moderate numbers of barnacles were reported. At the end of three years, however, the differences between the three paints had become less marked, all having accumulated heavy settlements of *Jassa* though the increase in other fouling was comparatively slight.

The best A/F performance of all the schemes tried, however, was given by A/F H in the remainder section of the culvert, both on the pump-house and on the station side. For the first twelve months fouling was restricted to slime and even after two years the only settlements recorded were very occasional barnacles, mussels and

Jassa masses. At the end of three years the amount of *Jassa* fouling had increased considerably and other fouling also to a lesser extent, but the scheme continued to be the best of those under test.

Film conditions of the various schemes could only be examined cursorily but as a broad generalisation it can be said that the film of Schemes 2 and 3 (A/F's J and B respectively) and also that of the Remainder section (A/F H) were good and free from defect up to the time of the last examination after three years of test. The film of Scheme 1, A/F L, a P.V.A. emulsion type, was good in the main, but there was a slight tendency for stripping to occur in the region of greatest turbulence and the film as a whole was slightly rough. With A/F E there was a certain amount of blistering, though no actual detachment. These defects of A/F's L and E were both recorded in the early stages of immersion and they do not seem to have progressed any further since that time.

To finally sum up, the trials in the culverts at Cowes can be said to have reinforced and consolidated the indications of the trials in the Band Screen Pits at Poole and have established that antifouling paints will effectively protect unchlorinated sea-water culverts from serious fouling for periods of at least three years and probably longer.

Note. — Since the above was written the culvert has been inspected and repainted after a period of four years.

Antifouling H had continued to give good service but was becoming fairly heavily fouled with *Jassa*. There were, however, very few barnacles and only a trace of mussels.

Such fouling as was present cleaned off easily and the paint film was practically free from defects. It was noteworthy that the use of antifouling paint enabled fouling to be removed so easily that labour for cleaning was nearly halved. The culvert was repainted with four coats of Antifouling H.

9. — COSTS

Reference has been made in earlier sections to the cost of cleaning culverts and to the cost of chlorination. Such costs applied only to individual cases and it is not suggested that they are of general application; each case must be separately assessed.

Painting costs are likely to vary a good deal with the amount of preliminary preparation involved. Labour costs at Poole for the painting of 125' (38 metres) of newly constructed culvert, requiring a minimum of preparation, amounted to just over £51 for 264 sq.yds. (220 metres²).

At the recent repainting of the culvert at Cowes the labour costs included cleaning and hosing with fresh water, drying out, etc. as well as the actual painting with four coats of antifouling. The total amounted to approximately £1,000 for labour and £100 for paint. The length of culvert was 322' (98 metres) and the total area involved, including the pump house header, would be about 530 sq.yds. (445 metres²). The great disparity between Poole and Cowes labour costs is attributable to several factors. At Cowes the labour force is very much smaller than at Poole and it was necessary to use different grades of employee at higher rates. Also there was the additional time spent on cleaning and drying the culvert, and the greater difficulty of painting in a culvert of 4'6" diameter (1.37 metres) decreasing to 3'4" (1 metre) as compared with the 6' diameter (1.83 metres) at Poole.

10. — CONCLUSIONS

The experimental work on the rate of solution of poisons has yielded some interesting information on the

behaviour of very thick films of antifouling paint. It would seem from the figures that most compositions tend to reach rather low leaching rates while retaining a substantial amount of the original poison. Notwithstanding this, it has been shown that even in quite severe fouling conditions a period of 4 years before repainting has been achieved in practice. Trials have indicated that even longer periods are possible.

In the particular investigations at Poole it has been apparent that the use of antifouling paint has given better results than has chlorination. The relative costs of the two methods cannot be stated as a generalisation but must be worked out for individual cases. Certainly the cost of the paint itself is unlikely to be a major item. Labour for surface preparation and application accounts for most of the cost and there are obvious advantages in

painting culverts before they are put into service, thus saving cleaning costs. Application costs could doubtless be much further reduced by the formulation of compositions that could be applied by airless spray as very thick coats.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the Station Superintendents at Poole and Cowes Power Stations for their collaboration and the Central Electricity Generating Board for permission to publish the information obtained from them and to reproduce the photographs.

They would also thank the directors of International Paints Ltd. for permission to publish this paper.

DISCUSSIONS

— Mr. Werner W. BECKER. — How the surfaces of objects were treated before painting — by sandblasting, by flame-cleaning or by chemical rust-removal?

REPLY. — The inside surfaces of the culverts were lined with hydraulic cements, with or without rubber latex, and the treatments mentioned by Mr. BECKER would not have been appropriate. Cleaning was by scraping and brushing.

— Mr. BECKER. — Are there experiences in flame-cleaning and flame-phosphating the surface of pipes and ship-hulls recording to the use of antifouling paints?

REPLY. — Flame cleaning is a well established method of treating steel and there is a vast amount of published information about it. Flame phosphating is a more recent introduction, for which special advantages are claimed. A certain amount of information has appeared in the scientific literature.

— Professeur LELOUP. — Même problème, mais à des degrés divers, dans les canalisations des compagnies fournissant les eaux alimentaires aux populations citadines.

En Belgique, il y a surtout salissures par le lamellibranche *Dreissensia* et le bryzoaire *Plumatella*. Les principaux moyens de destruction sont : destruction mécanique par jet d'eau froide ou chaude sous pression ou grattage par l'homme, destruction chimique par le chlore ; destruction par une mise hors circulation coordonnée des canalisations, d'où dessiccation des animaux et leur mort. Les cadavres sont ensuite éliminés par jets d'eau ou par une remise temporaire en circulation.

— Mr. P. A. BOARD doubted if 4-6 years was a valid estimate of the effectiveness of a/f compositions in sea water conduits. Having seen the paint scheme at Cowes he thought that two years was about the limit. Referring to some observations he had made after the reading of Mr. F. F. ROSS' paper, Mr. BOARD wondered whether paint firms were always strictly accurate in the claims they made for antifouling paints since at

least some of their effectiveness must derive from the fact that they confer an extra-smoothness on a surface and so by elevating rates of shear, reduce the possibility of successful attachment.

In discussing the paint scheme at Poole Power Station, Mr. BOARD admitted to being intrigued by what appeared to be happening there. In 1960, two years after paint was first applied, a non-toxic panel appeared to be enjoying almost complete immunity from fouling as a result of being covered with a thick layer of slime. (In 1961 a similar panel in a conduit at Bradwell Nuclear Power Station was found to be covered in the same way. On this occasion some of the slime was peeled off and, in spite of being kept in sea water in a screw-top jar ever since, is as sweet now as when it was collected). The most recent examination of Poole conduit undertaken in May of this year showed that although the slime was still thick on this non-toxic panel it was almost as densely settled by barnacles as the untreated unslimed concrete walls. Meanwhile, however, an adjacent toxic panel had become slimed. Mr. BOARD thought that perhaps after a normal life as an antifouling paint the concentration of toxic ion at the surface might be sufficiently reduced to allow slime forming organisms to live off the resin base of the paint and confer on the surface a bonus immunity from sessile marine invertebrates.

REPLY. — The authors remain of the opinion that four years or more is a reasonable estimate of the time for which conduits might be kept free from the type of fouling that would seriously interfere with Power Station operation. The fouling at Cowes, in the painted section, was mainly loosely attached Jassa and its mud agglomerates. It was in marked contrast to the fouling in the untreated control sections which included heavy settlements of such undesirable organisms as barnacles and mussels.

It is readily conceded that some of the effectiveness of antifouling paint, particularly in a culvert, may be due to its relative smoothness and the consequent increased rate of shear at the surface, in accordance with Mr. BOARD'S hypothesis. We cannot, however, accept the implication that the accepted mechanism, i.e. the release of poison into the laminar sub-layer, does not remain the dominant agency in preventing settlement.

Like Mr. BOARD, the authors have been most interested to observe the effects of slime development on subsequent settlement ; they would certainly welcome further knowledge or observations bearing on this phenomenon and will not lose sight of Mr. BOARD'S hypothesis.

SUR L'APTITUDE DE QUELQUES BOIS AFRICAINS A L'EMPLOI DANS LES TRAVAUX MARITIMES ET LA CONSTRUCTION NAVALE

PAR E.J. SAMPAIO FRANCO (*)

LABORATORIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL
PORTUGAL

RÉSUMÉ

L'auteur décrit une recherche sur la résistance de quelques bois africains aux xylophages marins en ce qui concerne leur aptitude à l'emploi au Portugal tant dans les travaux maritimes que dans la construction navale.

On a constaté que quelques essences forestières résistaient bien aux organismes en question, à savoir *Borassus aethiopicum* Mart., *Burkea africana* Hook, *Dialium englerianum* Henriques, *Erythrophloeum guineense* G. Don, *Markhamia sessili* Sprague, *Marquesia macroura* Gilg., *Parinari excelsa* Sabine, *Prosopis africana* (Guill. et Perr.) Taub., et *Pterocarpus erinaceus* Poir. ex DC.

Ces essences sont traitées dans la présente communication d'après leur résistance aux xylophages, leurs propriétés physiques et mécaniques et leur usinage.

On passe aussi en revue la distribution géographique de quelques espèces des genres ci-dessus ; on indique aussi d'autres bois dont la résistance aux xylophages marins vaudrait la peine d'être déterminée.

SYNOPSIS

An investigation was carried out on the resistance of some African timbers to marine borers, with regard to the possibility of the former being used at home, both in maritime works and in shipbuilding.

A few forest species were found to resist quite satisfactorily the mentioned organisms, viz. *Borassus aethiopicum* Mart., *Burkea africana* Hook, *Dialium englerianum* Henriques, *Erythrophloeum guineense* G. Don, *Markhamia sessili* Sprague, *Marquesia macroura* Gilg., *Parinari excelsa* Sabine, *Prosopis africana* (Guill. et Perr.) Taub., and *Pterocarpus erinaceus* Poir. ex DC.

These are dealt with in the present paper, according to their resistance to the borers, their physical and mechanical properties, and their workability.

A survey is also made of the geographical distribution of some species of the genera above ; and other timbers are pointed out, which seem worth testing for their resistance to the organisms concerned.

INTRODUCTION

La Division du Bois de notre Laboratoire effectuée, depuis 1960, des essais pour l'évaluation de la résistance naturelle du bois d'essences forestières africaines et métropolitaines (*Pinus* spp. et *Eucalyptus* spp.) aux attaques de xylophages marins.

Au sujet des méthodes d'essai employées et des résultats obtenus il a été élaboré des rapports, des publications et une communication présentée au Congrès de la RILEM, qui a eu lieu à Abidjan, en novembre 1963.

Etant donné que l'intérêt immédiat de ces études est l'utilisation de bois naturellement résistants dans des travaux portuaires ou en construction navale, qu'à cette utilisation se trouvent intéressés des organismes qui donnent leur appui technique et financier à ces études, et que l'on dispose déjà de quelques éléments d'information intéressants, il a été jugé opportun de présenter à cette réunion une communication dans

laquelle seraient analysées les possibilités d'utilisation de quelques espèces forestières qui nous semblent dès maintenant prometteuses.

Comme éléments d'intérêt pour l'appréciation des bois, on étudie leur résistance naturelle aux xylophages marins, fongus terrestres et termites, leurs caractéristiques physiques, mécaniques et d'usinage, ainsi que les dimensions utiles des fûts et les teneurs en silice.

Il a été jugé également intéressant de présenter quelques éléments sur la répartition géographique en Angola, au Mozambique et en Guinée, sur les disponibilités, ainsi que l'indication d'essences voisines dont il est intéressant d'évaluer la résistance aux xylophages marins.

Ce travail commence par un bref compte rendu des essais en cours et par la présentation des résultats disponibles concernant soixante-dix essences forestières.

I. BREF COMPTE-RENDU DES ESSAIS EN COURS ET PRÉSENTATION SUCCINCTE DES RÉSULTATS DISPONIBLES

I.1 Matériel et méthode.

Les essais en cours sont effectués dans l'estuaire du Tage, en un endroit et à une profondeur où les destructions causées par les xylophages marins sont très intenses.

Pour chaque essence forestière, il est utilisé dix éprouvettes de cœur de $5 \times 5 \times 15$ cm, dont la plus grande dimension est orientée dans la direction axiale. Chaque groupe d'éprouvettes de cinq essences forestières est monté sur une grille métallique (fig. 1), où

chaque colonne est constituée par du bois d'une même essence, la colonne centrale étant occupée par le témoin (aubier de *Pinus pinaster* Ait.).

Les éprouvettes de chaque colonne se trouvent séparées les unes des autres par des tronçons de tube plastique et sont suspendues par des fils de nylon.

(*) Ingénieur Forestier, Spécialiste, Division du Bois, Laboratório Nacional de Engenharia Civil - Lisboa - Portugal.

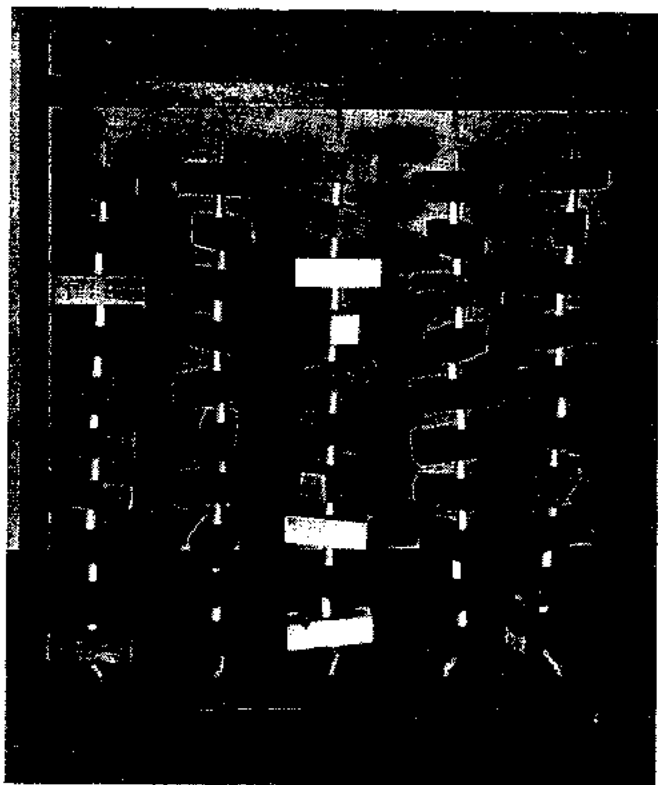


Fig. 1. — Cadre métallique pour l'immersion des éprouvettes d'essai.

Tous les six mois, les cadres sont mis à sec et l'on observe extérieurement les éprouvettes en vue de l'évaluation du degré de détérioration causé par les *Limnoria* spp. ; on prélève tous les ans une éprouvette de chaque essence forestière que l'on sectionne axialement et transversalement pour la détection d'attaques de *Teredo* spp.

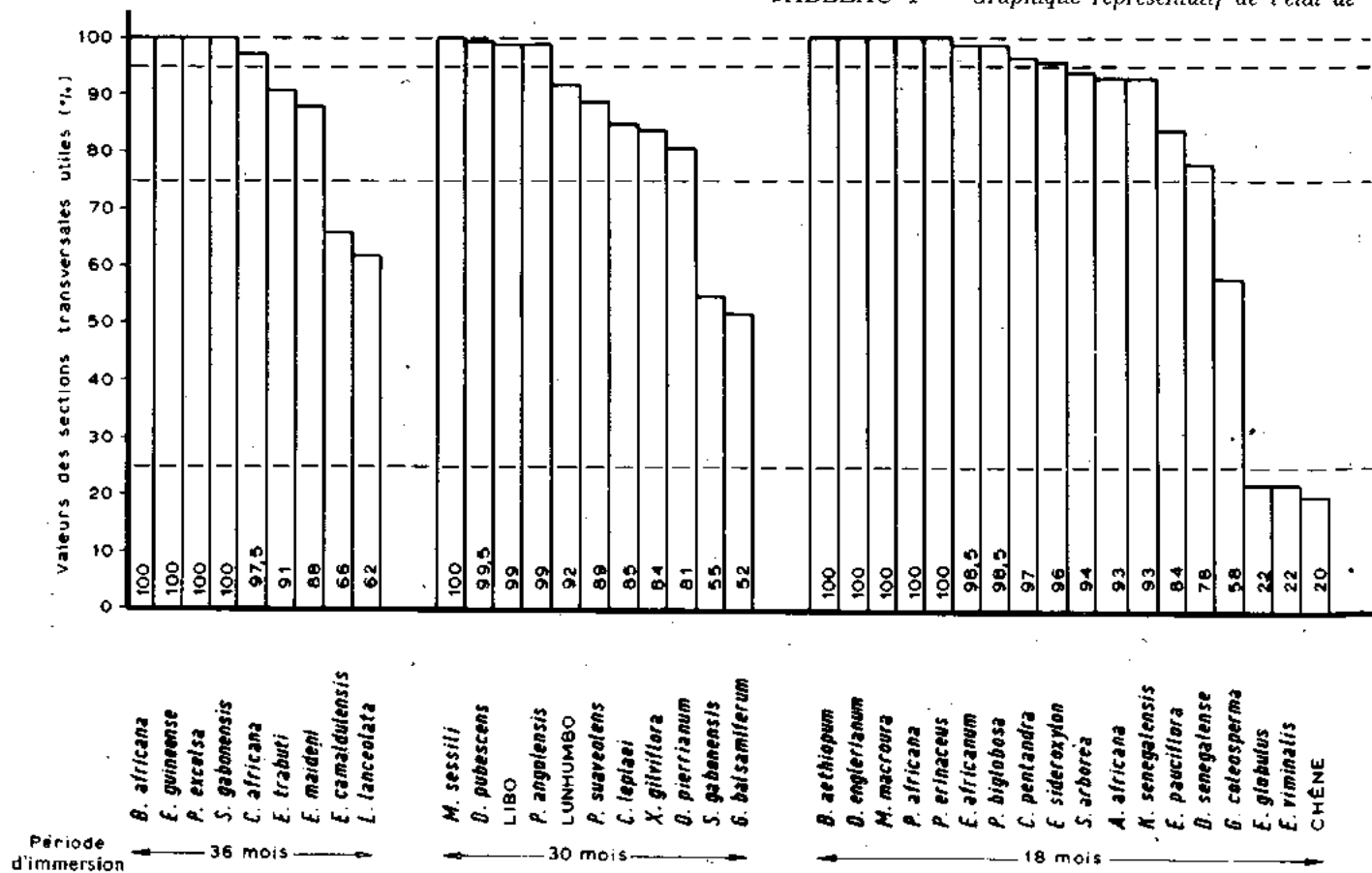
Afin de pouvoir comparer les intensités des destructions causées par ce mollusque, on a éprouvé le besoin d'exprimer quantitativement les dégâts existants. Comme paramètre, on a utilisé la valeur de la surface utile de la section transversale de chaque éprouvette, exprimée en pourcentage de la surface totale de cette section. Il a été stipulé que des bois dont la surface utile de section transversale des éprouvettes, exprimée de la manière indiquée ci-dessus, serait égale à 1, comprise entre 100 et 95 %, entre 95 et 75 %, entre 75 et 25 % ou inférieure à 25 %, seraient classés respectivement : non attaqués, peu attaqués, moyennement attaqués, très attaqués et enfin détruits.

1.2 Résultats obtenus.

Les résultats obtenus jusqu'à présent se trouvent condensés dans l'histogramme qui constitue le tableau I. Les bois en cours d'essai, ont été groupés par périodes d'immersion, ce qui a été rendu souhaitable étant donné la grande variabilité de ces périodes.

Il est encore très tôt pour pouvoir se prononcer sur le comportement du lot à l'essai depuis 8 mois, dans lequel se détachent deux essences d'intérêt reconnu pour les travaux hydrauliques et pour la construction navale, qui sont le *Baillonella toxisperma* Pierre et le *Pentaclethra macrophylla* Benth. Si nous ne pouvons rien dire quant à la résistance, il y a cependant quelque chose à indiquer quant à la prédisposition, étant donné les détériorations constatées, causées par le *Teredo* spp., sur dix-huit bois, parmi lesquels treize ont été peu et

TABLEAU I — Graphique représentatif de l'état de



cinq moyennement atteints ce qui signifie probablement l'élimination future de plus de 50 % des essences forestières qui constituent ce groupe.

Dans les trois groupes constitués par des espèces ayant plus d'un an et demi d'immersion, il sera utile d'attirer l'attention sur le comportement que quelques bois révèlent dans un endroit où la destruction totale des témoins est habituelle dans un délai compris entre six et dix mois. Nous nous bornons à citer les espèces pour lesquelles, sur les éprouvettes faisant l'objet de l'observation, il n'a jamais été constaté de réductions de surface supérieures à 5 % :

- Au bout de trois ans d'immersion :
S. gabonensis et *C. africana*.
- Au bout de trente mois d'immersion :
P. angolensis et LIBO.
- Au bout de dix-huit mois d'immersion :
E. africanum et *P. biglobosa*.

D'une manière générale, la plupart des bois sur lesquels portent les essais, se montrent exempts d'attaques de *Limnoria* spp. Font exception, le *D. oliveri*, attaqué jusqu'à destruction des pièces et aussi les espèces *R. heudelotti*, LUNHUMBO, *C. regia*, *O. pierreanum*, *P. suaveolens* et *P. pubescens*, ayant souffert d'attaques d'une certaine gravité.

Quant aux bois qui, au bout d'un an et demi ou plus d'immersion, se présentent sans atteinte, ils constituent l'objet de la présente étude (fig. 2) :

- Borassus aethiopum* Mart. (CIBE).
- Burkea africana* Hook (MUSESE).
- Diatium englerianum* Henriques (MUSALA).
- Erythrophloeum guineense* G. Don (MANCONE).
- Markhamia sessili* Sprague (DAU).

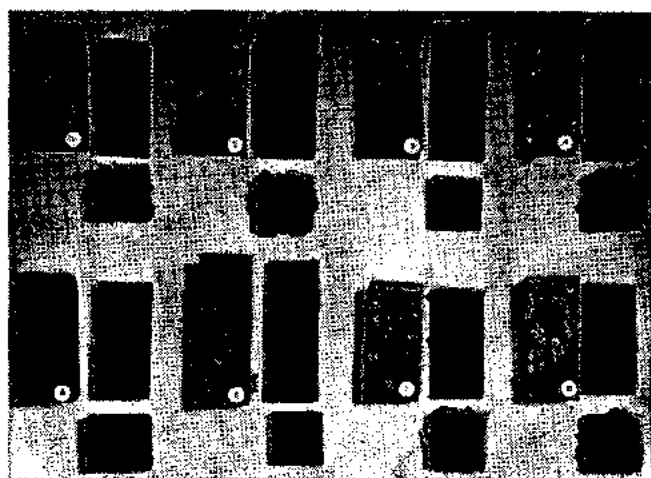
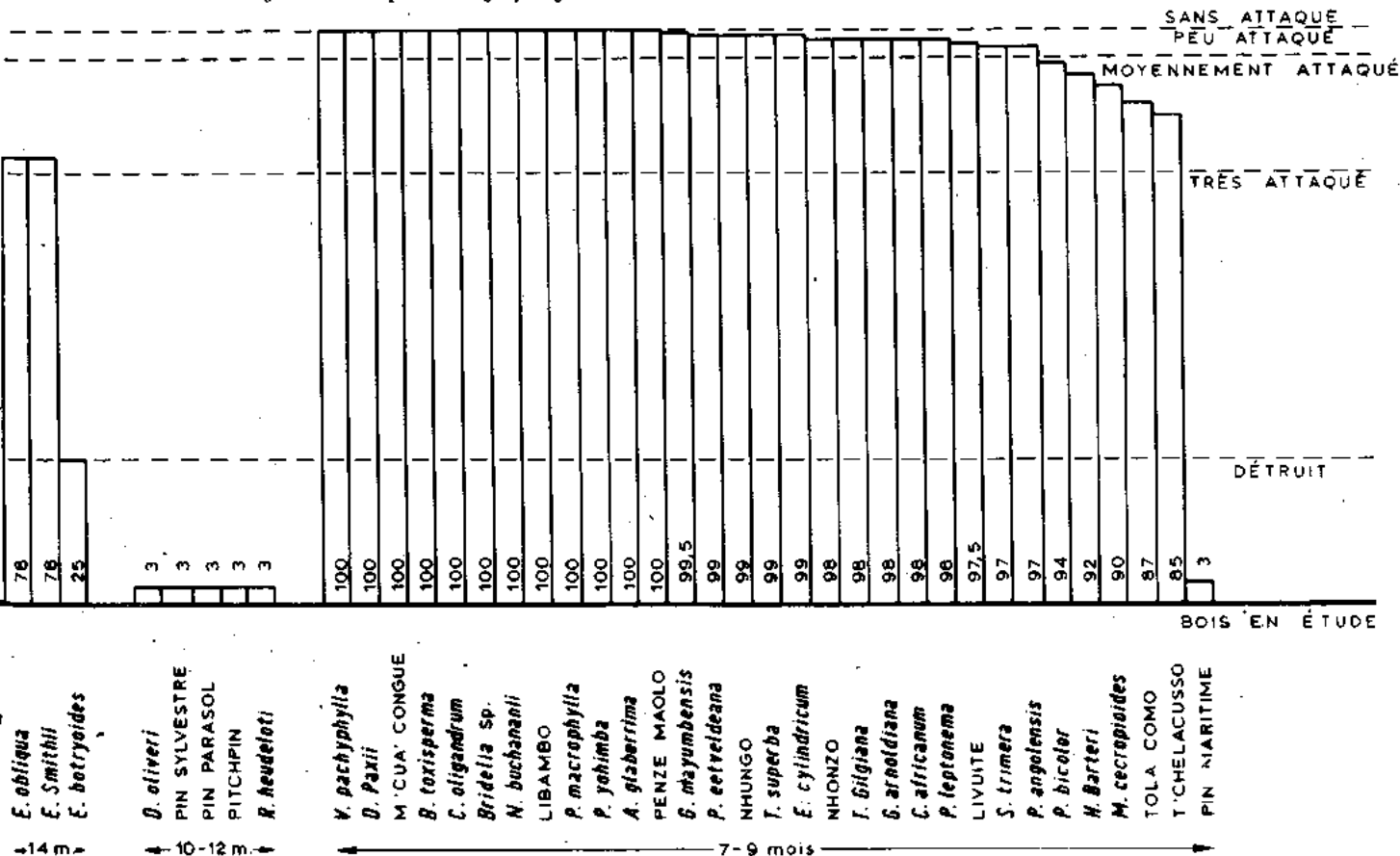


FIG. 2. — Epreuves des espèces en étude (sections axiale et transversale).

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1 - <i>B. aethiopum</i> | 5 - <i>M. macroura</i> |
| 2 - <i>B. africana</i> | 6 - <i>P. excelsa</i> |
| 3 - <i>E. guineense</i> | 7 - <i>P. africana</i> |
| 4 - <i>M. sessili</i> | 8 - <i>P. erinaceus</i> |

- Marquesia macroura* Gilg. (MUFUKA).
- Parinari excelsa* Sabine (MAMPATAZ).
- Prosopis africana* (Guill et Perr.) Taub. (PAU CARVAO).
- Pterocarpus erinaceus* Poir. ex DC. (PAU SANGUE).

conservation des bois sujets à l'attaque des xylophages marins



II. ÉVALUATION DES POSSIBILITÉS D'UTILISATION DES ESSENCES FORESTIÈRES

II. 1. Caractéristiques intrinsèques du bois.

II.1.1. Résistance aux xylophages marins.

Au bout de périodes d'essai variant entre un an et demi et trois ans, neuf essences forestières se présentent à cette date sans aucune atteinte, même commençante, soit de *Teredo* spp., soit de *Limnoria* spp.

Il est risqué de faire, en se basant sur un essai d'aussi courte durée, une appréciation catégorique quant à la résistance naturelle de ces bois, principalement en ce qui concerne les essences en immersion depuis un an et demi. Il y a toutefois des faits qui, considérés dans leur ensemble, nous amènent à attribuer une résistance élevée aux xylophages marins de la part des neuf bois en cours d'étude.

— En premier lieu, dans tous les cas où l'on a constaté des atteintes des bois, celles-ci ont commencé avant dix-huit mois d'immersion. Ce fait nous a amenés à considérer ce délai comme un minimum permettant une première appréciation de la résistance naturelle.

— En second lieu, en ce qui concerne les *B. africana*, *E. guineense* et *P. excelsa*, l'essai se poursuit depuis trois ans sans qu'aucune atteinte ait été décelée.

— En troisième lieu, ces trois essences, ainsi que le *B. aethiopum* et le *Pterocarpus* spp. sont ou bien traditionnellement acceptées ou localement utilisées pour des travaux portuaires ou en construction navale.

— En quatrième lieu, le *P. excelsa* et le *D. englerianum* possèdent de fortes teneurs en silice, ce qui devra signifier résistance aux xylophages marins.

La position la moins sûre est donc celle occupée par les espèces *M. sessili*, *M. macroura* et *P. africana*, au bout

TABLEAU II

Résistance aux champignons et aux termites.

| ESPÈCES FORESTIÈRES | Bois | RÉSISTANCE AUX CHAMPIGNONS | | | | RÉSISTANCE AUX TERMITES <i>R. lucifugus</i> | | | |
|-------------------------|----------------|----------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|---------------------------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------------------------|
| | | Au laboratoire | | | | En champs d'essais | | Au laboratoire | En champs d'essais au 18 ^e mois |
| | | <i>C. cerebella</i> | <i>C. versicolor</i> | <i>L. lepidus</i> | <i>P. vaporaria</i> | Obs. à la 5 ^e année | Obs. au 18 ^e mois | | |
| <i>E. guineense</i> ... | Aubier Cœur | + | — | — | + | 10 années Moyen. durable | | ± | — |
| <i>P. excelsa</i> | Aubier Cœur | | | | | 7 années Peu durable | | + | Prof. attaquée |
| <i>P. erinaceus</i> ... | Aubier Cœur | — | — | — | — | 10-11 années Moyen. durable | | ± | — |
| <i>P. africana</i> | Aubier Cœur | — | — | — | — | 10-12 années Moyen. durable | | — | — |
| <i>B. africana</i> | Cœur | | | | | | 100 % | ± | — |
| <i>B. aethiopum</i> ... | — | | | | | | 100 % | — | — |
| <i>D. englerianum</i> . | Cœur | | | | | | 100 % | + | Souçon d'attaque |
| <i>M. sessili</i> | Cœur | | | | | | 63 % | | — |
| <i>M. macroura</i> ... | Cœur | | | | | | 55 % | + | Ravages superficiels très extenses |

LÉGENDE Champignons

Bois non attaqué..... —
Bois à soupçon d'attaque.. +

Termites

Bois non attaqué..... —
Bois peu attaqué..... ±
Bois attaqué..... +

d'essais ayant duré trente et dix-huit mois et au sujet desquelles on ne dispose d'aucun renseignement quant à leur utilisation dans des structures immergées.

L'ensemble de ces données est de nature à nous inciter, bien qu'avec toutes les réserves indiquées, à juger opportun d'attirer l'attention des intéressés sur les essences forestières qui viennent d'être citées.

II.1.2. Résistance aux champignons et aux termites.

Etant donné que notre Laboratoire, dans le cadre de l'étude de la conservation des bois, a procédé à l'observation de leur comportement en face des attaques de champignons et de termites, et que les résultats obtenus présentent un intérêt, en ce qu'ils constituent une mesure d'un autre aspect de la résistance naturelle aux organismes xylophages, les résultats disponibles sont présentés, sous une forme condensée, dans le tableau II.

Ces résultats concernent des essais en laboratoire et *in situ*, les premiers faisant intervenir des cultures pures de champignons xylophages et des colonies de *Reticulitermes lucifugus* (ROSSI), et les seconds, effectués dans des champs d'essais, utilisant des champignons et termites (*R. lucifugus*) existant dans le terrain même.

Les méthodes utilisées dans les essais en laboratoire avec champignons et termites se trouvent décrits respectivement dans le procès-verbal E 42-1956 de notre Laboratoire et dans la communication « Des petites colonies de *Reticulitermes lucifugus* (ROSSI) en rapport avec les essais laboratoires ».

Quant aux essais *in situ*, ils sont réalisés d'après M7-55 « Standard method for field tests with stakes » A.W.P.A., un critère d'appréciation du degré de destruction provoqué par les termites étant actuellement à l'étude.

Au point de vue de leur utilisation, soit dans des travaux portuaires, soit en construction navale, il est surtout intéressant de connaître la résistance des bois aux champignons et c'est donc à ces organismes que nous nous référons quand nous affirmons que les espèces *P. africana*, *P. erinaceus*, *E. guineense* et *P. excelsa* ont révélé sur champs d'essais et en laboratoire d'appréciables qualités de résistance.

Quant aux espèces *B. africana*, *B. aethiopicum* et *D. englerianum*, qui n'ont pas encore fait l'objet d'essais en laboratoire, les résultats sur champs d'essais, correspondant à 18 mois d'expérience, sont encourageants, puisqu'il n'a été constaté d'atteinte sur aucune des éprouvettes.

Parmi les bois à l'étude, *M. sessili*, et *M. macroura* sont les essences qui se révèlent les moins résistantes aux champignons du sol et l'on peut même admettre que leur durée maximum ne doit pas dépasser deux ans.

Il a été possible d'ajouter quelques renseignements complémentaires éparés sur la durabilité naturelle de quelques essences voisines de celles qui sont à l'étude, et dont la répartition géographique sera envisagée en II.2.

Il convient ainsi de citer la bonne conservation présentée par le *Dialium* spp.; l'incorrupibilité de l'*Erythrophloeum* le Testui; la résistance aux termites de l'*E. africanum*; la grande résistance aux champignons et termites du *Pterocarpus tinctorius*, du *P. tinctorius* var. *Chrysothrix* et du *P. angolensis*.

II.1.3. Caractéristiques physiques et mécaniques.

On trouvera ci-après des tableaux où sont consignées les données obtenues par le L.N.E.C. au sujet des diverses caractéristiques physiques et mécaniques des essences forestières soumises à appréciation.

Dans le premier (tableau III), les valeurs inscrites correspondent à la totalité des paramètres déterminés

au cours d'essais systématiques en vue de la caractérisation physique et mécanique.

Dans le second (tableau IV) on trouve les valeurs des paramètres dont la prise en considération est la plus importante pour l'évaluation de bois qui sont destinés à des travaux hydrauliques, pilotis, écluses et constructions navales. Chaque colonne correspond à une caractéristique à prendre en considération, les valeurs limites étant indiquées entre parenthèses. Les chiffres qui, parce qu'ils sont excessivement éloignés de ces limites, doivent faire l'objet d'un examen attentif, lors de l'utilisation des essences forestières, sont signalés par un astérisque.

II.1.4. Teneur en silice.

Bien qu'il soit difficile d'établir un rapport entre la valeur de la teneur en silice et la résistance aux xylophages marins, il est hors de doute que, à partir de limites non-déterminées, sa présence est un facteur important de la résistance naturelle des bois immergés. En outre, la connaissance de cette teneur présente un intérêt en tant qu'élément qui, à partir d'une certaine valeur, influe profondément sur quelques caractéristiques concernant l'aptitude des bois à être travaillés.

Pour toutes ces raisons, la Division de Chimie de notre Laboratoire a procédé au dosage de la silice d'un échantillon du bois de chacune des essences forestières ayant obtenu les résultats qui figurent au tableau V. Les échantillons analysés présentent des teneurs en silice très faibles, à l'exception du *M. macroura* (0,29 %), du *D. englerianum* (0,76 %) et du *P. excelsa* (0,88 %). Les teneurs relevées pour ces deux dernières essences forestières sont comprises dans les limites généralement acceptées comme normales.

II.1.5. Usinage des bois.

Etant donné que notre Laboratoire n'a pas encore commencé l'étude systématique de l'usinage des bois sur lesquels portent les essais, il a été nécessaire, pour l'élaboration du tableau VI, de recourir, en ce qui concerne le sciage (colonne 1), aux NSA. Quant aux autres caractéristiques, les valeurs exprimées numériquement dans les colonnes 2, 3 et 4 correspondent à des essais effectués en laboratoire, et les appréciations figurant dans les colonnes 5, 6 et 7 aux impressions recueillies lors de la conversion des billots, de l'obtention des éprouvettes d'essai et des opérations de finition d'objets confectionnés à partir du bois à l'étude.

Il semble également intéressant d'attirer l'attention sur les faits suivants :

— Les valeurs figurant dans la colonne 2 concernent l'effort d'arrachement de vis de 4 mm de diamètre des espèces *E. guineense*, *P. erinaceus* et *P. africana* et celui d'arrachement de tirefonds des espèces *B. africana*, *D. englerianum* et *M. macroura*, étant donné que ces trois dernières espèces ont subi initialement des essais pour traverses de chemin de fer ;

— Dans la colonne 3, les valeurs numériques inscrites concernent l'effort de coupe ;

— La résistance au perçage dont les résultats figurent dans la colonne 4, a été exprimée par le temps en secondes que met une meche, à vitesse constante, pour ouvrir un trou de longueur fixe ;

— Quant à la finition des surfaces (colonne 5), dans son analyse, on fait volontairement la distinction entre « facilité de l'opération » et « qualité de la finition ».

En dépit des lacunes existantes, non seulement en ce qui concerne la puissance consommée dans les diverses opérations d'usinage de ces bois, mais aussi quant aux aspects qualitatifs et quantitatifs de ce tableau, il a été jugé utile de présenter les renseignements disponibles.

11.2. Quelques éléments sur la répartition géographique et les disponibilités des essences à l'étude et d'autres essences voisines.

Une fois passées en revue les caractéristiques intrinsèques des bois en cours d'évaluation (I.1), il semble intéressant, avant de passer à une appréciation finale d'ensemble des utilisations possibles, de présenter des informations dont on dispose sur la répartition géographique et les disponibilités, en ce qui concerne les essences forestières à l'étude, ainsi qu'en ce qui concerne des essences voisines dont les dimensions de fûts justifient la recherche d'éléments à leur sujet et la réalisation d'essais dans l'avenir, en vue de déceler éventuellement des qualités de résistance analogues à celles des essences étudiées, ce qui accroîtrait ainsi les disponibilités en bois appropriés pour les travaux hydrauliques et la construction navale.

Cependant, il semble que les informations qu'il a été possible de recueillir, en passant en revue la bibliographie, sont incomplètes sur des aspects considérés comme fondamentaux, notamment : disponibilités, exportations, etc.

Borassus aethiopum Mart. (CIBE).

Il s'agit d'un palmier de grande hauteur (25 m) dont le stipe n'est pas uniformément fibreux, et dont la partie

centrale est constituée, en plus ou moins forte proportion, par du tissu tendre. Ayant comme limite la forêt dense, il atteint son plein développement dans des terrains d'alluvions et de savane, dans des sols limoneux et dans quelques dépressions à plus forte humidité.

En Afrique occidentale on le trouve depuis la Mauritanie septentrionale jusqu'au Congo, en lisière de la forêt dense et à proximité du littoral.

On le trouve rarement en Angola, où sa présence est signalée par des populations en savane (900 m), dans la vallée du Luembe (Cassai), et à proximité du Zambèze. Il existe également, bien que rare, dans les terres situées au-delà du Zambèze, à proximité du Chiade.

Genres voisins.

Appartenant à la même famille, on trouve en Guinée, en Angola et au Mozambique, le genre *Hyphaene* Gaertn. qui ne se distingue du genre *Borassus* L. que par ses fleurs mâles.

Le genre *Hyphaene* Gaertn. est représenté dans la forêt clairsemée de Guinée par les espèces *H. Thebaica* (Delile) Mart., arbre de 6 à 10 m et en Angola, par *H. guineensis* Schumacher et Thonn. (MATEBIRA) palmier de 4 à 15 m de hauteur, et 1 m de périmètre, disséminé dans l'estuaire du Zaire et formant des steppes dans les savanes maritimes de Cabinda et Cacongo;

TABLEAU III — Caractéris

| ESPÈCES FORESTIÈRES | HUMIDITÉ H (%) | DENSITÉ D | RETRACTIBILITÉ | | | | | FLEXION STATIQUE | | | | COMPRES- SIBILITÉ de rupture σ_c (kg.cm ⁻²) |
|-----------------------|----------------------|--------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| | | | Tangentiel totale T (%) | Radial totale R (%) | Volumétrique totale B (%) | Point de saturation de la fibre S (%) | Volumétrique unitaire v (%) | Contrainte de rupture σ_{fl} (kg.cm ⁻²) | Cote de raideur $\frac{L}{f}$ | Cote de flexion $\frac{\sigma_{fl}}{100 D}$ | Cote de tenacité $\frac{\sigma_{fl}}{\sigma_c}$ | |
| | | | <i>B. aethiopum</i> | 15 | 1,03 | 3,6 | 3,6 | 7,3 | 18,0 | 0,41 | 1200 | |
| <i>B. africana</i> | 15 | 0,81 | 5,4 | 3,6 | 9,4 | 21,4 | 0,44 | 1160 | 33,0 | 14,7 | 2,5 | 470 |
| <i>D. englerianum</i> | 15 | 0,88 | 10,7 | 6,2 | 17,2 | 23,6 | 0,73 | 1480 | 24,7 | 16,8 | 2,9 | 520 |
| <i>E. guineense</i> | 12 | 0,99 | 6,0 | 3,9 | 11,0 | 18,6 | 0,59 | 1750 | 34,7 | 17,3 | 2,1 | 840 |
| <i>M. macroura</i> | 15 | 0,89 | 10,4 | 7,2 | 17,9 | 23,6 | 0,76 | 1570 | 33,5 | 17,8 | 2,5 | 640 |
| <i>P. excelsa</i> | 12 | 0,73 | 11,4 | 6,5 | 18,1 | 25,9 | 0,70 | 1780 | 35,4 | 24,7 | 2,5 | 730 |
| <i>P. africana</i> | 12 | 1,00 | 3,5 | 2,5 | 6,2 | 20,0 | 0,31 | 1620 | 38,6 | 16,2 | 2,0 | 840 |
| <i>P. perinaceus</i> | 12 | 0,80 | 5,2 | 3,0 | 8,3 | 16,3 | 0,51 | 1400 | 28,9 | 17,7 | 2,2 | 630 |

et par *H. luandensis* Gossw., *H. ventricosa* Kirk. et *H. crinita* Gaertn., parmi lesquels seul ce dernier présente des dimensions appréciables (5 à 9 m).

Les *Hyphaene* spp. se rencontrent fréquemment et sont typiques du littoral de l'Angola, du nord du Benguela et en particulier du Quanza.

Burkea africana Hock (MUSESE).

C'est un arbuste (3-5 m) ou un arbre (15-20 m) disséminé en Angola dans le climax de *Hemilignosa* dans la communauté pyrophytique, depuis la frontière sud jusqu'à celle du Congo. Il se trouve disséminé dans tout le district de Mexico, dans les sols argileux de la forêt clairsemée et encore sur les plateaux de Malange, de Benguela et de Huila. On ne le trouve pas dans la région de Cabinda et il est rare au nord-est de la Lunda.

Il est exploité également au Mozambique.

Dialium englerianum Henriques (MUSALA).

C'est un arbuste ou arbre de 6 à 7 m de hauteur, et d'environ 30 cm de diamètre.

En Angola, il est largement disséminé par les steppes d'arbustes et les savanes des terrains généralement sablonneux et pauvres du Congo, du Malange, de la Lunda et du Moxico. Dans ce territoire apparaissent

encore d'autres espèces appartenant au genre *Dialium*, parmi lesquelles on peut citer :

— *D. Gossweileri* Bak. f. (KIKIMBA), arbre d'environ 30 m de hauteur, disséminé dans les endroits humides de la Pluviisilva de Seva à Pango Mungo, sur les rives des fleuves Luali et Chilungo jusqu'au Mayumbe.

— *D. mayumbense* Bak. f. (KIKAKAIA), arbres de 20 m de hauteur, et d'environ 40 cm de diamètre, sporadique dans les endroits très humides de la Pluviisilva du Bas-Mayumbe sur les rives du Chilungo.

— *D. yambataense* Vermoes (M'PENZA), arbre de 20 m, au bois dur. Il se trouve disséminé à travers la Pluviisilva, sur les rives du fleuve Luali, à Bêlize et dans le Haut-Mayumbe.

— *D. Staudtii* Harms (KIFULA), arbre au tronc cylindrique et élancé, de 35 m de hauteur, disséminé à travers la Pluviisilva du Haut-Mayumbe.

— *D. angolense* Welw., d'environ 12 m, dans les couloirs du type Laurifruticeta à proximité des cataractes du Quanza.

— *D. Simsii* Phillips, arbuste de hauteur égale ou inférieure à 7 m.

Au Mozambique, on trouve le *D. Schlechteri*, très difficile à travailler.

En Guinée, on trouve fréquemment le *D. Guineense* Willd. (PAU VELUDO), arbre de hauteur moyenne

tiques physiques et mécaniques

| TENSION AXIALE | | DURETÉ CHALAIS-MEUDON | | FLEXION DYNAMIQUE | | TRACTION PERPENDICULAIRE | | FENDAGE | | CISAILLEMENT | | MODULE D'ELASTICITÉ EN COMPRESSION (kg.cm ²) |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Cote statique $\frac{\sigma_c}{100 D}$ | Cote spécifique $\frac{\sigma_c}{100 D^2}$ | Dureté N | Cote de dureté $\frac{N}{D^2}$ | Coefficient de résilience K | Cote dynamique $\frac{K}{D^2}$ | Contrainte de rupture σ_1 (kg.cm ²) | Cote d'adhérence $\frac{\sigma_1}{100 D}$ | Charge unitaire de rupture F (kg.cm ¹) | Cote de fissilité $\frac{F}{100 D}$ | Contrainte de rupture σ_{ct} (kg.cm ²) | Cote de cisaillement $\frac{\sigma_{ct}}{100 D}$ | |
| 6,2 | 6,0 | 13,30 | 13,4 | — | — | 16 | 0,16 | 9 | 0,11 | — | — | 226 000 |
| 6,0 | 7,8 | 3,40 | 5,8 | 0,61 | 0,8 | 26 | 0,33 | 18 | 0,23 | 100 | 1,2 | — |
| 5,9 | 6,7 | — | — | 0,87 | 1,1 | 30 | 0,34 | 20 | 0,23 | 120 | 1,4 | — |
| 8,5 | 8,5 | 4,04 | 4,0 | 0,50 | 0,5 | 34 | 0,34 | 22 | 0,23 | 130 | 1,3 | 218 000 |
| 7,3 | 8,2 | — | — | 0,62 | 0,8 | 31 | 0,35 | 18 | 0,20 | 100 | 1,2 | — |
| 10,1 | 14,2 | 2,88 | 5,7 | 0,43 | 0,8 | 40 | 0,56 | 23 | 0,33 | 140 | 2,0 | 184 000 |
| 8,4 | 8,5 | 6,95 | 7,0 | 0,13 | 0,1 | 26 | 0,26 | 21 | 0,21 | 130 | 1,3 | 150 000 |
| 7,9 | 10,0 | 3,01 | 5,9 | 0,29 | 0,5 | 25 | 0,32 | 18 | 0,22 | 100 | 1,2 | 134 000 |

TABLEAU IV

Classification des espèces selon les caractéristiques physiques et mécaniques soupçonnées les plus importantes dans le choix de bois à utiliser en immersion

| ESPÈCES FORESTIÈRES | TRAVAUX HYDRAULIQUES, PILOTIS, ÉCLUSES, ETC. | | | | | CONSTRUCTION NAVALE | |
|-------------------------|----------------------------------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|
| | Densité (> 0,8) | Dureté (> 6) | Compression axiale à 15 % hum. | Flexion statique | Coefficient de résilience | Rétractibilité totale (< 10 %) | Point de saturation de la fibre (< 30 %) |
| <i>B. aethiopum</i> . | 1 Lourd | 13 Très dur | Moyen | Inférieur Peu ténace Elastique | | 7 | 18 |
| <i>B. africana</i> ... | 0,8 Mi-lourd | 3,4 Mi-dur | Moyen | Inférieur Moyen ténace Moyen raide | Moyen | 9 | 21 |
| <i>D. englerianum</i> | 0,9 Lourd | | | | Résilient | 17* | 24 |
| <i>E. guineense</i> ... | 0,9 Lourd | 4 Mi-dur | Supérieur | Supérieur Moyen ténace Moyen raide | Moyen | 11 | 19 |
| <i>M. macroura</i> ... | 0,8 Mi-lourd | | | | Moyen | 18* | 24 |
| <i>P. excelsa</i> | 0,7 Mi-lourd | 2,8 Tendre | Supérieur | Supérieur Moyen ténace Moyen raide | Moyen | 18* | 26 |
| <i>P. africana</i> ... | 1 Lourd | 7 Dur | Supérieur | Moyen Moyen ténace Moyen raide | Fragile* | 6 | 20 |
| <i>P. erinaceus</i> .. | 0,8 Mi-lourd | 3,8 Mi-dur | Supérieur | Moyen Moyen ténace Elastique | Fragile* à Moyen | 8 | 16 |

TABLEAU V

Teneurs en silice (en % du poids de bois anhydre).

| ESPÈCE FORESTIÈRE | TENEUR EN SILICE* (%) |
|-----------------------------|-----------------------|
| <i>P. erinaceus</i> | 0,015 |
| <i>P. africana</i> | 0,025 |
| <i>M. sessili</i> | 0,030 |
| <i>B. aethiopum</i> | 0,053 |
| <i>E. guineense</i> | 0,056 |
| <i>B. africana</i> | 0,089 |
| <i>M. macroura</i> | 0,29 |
| <i>D. englerianum</i> | 0,76 |
| <i>P. excelsa</i> | 0,88 |

(*) La teneur en silice a été déterminée de la façon suivante : 1° Incinération du bois, suivie de la fusion des cendres avec le carbure de sodium ; 2° application de la méthode absorptionométrique du bleu de molibdenium.

(10-12 m), surtout dans les couloirs forestiers, dans la forêt sèche et dense et dans la forêt clairsemée. Au sud, dans la région de Cantanhès, il atteint ses dimensions maxima, avec DAP de l'ordre de 50 cm.

Erythrophloeum guineense G. Don (MANCONE).

Arbre de grande taille (24-30 m de hauteur et 90 cm de diamètre), assez abondant en Guinée, principalement dans la zone littorale où se trouvait autrefois la forêt sèche et dense. Outre cette essence, on en trouve d'autres du même genre, soit en Angola, soit au Mozambique.

— *E. africanum* Harms. (MUKOSO) c'est un arbuste ou arbre au cœur très développé, atteignant 12 m de hauteur et 35 cm de diamètre, toujours un peu tortu. Son habitat est la forêt du type Hiemilignosa des plateaux depuis la montagne de Chela jusqu'au Congo. On le trouve encore disséminé dans le district de Moxico et sur les plateaux de Malange, de Benguela et de Huila.

— *E. Le Testui* A. Chev. (CASSA), arbre de 20 à 30 m, dispersé à travers la Pluviisilva du Mayumbe et les couloirs forestiers des grands fleuves de la Lunda.

TABLEAU VI
Caractéristiques d'usinage

| ESPÈCE FORESTIÈRE | Sciage | Arrachement de vis (kg) | | Collage | Durée du perçage (sec.) | | Finition des surfaces | | Aptitude au vernissage et à la peinture | Usinage (d'une manière générale) |
|------------------------|--------|----------------------------|--------|-----------------------------------------------------------|----------------------------|--------|--------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| | | Trans- versale | Axiale | | Trans- versale | Axiale | Facilité | Qualité | | |
| <i>B. aethiopum</i> | 4 | | | Très bonne | | | Difficile | Mauvaise | Très mauvaise | Difficile |
| <i>B. africana</i> .. | 4 | | | Satis- faisante | | | Moyen, difficile | Bonne | Bonne | Moyen, difficile |
| <i>D. englerianum</i> | 5 | | | Satis- faisante | | | Moyen, difficile | Bonne | Bonne | Très difficile |
| <i>E. guineense</i> . | 4 | 234 | 134 | Satis- faisante (26 kg/cm ²) | 36 | 46 | Difficile | Bonne | Bonne | Difficile |
| <i>M. sessili</i> | 3 | | | | | | | | | |
| <i>M. macroura</i> .. | 3 | | | Satis- faisante | | | Moyen, difficile | Bonne | Bonne | Moyen, difficile |
| <i>P. excelsa</i> | 5 | | | Très bonne (133 kg/ cm ²) | 112 | 159 | Moyen, difficile | Moyen, bonne | Mauvaise | Trop difficile |
| <i>P. erinaceus</i> .. | 3 | 306 | 174 | Mauvaise (12 kg/cm ²) | 27 | 52 | Facile | Bonne | Bonne | Facile |
| <i>P. africana</i> .. | 4 | 289 | 238 | Mauvaise (17 kg/cm ²) cm ²) | 28 | 65 | Moyen, difficile | Bonne | Bonne | Moyen, difficile |

— *E. ivorensis* Chev. (MISSANDA), arbre des forêts tropicales typiques.

Markhamia sessili Sprague (DAU).

C'est un arbuste ou arbre, atteignant 12 m, au tronc droit, irrégulièrement cylindrique. On le trouve très dispersé à travers la Laurifruticeta du Quanza Nord et Sud, et à travers le Mayumbe.

Marquesia macroura Gilg. (MUFUKA).

C'est un arbre atteignant 30 m de hauteur, très disséminé à travers la Hiemisilva de la Lunda. Il existe en abondance sur les plateaux de Malange, de Benguela et de Huila, dans le district de Moxico et dans le Haut-Zambéze.

Parinari excelsa Sabine (MAMPATAZ).

C'est un arbre de grande hauteur, au fût droit. Il constitue les forêts d'altitude du Fouta-Djalon où, au-dessus de 900-1 000 m il forme des populations presque pures et il est en même temps une essence fréquem-

ment rencontrée dans les régions littorales et sublittorales de faible altitude de la Guinée où il serait l'un des éléments constitutifs de la forêt sèche et dense, aujourd'hui très détruite.

En Guinée il apparaît très fréquemment dans toute la région littorale, depuis Suzana jusqu'à Cassine et surtout il y subsiste encore dans la forêt sèche et dense du Cantanhès et du Catió. Il apparaît également en petits groupes dans la région sublittorale, notamment à Farim, déjà dans le domaine de la forêt clairsemée. Outre cette espèce, on trouve encore en Guinée trois espèces de dimensions arbustives :

P. curatellaefolia Planch., *P. macrophylla* Sabine et *P. subcordata* Oliv.

En Angola, on peut trouver, outre *P. latifolia* Exell et *P. capensis* Harv., qui, en raison de leurs dimensions arbustives ne présentent pas d'intérêt, les espèces suivantes :

— *P. gabonense* Engl. (NBOLO), arbre au tronc court, bois lourd, très disséminé à travers la Pluvialisilva du Mayumbe.

— *P. gilletti* Wild. (KIBINDE), arbre atteignant 30 m, au tronc cylindrique, très disséminé à travers la Pluviisilva du Haut Mayumbe sporadique dans la Laurilignosa de l'Amboim et dans la forêt caféière de l'Huige. Son bois est dur et lourd.

— *P. Mobola* Oliv. (MUTONGO), arbre remarquable et bien connu, au tronc droit, au bois lourd et dur. Sporadique et commun dans la Duriherbosa du climax de Hiemilignosa des plateaux, il n'est jamais disséminé à travers la Hiemilignosa pyrophytique, dans le district de Moxico et sur les plateaux de Malange, de Benguela et d'Huila.

Pterocarpus erinaceus Poir. ex DC. (PAU SANGUE).

C'est un arbre de taille moyenne, atteignant parfois de belles dimensions, très commun dans la forêt sèche clairsemée de la région soudano-guinéenne. Il est fréquent de trouver des DAP de 30 à 50 cm, allant même jusqu'à 85 cm. Leur habitat préféré est la zone sublittorale intérieure de la forêt clairsemée du nord de la Guinée; sur le littoral, encore que fréquent, il apparaît comme une espèce colonisatrice des forêts dégradées et des terrains abandonnés par la culture; dans le sud, où il existe des massifs ayant le faciès de la forêt sèche et dense, il ne cohabite que sporadiquement avec les essences qui y dominent. Outre cette espèce, deux autres sont connues en Guinée: le sont le *P. santalinoides* L'Her. et le *P. lucens* Guill. et Perr.

En Angola, se trouvent les espèces voisines suivantes:

— *P. angolensis* DC. (UMBILA), arbre de 3 à 15 m de hauteur et de 60 cm de diamètre, fréquent dans la Hiemilignosa des plateaux de Malange, de Benguela et d'Huila.

— *P. cabrae* De Wild, disséminé à travers la forêt du type Laurilignosa du Quanza Nord et chez les Dembos.

— *P. melliferus* Welw., arbre de 14 m., disséminé à travers la Hiemilignosa du Quanza Nord et Sud.

— *P. Soyauzii* Taub., arbre de 30 m, disséminé à travers la forêt du type Pluviilignosa du Mayumbe et chez les Dembos.

— *P. tinctorius* Welw. (TACULA), arbre assez haut (25-30 m), au fût droit, existant dans les ravines de l'Icolo et du Bengo et dans la forêt du Quanza Nord et Sud. Il apparaît dans les formations forestières humides, et est largement répandu en Angola où on le trouve fréquemment dans les couloirs forestiers.

— *P. Antunesii* (Taub.) Harms.

Au Mozambique, on trouve les espèces voisines suivantes:

— *P. angolensis* DC. (UMBILA): l'un des bois les plus valables, il se rencontre dans la forêt clairsemée caduque et dans les savanes, au Nyassa, au Mozambique, au Zambèze, au Manica, au Sofala et à Lourenço Marques.

— *P. Brenanii* L. Barbosa et A. Torre sp. nov., arbre de 8 à 10 m, qui se trouve dans la forêt clairsemée caduque du Tete, du Manica et du Sofala.

— *P. Antunesii* (Taub.) Harms., arbre de 5 à 10 m, de la forêt xérophile caduque, du Zambèze, du Tete, de l'Inhambane et du Limpopo.

— *P. rotundifolius* (Sond.) Druce, arbre de 10 à 15 m, de la forêt clairsemée caduque du Tete, du Manica et du Sofala et de Lourenço Marques.

— *P. polyantus* Harms., arbre de 8 à 15 m, de la forêt clairsemée caduque du Manica, du Sofala, du Zambèze, du Tete, du Mozambique et du Nyassa.

— *P. tinctorius* Welw. var. *chrysothrix* Taub. Huanan, arbre de 15 à 20 m de la forêt clairsemée caduque du Tete. Son bois est dur, semi-lourd, moyennement nerveux, fissile, assez élastique, offrant une bonne résistance et une forte résistance à la compression axiale et à la flexion statique.

III. APPRÉCIATION FINALE

Une appréciation finale d'ensemble des éléments présentés nous permet de suggérer que les bois en cours d'étude soient essayés dans des conditions pratiques et dans les situations suivantes:

Pilotis: *Borassus aethiopicum* Mart.

Travaux portuaires et hydrauliques:

Dialium englerianum Henriques;

Marquesia macroura Gilg.;

Parinari excelsa Sabine;

Erythrophloeum guineense G. Don.

Construction navale:

Prosopis africana (Guill. et Perr.) Taub.;

Pterocarpus erinaceus Poir. ex DC.;

Erythrophloeum guineense G. Don.;

Burkea africana Hook.

Il est recommandé en même temps d'effectuer des essais pour l'appréciation des essences voisines existant en Guinée, en Angola et au Mozambique, et qui pourront dans l'avenir être utilisées avec succès en construction navale et dans les travaux portuaires.

BIBLIOGRAPHIE

Partie I:

1961-1963. — E. SAMPAIO FRANCO. Os ataques de xilófagos marinhos a estruturas de madeira submersas. Ensaio de durabilidade natural de madeira. Reports I, II, III, IV et V. LNEC. Lisbonne.

1962. — E. SAMPAIO FRANCO. Os ataques de xilófagos marinhos em estruturas de madeira submersas. I. *Rev. Agronómica*, vol. XLV, Tomo I.

1962. — E. SAMPAIO FRANCO. Os ataques de xilófagos marinhos em estruturas de madeira submersas. II. *Rev. Agronómica*, vol. XLV, Tomo III.

1963. — E. SAMPAIO FRANCO. Estimation de la résistance naturelle d'essences forestières africaines aux attaques des xylophages marins. Congrès RILEM, Abidjan, novembre 1963.

Partie II.1:

1963. — J. BARREIROS REIS et E. SAMPAIO FRANCO. Estudo das madeiras da Guiné. Características de durabilidade. LNEC. Lisbonne.

1953. — J. FOUARGE et J. LOUIS. Essences forestières et bois du Congo. INEAC.

1962. — T. J. E. MATEUS. Estudo das madeiras da Guiné. Características físicas e mecánicas. LNEC. Vol. IV: *Pterocarpus erinaceus* Poir. — Vol. VIII - *Erythrophloeum guineense* G. Don. — Vol. IX: *Prosopis africana* Taub. — Vol. XII: *Parinari excelsa* Sabine.

1962. — T. J. E. MATEUS. Madeiras para travessas de caminho de ferro. LNEC. Lisbonne.

1963. — P. SALLENAVE. Bois pour bateaux et bateaux en bois. *Bois et Forêts des Tropiques*, n° 88.

E. SAMPAIO FRANCO. Références citées dans la Bibliographie pour Partie I.

1954. — J. SAVARD, A. BESSON et S. MORIZE. Analyse chimique des bois tropicaux. CTFT.

Partie II.2 :

1950. — B. ALWYN JAY. Timbers of West Africa. TDA.

1945. — ANONYME. A Handbook of Empire Timbers. DSIR, FPRL.

1957. — ANONYME. Bois tropicaux. CTFT.

1959. — ANONYME. Essências florestais da Guiné portuguesa. J. MAU. Ficha 2 : *Pterocarpus erinaceus* Poir. — Ficha 6 : *Erythrophloeum guineense* G. Don. — Ficha 9 : *Prosopis africana* (Guill. et Perr.) Taub. — Ficha 13 : *Parinari excelsa* Sabine. — Ficha 16 : *Borassus aethiopicum* Mart.

1957. — L. A. G. BARBOSA et A. R. TORRE. Uma nova espécie de *Pterocarpus* (*Leguminosae*). Chaves e enumeração das espécies moçambicanas. *Garcia de Orla*, vol. V, n° 1.

1955. — M. P. FERREIRINHA. Catálogo das Madeiras de Moçambique I. JIU.

1956. — M. P. FERREIRINHA. Madeiras do Ultramar Português. JIU.

1961. — M. C. P. G. FREITAS. Madeiras de Angola. 1ª Série. *Garcia de Orla*, vol. IX, n° 4.

1953. — J. GOSSWEILER. Agronomia Angolana.

1957. — R. F. R. MONTEIRO. Aspectos da exploração florestal no distrito de Moxico. *Garcia de Orla*, vol. V, n° 1.

1961. — R. F. R. MONTEIRO. Panorama forestier de l'Angola. *Bois et Forêts des Tropiques*, n° 75.

1962. — R. F. R. MONTEIRO. Le massif forestier du Mayumbe Angolais. *Bois et Forêts des Tropiques*, n° 82.

1960. — R. F. R. MONTEIRO et E. C. FRADE. Essências florestais de Angola. Estudo das suas madeiras. I. Região dos Dembos. *Memórias e Trabalhos do IICA*.

1955. — D. NORMAND. Atlas de Bois de la Côte d'Ivoire. CTFT.

1960. — E. SAMPAIO FRANCO. Des petites colonies de *Reticulitermes lucifugus* (ROSSI) en rapport avec les essais laboratoriaux. Atti del IV Congr. Int. UIEIS.

30

)

CONFÉRENCES PLEINIÈRES

Professeur **E. MOR**

Centro di Studio delle Corrosioni Marine dei Metalli (Italie).

Ingénieur Général **J. FAMY**

Etat-Major Général de la Marine.

20

LES ASPECTS ÉCONOMIQUES DES PROBLÈMES DE PROTECTION ANTI-CORROSION ET ANTI-SALISSURES DANS LA MARINE

par l'Ingénieur Général du Génie Maritime FAMY

« Tous nos maux viennent d'âneries... ». Ainsi s'exprimait Montaigne, il y a quelques quatre siècles, sans songer, il est vrai, le moins du monde ni aux méfaits de la corrosion, ni à ceux de la salissure... d'autant moins qu'à cette époque les carènes en bois, avec leurs couvertures en feuilles de cuivre, déjà utilisées sur les galères de Néron ou de Caligula, étaient à l'abri des méfaits et de l'une et de l'autre.

Et pourtant, très prophétiquement, Montaigne avait voulu donner à sa pensée un caractère absolu et général ; ce caractère lui vaut aujourd'hui, en ce XX^e siècle expirant, de traduire un peu brutalement sans doute, mais très exactement toutefois, une situation de fait que nous connaissons tous.

Car y a-t-il au fond un mal plus grave, plus constant et plus rédhibitoire que la corrosion ? Un mal dont nous périssions tous — puisque la mort n'est que l'aboutissement d'une lente corrosion — et dont périssent également la plupart des fruits matériels du travail de l'homme...

Or, il se trouve que ce mal qui, pas plus que les salissures, n'épargne nos carènes depuis qu'elles sont en acier, ce mal, dis-je, sévit sur nos bateaux, à l'âge de l'atome et des cosmonautes, pratiquement avec la même virulence et la même impunité qu'il y a cent ans, à l'apparition de la machine à vapeur et des coques en acier.

C'est cette impunité relative et pourtant manifeste qui relève des âneries dont parlait Montaigne... à moins que les intérêts mis en cause par les effets de la corrosion et des salissures marines ne soient pas de taille, après tout, à justifier qu'on se préoccupe et du mal et de ses ravages.

Quels sont donc, en nature et en importance, les intérêts en jeu ? Quels sont les effets du mal sur le plan économique et dans quelle mesure peut-on prétendre y remédier avec les moyens techniques du moment ? Telles sont les questions essentielles que je me propose d'examiner avec vous, ce soir.

1. — NATURE ET IMPORTANCE DES INTÉRÊTS EN JEU

Evidemment, votre présence est une preuve de l'importance que vous attachez à tout ce qui se rapporte à la corrosion ou aux salissures... qu'il s'agisse de leur processus ou de leur inhibition. Aussi pourrais-je me dispenser d'insister sur cet aspect particulier de la question.

Cependant, au risque de sembler oiseux, je souhaiterais pouvoir apporter quelques précisions sur ce point ; je me limiterai d'ailleurs à un domaine qui m'est plus familier... celui de la Marine Militaire.

Or, bon an, mal an, cette dernière traite et met en œuvre dans ses arsenaux près de 2 000 T de revêtements organiques (essentiellement peintures et produits assimilés) pour la protection de ses unités.

Ceci correspond à une dépense « Matières » de :

$$2\ 000\text{T} \times 4,00 = 8\ \text{millions de Francs lourds (MF)}$$

sur la base d'un prix moyen de 4 F/kg de produits.

Aux dépenses matières proprement dites, s'ajoutent les dépenses de préparation de surface et de mise en œuvre dont le bilan donné sur le Pl. n° 1 se résume ainsi :

— Préparation de surface, pour décalaminage et dérouillage avant application des couches de fonds. Les dépenses correspondantes s'élèvent à 12,0 MF dont 10 pour les constructions neuves et 2,0 pour les réparations. Ces dépenses ont été évaluées sur la base :

a) D'un prix moyen de 6,00 F pour le m² de tôle mise à nu ;

b) D'une consommation de produits deux fois plus élevée en réparations qu'en constructions neuves, soit 1/3 pour les constructions neuves, 2/3 pour le reste.

La moitié seulement de la part « Réparations » est supposée mise en œuvre par le personnel « Arsenal », l'autre moitié par les bords eux-mêmes, c'est-à-dire par une main-d'œuvre non salariée, de telle sorte que le tiers seulement des produits consommés en « Réparations » donne lieu à majorations pour frais de préparation de surface et d'application.

c) D'une préparation de surface pour une protection moyenne à 4 couches de 100 g/m² en constructions neuves. En « Réparations », la préparation n'est reprise que lorsque le fond est à bout de souffle ou plus exactement lorsque l'accumulation des couches d'entretien constitue une offense à la sécurité incendie ; pratiquement une vingtaine de couches superposées constituent la limite à ne pas dépasser.

d) D'une vitesse moyenne de 10 m²/h pour l'application d'une couche à la densité de 100 g/m², soit de F 7,50 au kg de produit déposé, dans le cas d'une main-d'œuvre payée au prix moyen de 7,50 F/heure.

On arrive ainsi à un total annuel de plus de 3 milliards de francs légers pour les seuls procédés de protection classique.

A ce total, pour être complet, il conviendrait d'ajouter les dépenses correspondant :

PLANCHE N° 1

BILAN MOYEN ANNUEL DES DÉPENSES DE PROTECTION DES BATIMENTS DE LA MARINE

| 1. — COUT DE LA PRÉPARATION DE SURFACE (P) | 2. COUT DE L'APPLICATION (A) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1.1. — <i>Constructions neuves.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — Matières dépensées $\frac{1}{3} 2 \times 10^6$ kg. — Coût unitaire au kg de produit mis en œuvre : 6,00 F/m² pour la mise en œuvre de 4 c à 100 g/m²/couche, soit pour 0,4 kg de produit, ou $\frac{6,00}{0,4} = 15$ F/kg de produit dépensé. — Coût total (constructions neuves) : $\frac{1}{3} 2 \times 10^6 \times 15$ 10 MF <p>1.2. — <i>Réparations.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — Matières dépensées : $\frac{1}{2} \times \frac{2}{3} \times 2 \times 10^6$ kg. — Coût unitaire au kg de produit dépensé : 6,00 F/m² pour la mise en œuvre de 20 c à 100 g/m²/couche, soit pour 2 kg de produit, ou $\frac{6,00}{2} = 3$ F/kg. — Coût total (réparations) : $\frac{1}{3} \times 2 \times 10^6 \times 3$ 2 MF TOTAL (P) 12 MF | <p>1.1. — <i>Constructions neuves.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — Coût de la MO d'application, au kg de produit mis en œuvre : 7,50 F. — Coût total (constructions neuves) pour : $\frac{1}{3} 2 \times 10^6$ kg de produits consommés. $\frac{1}{3} 2 \times 10^6 \times 7,50$ 5 MF <p>1.2. — <i>Réparations.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> — Coût total pour $\frac{1}{3} \times 2 \times 10^6$ kg de produit : $\frac{1}{3} \times 2 \times 10^6 \times 7,50$ 5 MF TOTAL (A) 10 MF <hr/> <p>Dépenses globales « Matières » :</p> <ul style="list-style-type: none"> M = $2 \times 10^6 \times 4,00$ 8 MF Bilan global : M + P + A 30 MF (M = 26,6 %; P = 40 %; A = 33,3 %.) |

a) A l'emploi des systèmes « spéciaux », dans la plupart des cas directement mis en œuvre par les fournisseurs ; ces systèmes concernent notamment la protection des ponts ;

b) A l'ensemble des revêtements qui protègent les bâtiments ou les matériels approvisionnés par la Marine dans le secteur privé ;

c) Aux revêtements métalliques, essentiellement les revêtements de zinc, réalisés par shoo-page ou galvanisation.

Compte tenu de ces « correctifs », on parvient finalement à un total annuel de plus de 4 milliards de francs légers.

2. — LES EFFETS DE LA CORROSION ET DES SALISSURES

Ces effets sont de deux sortes : les uns relèvent directement des agents perturbateurs, c'est-à-dire des « activités » de corrosion et de salissage ; les autres concernent plus particulièrement les moyens utilisés pour prévenir ou pour freiner le développement de ces activités.

Sur le plan économique, le bilan qui précède donne déjà une idée de ce que coûtent annuellement la corrosion du navire, en général, y compris le salissage de sa carène.

Un chiffre est peut-être encore plus évocateur que le précédent : c'est celui de la part qui revient à la protection sur un P.A. type « Clemenceau », de 22 000 T/W.

Sur un tel bâtiment, le poids de la protection par revêtements, peintures, etc., dépasse 450 T réparties, pratiquement par moitié entre 35 000 m² de surface de ponts et 590 000 m² pour le reste. Les dépenses sont de l'ordre de 8 millions de francs lourds pour l'ensemble, dont :

- Près de 2 millions pour les ponts ;
- Plus de 6 millions pour le reste.

Ces quelques chiffres situent, je crois, mieux que tout commentaire, l'importance du problème de la « Protection » anticorrosion dans la Marine en particulier.

Pour une analyse plus fine du problème, force est de constater en premier lieu que les activités qui nous préoccupent sont, quant à leurs effets, liées étroitement aux processus de défense, de telle sorte qu'une séparation des deux paramètres qui règlent, l'un attaque et l'autre la défense, serait arbitraire. Aussi bien ne distinguerons-nous, dans cet examen sommaire du problème de la protection des carènes, que les données à caractère quantitatif de celles qui sont seulement qualitatives.

2.1. — LES DONNEES QUANTITATIVES DU PROBLEME

Elles sont constituées essentiellement par :

— Les majorations de la puissance à prévoir (ou de la consommation) pour maintenir une vitesse donnée malgré le développement des salissures et de la corrosion sur la carène ;

— Les frais de carénage : remise en peintures après préparation convenable, frais de port, d'échouage, de remise à flot et de séjour au bassin.

Cet ensemble ne constitue pas la fraction la moins importante des dépenses qui sont la conséquence de la corrosion et du salissage. Il convient de leur ajouter, dans le cas des bâtiments de commerce, le « manque à gagner » pendant la durée du carénage, encore appelé « Frais d'immobilisation ».

2.11. — L'augmentation de la puissance nécessaire.

2.111. — Divergences et fragilité des résultats expérimentaux.

Si tout le monde est bien d'accord pour reconnaître que salissures et corrosion ont une incidence fâcheuse sur le rendement propulsif, en revanche les avis diffèrent notablement lorsqu'il s'agit d'avancer des chiffres.

Le motif en est que, si les relevés sont surabondants, rares sont ceux dont la valeur expérimentale est certaine. Cette carence tient au fait que :

a) Les résultats bruts sont sous la dépendance d'éléments perturbateurs importants, tels que le vent ou l'état de la mer. A défaut de ces précisions les relevés — même s'ils sont justes — ne sont pas exploi-

tables, puisqu'ils ne permettent pas de procéder après coup à un dépouillement critique convenable en vue des corrections nécessaires.

b) Les résultats sont également fonction des facteurs propres au navire, en particulier de sa surface mouillée, donc de son déplacement ; c'est précisément sur la résistance de frottement R_f (ou plus exactement sur le coefficient spécifique de frottement qui définit cette résistance à surface mouillée équivalente) qu'agit l'état de surface de la carène, plus ou moins compromis par la vétusté de sa protection et par son salissage.

Il en est de même pour la vitesse de route qui, non seulement, intervient par une puissance voisine de son carré dans la résistance de frottement, mais aussi dans le coefficient de frottement spécifique C_s .

C'est dire qu'à défaut de bien préciser ces données propres au navire, savoir son déplacement et sa vitesse de route, comme aussi l'âge et la nature de la protection, les relevés perdent la plus grande part de leur signification et, par suite, de leur intérêt. Malheureusement, rares sont ceux qui échappent à cet écueil.

c) Les résultats varient enfin, toutes choses égales d'ailleurs, avec l'époque où ils ont été obtenus, comme avec les lignes parcourues ; le développement des salissures est, en effet, sous la dépendance et de la mer et de la saison.

Ils sont étroitement associés, au surplus, à l'activité du bateau : les navires se salissant en général plus au port qu'à la mer, le développement des salissures varie, toutes choses égales par ailleurs, avec le coefficient d'utilisation, c'est-à-dire avec le rapport du nombre de jours de mer à la durée du service annuel.

PLANCHE N° 2

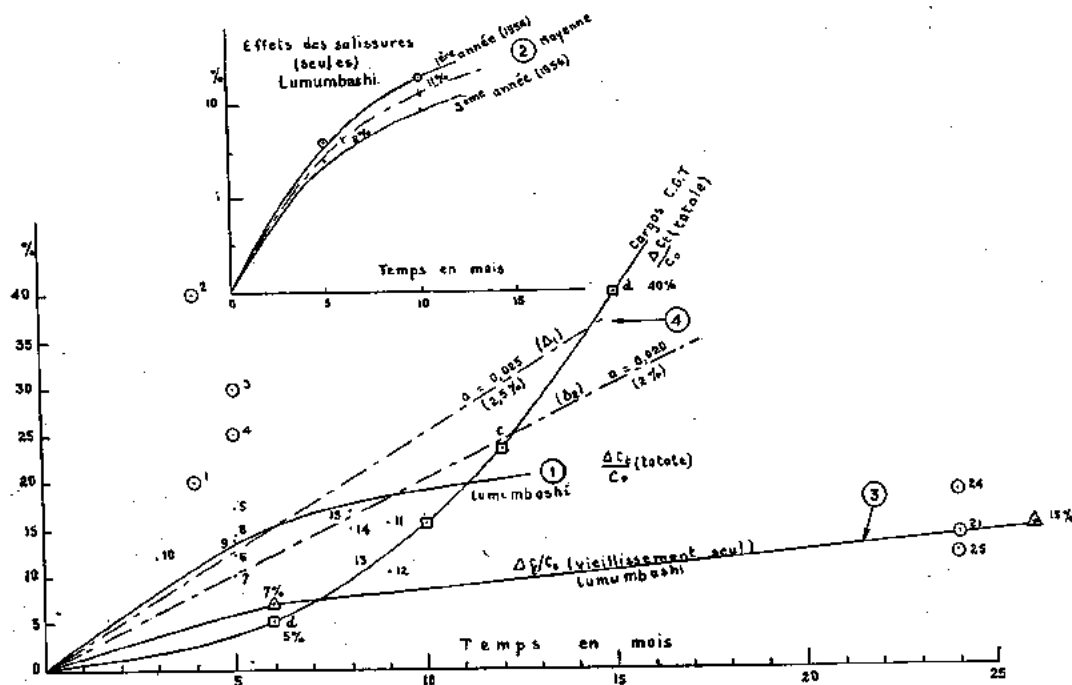


PLANCHE 2. — Effets des salissures et du vieillissement sur la consommation.

d) Par ailleurs, toutes les précautions qu'on vient d'énumérer étant supposées prises, il reste à effectuer des *mesures* valables, qui portent essentiellement sur la *vitesse* et la *puissance*, ou la *consommation*. En ce qui concerne cette dernière, on se contente trop souvent d'enregistrer les consommations bloquées, alors qu'en fait c'est la consommation *instantanée* (ou pendant un temps limité) qui seule est intéressante.

Les conséquences d'un incident de route, tel qu'un coup de vent, un changement de cap ou l'état de la mer, sont alors étalées sur les consommations cumulées sur un même itinéraire et ces dernières masquent souvent les effets qu'on veut analyser.

Les sujétions qui précèdent sont difficilement compatibles avec les servitudes d'une exploitation commerciale; aussi, les bons relevés sont rares. D'autre part, la périodicité des visites et des carénages imposés par les Sociétés de classification, jointe au fait que les armateurs savent parfaitement qu'ils n'ont pas intérêt à exploiter des carènes sales, a pour conséquence que la plupart des relevés sont limités dans le temps... ils n'excèdent que rarement l'intervalle normal des petits carénages, c'est-à-dire de 8 à 12 mois actuellement.

Compte tenu de la situation qu'on vient d'évoquer, nous n'examinerons dans ce qui suit que les résultats d'expérimentations récentes, à caractère systématique, c'est-à-dire ceux qui ont été directement inspirés par la recherche d'un renseignement significatif.

2.112. — Les résultats.

Nous mentionnerons en premier lieu une série de résultats obtenus par le Professeur Aertssen entre janvier 1954 et octobre 1956, sur un cargo de 9 500 T, le *Lumumbashi*. Les essais, effectués pour le compte du Centre belge de la construction navale, ont fait l'objet d'un compte rendu publié à l'occasion du Congrès des Navals Architects, en 1957 (1), auquel on pourra se reporter pour juger du soin apporté tant au choix de

(1) Transactions of the Institution of Naval Architects, 1957; vol. 99, p. 502.

PLANCHE N° 3

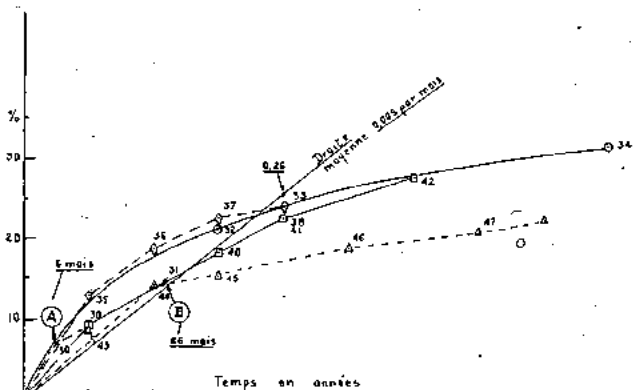


PLANCHE 3. — Effets du vieillissement sur la consommation (1).

(1) Relevés statistiques publiés par Mr. Logan (Directeur Technique de la Shell Tanker).

l'appareillage de mesure qu'à l'exécution des relevés et au dépouillement des résultats.

Ces derniers sont résumés par les courbes (1) (2) et (3) de la Planche N° 2 que nous allons rapidement commenter.

a) La courbe (1) traduit les effets cumulés de la salissure et de la corrosion sur une période de 10 mois après la protection du neuveage. On voit que la consommation horaire nominale s'est trouvée majorée de :

- 15 % à 6 mois (soit 2,5 % par mois en moyenne) ;
- 19 % à 10 mois (soit 1,9 % par mois en moyenne).

Il semble, en particulier, que le rythme de l'accroissement ait tendance à diminuer à partir du 7^e mois : il correspondrait pour cette période à un taux unitaire de

$$\frac{4}{4} \%, \text{ soit } 1 \% \text{ par mois seulement.}$$

b) Les courbes (2) et (3) traduisent les effets isolés du salissage et de la corrosion ou, plus précisément pour ce qui concerne cette dernière, de la détérioration de l'état de surface consécutive au vieillissement et à la dégradation du fond.

Cette dégradation qui a été étudiée sur une période de 26 mois après neuveage entraîne une majoration finale de 15 % sur la consommation unitaire; la majoration est déjà de 7 % à 6 mois.

La courbe (2), relative aux effets du salissage, donne une majoration moyenne de :

- 11 % à 10 mois ;
- 8 % à 6 mois.

Tous ces résultats relatifs à une vitesse de 15 nœuds, correspondent :

PLANCHE n° 3 bis

EFFETS DU VIEILLISSEMENT SUR LA CONSOMMATION (1)

| CARACTÉRISTIQUES | | | | RELEVÉS | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------|---------|---------|-------------|--------|
| Nbre de navires | Dépl. Tonnes | Vit. (nœuds) | P (CV) | Nbre | Nos (2) | Dates (ans) | Taux % |
| 48 | 16 600 | 15,4 | 6 000 | 144 | 32 | 3 | 21,4 |
| 48 | 16 600 | 15,4 | 6 000 | 144 | 33 | 4 | 24,4 |
| 48 | 16 600 | 15,4 | 6 000 | 144 | 34 | 9 | 32,0 |
| 25 | 18 000 | 15,6 | 7 500 | 88 | 35 | 1 | 15,4 |
| 25 | 18 000 | 15,6 | 7 500 | 88 | 36 | 2 | 19,2 |
| 25 | 18 000 | 15,6 | 7 500 | 88 | 37 | 3 | 23,00 |
| 25 | 18 000 | 15,6 | 7 500 | 88 | 38 | 4 | 24,00 |
| 4 | 28 000 | 16,2 | 11 000 | 30 | 39 | 1 | 9,24 |
| 4 | 28 000 | 16,2 | 11 000 | 30 | 40 | 3 | 18,45 |
| 4 | 28 000 | 16,2 | 11 000 | 30 | 41 | 4 | 23,00 |
| 4 | 28 000 | 16,2 | 11 000 | 30 | 42 | 6 | 26,8 |
| 5 | 28 000 | 17,1 | 12 500 | 44 | 43 | 1 | 8,7 |
| 5 | 28 000 | 17,1 | 12 500 | 44 | 44 | 2 | 14,1 |
| 5 | 28 000 | 17,1 | 12 500 | 44 | 45 | 3 | 15,6 |
| 5 | 28 000 | 17,1 | 12 500 | 44 | 46 | 5 | 19,3 |
| 5 | 28 000 | 17,1 | 12 500 | 44 | 47 | 7 | 21,0 |
| 5 | 28 000 | 17,1 | 12 500 | 44 | 48 | 8 1 2 | 22,8 |

(1) Relevés statistiques publiés par M. Logan (Dir. Tech. de la Shell Tanker.) (Réf. Transactions NECI, Mai-Juin 1960).

(2) Les numéros portés dans cette colonne correspondent aux points repères de la Planche n° 3.

PLANCHE N° 4

EFFETS DES SALISSURES. RELEVÉS MARINE

| ORIGINES | N° | $\alpha = \frac{\Delta R}{R_r}$ | | V (nœuds) | $\frac{R_a}{R_r}$ (m) | $\beta = \frac{\Delta R}{R}$ (mens. %) (1) | OBSERVATIONS |
|----------------------------|----|---------------------------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | Quotidien % (1) | Mensuel % | | | | |
| Todd..... | 1 | 0,25 | 7,5 | — | 0,5 (?) | 5 | Amté G.-B., eaux temp. (2). Amté G.-B., eaux tropc. (2). |
| Todd..... | 2 | 0,5 | 15,0 | — | 0,5 (?) | 10 | |
| Arromanches..... | 3 | 0,31 | 9,3 | 20 | 0,5 | 6,2 | Méditerranée et Afrique, moyenne sur 7 mois. Méditerranée et Afrique, moyenne sur 7 mois. |
| (1948) Arromanches..... | 4 | 0,22 | 6,6 | 15 | 0,3 | 5,0 | |
| Arromanches..... | 5 | 0,13 | 3,9 | 8 | 0,15 | 3,4 | Moyennes sur 6 mois en eaux tropicales. |
| (Amté G.-B.) | 6 | 0,098 | 2,9 | 14 | 0,2 | 2,4 | |
| Arromanches..... | 7 | 0,105 | 3,1 | 20 | 0,35 | 2,3 | |
| Arromanches..... | 8 | 0,155 | 4,6 | 22 | 0,5 | 3,05 | |
| Arromanches..... | 9 | 0,18 | 5,4 | 23 | 0,7 | 3,15 | |
| Taylor..... | 10 | 0,20 | 6,0 | — | 0,5 (?) | 4,0 | Moyennes sur 4 mois en eaux froides. |
| Dunkerque..... | 11 | 0,07 | 2,1 | 18 | 0,20 | 1,75 | Moyenne sur 8 mois. (Atlantique, oct. 35 /mai 36) |
| Dunkerque..... | 12 | 0,05 | 1,5 | 21,4 | 0,31 | 1,15 | |
| Strasbourg..... | 13 | 0,05 | 1,5 | 10 | 0,06 | 1,40 | Moyenne sur 8 mois. (Méditerranée, hiver). |
| Strasbourg..... | 14 | 0,071 | 2,1 | 15 | 0,15 | 1,82 | |
| Strasbourg..... | 15 | 0,093 | 2,7 | 20 | 0,28 | 2,11 | |

(1) $\alpha = \frac{\Delta R}{R_r}$ $R = R_a + R_r$ $\beta = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\alpha R_r}{R_a + R_r} = \frac{\alpha}{1 + m}$ avec $m = \frac{R_a}{R_r}$

(2) Communication du Docteur GIULIANA, Marina Italiana, juillet/aout 1954, p. 191-198.

— Soit à une puissance développée de 3 200 CV dans l'état initial, pour un déplacement de 10 000 T ;

— Soit à une puissance développée de 4 150 CV (état initial) pour un déplacement de 14 192 T.

Une deuxième série d'essais à caractère systématique a été effectuée sur un ensemble de 11 cargos de même type (1) de la Compagnie Générale Transatlantique : les relevés qui ont porté sur une période de 15 mois sont reproduits sur la courbe (4) de la Planche 2. La moyenne de l'ensemble des résultats correspond à un accroissement de la consommation nominale de :

- 5 % à 6 mois (Point (a), moyenne 0,84 % par mois);
- 15 % à 10 mois (Point (b), moyenne 1,5 % par mois);
- 23 % à 12 mois (Point (c), moyenne 1,9 % par mois);
- 40 % à 15 mois (Point (d), moyenne 2,6 % par mois).

Le salissage au départ est sensiblement moins rapide que celui des essais précédents ; en revanche, il s'accélère à partir du 7^e mois, recoupe les valeurs trouvées par le Professeur Aertssen à 11 mois, pour atteindre un taux unitaire moyen de (%) :

$$\frac{40 - 23}{15 - 12} = \frac{17}{3} = 5,7 \text{ \% par mois}$$

entre le 12^e et le 15^e mois.

Une troisième série de résultats, constituée par des relevés statistiques entrepris sur une série de 82 pétroliers de la Shell Tanker a fait l'objet d'une communication de Logan dans les Transactions du N.E.C.I. (1) en 1960. Les mesures qui, pour certains pétroliers ont été prolongées jusqu'à 9 années, ont porté uniquement sur les effets du vieillissement des fonds.

Quatre groupes de relevés, correspondant chacun à des navires de mêmes types, ont été ainsi obtenus et les résultats sont reportés sur la Planche n° 3 bis. On constate qu'ils se recoupent de façon satisfaisante avec ceux du *Lumbashi* et qu'ils peuvent, avec une approximation convenable, être représentés, pour une période de 4 ans, par la droite définie par un taux d'accroissement moyen de 26 % en 4 ans, soit un taux unitaire mensuel de :

$$\frac{1}{12} \times \frac{0,26}{4} = 0,005.$$

Enfin, il convient de mentionner les relevés effectués sur les bâtiments de guerre, ainsi que les informations publiées par les directeurs de bassins d'essais. Les principaux renseignements dont on dispose à ce sujet ont été rassemblés sur la planche (n° 4) et reportés sur la planche (n° 2) pour en permettre le recoupement avec les résultats précédents.

On observera que les points 1 à 4 qui correspondent à des taux mensuels nettement supérieurs au reste des relevés (de 5 à 10 % par mois, ce qui est énorme) se rapportent à des expérimentations déjà anciennes et,

(1) Déplacement 5 000 T ; puissance développée (état initial) 5 500 CV à 16,6 nœuds.

(1) North East Coast Institution, vol. 76, Mai-Juin 1960.

PLANCHE N° 5

FRAIS DE CARÉNAGES (en Francs lourds).

(Bassin, échouage et mise à flot.)

| PORTS | CAS D'UN PETIT CARÉPAGE (3 j.) Tonnes de jauge. | | | | CAS D'UN GRAND CARÉPAGE (6 j.) Tonnes de jauge. | | | |
|----------------|----------------------------------------------------|--------|--------|--------|----------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| | 5.000 | 10.000 | 20.000 | 40.000 | 5.000 | 10.000 | 20.000 | 40.000 |
| Le Havre..... | 3.580 | 5.430 | 7.820 | 15.300 | 5.218 | 7.968 | 11.690 | 22.770 |
| Bordeaux..... | 2.947 | 6.391 | 12.706 | 25.266 | 3.841 | 9.377 | 19.902 | 34.236 |
| Marseille..... | 4.980 | 7.974 | 13.220 | 23.720 | 7.605 | 12.543 | 20.930 | 37.730 |
| Cherbourg..... | 3.310 | 4.560 | 8.730 | 14.530 | 5.290 | 6.240 | 12.780 | 22.810 |
| Brest..... | 5.440 | 9.120 | 13.920 | 23.520 | 7.480 | 12.540 | 19.140 | 32.340 |
| Lorient..... | 4.460 | 6.730 | 11.020 | — | 7.550 | 11.570 | 17.540 | — |
| Toulon..... | 3.570 | 3.850 | 5.220 | 5.510 | 5.710 | 6.150 | 7.660 | 8.130 |

selon toutes probabilités, à des protections d'efficacité réduite. Aussi peut-on considérer qu'ils n'ont plus aujourd'hui qu'une valeur historique.

En revanche, les autres points sont, à la seule exception peut-être des points 12 et 13 (situés au voisinage de la courbe (4), répartis de façon satisfaisante au voisinage de la courbe (1).

On voit qu'une approximation linéaire convenable peut être constituée pendant les 8 premiers mois par la droite (A 1) qui correspond à un faux d'accroissement mensuel de :

$$\frac{0,20}{8} = 0,025 \text{ (2,5 \%)}$$

La droite (A 2) qui correspond à un faux d'accroissement mensuel de : 0,020 constitue, par ailleurs, un balancement satisfaisant de l'ensemble des résultats pour la période comprise entre 0 et 12 mois.

2.12. — Les frais de carénage.

Ils comprennent :

a) Les frais de port, de bassin, d'échouage et de remise à flot ;

b) Les dépenses d'entretien pour la remise en état de la protection ;

c) Les frais d'immobilisation ou « manque à gagner » de l'armateur, dans le cas des bâtiments de commerce.

2.121. — Frais de ports, bassins, échouage et remise à flot.

Le tableau de la Planche n° 5 donne le montant des dépenses de l'espèce à prévoir pour des navires de 5 000, 10 000, 20 000 et 40 000 T de jauge, dans les principaux ports métropolitains : Le Havre, Bordeaux et Marseille pour les ports civils ; Cherbourg, Brest, Lorient et Toulon pour les ports militaires.

Les dépenses ont été calculées d'après les derniers tarifs en vigueur, dans les deux cas d'un petit carénage d'une durée normale de 3 jours et d'un grand carénage de 6 jours.

Il va de soi que la durée des petits carénages et surtout celle des grands carénages dépassent fréquemment les chiffres ci-dessus ; toutefois, il serait anormal que les dépassements correspondants soient pris en considération dans notre analyse, puisque, dans la plupart des cas ils résultent de nécessités alors étrangères à la protection.

On constate que :

a) Ces dépenses sont essentiellement variables d'un port à l'autre (parfois de 1 à 5) ; les tarifs sont, en effet, laissés à l'initiative des Chambres de Commerce locales qui les ajustent en fonction de la demande et de leurs programmes d'investissement. La même hétérogénéité affecte les tarifs des ports militaires, qui se contentent le plus souvent d'adapter les leurs à ceux des ports civils les plus voisins.

Il semble que de ce point de vue, il y aurait avantage à apporter une certaine uniformité à la tarification.

b) Les dépenses de l'espèce sont loin d'être négligeables ; avec des systèmes de protection classique, les frais de bassin, pour un petit carénage, sont de l'ordre du tiers aux trois quarts des frais de peinture proprement dits.

Il y a donc un réel intérêt à réduire ces dépenses au minimum :

— en agissant d'abord sur les délais nécessaires aux carénages, c'est-à-dire en recourant à des systèmes de protection qui s'accroissent d'une mise en œuvre plus rapide, par exemple, par l'emploi de pistolets à grand débit ;

— en espaçant le plus possible les petits et les grands carénages et ce, en recourant à des systèmes modernes à haute performance, sous réserve évidemment que l'économie ainsi réalisée ne soit pas compromise par leur prix plus élevé. Encore faudrait-il, pour que l'on puisse exploiter à fond les possibilités de tels systèmes, que les Sociétés de classification assouplissent parallèlement la réglementation actuelle pour permettre le cas échéant un espacement plus grand des visites périodiques qu'elles imposent.

2.122. — Frais d'entretien de la protection.

Ces dépenses sont sous la dépendance :

- du prix des matières mises en œuvre ;
- du coût de la main-d'œuvre d'application ;
- du coût de la préparation de surface.

a) *Les matières mises en œuvre.*

Les dépenses « matières » au m² protégé augmentent rapidement dès qu'on s'adresse à des systèmes réputés à haute performance ; alors qu'un système classique à 5 ou 6 couches correspond à un prix unitaire au m² protégé (Matières) de l'ordre de 3 à 4 F/m², on atteint facilement 13 à 15 Francs — c'est-à-dire 4 à 5 fois plus — dans le cas de systèmes à haute performance (H P).

Il est toujours prudent de faire un bilan, pour vérifier que les performances en service compenseront bien les plus-values matières, pour ne parler que de celles-là.

b) Les frais d'application.

Sur ce plan, les systèmes H P ne sont pas tellement chers que les systèmes classiques : faisant appel à des appareillages spéciaux à grand débit lorsqu'ils doivent être appliqués soit à des densités très élevées par couche (cas des systèmes plastiques à chaud), soit à un grand nombre de couches (plus de 8 quelquefois), les frais d'application sont en général du même ordre (de 4 à 5 Francs au m² protégé, au neuveage).

c) La préparation de surface.

Sous ce rapport les systèmes classiques se différencient essentiellement des systèmes modernes à H P, car, à l'encontre des premiers, les seconds sont « sensibilisés » à l'extrême sur la qualité de la préparation de surface — comme d'ailleurs plus généralement sur celle de la mise en œuvre. A défaut, les performances dont les systèmes modernes sont capables se trouvent sérieusement compromises. Cette condition implique que les tôles soient, avant tout, complètement décalaminées, dérouillées, dégraissées et, dans certains cas, préalablement séchées (cas des vinyliques, par exemple).

C'est dire que les systèmes à hautes performances ne peuvent, en aucune façon, s'accommoder des procédés de préparation sommaires avec lesquels les systèmes traditionnels sont plus ou moins compatibles : sont notamment à proscrire le piquage au marteau pneumatique, le broissage à la brosse métallique, voire l'archaïque procédé du décalaminage aux intempéries qui était encore pratiqué dans certains chantiers — à une époque pas tellement éloignée où l'on pouvait concevoir des immobilisations importantes dans les parcs à tôles.

De fait l'extension croissante de l'utilisation des systèmes H P a donné, au problème délicat du décalaminage et de la préparation de surface, son caractère d'actualité aiguë : la longévité limitée des systèmes traditionnels, essentiellement celle de leur protection de fond (anticorrosion) enlevait, en effet, toute raison d'être à une préparation de surface soignée donc coûteuse, puisque du fait même de cette efficacité limitée l'opération ne pouvait guère être payante.

Quoi qu'il en soit, la nécessité d'une préparation de surface impeccable vient grever aujourd'hui le prix du m² protégé à l'aide d'un système H P. Hormis le cas du neuveage où le décalaminage opéré en atelier sur machines automatiques peut être obtenu à des conditions encore exceptionnelles, mais en tous cas non renouvelables (de 1 à 2 F/m²), il faut compter sur un minimum de 5,00 F/m² pour le sablage sur chantier, et plus souvent 8,00 Francs.

Encore doit-on noter que de tels prix s'entendent pour des nuances d'acier relativement douces ; pour des aciers à haute résistance, analogues à ceux qu'on utilise couramment sur les bâtiments de guerre et sur lesquels la calamine est particulièrement « coriace », les prix unitaires sont facilement multipliés par 2. La préparation de surface devient ainsi finalement du même ordre que les dépenses matières.

2.123. — Frais d'immobilisation.

Le manque à gagner qui affecte l'exploitation d'un bâtiment de commerce pendant la durée de ses indisponibilités est certes l'un des aspects les plus onéreux des servitudes de carénages. Les pertes correspondantes dépassent souvent les frais du carénage proprement dits (entretien et bassin) : pour fixer les idées, disons que, pour un cargo frigorifique de 5 000 T par exemple, les frais d'immobilisation sont de l'ordre de 8 000 francs par jour, soit 24 000 francs pour un petit carénage de 3 jours, alors que les frais de peinture et de bassin n'excèdent pas 10 000 francs.

2.2. — LES FACTEURS QUALITATIFS

Certains aspects du problème de la protection du navire sont purement qualitatifs. Bien que leur incidence sur l'exploitation ne soit pas directement chiffrable, il est souvent impossible de ne pas les prendre en considération dans le choix ou dans l'appréciation d'un type de protection donné. Nous précisons ce point de vue par quelques exemples :

2.21. — La disponibilité.

Du point de vue militaire, c'est un facteur qualitatif essentiel, disons même qu'il peut être à lui seul décisif en période opérationnelle. C'est, en particulier, pour ce motif que pendant la guerre 1940 la Marine U.S. avait délibérément adopté la gamme « hot plastic » sur les bâtiments de l'escadre du Pacifique, alors que cette protection souffrait encore de tous ses péchés de jeunesse : alourdissement notable (de l'ordre de 1 kg/m²), augmentation de la résistance de frottement du fait de l'état de surface obtenu à la projection, risques d'incendie des coques à l'application, etc.

Mais en compensation de tout cela, il y avait que grâce à la grande réserve de toxicité de la couche de surface, les bâtiments pouvaient demeurer manœuvrants pendant 24 mois, malgré l'éloignement de leurs bases... grâce à la peinture plastique à chaud, disons que la campagne du Pacifique a été rendue possible et, avec elle, la revanche de Pearl Harbour.

Il n'est d'ailleurs pas sans intérêt de rappeler à cette occasion que le système « Hot Plastic » de la Marine U.S. renouvelait en fait, quoique avec des moyens modernes, le principe d'une peinture italienne — la peinture Moravia à grande réserve de toxique — qui fit son apparition à Trieste en 1860. Et l'on pourrait ajouter que si, informée de cette réalisation, l'escadre russe de l'amiral Rojestvensky avait pu en faire application sur ses bateaux, elle ne se serait sans doute pas présentée à Tsou Sima, en traînant avec elle des carènes alourdies par les saissures d'une navigation de dix mois, ni surtout avec des soutes complètement vides. Ainsi, la flotte russe aurait-elle pu éviter le désastre que lui infligea dans ces conditions l'escadre japonaise de l'amiral Togo ; ainsi peut-être encore, le cours de l'histoire eût-il été changé.

2.22. — Autres éléments qualitatifs.

D'autres facteurs qui n'ont peut-être pas tous l'importance de la « disponibilité » sont cependant aussi à prendre en considération, tels par exemple :

a) Les facilités d'application ou la rapidité de séchage qui d'ailleurs réagissent sur les délais d'immobilisation et par suite sur le coût d'exploitation. La nécessité d'appliquer un système de protection par des conditions de temps favorables (absence de brouillard, fourchettes étroites de température) par exemple est une servitude qui doit être mûrement réfléchie avant d'être acceptée, quelles qu'atrayantes que puissent être les performances annoncées.

b) Il en est de même pour les facilités d'entretien. Le fait, par exemple, pour une protection de se prêter à des mises hors d'eau successives sans imposer un renouvellement systématique des couches de surface constitue un avantage économique important.

2.3. — CONCLUSION

En conclusion de cet examen sommaire, on voit à quel point le choix d'une protection, compte tenu de tous les facteurs à prendre en considération, constitue un problème délicat. Retenons surtout qu'économiquement le problème est important vu les incidences de la solution qu'on lui donne. Nous allons voir dans quelle mesure les données de base — sur lesquelles nous avons à dessein insisté — peuvent permettre sinon d'épuiser la question, du moins d'orienter le débat.

3. — LA RECHERCHE DE LA SOLUTION ÉCONOMIQUE

Pour traiter ce problème, nous utiliserons une méthode analogue à celle qui a été indiquée par mon ami G. Dechaux dans une communication faite, en 1950, au Congrès annuel de la Fédération of Paint and Varnish production Club, à Chicago, et qu'il avait plaisamment intitulée « A quel prix une peinture chère est-elle bon marché ? »

3.1. — EXAMEN DU PROBLÈME EN GÉNÉRAL

Le problème qu'on se pose est le suivant : on considère un système de protection pour œuvres vives dont l'inefficacité partielle entraîne sur la consommation unitaire (mensuelle par exemple) et nominale de combustible, exprimée en francs, C_0 , un taux d'accroissement relatif $g(T)$, variable avec le temps T , c'est-à-dire que l'on a, par définition :

$$g(T) = \frac{C - C_0}{C_0}$$

Dans quel délai T_1 , à partir de la précédente réfection de la protection, cette dernière doit-elle être reprise à nouveau pour réduire au minimum les frais d'entretien qui sont sous la dépendance des qualités ou des défaillances du revêtement.

Soient alors :

— F , la part des dépenses fixes entraînées par la dernière remise en état de la protection et dont l'amortissement est à prévoir entre deux réfections successives ;

— P_T les dépenses de combustible depuis la dernière réfection jusqu'à l'époque T ;

— E_T l'ensemble des dépenses à contrôler.

On a évidemment :

$$(1) \quad E = F + P_T = F + \int_0^T C_0 (1 + g(T)) dT$$

puisque, par définition, la consommation C à l'époque T est donnée par :

$$C = C_0 (1 + g(T))$$

Si l'on désigne alors par $G(T)$ l'intégrale :

$$(2) \quad G(T) = \int_0^T g(T) dT$$

la relation (1) s'écrit :

$$(3) \quad E = F + C_0 (T + G(T))$$

et par suite, pour la dépense unitaire :

$$e_u = \frac{E}{T}$$

qu'il s'agit de réduire au minimum :

$$e_u = \frac{F}{T} + C_0 + C_0 \frac{G(T)}{T}, \text{ ou}$$

$$(4) \quad e_u = C_0 \left[\frac{\frac{F}{C_0} + G(T)}{T} + 1 \right]$$

On voit immédiatement sur la Planche n° 6, sur laquelle on a marqué le point M d'abscisse :

$$\overline{OT} = T,$$

pris sur la courbe

$$Y = G(T)$$

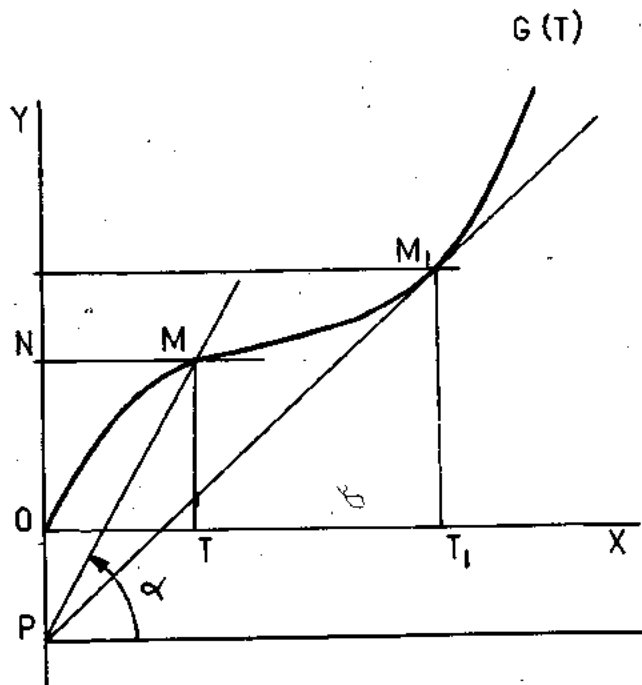
que nous appellerons courbe caractéristique dans ce qui suit, qu'en portant sur OY

$$(5) \quad \overline{OP} = -\frac{F}{C_0},$$

on a

$$(6) \quad \overline{PN} = \overline{ON} - \overline{OP} = G(T) + \frac{F}{C_0}$$

PLANCHE N° 6



$$(1) \quad E = F + P_T = F + \int_0^T C_0 (1 + g(T)) dT$$

$$C = C_0 (1 + g(T)) \quad g(T) = \frac{C - C_0}{C_0} \quad [\text{Cf Nota (a)}]$$

$$(2) \quad Y = \int_0^T g(T) dT = G(T)$$

$$(3) \quad E = F + C_0 (T + G(T))$$

$$e_u = \frac{E}{T} = \frac{F}{T} + C_0 + C_0 \frac{G(T)}{T} \quad [\text{Cf Nota (b)}]$$

$$(4) \quad e_u = C_0 \left[\frac{\frac{F}{C_0} + G(T)}{T} + 1 \right]$$

$$(5) \quad \overline{OP} = -\frac{F}{C_0}$$

$$(6) \quad \overline{PN} = \overline{ON} - \overline{OP} = G(T) + \frac{F}{C_0}$$

$$(7) \quad e_u = C_0 \left[1 + \frac{\overline{PN}}{\overline{OT}} \right] = C_0 (1 + tg \alpha)$$

Notas

(a) $g(T)$ = taux d'accroissement de la consommation C au temps T par rapport à la consommation nominale C_0 , ou taux d'accroissement relatif de la consommation au temps T .

(b) Le critère de l'économie du système de protection choisi est évidemment constitué par le rapport au temps T de l'ensemble des dépenses contrôlées E engagées sur la période T , soit e_u donné par (4).

D'où :

$$e_u = C_0 \left(1 + \frac{\overline{PN}}{\overline{NM}} \right) = C_0 (1 + \operatorname{tg} \alpha)$$

si l'on désigne par α l'angle de \overrightarrow{PN} avec OX .

Par suite, le minimum de e_u sera obtenu pour la valeur de T qui rend $\operatorname{tg} \alpha$ minimale, c'est-à-dire au point de contact de la tangente extérieure à la courbe $G(T)$, issue du point caractéristique P sur OY .

Si l'on applique cette construction au cas où, par mesure de simplification, on admet que le taux d'accroissement relatif $g(T)$ est proportionnel au temps échu depuis la dernière reprise de la protection, soit,

$$(8) \quad g(T) = a T$$

on voit que la courbe

$$Y = G(T) = \int_0^T a T dT = \frac{1}{2} a T^2$$

est un arc de parabole d'axe OY ; d'après les propriétés de la sous-tangente en M on a, en outre (Planche 6),

$$-\overline{OP} = \overline{ON_1} = \overline{T_1 M_1} = \frac{1}{2} a T_1^2 = \frac{F}{C_0}$$

D'où :

$$(9) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2F}{a C_0}}$$

La valeur correspondante de e_u est alors (pour $\operatorname{tg} \alpha_1 = a T_1$):

$$(10) \quad (e_u)_m = C_0 (1 + a T_1) = C_0 (1 + \sqrt{2 a F C_0})$$

Sous cette forme, on voit qu'il y a intérêt à réduire tout autant les frais fixes F , que la consommation mensuelle nominale C_0 . On pourrait être tenté d'en conclure qu'il y aurait avantage à réduire le coefficient d'utilisation mensuelle du navire, c'est-à-dire la durée moyenne de son service effectif à la mer : en fait, la diminution de C_0 doit résulter essentiellement ici des économies de combustible réalisables sur le mille parcouru à une vitesse supposée constante, et les périodes d'immobilisation du navire demeurant limitées à celles d'une exploitation normale.

Toute réduction de C_0 qui serait le fait d'une diminution du coefficient d'utilisation u (quotient par 360 ou nombre de jours passés à la mer) serait, en effet, plus que compensée par l'augmentation du taux d'accroissement unitaire a , car il est connu qu'un navire se salit beaucoup plus vite, en général, au port qu'à la mer.

Compte tenu de ce fait et aussi des valeurs relatives pratiques de la consommation mensuelle nominale C_0 et des frais d'immobilisation mensuels, m , un calcul simple montre qu'il y a toujours intérêt à réaliser le taux d'utilisation maximal. La valeur optimale $(e_u)_m$ décroît, en effet, avec u , que les immobilisations du navire soient supposées bloquées et rythmées sur les carénages ou qu'elles soient, au contraire, réparties tout au long de l'exploitation.

Pour fixer les idées sur cette valeur de u disons que :

— Pour des cargos dont les opérations de chargement et de déchargement ne sont pas automatisées et pour les paquebots, le coefficient u est de 0,695 environ. Cette valeur correspond à un service à la mer de 500 heures par mois en chiffres ronds.

— Pour des cargos spéciaux munis de moyens de chargements et déchargements automatiques (cas des bananiers, des pinardiers ou encore des transports de céréales ou d'oléagineux), le temps passé à la mer atteint souvent 300 j par an : u est alors égal à 0,835.

— Pour des pétroliers, on dépasse couramment 320 j de mer annuellement et u atteint alors les valeurs records de 0,890, voire 0,900.

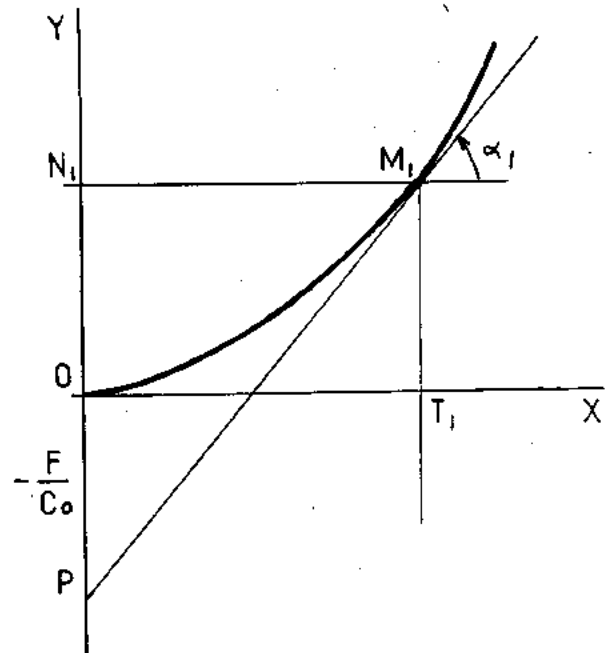
3.11. — Influence du déplacement sur les détails optimaux de carénage.

On remarque que les dépenses dites fixes groupées sous F dans la formule (9) (Planche 6) comprennent essentiellement :

a) Les frais de mise en peinture, c'est-à-dire essentiellement, les dépenses de préparation de surface et de peinture proprement dites. Ces dépenses sont, toutes choses égales, proportionnelles à S soit :

$$F_p = p \times S$$

PLANCHE N° 7



e_u = coût moyen mensuel des dépenses d'exploitation contrôlées, sur la période T .

$$(8) \quad \text{Hypothèse } g(T) = a T$$

$$Y = G(T) = \int_0^T g(T) dT = \frac{1}{2} a T^2$$

Pour a mini,

$$O \overline{N_1} = -\overline{OP} \quad \text{ou} \quad Y = \frac{1}{2} a T^2 = + \frac{F}{C_0}$$

$$C_0 a T_1^2 = 2 F$$

$$(9) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2F}{C_0 a}}$$

$$(e_u)_m = C_0 \left(1 + \frac{\overline{PN_1}}{\overline{N_1 M_1}} \right) = C_0 \left(1 + \frac{a T_1^2}{T_1} \right) \quad \text{ou}$$

$$(e_u)_m = C_0 (1 + a T_1)$$

$$(10) \quad (e_u)_m = C_0 (1 + a T_1) = C_0 + \sqrt{2 a F C_0}$$

b) Les frais de bassin et de port qui, en première approximation, sont proportionnels au déplacement

$$F_b = b \times \Delta$$

c) Le manque à gagner pendant la durée d'immobilisation du navire et qui, pour des navires de même type peut en première approximation — s'agissant de bâtiments de commerce — être pris proportionnel au déplacement

$$F_i = i \times \Delta$$

On a ainsi :

$$(12) \quad F = F_p + F_b + F_i = p s + (b + i) \Delta$$

D'autre part, la consommation nominale mensuelle C_0 est sensiblement proportionnelle à la surface mouillée (S) : la résistance directe est, en effet, pour des navires de même type proportionnelle à la résistance de frottement, qui est elle-même proportionnelle à S. Il en est, évidemment, de même de la puissance nécessaire à la propulsion à une même vitesse V, donc de la consommation unitaire nominale C_0 qu'on peut mettre sous la forme :

$$C_0 = \gamma S$$

Dès lors, le délai optimal de carénage T, défini par la formule (9) s'écrit :

$$(10) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2F}{a C_0}} = \sqrt{\frac{2 p s + (b + i) \Delta}{\gamma S}}$$

Sous cette forme, et compte étant tenu des dimensions de S et Δ on voit que le délai de carénage optimal croît avec le déplacement Δ .

3.12. — *Exemple d'application* : Evaluation du coût de la salissure et de la corrosion entre deux carénages pour un cargo frigorifique de 5 000 T.

3.121 — Quel est donc, le délai optimal T, donné par la formule ?

$$(9) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2F}{a C_0}}$$

Nous allons traiter le problème sur un exemple réel, celui d'un cargo de 5 000 T de déplacement, absorbant une puissance nominale de 5 600 CV pour une vitesse en exploitation de 16 nœuds.

Les dépenses globales de mise en peinture au dernier carénage se sont élevées (frais réels) à 5 000 F dont 2 000 F pour la reprise partielle de la préparation de surface.

Les frais de bassin et de port, afférents à ces travaux ressortent à 4 000 F auxquels il y a lieu d'ajouter le manque à gagner qui tient aux dépenses d'immobilisation, soit sur la base de 8 000 F/jour 24 000 F pour 3 jours.

Le total des frais fixes F à étaler jusqu'au carénage suivant s'élève ainsi à : 33 000 F.

Pour ce qui est de C_0 , on voit que sur la base :
— d'une consommation horaire de 152 g par CV/H de gas-oil à 136 F la tonne ;

— d'une utilisation normale de 500 heures par mois, les dépenses moyennes mensuelles relatives à la propulsion s'élèvent à :

$$C_0 = 5\,600 \times 152 \times 500 \times 136 \times 10^{-6} = 58\,000 \text{ F}$$

En prenant alors, pour le taux moyen d'accroissement mensuel de la consommation unitaire, a, le chiffre de 2,5 % que nous avons proposé de retenir précédemment, on trouve pour T_1 :

$$T_1 = \sqrt{\frac{2F}{a C_0}} = \sqrt{\frac{2 \times 33\,000}{0,025 \times 58\,000}} = \sqrt{\frac{66}{1,45}} \approx 6,8 \text{ mois}$$

Les délais de carénage oscillant pratiquement entre 6 et 10 mois avec les peintures classiques, on ne peut que constater la coïncidence des errements traditionnels — purement empiriques — avec les résultats du calcul.

On peut encore se proposer de voir quelle serait l'incidence, sur l'espacement des carénages, d'une économie sur les dépenses de combustibles (en Francs), telle que celle qui résulterait de la substitution d'un diesel lourd, par exemple, au gas-oil léger utilisé dans notre estimation initiale. Avec un moteur susceptible de brûler un diesel lourd dont le prix actuel est de 86 F la tonne, la dépense unitaire (mensuelle) C_0 ressort à :

$$C_0 = 5\,600 \times 160 \times 500 \times 86 \times 10^{-6} = 38\,500 \text{ F}$$

sur la base d'une consommation spécifique de 160 g/CVH.

Le délai T, devient alors égal à :

$$\sqrt{\frac{2F}{a C_0}} = \sqrt{\frac{66\,000}{0,025 \times 38\,500}} \approx 8,2 \text{ mois}$$

On voit que la diminution de la dépense unitaire C_0 procurée par un fonctionnement plus économique de l'appareil moteur fait gagner 1 1/2 mois sur l'espacement des petits carénages.

3.122 — Par ailleurs, il est encore intéressant de voir ce que l'on perd du fait de l'inefficacité relative de la protection entre deux carénages. Si, dans cet intervalle et grâce aux réfections effectuées, la protection avait été parfaitement efficace, ces dépenses que nous contrôlons auraient été limitées à :

$$F + C_0 T$$

c'est-à-dire à l'ensemble frais fixes et des frais de combustible calculés sur la base de la consommation nominale C_0 .

D'où :

$$(E_u)_0 = \frac{F}{T} + C_0 = C_0 \left(1 + \frac{1}{T} \frac{F}{C_0}\right)$$

Mais T_1 étant défini par la condition (9) :

$$T_1 = \sqrt{\frac{2F}{a C_0}}$$

on a :

$$\frac{1}{C_0 T_1} = \frac{a T_1}{2}$$

et par suite :

$$(11) \quad (E_u)_0 = C_0 \left(1 + a \frac{T_1}{2}\right)$$

La majoration relative e des frais d'exploitation mensuels moyens ressort ainsi, en tenant compte de la formule (10) (Pl. n° 7) qui donne :

$$(E_u)_m = C_0 (1 + a_0 T_1)$$

a :

$$e = \frac{(E_u)_m}{(E_u)_0} = \frac{1 + a T_1}{1 + \frac{a T_1}{2}}$$

Dans le cas particulier du cargo de 5 000 T pris comme exemple, on trouve :

$$e = \frac{1 + 0,025 \times 6,8}{1 + 0,025 \times 3,4} = 1,08$$

L'inefficacité relative de la protection apparaît ainsi responsable d'une augmentation de 8 % des frais d'exploitation contrôlés.

3.123 — Enfin, l'ensemble des servitudes imposées par les activités de salissures et de corrosion se soldent par un supplément des dépenses d'exploitation qui

PLANCHE N° 8

DÉTERMINATION DE LA PÉRIODICITÉ OPTIMALE DES GRANDS CARÉNAGES

- T_1 = intervalle des petits carénages.
 $T = mT_1$ = intervalle des grands carénages.
 F = frais fixes (grands carénages).
 f = frais fixes (petits carénages).
 s = taux relatif d'accroissement mensuel de la consommation nominale mensuelle C_0 du fait du salissage.

Majorations cumulées au temps T :

$$m \Delta_s (T_1) = m \frac{1}{2} C_0 s T_1^2$$

- v = taux relatif d'accroissement mensuel de la consommation nominale mensuelle C_0 du fait au vieillissement.

Majorations cumulées au temps T :

$$\Delta_v (T) = \frac{1}{2} C_0 v T^2$$

E_T = Dépenses totales cumulées au temps T :

$$E_T = F + (m - 1) f + C_0 T + m \frac{C_0 s}{2} T_1^2 + \frac{C_0 v}{2} T^2$$

12) e_u = Dépense unitaire moyenne $/s/T$:

$$e_u = \frac{E}{T} = \frac{F}{T} + (m - 1) \frac{f}{T} + C_0 + m \frac{C_0 s}{2} \frac{T_1^2}{T} + \frac{C_0 v}{2} T$$

PREMIÈRE HYPOTHÈSE : T_1 défini par la relation :

$$(13) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2f}{a C_0}} \quad a = s + v$$

$$e_u = \frac{F-f}{T} + m \frac{f}{T} + \frac{m}{2} C_0 s \frac{2f}{a C_0 T} + \frac{v C_0}{2} T + C_0$$

$$e_u = \frac{F-f}{T} + \frac{T f}{T_1 T} + \frac{T s f}{T_1 a T} + \frac{v C_0}{2} T + C_0$$

$$e_u = \frac{F-f}{T} + \left(C_0 + \frac{s f}{a T_1} + \frac{f}{T_1} \right) + \frac{v C_0}{2} T$$

La condition :

$$\frac{d e_u}{d T} = -\frac{F-f}{T^2} + \frac{v C_0}{2} = 0$$

donne :

$$(14) \quad v C_0 T^2 = 2(F-f)$$

$$(15) \quad m = \frac{T}{T_1} = \sqrt{2 \frac{F-f}{v C_0}} \times \sqrt{\frac{a C_0}{2 f}} = \sqrt{\frac{F-f a}{f v}}$$

PLANCHE N° 9

DÉTERMINATION DE LA PÉRIODICITÉ OPTIMALE DES GRANDS CARÉNAGES (suite)

Optimisations conjuguées de T et T_1

DEUXIÈME HYPOTHÈSE :

$$T = m T_1$$

$$(16) \quad e_u = \frac{F}{T} + (m - 1) \frac{f}{T} + \frac{m}{2} C_0 s \frac{T_1^2}{T} + \frac{v C_0}{2} T + C_0$$

$$e_u = \frac{F + (m - 1) f}{T} + \frac{C_0 s}{2} m \frac{T^2}{m^2 T} + \frac{v C_0}{2} T + C_0$$

$$e_u = \frac{F'}{T} + \frac{C_0}{2} \left(\frac{s}{m} + v \right) T + C_0$$

en posant :

$$(17) \quad F' = F + (m - 1) f$$

$$\frac{d}{d T} (e_u) = 0 \quad -\frac{F'}{T^2} + \frac{C_0}{2} \left(\frac{s}{m} + v \right) = 0$$

$$T^2 = \frac{2 F'}{C_0 \left(\frac{s}{m} + v \right)} \quad \frac{F'}{T} = \frac{C_0}{2} \left(\frac{s}{m} + v \right)$$

$$(18) \quad (e_u)_m = 2 \frac{F'}{T} + C_0 = C_0 + \frac{2 F'}{\sqrt{\frac{2 F'}{C_0 \left(\frac{s}{m} + v \right)}}}$$

$$(e_u)_m = C_0 + \sqrt{2 F' C_0 \left(\frac{s}{m} + v \right)}$$

La condition :

$$\frac{d}{d m} (e_u)_m = 0$$

donne :

$$0 = \sqrt{2 C_0} \frac{m [f (s + m v) + v F'] - F' (s + m v)}{2 m^2 \sqrt{F' \left(\frac{s}{m} + v \right)}}$$

$$\text{soit : } 0 = \sqrt{2 C_0} \frac{f v m^2 - s (F - f)}{2 m^2 \sqrt{F' \left(\frac{s}{m} + v \right)}}$$

$$(19) \quad m = m_1 = \sqrt{\frac{s F - f}{v F}}$$

$$(20) \quad T_{(opt)} = \frac{2 F'}{C_0 \left(v + \sqrt{\frac{s v}{F} \frac{f}{F - f}} \right)}$$

correspondent, si on convient de les rapporter au coût de la consommation unitaire nominale de combustible C_0 , à un taux de majoration :

$$\frac{(E_u)_m}{C_0} = 1 + a T_1 = 1 + 0,025 \times 6,8 = 1,17$$

On perd ainsi, du seul fait de l'existence du salissage et de la corrosion, 17 % du combustible dépensé c'est-à-dire dans le cas étudié :

$$58\,400 \times 0,17 = 10\,000 \text{ francs lourds}$$

en chiffres ronds, soit un million de francs légers par mois d'exploitation en moyenne, encore que nous nous soyons placés — en réglant la périodicité des carénages sur T — dans les conditions optimales d'exploitation qui ne sont qu'occasionnellement satisfaites.

3.13. — Conclusions.

J'ai cité Montaigne au début de cet exposé : « Tous nos maux viennent d'âneries ». Les activités de corrosion et de salissures étant ce qu'elles sont et ayant surtout les effets qu'on vient de leur trouver, on peut être surpris que, depuis plus d'un siècle qu'elles se manifestent, on n'ait fait ni mieux, ni plus pour s'en défendre.

On n'hésite certes pas à la dépense quand il s'agit de gratter quelques dixièmes de nœuds pour l'amélioration d'un tracé de carène ou le signolage d'une hélice. Or, il n'est pas douteux que des efforts comparables consacrés à l'étude d'une protection améliorée — fut-elle seulement capable d'assurer l'intégrité totale des carènes au double point de vue salissures et corrosion dans l'intervalle de deux carénages — seraient tout autant payants : ce modeste résultat permettrait à lui seul, ainsi qu'on vient de le voir, de regagner sur la salissure et la corrosion, la moitié de ce qu'elles coûtent en exploitation, soit 8 % dans le cas étudié.

On doit noter, enfin, qu'une fois le carénage effectué à l'époque optimale T , on ne repart pas à zéro. Cette condition impliquerait, en effet, qu'après « le nettoyage » de la carène, les reprises locales éventuelles de la protection de fond et la réfection des couches toxiques, on retrouve l'état de surface du neuveage.

Or, nous avons vu précédemment qu'il n'en était rien et que, dans la plupart des cas, du moins avec les systèmes classiques, la résistance de frottement de la carène croît de façon continue, en dépit des petits carénages, du fait de la dégradation progressive des couches de fond quand la carène elle-même n'a pas été attaquée. Il en sera ainsi jusqu'à ce que le fond soit lui-même refait, après une préparation de surface complète capable de restituer l'état de surface du neuveage.

Dès lors, un problème se pose : celui de la détermination de la date optimale du grand carénage.

$$(E_u) = \frac{E_r}{T} = \frac{F}{T} + (m-1) \frac{f}{T} + C_0 + \frac{1}{T} \frac{v C_0}{2} T^2 + \frac{1}{T} m \frac{C_0 s}{2} T_1^2$$

ou :

(12) (Pl. n° 18)

$$(E_u) = \frac{F}{T} + (m-1) \frac{f}{T} + C_0 + \frac{v C_0}{2} T + \frac{m T_1^2 C_0 s}{T^2}$$

3.2. — DÉTERMINATION DE L'ESPACEMENT OPTIMAL DES GRANDS CARÉNAGES

3.21. — Examen du problème dans le cas général.

Nous supposons dans ce qui suit que les petits carénages se succèdent à un intervalle régulier T_1 , jusqu'au grand carénage qui intervient dans un délai :

$$T = m T_1 \text{ après le grand carénage précédent.}$$

Les dépenses d'exploitation cumulées à l'époque T apparaissent, en nous limitant à celles que nous avons à contrôler, comme la somme de cinq termes pratiquement indépendants :

a) Frais fixes F entraînés par un grand carénage.

b) Dépenses d'entretien périodique, f , qui se renouvellent à chaque petit carénage. Leur somme sur la période T , est égale à : $(m-1) f$.

c) Dépenses de combustible calculées sur la base de la consommation nominale unitaire C_0 , soit : $C_0 T$.

d) Majorations des dépenses de combustible entraînées par la dégradation continue de la protection depuis le neuveage. Nous avons vu qu'on pouvait, avec une approximation convenable et au moins pendant les premières années qui suivent une réfection totale, admettre que les majorations correspondantes étaient caractérisées par un taux relatif unitaire constant v .

Les majorations de dépenses cumulées au temps T ont alors pour expression :

$$\Delta_v(T) = \frac{v C_0}{2} T^2$$

e) Il en sera de même pour les majorations qui relèvent du salissage, à cette différence près toutefois qu'entre chaque petit carénage, les majorations cumulées sont égales entre elles et à celle qu'on a enregistrée après le premier petit carénage effectué à l'époque T_1 , savoir :

$$\Delta_s(T_1) = \frac{s C_0}{2} T_1^2$$

puisqu'on admet qu'après chaque petit carénage la protection antisalissure reprend son efficacité initiale.

Après les $(m-1)$ petits carénages intervenus entre O et T , les majorations cumulées apportées à la consommation nominale par le salissage seront égales à :

$$m \Delta_s(T_1) = m \frac{s C_0}{2} T_1^2$$

D'où, pour les dépenses unitaires d'exploitation rapportées à l'intervalle $O-T$, c'est-à-dire à un cycle complet, l'expression (Planche 8) :

PLANCHE N° 10

DÉTERMINATION DE LA PÉRIODICITÉ
DES CARÉNAGES POUR UN CARGO
FRIGORIFIQUE DE 5 000 T

PREMIÈRE HYPOTHÈSE :

$$T_1 = \sqrt{\frac{2f}{a C_0}} \quad a = 0,025 \quad f = 33.000 \text{ F}$$

$$C_0 = 58000 \text{ F/mois (G-O léger)} \quad T_1 = 6,8 \text{ mois}$$

$$C_0 = 38500 \text{ F/mois (D-O)} \quad T_1 = 8,2 \text{ mois}$$

Calcul de F :

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|--------|
| — Préparation de surface : 2.450 m ² à 5,00 F. | 12 250 |
| — Remise en peinture | 3 000 |
| — Echouage, remise à flot et frais de port... | 1 000 |
| — Séjour au bassin (préparation de surface et peintures : 6 × 1 000) | 6 000 |
| — Perte pour immobilisation : 6 × 8 000 F..... | 48 000 |
| TOTAL EN FRANCS..... | 70 250 |

$$m \sqrt{\frac{F-f}{f}} \frac{s+v}{v} = \sqrt{\frac{70,2-33}{33} \times \frac{0,020+0,05}{0,005}} \approx 2,25$$

$$C_0 = 58 000 \quad T = 2,25 \times 6,8 \approx 15 \text{ mois}$$

$$C_0 = 38 500 \quad T = 2,25 \times 8,2 \approx 18 \frac{1}{2} \text{ mois}$$

DEUXIÈME HYPOTHÈSE :

Optimisations simultanées de T₁ et T = m₁ T₁

$$(28) \quad m_1 = \sqrt{\frac{s F - f}{v f}} = \sqrt{\frac{0,02}{0,005} \times \frac{46,2}{33}} = \sqrt{5,6}$$

Soit : $m_1 = 2,4 \approx 2$

$$F' = F + (m_1 - 1) f = 70 200 + 1,4 \times 33 000$$

Soit : $F' = 115,200$

$$\sqrt{s v \frac{f}{F-f}} = \sqrt{5 \times 20 \times 10^{-6} \frac{33}{46,2}}$$

ou $\sqrt{s v \frac{f}{F-f}} = 10^{-3} \sqrt{\frac{330}{46,2}} = 0,0084$

$$(29) \quad T_{(opt)} = \sqrt{\frac{2F'}{C_0(0,005 + 0,0084)}} = \sqrt{\frac{2 F'}{C_0 \times 1,34 \times 10^{-2}}}$$

Pour C₀ = 58 000 (G-O) :

$$T_{(opt)} = \sqrt{\frac{230,4}{58 \times 1,34 \times 10^{-2}}} = \sqrt{297} = 17,2 \text{ mois}$$

D'où : $T_1 = \frac{T_{(opt)}}{m_1} \approx 8,5 \text{ mois}$

Pour C₀ = 38 500 (D-O) :

$$T_{(opt)} = \sqrt{\frac{230,4}{38,5 \times 1,34 \times 10^{-2}}} = \sqrt{460} = 21,5 \text{ mois}$$

D'où : $T_1 = \frac{T_{(opt)}}{m_1} \approx 10,5 \text{ mois}$

PLANCHE N° 11

COUT MOYEN MINIMAL DE L'INEFFICACITÉ
RELATIVE D'UNE PROTECTION ANTISALISSURE
ET ANTICORROSION

$$(16) \quad (e_u)_m = F + \frac{(m-1)f}{T} + m \frac{C_0 s T_1^2}{2T} + \frac{v C_0}{2} T + C_0$$

D'autre part : $(e_u)_0 = \frac{F + (m-1)f}{T} + C_0$

D'où :

$$(e_u)_m - (e_u)_0 = m \frac{C_0 s T_1^2}{2T} + \frac{v C_0}{2} T$$

PREMIÈRE HYPOTHÈSE :

$$(13) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2f}{a C_0}} \quad (15) \quad m = \sqrt{\frac{F-f a}{f v}}$$

avec $T = m T_1$

$$(16 \text{ bis}) \quad (e_u)_m - (e_u)_0 = \frac{m T_1 C_0 s}{T} T_1 + \frac{v C_0}{2} T$$

ou $(e_u)_m - (e_u)_0 = C_0 \left(\frac{s}{2} T_1 + \frac{v}{2} T \right)$

$$(21) \quad \frac{\Delta(e)}{C_0} = \frac{(e_u)_m - (e_u)_0}{C_0} = \frac{s}{2} T_1 + \frac{v}{2} T$$

soit :

$$\frac{\Delta(e)}{C_0} = \frac{T_1}{2} (s + m v)$$

DEUXIÈME HYPOTHÈSE :

$$(20) \quad T_{(opt)} = \sqrt{\frac{2 F'}{C_0 \left(v + \sqrt{s v \frac{f}{F-f}} \right)}}$$

$$(19) \quad m_1 = \sqrt{\frac{s F - f}{v f}}$$

$$T_1 = \frac{T_{(opt)}}{m_1}$$

$$(17) \quad F' = F + (m_1 - 1) f$$

$$(e_u)_{opt} - (e_u)_0 = m_1 \frac{C_0 s T_1^2}{2 T_{(opt)}} + \frac{v C_0}{2} T_{(opt)}$$

D'où :

$$\Delta(e) = \frac{C_0 s T_{opt}}{2 m_1} + \frac{v C_0}{2} T_{(opt)}$$

$$(22) \quad \frac{\Delta(e)}{C_0} = \frac{(e_u)_{opt} - (e_u)_0}{C_0} = T_{(opt)} \left(\frac{1}{2} \frac{s}{m_1} + \frac{v}{2} \right)$$

Dès lors, le problème d'optimisation de (Θ_u) peut se poser de deux façons différentes selon qu'on considère ou non T_1 comme une donnée définie par la condition d'optimisation des dépenses cumulées entre le neuvaige et le premier carénage qui le suit, étant bien noté que les frais fixes à prendre en considération en pareil cas sont ceux qui ne figurent pas déjà dans F , c'est-à-dire qu'ils doivent correspondre strictement aux dépenses de petit carénage seulement.

1^{er} CAS : On suppose T_1 défini par la relation (9)

$$(13) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2f}{a C_0}}$$

Le calcul effectué Planche 8 montre que le minimum de Θ_u est obtenu pour T défini par la condition

$$(14) \quad v C_0 T^2 = 2(F - f)$$

La valeur correspondante de m est alors :

$$(15) \quad m = \sqrt{\frac{F - f a}{f v}} \quad \text{avec } a = s + v$$

2^e CAS: La valeur de T n'étant pas imposée au départ, on opère en deux temps : on définit d'abord la valeur de T qui rend minimale l'expression de Θ_u dans laquelle

on a remplacé T_1 par sa valeur $\frac{T}{m}$.

Puis on détermine la valeur de m qui rend minimale l'expression trouvée pour la valeur correspondante de Θ_u (formule 18, planche 9).

Le calcul effectué dans ces conditions planche (9) montre qu'on a alors :

$$(19) \quad m = \sqrt{\frac{s F - f}{v f}}$$

$$(20) \quad T_{opt} = \frac{2 F'}{C_0 \left(v + \sqrt{s v \frac{f}{F - f}} \right)}$$

avec :

$$(17) \quad F' = F + (m - 1) f$$

3.22. — Exemple d'application.

Nous appliquerons, pour fixer les idées, les résultats précédents au cas du cargo de 5 000 T, qui a été pris comme exemple pour l'étude des délais de carénage et de leur incidence sur le bilan économique d'exploitation.

3.221. — Dans le premier cas, lorsque l'espacement T_1 des petits carénages est supposé prédéterminé par l'optimisation des frais moyens d'exploitation mensuels, calculés sur l'intervalle des deux premiers carénages, on a trouvé pour T_1 :

a) 6,8 mois, lorsque $C_0 = 58\ 000$ F, c'est-à-dire pour un cargo équipé d'un moteur fonctionnant au gas-oil léger;

b) 8,2 mois, lorsque $C_0 = 38\ 500$ F, pour un moteur fonctionnant au Diesel oil.

Le calcul des frais fixes donne, pour F la valeur (Pl. n° 10, première hypothèse) : 70 200.

On trouve ainsi, avec $m = 2,25$, un intervalle de grand carénage T de :

— $2,25 \times 6,8 \approx 15$ mois dans l'hypothèse (a) ;

— $2,25 \times 8,2 \approx 18,5$ mois dans l'hypothèse (b).

Une fois de plus, nous aboutissons à des valeurs voisines de celles qui sont courantes dans la pratique.

3.222. — Dans le second cas, le calcul développé Planche 11 donne, avec $m = 2,4$, un intervalle de grand carénage T égal à :

— 17,2 mois, dans l'hypothèse (a) ;

— 21,5 mois, dans l'hypothèse (b).

Les intervalles de petits carénages sont alors respectivement de 8 1/2 mois pour (a) et 10 1/2 mois pour (b). (Cf. Pl. n° 10, deuxième hypothèse).

3.3. — BILAN ÉCONOMIQUE MOYEN DES DÉPENSES ENTRAÎNÉES PAR LE SALLISSAGE ET LA CORROSION SUR UN CYCLE COMPLET

3.31. — Cas général.

On peut encore se proposer d'évaluer les frais supplémentaires qui grèvent le coût de l'exploitation. Ces frais sont appréciés par comparaison avec les dépenses qu'il aurait suffi d'engager si, au prix des mêmes servitudes d'entretien (F, f, T_1 et T identiques), la protection avait conservé son intégrité pendant l'intervalle T qui sépare deux grands carénages successifs.

Les calculs effectués Planche 11 donnent alors pour la différence

$$\Delta e = (\Theta_u)_a - (\Theta_u)_o$$

les expressions suivantes :

3.311. — Lorsque T_1 est prédéterminé par la condition :

$$(13) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2f}{a C_0}}$$

$$(21) \quad \Delta e = \frac{C_0 T_1}{2} (s + m v)$$

$$(15) \quad m = \sqrt{\frac{F - f a}{f v}}$$

3.312. — Lorsque T_1 n'est pas prédéterminé,

$$(22) \quad \Delta e = C_0 \frac{T_{opt}}{2} \left(\frac{s}{m} + v \right), \quad \text{avec :}$$

pour m et T_{opt} les valeurs précédemment indiquées (Formules (19) et (20), Planche n° 9), savoir :

$$(19) \quad m = \sqrt{\frac{s F - f}{v f}}$$

$$(20) \quad T_{opt} = \sqrt{\frac{2 F'}{C_0 \left(v + \sqrt{s v \frac{f}{F - f}} \right)}}$$

3.32. — Exemple d'application.

Nous nous limiterons à l'application de la première formule :

$$(21) \quad \Delta e = \frac{C_0 T_1}{2} (s + m v) = \frac{C_0}{2} (s T_1 + v T)$$

au cas pratique du cargo de 5 000 T que nous avons déjà utilisé.

Avec les intervalles de petit carénage que nous avons précédemment trouvés, la formule (21) donne immédiatement :

PLANCHE N° 12

COMPARAISON DE DEUX SYSTÈMES
DE PROTECTION

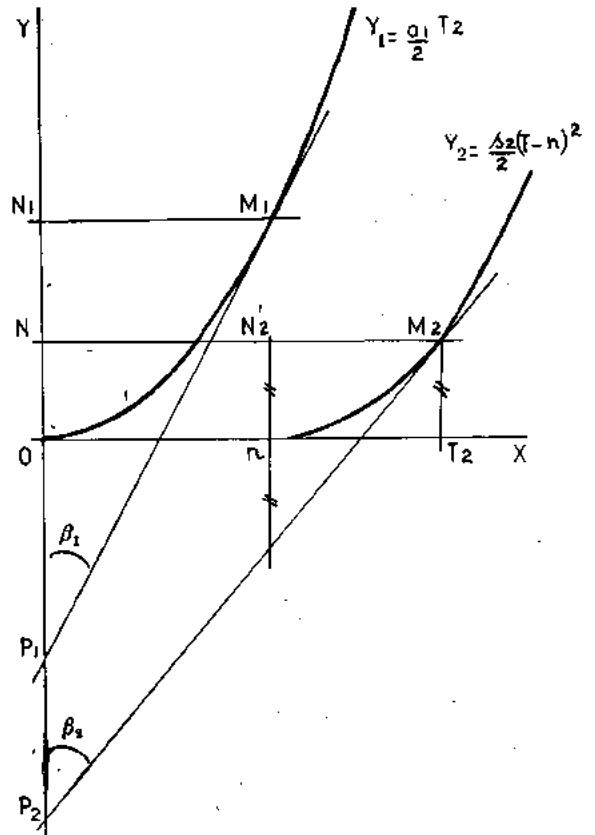
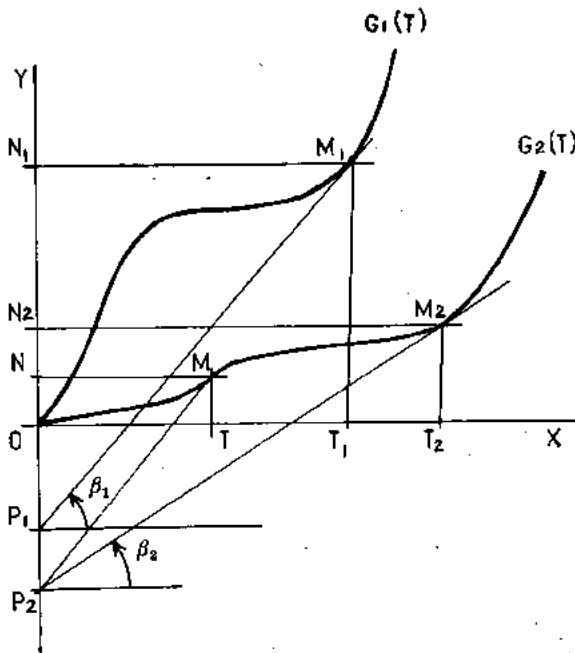
$$G_1(T) = \int_0^T g_1(T) dT \quad C_1 = C_0(1 + g_1(T))$$

$$G_2(T) = \int_0^T g_2(T) dT \quad C_2 = C_0(1 + g_2(T))$$

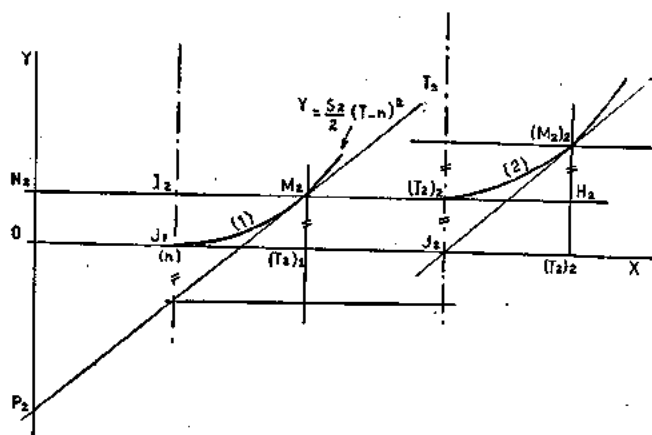
$$\overline{OP}_1 = -\frac{F_1}{C_0} \quad \overline{OP}_2 = -\frac{F_2}{C_0}$$

$$(eu)_1 = \frac{E_1}{T} = C_0 \left(1 + \frac{\overline{P}_1 \overline{N}_1}{\overline{N}_1 \overline{M}_1} \right) = C_0 (1 + \operatorname{tg} \beta_1)$$

$$(eu)_2 = \frac{E_2}{T} = C_0 \left(1 + \frac{\overline{P}_2 \overline{N}_2}{\overline{N}_2 \overline{M}_2} \right) = C_0 (1 + \operatorname{tg} \beta_2)$$



ÉTUDE DE L'ÉCONOMIE D'UN SYSTÈME CLASSIQUE



Équation de la courbe (1)

$$(1) \quad Y = \frac{s_2}{2} (T - n)^2$$

Équation de la tangente en \$M_2 \left| \begin{matrix} x_2 \\ y_2 \end{matrix} \right.\$ avec :

$$x_2 = (T_2)_1 \quad y_2 = \overline{ON_2}$$

$$(2) \quad Y - y_2 = Y'_{M_2} (X - x_2)$$

$$M_2 T_2 \text{ passe par } P_2 \left| \begin{matrix} 0 \\ -\frac{f_2}{C_0} \end{matrix} \right.$$

D'où :

$$-\frac{f_2}{C_0} - \frac{1}{2} s_2 ((T_2)_1 - n)^2 = -s_2 [(T_2)_1 - n] (T_2)_1$$

$$-\frac{f_2}{C_0} - \frac{s_2}{2} (T_2)_1^2 - \frac{s_2}{2} n^2 + s_2 (T_2)_1 n = -s_2 (T_2)_1^2 + s_2 n (T_2)_1$$

ou :

$$\frac{s_2}{2} (T_2)_1^2 = \frac{s_2}{2} n^2 + \frac{f_2}{C_0} \quad \text{ou} \quad \boxed{(T_2)_1^2 = n^2 + 2 \frac{f_2}{C_0 s_2}} \quad (3)$$

En remplaçant \$(T_2)_1\$ par sa valeur (3), dans :

$$y_2 = \frac{1}{2} s_2 ((T_2)_1 - n)^2$$

il vient :

$$y_2 = s_2 \left[n^2 - n \sqrt{n^2 + \frac{2 f_2}{C_0 s_2} + \frac{f_2}{s_2 C_0}} \right] \quad (4)$$

Comme, d'autre part :

$$T = m(T_2)_1 \quad (5)$$

on a, pour déterminer E et \$e_u\$:

$$E = C_0 T + F_2 + (m - 1) f_2 + m y_2 C_0$$

$$e_u = \frac{E}{m T_{21}} = C_0 + \frac{1}{m} \frac{F_2}{T_{21}} + \frac{m}{m} \frac{f_2 + y_2 C_0}{T_{21}} - \frac{f_2}{m T_{21}}$$

On voit alors que :

$$\frac{d}{d m} (e_u) = -\frac{1}{m^2} \frac{1}{T_{21}} (F_2 - f_2) < 0$$

Par suite :

$$\boxed{e_u \searrow m}$$

3.321. dans le cas du cargo marchant au gas-oil léger, c'est-à-dire avec : $C_0 = 58\ 000\ \text{F}$.

$$\frac{\Delta e}{C_0} = \frac{0,020}{2} \times 6,8 + \frac{0,005}{2} \times 15 = 0,105$$

Les dépenses moyennes mensuelles calculées sur le cycle complet de 15 mois se trouvent alors majorées de 10,5 % de la dépense nominale mensuelle de combustible C_0 , par le seul fait de l'efficacité toute relative de la protection.

3.322. dans le cas du cargo marchant au diesel-oil, c'est-à-dire avec : $C_0 = 38\ 500\ \text{F}$.

$$\frac{\Delta e}{C_0} = 0,128$$

Ces deux exemples suffisent à montrer l'importance des économies réalisables, à la seule condition que la protection choisie demeure parfaitement efficace entre deux carénages successifs (de l'ordre de 4 à 6 000 F par mois dans le second et dans le premier cas, respectivement).

3.4. — BILANS ÉCONOMIQUES COMPARÉS DE DEUX SYSTÈMES DE PROTECTION

Le problème se pose maintenant de comparer deux systèmes de protection (1) et (2), du point de vue de l'économie de l'exploitation d'un même bâtiment caractérisé par une consommation nominale unitaire (mensuelle) C_0 .

Les deux systèmes sont représentés (Planche 12) par leurs courbes caractéristiques $G_1(T)$ et $G_2(T)$ précédemment définies,

$$G_1(T) = \int_0^T g_1(T) dT, \text{ avec } C_{T_1} = C_0 (1 + g_1(T))$$

$$G_2(T) = \int_0^T g_2(T) dT, \text{ avec } C_{T_2} = C_0 (1 + g_2(T))$$

En outre, les servitudes d'exploitation en service sont caractérisées par les points P_1 et P_2 , sur OY, d'ordonnées respectives.

$$\overline{OP}_1 = -\frac{F_1}{C_0} \quad \overline{OP}_2 = -\frac{F_2}{C_0}$$

On sait que, dans ces conditions, le bilan économique sur la période T (abscisse du point figuratif M) est d'autant plus avantageux que l'angle de PM avec OX est plus petit.

Par suite, si M_1 et M_2 désignent les points de contact des tangentes issues respectivement de P_1 et P_2 aux courbes caractéristiques (G_1) et (G_2) les abscisses T_1 et T_2 de M_1 et M_2 définissent les délais optimaux de carénages, dans chaque cas : le système le plus économique en service est celui qui correspond à la tangente $P_2 M_2$ la plus inclinée sur OX.

3.41. — Comparaison d'un système classique et d'un système HP.

Nous allons appliquer cette conclusion au cas de deux systèmes (1) et (2), dont le premier (Système classique) sera caractérisé — en première approximation — par un taux d'accroissement unitaire de salissage et corrosion constant, égal à a_1 . La courbe caractéristique du système (1) est alors la parabole :

$$Y = \frac{1}{2} a_1 T^2$$

Le système (2) sera un système à haute performance, c'est-à-dire qu'on admettra qu'il assurera l'intégrité totale de la carène pendant les n mois qui suivent le carénage de départ.

A partir de n , la caractéristique $G(T)$ sera une parabole d'axe parallèle à OY et d'équation

$$Y = \frac{s_2}{2} (T - n)^2$$

Le coefficient s_2 sera, dans le cas du système à haute performance, défini par l'activité de salissures seule, un tel système assurant habituellement l'intégrité anti-corrosion de la carène bien au-delà du fléchissement de la protection anti-salissures. L'époque T_2 du premier carénage sera alors définie :

— Soit par la condition précédente, c'est-à-dire par le délai limite d'intégrité de la protection anti-corrosion, c'est-à-dire de la protection, de fond ;

— Soit au contraire, lorsque la longévité de la protection de fond, étale plusieurs fois celle de la protection anti-salissures par la condition d'optimisation des frais unitaires d'exploitation (E_0) qui sont à amortir sur la période T_2 . En pareil cas, $(T_2)_1$ est l'abscisse du point de contact de la tangente à la parabole

$$Y_2 = \frac{1}{2} s_2 (T - n)^2$$

issue au point de fonctionnement P_2 .

Le calcul développé (Planche 14) montre que :

— La valeur optimale $(T_2)_1$ est définie alors par la relation :

$$(T_2)_1 = n^2 + \frac{2 f_2}{C_0 s_2}$$

— La valeur correspondante de Y est donnée par la formule (4) :

$$Y_2 = s_2 \left[n^2 - n \sqrt{n^2 + \frac{2 f_2}{C_0 s_2} + \frac{f_2}{s_2 C_0}} \right]$$

A partir de M_2 , c'est-à-dire une fois le carénage effectué, le système (2) va se retrouver dans les conditions initiales, c'est-à-dire que salissures et corrosions seront stoppées pendant une nouvelle période d'immunité totale, de la carène égale à n (Planche 13). Le point caractéristique vient alors en $(T_2)_2$, d'abscisse

$$\overline{OJ}_2 = (T_2)_1 + n.$$

Puis, si la protection anti-corrosion est toujours intacte, le développement des salissures à partir de $(T_2)_2$ se produira à nouveau de la même façon qu'à partir de J_1 , c'est-à-dire que la courbe caractéristique sera constituée par un arc de parabole identique au premier et déduit de celui-ci par la translation

$$\overline{J_1(I_2)_2}$$

La valeur trouvée pour $(T_2)_1$ (cf. 3) définit l'intervalle des petits carénages, de telle sorte que l'arc utile de la deuxième parabole caractéristique sera limité à l'arc $(I_2)_2 (M_2)_2$, (Planche 14) l'abscisse de $(M_2)_2$ étant :

$$\overline{O(T_2)_2} = 2 T_2$$

et son ordonnée

$$Y = \overline{(T_2)_2(M_2)_2} = 2 \overline{J_2(I_2)_2} = 2 Y_2$$

Et ainsi de suite, jusqu'à un même carénage, qui sera un grand carénage, finalement imposé par la défaillance de la protection de fond. Le système devra alors, être repris dans sa totalité après une nouvelle préparation de surface pour l'enlèvement de la protection initiale épuisée.

Si, à la date $T = m (T_2)_1$ de ce grand carénage qui marque la fin du cycle de protection, on fait le bilan des dépenses d'exploitation E qui nous intéressent, on a :

PLANCHE N° 14

COMPARAISON DE DEUX SYSTÈMES DE PROTECTION

A) POUR LE SYSTÈME CLASSIQUE (TÉMOIN),

$$(\Theta_u)_m = (\Theta_u)_o + C_o \frac{s}{2} T_1 + C_o \frac{v}{2} T \quad (\text{Cf Formule 16 bis, planche 11.})$$

avec :

$$(24) \quad m_1 = \sqrt{\frac{F_1 - f_1 \frac{s+v}{v}}{f_1}} \quad (\text{Cf Formule 15, § 3.21 ; 1}^{\text{er}} \text{ cas.})$$

$$(23) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2 f_1}{(s+v) C_o}} \quad (\text{Cf Formule 13, § 3.21 ; 1}^{\text{er}} \text{ cas.})$$

En outre :

$$(\Theta_u)_o = \frac{F_1 + (m_1 - 1) f_1}{T} + C_o \quad \text{avec } T = m_1 T_1$$

B) POUR UN SYSTÈME HAUTE-PERFORMANCE (H-P)

$$(5) (\Theta_{u_2})_m = (\Theta_{u_2})_o + m_2 y_2 C_o = \frac{F_2 + (m_2 - 1) f_2}{T} + \frac{C_o T}{T} + m_2 y_2 C_o$$

avec :

$$(3) \quad T = m_2 (T_2)_{\text{L}} \quad (T_2)_{\text{L}} = \sqrt{n^2 + 2 \frac{f_2}{C_o s_2}}$$

$$(4) \quad y_2 = s_2 \left(n^2 - n \sqrt{n^2 + 2 \frac{f_2}{C_o s_2}} + \frac{f_2}{C_o s_2} \right)$$

Le système H-P est finalement payant si :

$$(\Theta_{u_2})_m < (\Theta_{u_2})_o$$

D'où la condition :

$$\frac{F_2 - f_2}{m_2 (T_2)_{\text{L}}} + m_2 \frac{f_2}{m_2 (T_2)_{\text{L}}} + C_o + m_2 y_2 C_o < \frac{F_1 - f_1}{m_1 T_1} + m_1 \frac{f_1}{m_1 T_1} + C_o + C_o \frac{s}{2} T_1 + C_o \frac{v}{2} m_1 T_1$$

ou :

$$(6) \quad \frac{F_2 - f_2}{m_2 T_2} + \frac{f_2}{T_2} + m_2 y_2 C_o < \frac{F_1 - f_1}{m_1 T_1} + \frac{f_1}{T_1} + C_o \frac{s}{2} T_1 + C_o \frac{v}{2} m_1 T_1$$

Dans cette formule : m_1 et T_1 sont donnés par les relations (24) et (23) ci-dessus ; T_2 et y_2 par (3) et (4) ; m_2 fixé par la limite d'intégrité de la protection de fond du système (2).

PLANCHE N° 15
BILAN ÉCONOMIQUE COMPARÉ D'UN SYSTÈME DE PROTECTION CLASSIQUE ET D'UN SYSTÈME
A HAUTE PERFORMANCE

TABLEAU I
Système à haute performance.

| | OPÉRATIONS (1) | Nombre de couches (2) | Densité g/m ² (3) | Poids global (4) | Prix unitaire (5) | Prix (m ²) (6) | Dépenses M-O (m ²) (7) | Total (6) + (7) |
|-----------|---------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|--------------------|
| NEUVAGE | Préparation de surface..... | — | — | — | — | — | 5,00 | 5,00 |
| | Prétraitement.... | 1 | 170 | 170 | 4,38 | 0,74 | 0,75 × 1 = 0,75 (a) | 1,49 |
| | Fond (A-C)..... | 3 | 333 | 1 000 | 7,00 | 7,00 | 0,68 × 3 = 2,04 (b) | 9,04 |
| | Surface (A-S).... | 1 | 1 000 | 1 000 | 7,50 | 7,50 | 3 × 1 = 3,00 (c) | 10,50 |
| | TOTAL..... | — | — | — | — | 15,24 | 10,79 | 26,03 |
| ENTRETIEN | Préparation de surface (sablage léger)..... | — | — | — | — | — | 2,00 | 2,00 |
| | Surface (A-S).... | 1 | 1 000 | 1 000 | 7,50 | 7,50 | 3 × 1 = 3,00 | 10,50 |
| | TOTAL..... | — | — | — | — | — | 5,00 | 12,50 |

- (a) Soit 10 m²/h pour de la main-d'œuvre à 7,50 F/h.
(b) Soit 11 m²/h pour de la main-d'œuvre à 7,50 F/h.
(c) Soit 2,5 m²/h pour de la main-d'œuvre à 7,50 F/h.

OBSERVATIONS

Immunité anti-corrosion et antislissures = 12 mois.
Intervalle pratique des p.c. : T₁ = 10 mois.
Intervalle des grands carénages : T = 30 mois.
m = T/T₁ = 3

TABLEAU II
Système classique.

| | OPÉRATIONS (1) | Nombre de couches (2) | Densité g/m ² (3) | Poids global (m ²) (4) | Prix unitaire (kg) (5) | Prix (m ²) (6) | Dépenses M-O (m ²) (7) | Total (6) + (7) |
|-----------|---------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|--------------------|
| NEUVAGE | Préparation de surface..... | — | — | — | — | — | 5,00 | 5,00 |
| | Prétraitement.... | 1 | 150 | 150 | 6,60 | 0,99 | 0,75 × 1 = 0,75 | 1,74 |
| | Fond (A-C)..... | 3 | 150 | 450 | 4,15 | 1,87 | 0,68 × 3 = 2,04 | 3,91 |
| | Surface (A-S).... | 2 | 130 | 260 | 3,50 | 0,91 | 0,68 × 2 = 1,36 | 2,27 |
| | TOTAL..... | — | — | — | — | 3,77 | 9,15 | 12,92 |
| ENTRETIEN | Préparation de surface (sablage léger)..... | — | — | — | — | — | 2,00 | 2,00 |
| | Fond (A-C)..... | 1 | 150 | 150 | 4,15 | 0,62 | 0,68 × 1 = 0,68 | 1,30 |
| | Surface (A-S).... | 2 | 130 | 260 | 3,50 | 0,91 | 0,68 × 2 = 1,36 | 2,27 |
| | TOTAL..... | — | — | — | — | 1,53 | 4,04 | 5,57 |

RÉSUMÉ DES TABLEAUX I ET II

| RUBRIQUES | Système à haute perf. | | Système classique | | SYSTÈME CLASSIQUE OBSERVATIONS |
|----------------------------|-----------------------|---------------|-------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Neuvage | Entretien | Neuvage | Entretien | |
| Mat (Fr/m ²) | 15,24 (58,5 %) | 7,50 (60,0 %) | 3,77 (29,2 %) | 1,53 (27,4 %) | Intervalle pratique des petits carénages T ₁ = 7 m. Intervalle pratique des grands carénages T = 14 m. m = T/T ₁ = 2 |
| M. O. (Fr/m ²) | 10,79 (41,5 %) | 5,00 (40,0 %) | 9,15 (70,8 %) | 4,04 (72,6 %) | |
| TOTAL..... | 26,03 | 12,50 | 12,92 | 5,57 | |

PLANCHE N° 16
**BILAN COMPARÉ EN SERVICE D'UN SYSTÈME DE PROTECTION CLASSIQUE ET D'UNE GAMME
A HAUTE PERFORMANCE**

TABLEAU III

Comparaison des deux systèmes sur un cargo de 5 000 T ; surface O M de 2 450 m².

| I. SYSTÈME H P | II. SYSTÈME CLASSIQUE |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><i>Calcul de F₁ (en Francs)</i></p> <p>— Préparation de surface et peinture : 2 450 m² × 26,03 63 700</p> <p>— Bassin et port (6 jours) 7 000</p> <p>— Frais d'immobilisation : 6 jours à 8 000 F 48 000</p> <p style="text-align: right;">F₁ = 118 700</p> <hr/> <p><i>Calcul de f₁ (en Francs)</i></p> <p>— Préparation de surface et peinture : 2 450 m² × 12,50 30 600</p> <p>— Bassin et port 4 000</p> <p>— Frais d'immobilisation : 3 jours à 8 000 F 24 000</p> <p style="text-align: right;">f₁ = 58 600</p> <p>T = 30 m. T₁ = 10 s = v = 0 m₂ = 3 C₀ = 58 000</p> | <p><i>Calcul de F₂ (en Francs)</i></p> <p>— Préparation de surface et peinture : 2 450 m² × 12,92 31 700</p> <p>— Bassin et port (6 jours) 7 000</p> <p>— Frais d'immobilisation : 6 jours à 8 000 F 48 000</p> <p style="text-align: right;">F₂ = 86 700</p> <hr/> <p><i>Calcul de f₂ (en Francs)</i></p> <p>— Préparation de surface et peinture : 2 450 m² × 5,57 13 650</p> <p>— Bassin et port 4 000</p> <p>— Frais d'immobilisation : 3 jours à 8 000 24 000</p> <p style="text-align: right;">f₂ = 41 650</p> <p>T = 14 m f₂ = 7 m m₁ = 2 C₀ = 58 000 C₀ $\frac{s}{2}$ T₁ = 58 000 × $\frac{0,020}{2}$ × 7 C₀ $\frac{u}{2}$ T₁ = 58 000 × $\frac{0,005}{2}$ × 14</p> |

PLANCHE N° 17
**BILAN COMPARÉ EN SERVICE D'UN SYSTÈME
DE PROTECTION CLASSIQUE ET D'UNE GAMME
A HAUTE PERFORMANCE (HP)**

Application à un cargo de 5 000 T de port en lourd.

C₀ = 58 000

1. **BILAN DU SYSTÈME HP**

— Frais fixes entre grands carénages (30 mois) :
F₁ = 118 700

— Frais fixes entre petits carénages (10 mois) :
f₁ = 58 600

— Avec : T = 30 ; T₁ = 10 ; m = $\frac{T}{T_1} = 3$

a) Dépenses fixes à amortir sur 30 mois (par mois)
 $\frac{F_1 + (m - 1) f_1}{30} = \frac{118 700 + 2 \times 58 600}{30} = 7 860$

b) Dépenses supplémentaires (en dehors de C₀)
proportionnelles à T ; Néant

(s = v = 0) (E_u)₁ = C₀ + 7 860 = 65 860

2. **BILAN DU SYSTÈME TÉMOIN (CLASSIQUE)**

— Avec : T = 14 T₁ = 7 m = $\frac{T}{T_1} = 2$

— Frais fixes totaux :
F₂ + (m - 1) f₂ = 86 700 + 41 650 = 128 350
(sur 14 mois)

a) Amortissement mensuel des frais fixes
 $\frac{128 350}{14} = 9 150$

b) Dépenses supplémentaires (en dehors de C₀) proportionnelles à T :

C₀ $\frac{s}{2}$ T₁ = 58 000 × $\frac{0,02}{2}$ × 7 = 4 060

C₀ $\frac{v}{2}$ T = 58 000 × $\frac{0,005}{2}$ × 14 = 2 030

(E_u)₂ = C₀ + 9 150 + 4 060 + 2 030 = 73 240

3. **COMPARAISON**

$$\frac{(E_u)_2 - (E_u)_1}{C_0} = \frac{7 380}{58 000} = 12,7 \%$$

PLANCHE N° 18

BILANS COMPARÉS EN SERVICE D'UN SYSTÈME DE PROTECTION CLASSIQUE ET D'UNE GAMME A HAUTE PERFORMANCE (H-P)

Application à un croiseur de 5 500 T (type Emile-Bertin).

1. Caractéristiques du bâtiment :

Puissance installée (M. N.) = 102 000 CV $V_M = 34$ N

Vitesse de croisière : $v_c = 18$ n. $P_c = 8 900$ CV.

$C_o = 8 900 \times 350$ (g/CV/H) $\times 105$ (F/T) $\times 240$ (hpm) $\times 10^{-6} = 78 500$

2. Bilan des systèmes : à haute performance (1) et témoin (2).

| | DÉSIGNATION DES DÉPENSES | SYSTÈME (1) : HP | | | SYSTÈME (2) : TÉMOIN | | | | | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------|------------------------------------------------------------|--|--|
| | | T = 30 | T ₁ = 10 | m = 3 | T = 14 | T ₁ = 7 | m = 2 | | | |
| a) | Frais fixes F (entre grands carénages) | — Préparation de surface et protection Bassin et port — Total F ₁ ou F ₂ | | | 2 800 × 26,03 = 73 000 7 000 F ₁ = 80 000 | | | 2 800 × 12,92 = 36 160 7 000 F ₂ = 43 160 | | |
| b) | Frais fixes f (entre petits carénages) | — Préparation de surface et protection — Bassin et ports — Total f ₁ ou f ₂ | | | 2 800 × 12,50 = 35 000 4 000 f ₁ = 39 000 | | | 2 800 × 5,57 = 15 600 4 000 f ₂ = 19 600 | | |
| c) | Amortissement moyen mensuel..... | $\left. \begin{array}{l} 80\,000 + 2 \times 39\,000 \\ 30 \\ 43\,160 + 19\,600 \\ 14 \end{array} \right\}$ | | | $\frac{158\,000}{30} = 5\,270$ | | | $\frac{62\,760}{14} = 4\,470$ | | |
| d) | Dépenses supplémentaires (en sus de C _o) — dues aux salissures $\Delta_s(c) = C_o \frac{2}{s} T_1$ — dues au vieillissement $\Delta_v(c) = C_o \frac{v}{2} T$ $\Delta_s(c) + \Delta_v(v) =$ | s = 0 $\Delta_s(c) = 0$ v = 0 $\Delta_v(c) = 0$ 0 | | | s = 0,020 $\Delta_s(c) = \frac{0,020}{2} \times 7 \times 78\,500$ $\Delta_s(c) = 5\,495$ v = 0,005 $\Delta_v(c) = \frac{0,005}{2} \times 14 \times 78\,500$ $\Delta_v(c) = 2\,745$ 8 240 | | | | | |
| e) | Valeur de $e_u = C_o + \frac{F + (m-1)f}{T} + \Delta_s(c) + \Delta_v(c)$ | $(e_u)_1 = 78\,500 + 5\,270$ $(e_u)_1 = 83\,770$ | | | $(e_u)_2 = 78\,500 + 4\,470 + 8\,240$ $(e_u)_2 = 91\,210$ | | | | | |
| f) | Balance: $\frac{\Delta e}{C_o} = \frac{(e_u)_2 - (e_u)_1}{C_o} = \frac{91\,210 - 83\,770}{78\,500} \approx 10,5 \%$ | | | | | | | | | |

Les économies mensuelles procurées par le système HP s'élevaient ainsi à :

$$(E_u)_2 - (E_u)_1 = 73\,240 - 65\,860 = 7\,380$$

Le gain relatif (rapporté à la consommation unitaire nominale C_0) est alors égal à :

$$\frac{(E_u)_2 - (E_u)_1}{C_0} = \frac{7\,380}{58\,000} = 12,7\%$$

Le système HP apparaît ainsi largement payant. Si on observe qu'un cargo frigorifique coûte actuellement aux environs de 3,05 F le kilog de port en lourd, soit, pour un navire de 5 000 T,

15,2 millions de francs,

on voit que les économies procurées par l'emploi d'un système HP remboursent chaque année :

$$12 \times 58\,000 \times 0,127 = 12 \times 7\,370 = 88\,500 \text{ F}$$

ce qui équivaut à :

$$\frac{88\,500}{15\,200\,000} = 0,58\% \text{ de la valeur du navire,}$$

soit plus de 11 % en 20 ans, durée normale d'amortissement.

Une analyse similaire, dans le cas des bâtiments de guerre, conduirait à des conclusions analogues, bien que certains des facteurs à prendre en considération relèvent ici comme nous l'avons vu, de préoccupations quelquefois sensiblement différentes.

3.43. — Bilan économique d'emploi d'un système HP sur un bâtiment de guerre.

Ici, c'est comme on l'a déjà dit, le facteur « disponibilité opérationnelle » qui est déterminant. Or, ce facteur est essentiellement sous la dépendance de la périodicité des carénages.

En principe donc, au moins en période opérationnelle, le commandement exploitera à fond les possibilités de la gamme HP dans le sens d'un espacement maximal des petits carénages : c'est dire que la périodicité de ces derniers sera réglée sur le délai (T_2) que nous avons précédemment déterminé et qui correspond au début du salissage.

Par ailleurs, à égalité de déplacement, les puissances installées sont sensiblement supérieures à celles des bâtiments de commerce : les bâtiments de guerre ont, en effet, des vitesses de pointe, et surtout depuis le dernier programme naval, des vitesses de croisière plus élevées. Pour un ancien croiseur de 5 500 T, par exemple, cette vitesse est couramment de l'ordre de 18 nœuds avec une puissance absorbée de 8 900 CV, ce qui correspond à une consommation nominale C_0 (en Francs) de :

$$C_0 = 8\,900 \times 350 \times 105 \times 10^{-6} \times 240 = 78\,500 \text{ F}$$

sur la base de :

— une consommation unitaire de 350 g/CV/H, de mazout Marine à 105 F la tonne.

— Une utilisation moyenne de 240 heures par mois (coefficient d'utilisation $u = 1/3$ en temps de paix).

La valeur plus élevée de C_0 , entraîne un accroissement corrélatif de l'incidence des salissures et de la corrosion, dans le cas d'emploi d'un système classique, incidence que traduisent les termes :

$$\Delta s = \frac{C_0 s}{2} T, \text{ et } \Delta v = \frac{C_0 v}{2} T$$

Il en résulte une majoration parallèle des économies procurées par l'emploi d'un système HP, puisqu'alors Δs et Δv sont nuls, comme S et V .

En revanche, les frais d'immobilisation pendant les périodes de carénage, qui figurent dans les dépenses fixes groupées sous F et f dans le cas des bâtiments de commerce, n'ont pas d'équivalent dans celui d'un bâtiment de guerre. Or, les dépenses unitaires correspondantes sont plus faibles pour un système HP que pour un système classique, du fait de la valeur plus élevée des intervalles de carénages dans le premier cas.

Comme les dépenses de l'espèce n'interviennent plus dans le calcul du coût moyen unitaire, l'avantage qui revient normalement au système HP, pour un bâtiment de commerce, se trouvera, pour un bâtiment de guerre de déplacement équivalent, diminué d'autant.

Finalement, la comparaison des deux systèmes effectuée sur la planche (18) dans le cas d'un ancien croiseur de 5 500 T, en tenant compte des particularités qu'on vient de souligner, aboutit aux conclusions suivantes :

Les frais mensuels moyens d'exploitation décomptés sur un cycle complet de durée T entre deux grands carénages, sont majorés par rapport à la consommation mensuelle nominale C_0 , égale à : 78 500 F. de :

- 83 770 F avec le système (1) HP ;
- 91 210 F avec le système (2), classique témoin

L'économie mensuelle moyenne réalisée en service grâce à l'emploi d'une gamme HP ressort ainsi à :

$$\frac{\Delta e}{C_0} = \frac{(E_u)_2 - (E_u)_1}{C_0} = \frac{91\,210 - 83\,770}{78\,500} \approx 10,5\%$$

c'est-à-dire qu'elle est un peu plus faible que dans le cas d'un cargo de déplacement comparable.

De toutes façons l'espacement plus grand des carénages, qui deviennent deux fois moins fréquents avec un système HP et l'accroissement de disponibilité qui en résulte sur le plan opérationnel constituent des avantages suffisamment importants à eux seuls pour être déterminants.

4. CONCLUSIONS

Nous voici parvenus au terme d'un exposé dont je vous demande de bien vouloir excuser la sécheresse, celle des chiffres, comme celle des résultats.

Mais avant d'aller plus loin, je tiens à exprimer d'abord mes vifs remerciements à tous ceux qui ont bien voulu me prêter leur attention jusqu'à présent, aussi

et surtout à ceux qui ont contribué à cette analyse, en mettant aimablement à ma disposition l'abondante documentation dont ils disposaient sur le sujet : j'ai cité l'Institut de Recherche de la Construction Navale et les Services Techniques de la Compagnie Générale Transatlantique.

Les résultats que nous souhaiterions pouvoir dégager en conclusion sont ce qu'ils sont..., c'est-à-dire à la fois *décevants et encourageants*.

Ils sont décevants quand on constate l'importance du tribut qu'on acquitte encore aujourd'hui, presque bénévolement, à la corrosion et aux salissures : les 11 % ou 12 % qu'on paie en moyenne de la sorte sur le combustible dépensé durant toute la vie active d'un bâtiment constituent, au terme de sa carrière, un capital respectable. Chaque mois, c'est l'équivalent d'une journée d'immobilisation qu'on perd en chiffres ronds. Autant dire qu'on accepte de jeter ce capital à la mer, pour trainer des carènes qui ne sont jamais propres et dont la surface se transforme lentement mais sûrement en râpe à fromage.

Les motifs de cette situation paradoxale... en cette fin de xx^e siècle ? Pour une part, on n'a pas toujours pensé le problème ni surtout ses développements économiques à long terme. Pour le reste, le problème est réel et ses données brutales n'ont pas échappé : toutefois, la routine aidant, on hésite à faire l'essai d'une solution valable, c'est-à-dire avant tout à établir le contact avec l'ingénieur spécialisé dans les problèmes de l'espèce.

Cette situation est d'autant plus anachronique que des remèdes existent. Sans doute ne procurent-ils pas encore l'immunité totale et définitive ; mais on sait d'ores et déjà assurer l'intégrité d'une carène pendant des délais limités. Nous avons chiffré dans des cas particuliers les économies qu'on pouvait en attendre en exploitation. Elles ont, du moins, paru suffisantes à d'aucuns — et ils sont déjà nombreux — pour valoir à leurs yeux de tenter l'expérience.

De tels résultats impliquent toutefois que le remède soit, en premier lieu, adapté au malade, c'est-à-dire au cas particulier que soulève chaque navire du fait surtout de ses conditions d'exploitation. On a vu, sous ce rapport l'influence du C₀ sur le résultat global. A la limite, il ne viendrait certes à l'idée de quiconque d'affubler une carène qui ne navigue pas, voire même qui ne se déplace que lentement, d'une protection antisalissures de haut luxe. En revanche, s'agissant de bâtiments tenus en réserve, la protection anticorrosion constitue dans ce cas un problème crucial pour lequel il existe des solutions spécifiques : la protection cathodique en est une.

Les résultats qu'on est en droit d'espérer impliquent encore la haute qualité des produits et celle-ci, on l'a vu, va malheureusement presque toujours de pair avec leur prix. Mais, qu'on soit bien persuadé qu'un prix élevé n'est pas, et de loin, une condition suffisante, ni de la qualité du produit, ni surtout de celle du résultat final.

Pour assurer cette dernière, il est essentiel, en effet, que le produit de qualité soit mis en œuvre de façon convenable, c'est-à-dire qu'il soit appliqué d'abord sur des surfaces parfaitement préparées et nous avons vu ce qu'il en coûte, mais aussi par une *main-d'œuvre bien qualifiée*.

On serait scandalisé certes à l'idée d'utiliser des manœuvres pour repeindre chez soi, encore qu'une peinture intérieure n'ait le plus souvent que des prétentions strictement décoratives. C'est pourtant, ce que l'on fait couramment en matière de protection navale et nul ne s'en offusque cependant.

Autant dire que dans le domaine de la qualification de la main-d'œuvre d'application, un effort sérieux reste à faire : une telle qualification qui doit aller de pair avec celle des produits, ne peut être acquise qu'avec le concours de tous, chantiers, applicateurs et armateurs. A cette condition, l'expérience a déjà montré que ce n'est pas la main-d'œuvre elle-même qui se dérobe à cette formation.

Il reste que les produits qu'on déclare aujourd'hui à haute performance n'ont pas dit leur dernier mot. Les techniques de protection n'échappent pas à l'élan commun, grâce au labeur conjugué des chercheurs et des techniciens. Mais j'ai la conviction que dans cette tâche qui les attend et qui est immense — et c'est cette immensité qui fait notre espérance — dans cette tâche souvent ignorée, les efforts des uns et des autres seraient infiniment plus efficaces si les ingénieurs en anticorrosion étaient plus aidés, mieux soutenus, plus souvent entendus et surtout écoutés.

Trop souvent encore, l'esprit de chapelle crée un climat qui n'est guère favorable au colloque, quand bien même il ne l'interdit pas : en pareil cas, l'ingénieur maître d'œuvre conçoit et dessine avec une ignorance — on pourrait dire un mépris — total des servitudes de protection et d'entretien.

Or, l'ouvrage — le navire — doit être nécessairement, impérativement réalisé pour durer, à partir du moment où il a été jugé utile et digne d'être conçu. Alors, le bateau qui a déjà fait de la mer un trait d'union entre les hommes, sera lui-même un trait d'union, dès sa gestation, entre tous ceux qui y auront associés leurs efforts ; les ingénieurs spécialisés dans les problèmes de corrosion ne sont pas étrangers à la cohorte — moins que jamais aujourd'hui, nous avons montré pourquoi.

Et cette perspective me conduit à emprunter à Péguy les termes de notre conclusion qui seront une paraphrase d'une de ses pensées :

« L'ouvrage n'est vraiment beau, l'ouvrage n'est vraiment noble, que s'il a été capable d'unir les hommes, dans la tâche commune, non pas tant pour le bien, mais aussi pour le mieux de tous. »

RECHERCHES SUR LA CORROSION DE CABLES EN ACIER EN MILIEU MARIN

PAR MM. E. MOR (*) ET G. MILANESE (**)

UNIVERSITÉ DE GÈNES
ITALIE

Quand M. ROMANOVSKY, m'invita à faire un exposé sur la corrosion marine des ouvrages immergés, je vis devant moi une tâche si vaste à remplir, que je ne crus pas possible pouvoir donner, dans le peu de temps à ma disposition, une vision complète bien que concise, sur un sujet tellement complexe.

J'e pensai alors de restreindre le sujet à la corrosion des câbles en acier, qui dans l'usage naval viennent idéalement à intégrer les aspects les plus variés du phénomène corrosif en milieu marin : attaque en flottaison en saturation d'oxygène et en mouvement (câbles de remorquage, par exemple) ; attaque sur le fond marin d'un port presque en absence d'oxygène et en présence même d'hydrogène sulfuré (câbles de mouillage, par exemple) ; attaque microbiologique ; attaque relative aux phénomènes d'aération différentielle du fouling sessile ; attaque sous effort continu et sous effort variable ; attaque même par exposition aux embruns (câbles d'emploi à bord, par exemple), sur des types d'acier différent et différemment protégé!

En accord avec une importante industrie métallurgique italienne nous nous sommes justement beaucoup intéressés à ce sujet au cours de ces dernières années et j'ai donc pensé qu'il serait intéressant d'exposer ici, dans cette réunion plénière, les résultats « de notre étude ».

L'eau de mer est une solution très complexe d'électrolytes et elle est en même temps un monde biologique immense.

Il est bien connu que la grande agressivité que l'eau de mer explique sur les matériaux ferreux en particulier, est surtout déterminée par la présence d'un électrolyte fort tel que le chlorure de sodium (et en conséquence par la grande conductibilité électrique de l'eau de mer : 40 millimhos cm/cm² à 25°C en moyenne mais qui atteint chez nous en Méditerranée 52-54 millimhos cm/cm² à la même température) et par la présence aussi des ions chlore dont le petit rayon ionique favorise la pénétration à travers les oxydes et les pellicules protectrices en général.

Il y a encore un autre caractère de l'eau de mer qu'on doit souligner, c'est-à-dire son pH alcalin de 8,1 en moyenne, très tamponné, mais qui suit les variations de la teneur en oxygène dissous et qui peut atteindre localement des valeurs plus élevées (turbulence des eaux, phénomènes biologiques : photosynthèse, respiration).

La corrosion en milieu marin est corrosion électrochimique avec des zones anodiques où le métal passe en solution, et des zones cathodiques où l'attaque est contrôlée par la surtension d'hydrogène, et même par les ions magnésium.

Il est bien connu que la formation de ces couples multiples est généralement provoquée par les dissymétries existantes sur leur surface de séparation, dans le métal ou dans la solution. Les cathodes s'établissent sur les parties les plus aérées, où l'accès de l'oxygène est plus aisé, bien que sur une surface d'acier doux, par

exemple, la cémentite puisse être, selon la valeur du pH, plus cathodique que la ferrite, qui jouera le rôle d'anode.

Mais il y a aussi des particuliers phénomènes d'aération différentielle dont le fouling détermine la grandeur.

Quand sur la même surface métallique il y a des plantes vertes et des organismes sessiles en décomposition, on peut atteindre des valeurs des potentiels des piles locales sur le métal bien plus importantes que dans la simple corrosion électrochimique.

Il y aura vraisemblablement d'un côté, par la fonction chlorophilienne, des sursaturations d'oxygène (qui peut atteindre, jusqu'à 28 mg/l) avec des valeurs de pH jusque 9,7. Tandis que de l'autre côté la substance organique en décomposition peut provoquer l'absence d'oxygène, et même rendre le milieu réducteur, avec des pH de 7,00.

On comprend alors comme la réalisation d'essais de corrosion sur câbles en acier fût, pour sa nature même très complexe, à cause de plusieurs et différents aspects de la corrosion dont l'origine ne pouvait pas être fondée seulement sur des interprétations physico-chimiques. Plusieurs Auteurs (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) ont déjà souligné l'influence du « fouling » et des phénomènes biologiques sur la corrosion des métaux et alliages en milieu aqueux complexes tels que les eaux des mers.

L'étude d'une mutuelle action entre « fouling » et corrosion nous sembla, alors, d'importance tout à fait capitale, en vue surtout du comportement en service des câbles comme nous le disions auparavant. Dans ce domaine, il n'est vraisemblablement pas difficile de vérifier la présence d'écrasements de câbles qui viennent se trouver en contact, de temps en temps, du fond de la mer et dont l'explication, nous tenons à le répéter, n'est pas suffisante si on l'attribue seulement à des phénomènes de nature mécanique ou physico-chimique!

Cela dit, il est nécessaire de faire d'abord une description sommaire du milieu marin que nous choisîmes, c'est-à-dire la Station Hydrologique du C.N.R. (Conseil National des Recherches) située au bout du Môle Cagni, près de l'avant-port de Gênes, et tout près du radeau dont les coordonnées géographiques sont 8° 55' 44" long. Est et 44° 25' 42" lat. Nord.

Notre Station est spécialement aménagée pour le contrôle des caractéristiques de l'eau de mer : température, salinité, densité, oxygène dissous, transparence, conductibilité électrique, pH.

La nécessité de connaître la vie biologique des eaux où l'on devait exécuter les essais, apparut tout de suite, en rapport à ce que nous avons dit plus haut, comme un des problèmes fondamentaux pour la recherche.

L'emplacement fut choisi assez proche de la mer ouverte de façon à ne pas être trop atteint par la pollu-

(*) Directeur du « Centre pour l'étude de la corrosion marine des métaux ». (Conseil National des Recherches) Gênes - Italie.

(**) Chimiste - Italsider S.p.A. Gênes - Italie.

tion des eaux du port et être à l'abri en même temps de la mer agitée. Ces eaux d'ailleurs se montrèrent particulièrement riches en vie biologique et le fond au-dessous boueux et riche en bactéries réduisant les sulfates et en d'autres espèces bactériennes, caractéristiques des milieux anaérobiques tels que les fonds des ports.

La méthode d'étude suivie pour l'identification et la classification du fouling du cycle saisonnier complet, avec l'immersion et le prélèvement à échéances fixes d'éprouvettes atoxiques nous permit non seulement d'établir une liste des espèces sessiles existantes, mais d'obtenir aussi pour chaque espèce un graphique du développement saisonnier.

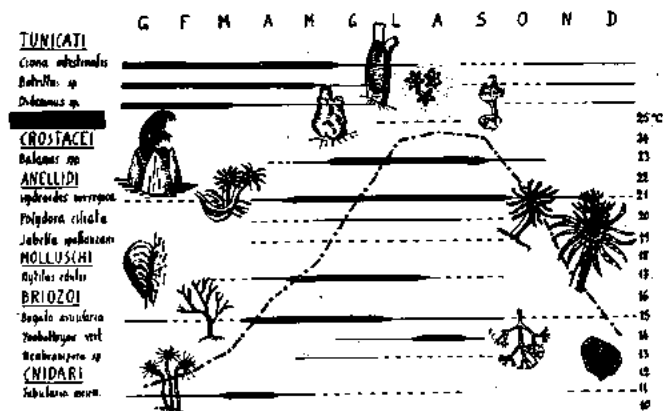
Dans les tableaux I et II on peut voir la liste de ces espèces, le détail des plus importantes et leur allure moyenne saisonnière, qui se rapporte à la période de fixation pendant les années 1962-1963.

TABLEAU I

Liste des animaux sessiles présents dans le « fouling » du port de Gênes

| | |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Porifères | Sycon Raphanus (O.Sch.m.) Leuconia Crambessa (Heck.) |
| Cnidaires | Tubularia Mesembrianthemum (Allman) Eudendrium Racemosum (L.) Ventroma Halecioides (Ald) |
| Plathelminthes .. | Thysanozoon Brocchii (Grube) |
| Briozoaires | Bugula Avicularia (L.) Zoobothryon verticillatum (D. Ch.) Pedicellina Cernua (Pall.) Membranipora sp. |
| Annélides | Hydroides Norvegica (Gunn.) Spirobis Laevis (Quatr.) Sabella Pavonina (Savigny) Polydora Ciliata (Johnst.) Spirographis Spallanzani (Viviani) Sabella Spallanzanii. |
| Mollusques | Mytilus Galloprovincialis (Lam.) Ostrea Edulis (L.) |
| Crustacés | Balanus Trigonus (Darw.) Balanus Amphitrite (Darw.) Balanus Eburneus (Gould.) Balanus Perforatus (Brug.) |
| Tuniqués | Ciona Intestinalis (L.) Styela Plicata (Les.) Didemnum Maculosum (M. Edw.) Botryllus Schlosseri (Pall.) |

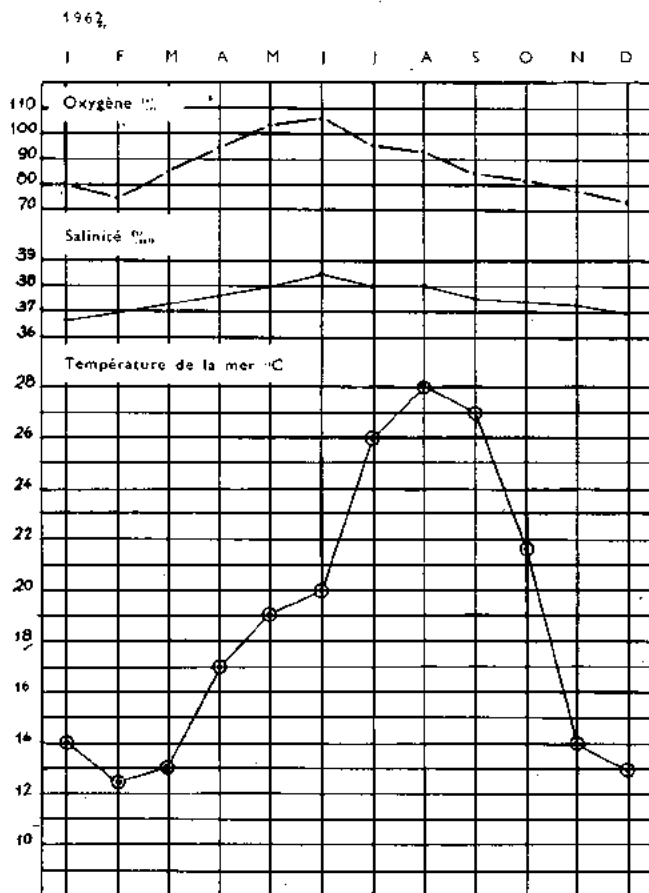
TABLEAU II



Dans les tableaux qui suivent III et IV on peut voir pour les années 1962-1963, date de nos expériences :

- Les valeurs des températures de l'eau de mer obtenus avec un graphique continu au moyen d'un thermographe à distance, et rapportés comme des températures moyennes mensuelles.
- Les valeurs du pourcentage en oxygène dissous effectués deux fois par semaine et rapportés comme moyenne mensuelle.
- Les valeurs de la salinité calculées par des mesures conductométriques rigoureusement thermostatées à 20°C et rapportées aussi comme moyennes mensuelles pour les mêmes années.

TABLEAU III



Voilà donc l'ambiance de nos expériences.

Dans ces conditions, il était nécessaire de tenir compte des facteurs suivants :

- Corrosion dans l'eau de mer en présence de quantités décroissantes d'oxygène jusqu'au manque de l'oxygène même ;
- Corrosion favorisée par la présence d'organisme sessiles particuliers du « fouling » ;
- Corrosion par action de l'hydrogène sulfuré (sulfures) produit du métabolisme des bactéries réductrices des sulfates ;
- Corrosion sous tension en présence d'hydrogène sulfuré (sulfures) qui produit dans les aciers doux des types particuliers d'attaque.

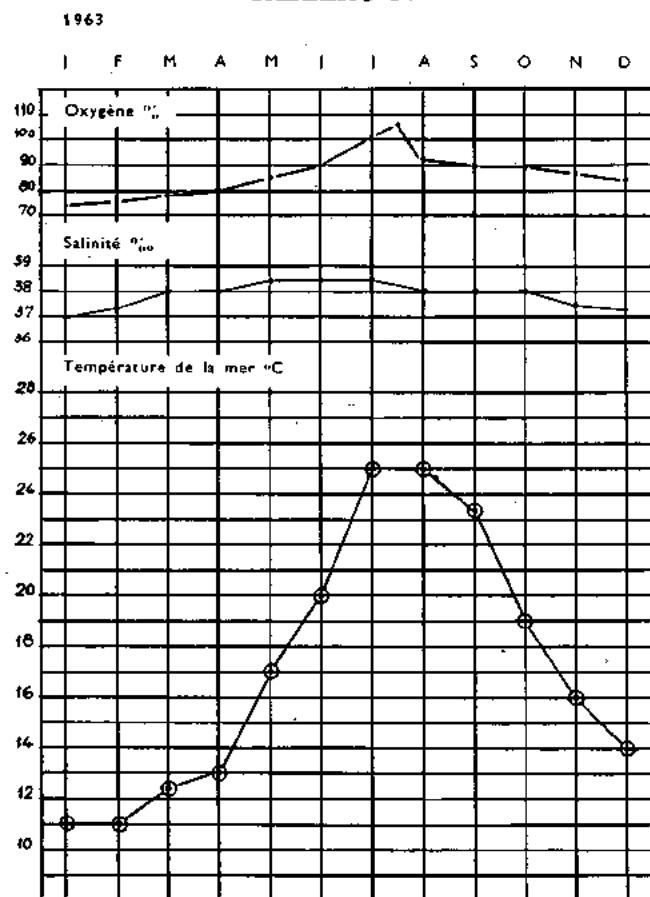
Avant d'exécuter les essais en immersion, nous effectuâmes des essais aux embruns et quelques essais

de corrosion accélérée au Laboratoire du Centre du Conseil National des Recherches dont j'ai la direction, dans le but d'obtenir des renseignements préliminaires sur le comportement des câbles étudiés.

Matériaux employés dans les essais

En ce qui concerne les matériaux employés dans les essais, il s'agissait de trois types de câbles en acier dont les fils étaient traités dans un type (câble type A) avec un produit bitumineux, dans un autre (câble type B) avec une graisse à base de silicone tandis que dans le dernier type (câble type C) les fils étaient galvanisés au trempé. Le tableau V donne l'analyse chimique des aciers

TABLEAU IV



des fils ; le tableau VI donne les « formations » (c'est-à-dire nombre et répartition des fils pour chaque type de câble) et les caractéristiques mécaniques principales des câbles et des fils.

TABLEAU V

Analyse chimique des aciers des fils

| CABLES A ET B | CABLES C |
|---------------|-------------|
| C = 0,55 % | C = 0,62 % |
| Mn = 0,51 % | Mn = 0,65 % |
| Si = 0,20 % | Si = 0,20 % |
| S = 0,025 % | S = 0,024 % |
| P = 0,020 % | P = 0,020 % |

Dimensions des éprouvettes.

Pour les essais au laboratoire et les expositions aux embruns, nous employâmes des éprouvettes de 150 millimètres de longueur, liées et protégées aux extrémités par un mélange de paraffine-guttapercha dans le but d'empêcher toute infiltration longitudinale par les solutions d'attaque.

Pour les essais d'immersion dans la mer, nous employâmes au contraire des câbles de 28 mètres de longueur, fortement courbés tous les quatre mètres environ dans le but d'obtenir une contrainte la plus durable possible.

Essais au laboratoire et expositions aux embruns.

Les essais effectués au Laboratoire de notre Centre furent : le brouillard salin avec solution à 5 % de chlorure de sodium selon les Normes A.S.T.M. (11) ; immersion continue et immersion alternée aussi avec solution à 5 % de chlorure de sodium.

En ce qui concerne le brouillard salin, les éprouvettes étaient exposées au brouillard pendant 8 heures toutes les 24 heures : l'essai fut prolongé jusqu'à 350 heures d'exposition au brouillard, correspondant à 1 050 heures totales.

Les deux autres essais furent prolongés jusqu'à 800 heures.

Pour l'exposition aux embruns les éprouvettes étaient exposées sur un pupitre incliné à 45° face à la mer.

Essais d'immersion dans la mer.

Les câbles de 28 mètres de longueur, reliés au môle par des supports fixés à 1 mètre environ du niveau de l'eau, étaient plongés verticalement jusqu'au fond c'est-à-dire 18 mètres environ en profondeur ; ensuite posés sur le fond même jusqu'à rejoindre un bloc en béton éloigné 10 mètres environ du môle.

Les câbles étaient alors arrangés parallèlement entre eux dans la première partie et convergents dans la partie horizontale vers le bloc en béton.

Les essais d'immersion, commencés le 8 août 1962, furent continués pendant treize mois et soumis à des inspections périodiques par scaphandriers spécialisés.

En ce qui concerne la boue du fond, nos recherches de Laboratoire ont mis en évidence les bactéries réductrices des sulfates (*vibrio desulfuricans* : 1 000-10 000 cellules par cm³ de boue).

Comportement des câbles en milieu marin.

Essais au laboratoire et expositions aux embruns.

Le tableau VII donne les résultats obtenus dans les essais au laboratoire, tandis que le tableau VIII donne un résumé des résultats des expositions aux embruns.

Essais d'immersion dans la mer.

Les résultats obtenus sont extrêmement intéressants et pour cela nous jugeons utile de donner une description plus approfondie des phénomènes observés.

Câbles de type A.

A partir de la ligne de flottaison, on observe :

- Fouling copieux jusqu'à 10 mètres en profondeur environ, formé par des mollusques (*Mytilus*) superposés à des crustacés (*Balanus*) ;
- De 10 mètres jusqu'à 12 mètres en profondeur, crustacés et briozoaires ;
- De 12 à 18 mètres en profondeur, crustacés dont les dimensions se réduisaient de plus en plus jusqu'à devenir de petits points ;

TABLEAU VI

Formation et caractéristiques mécaniques principales des câbles et des fils

| TYPE DE CABLE | FORMATION DES CABLES | CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES DES CABLES | | | CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES MOYENNES DES FILS | | |
|---------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------|----------------------|-----------------------------------------------|------------------|----------------------------|
| | | Diam. millim. | Poids Kg/mt | Charge de rupture kg | Position | Diamètre millim. | R, Kg/millim. ² |
| A | A + 6(1 + 6 + 6 + 12) (150 fils) A = âme textile | 16,0 | 0,9 | 15 300 | A' l'extérieur | 1,000 | 170,87 |
| | | | | | 2 ^e couche | 1,101 | 173,93 |
| | | | | | Remplissage | 0,475 | 178,02 |
| | | | | | Au centre | 1,176 | 173,83 |
| B | A + 6(1 + 6 + 6 + 12) (150 fils) A = âme textile | 16,0 | 0,9 | 15 100 | A' l'extérieur | 1,000 | 169,89 |
| | | | | | 2 ^e couche | 1,099 | 173,51 |
| | | | | | Remplissage | 0,473 | 176,95 |
| | | | | | Au centre | 1,176 | 173,70 |
| C | A + 6(1 + 6 + 12 + 18) (222 fils) A = âme textile | 16,00 | 0,9 | 14 700 | A' l'extérieur | 0,766 | 168,49 |
| | | | | | 2 ^e couche | 0,765 | 168,25 |
| | | | | | Remplissage | 0,765 | 169,30 |
| | | | | | Au centre | 0,898 | 165,30 |

TABLEAU VII

Résultats obtenus par les essais au laboratoire

| TYPE DE CABLE | ESSAI AU BROUILLARD SALIN | IMMERSION CONTINUE EN NaCl 5 % | IMMERSION ALTERNÉE EN NaCl 5 % |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A | Beaucoup de rouille sur toutes les éprouvettes. | Éprouvettes presque totalement rouillées. | Taches de rouille sur toutes les éprouvettes. |
| B | Beaucoup de rouille sur toutes les éprouvettes. | Rouille répandue de préférence sur les parties supérieures et inférieures des éprouvettes. | Taches de rouille sur toutes les éprouvettes mais en moindre quantité que sur les éprouvettes de type A. |
| C | Éprouvettes tout à fait recouvertes par efflorescences blanches de sels basiques de zinc (rouille blanche), avec des négligeables migrations de rouille de fer en quelque point seulement. | Éprouvettes tout à fait recouvertes par efflorescences blanches de sels basiques de zinc (rouille blanche). Pas de rouille de fer. | Éprouvettes tout à fait recouvertes par efflorescences blanches de sels basiques de zinc (rouille blanche). Pas de rouille de fer. |

TABLEAU VIII

Résultats des expositions aux embruns

| CABLES DE TYPE A | CABLES DE TYPE B | CABLES DE TYPE C |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Malgré la présence de grandes taches de rouille, il y avait encore une faible action protectrice du revêtement. | Éprouvettes presque totalement rouillées. | Éprouvettes tout à fait recouvertes par une couche mince de produits de corrosion du zinc, bien adhérents et secs. Pas de rouille de fer. |

— De 18 à 20 mètres en profondeur, annélides (Hydroïdes) ;

— La dernière partie horizontale paraissait dépourvue d'organismes.

En ce qui concerne la corrosion, voilà nos observations :

— Enroulement complet de la partie extérieure du câble jusqu'à la ligne de flottaison et dégradation complète du revêtement ;

- Rouille diffuse sur la partie verticale préférentielle près des organismes sessiles et, dans plusieurs cas, au-dessous d'eux et présentant un « facies » d'aération différentielle tout-à-fait caractéristique ;
 - Noircissements dus aux sulfures sur la partie horizontale ; dans ce domaine on pouvait relier le phénomène observé avec le milieu typique du fond.
- Il faut remarquer enfin que sur les parties non encore attaquées, le revêtement était durci et aisément pelable.

Câbles de type B.

Sur ce type de câble, le fouling était moins copieux mais tout à fait semblable à celui des câbles de type A.

En ce qui concerne la corrosion, voilà nos observations :

- Enrouillement complet de la partie extérieure jusqu'à la ligne de flottaison ;
 - Rouille diffuse sur la partie verticale, mais en moindre quantité que sur les câbles de type A ;
 - Taches noires par sulfuration sur la partie horizontale moindre que dans le cas des câbles de type A.
- Le revêtement était encore suffisamment reparti sur la surface du câble.

Câbles de type C.

Jusqu'à 9 ou 10 mètres en profondeur environ, il y avait peu de fouling (annélides et crustacés) et de 10 à 20 mètres en profondeur pas de fouling.

La dernière partie horizontale était aussi dépourvue d'organismes.

En ce qui concerne la corrosion, voilà nos observations :

- Taches de rouille sur la partie extérieure jusqu'à la ligne de flottaison ;
- Jusqu'à 10 mètres en profondeur environ, c'est-à-dire sur toute la partie attaquée par les organismes sessiles, il y avait des enrouillements négligeables, tandis qu'à des profondeurs croissantes les enrouillements se réduisaient à des points ;
- Sur la partie horizontale pas de rouille, mais au contraire un revêtement uniforme, visqueux et constitué de sulfure de zinc.

Le tableau IX et la figure 1 donnent un résumé des résultats expérimentaux obtenus.

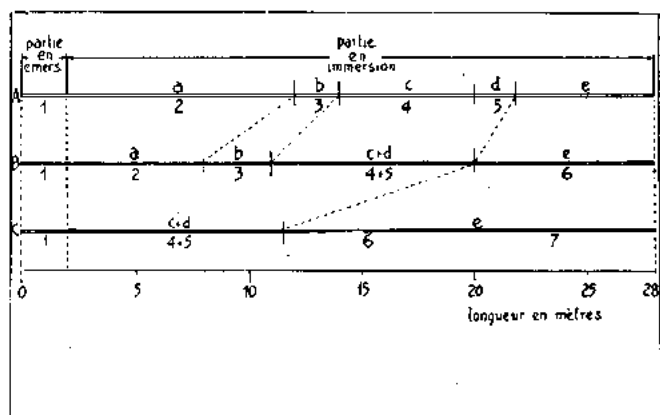


FIG. 1

Examens micrographiques.

Sur des échantillons de câbles, prélevés après les 13 mois d'immersion dans la mer, nous fîmes des examens micrographiques dans le but d'obtenir des renseignements supplémentaires.

De chaque type de câble nous prélevâmes deux échantillons de fils qui furent ensuite examinés sur la section longitudinale. La figure 2 montre le schéma du prélèvement des fils.

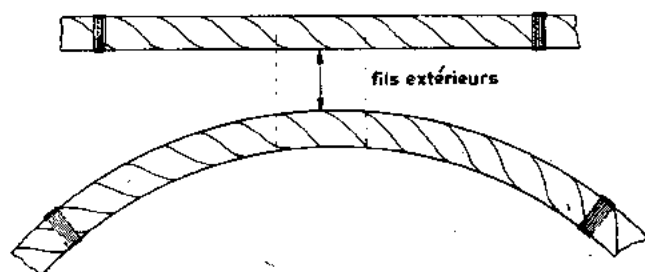


FIG. 2

TABLEAU IX

Résultats des essais d'immersion dans la mer

| FOULING | | | CORROSION | | |
|---------|----------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------|----------------------------------------|
| Câble | Position | Organismes sessiles présents | Câble | Position | Organismes sessiles présents |
| A | — | — | A | 1 | Rouille répandue sur toute la surface. |
| | a | Mollusques, Crustacés, Annélides. | | 2 | Taches de rouille (++) |
| | b | Crustacés, Briozoaires. | | 3 | id. en quantité décroissante (++) |
| | c | Crustacés. | | 4 | id. (+) |
| | d | Annélides. | | 5 | id. (·+) |
| | e | Pas de fouling. | 6 | Noircissement par sulfures. | |
| B | — | — | B | 1 | Rouille répandue sur toute la surface. |
| | a | Mollusques, Crustacés. | | 2 | Taches de rouille (++) |
| | b | Crustacés (Balanus eburneus). | | 3 | id. en quantité décroissante (+) |
| | c + d | Annélides. | | 4 + 5 | id. (+) |
| | e | Pas de fouling. | 6 | Taches noires par sulfures. | |
| C | — | — | C | 1 | Partielle lixiviation du zinc. |
| | c + d | Annélides et Crustacés. | | 4 + 5 | Taches de rouille de fer (+) |
| | e | Pas de fouling. | | 6 | Points de rouille de fer. |
| | | | 7 | Sulfure de zinc. | |

Dans les figures 3, 4, 5, 6, 7, 8 on montre des micrographies exécutées sur des fils relevés sur un câble de

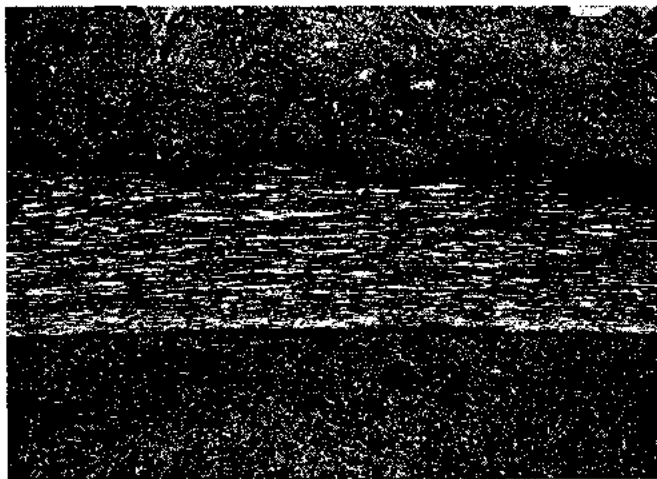


FIG. 3. — Câbles de type A - Fil prélevé sur le diamètre extérieur en haut, zone d'amincissement maximum. Corrosion à piqûres. Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

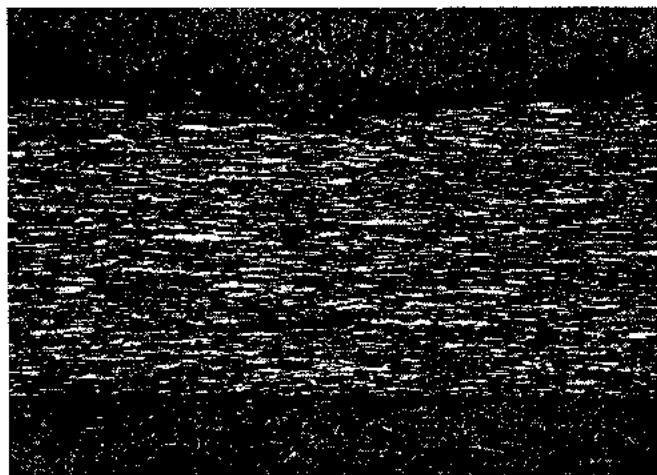


FIG. 4. — Câble de type A. Partie terminale. Particulier montrant une piqûre. Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

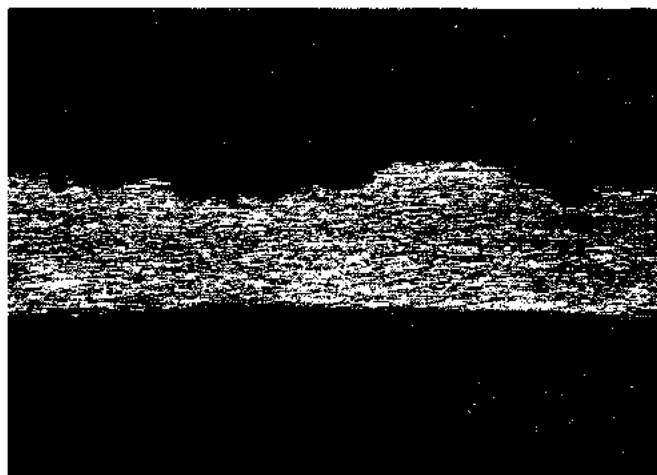


FIG. 5. — Câble de type A - Premier nœud. Fil prélevé sur le diamètre extérieur en haut, zone d'amincissement maximum. Corrosions à piqûres. — Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

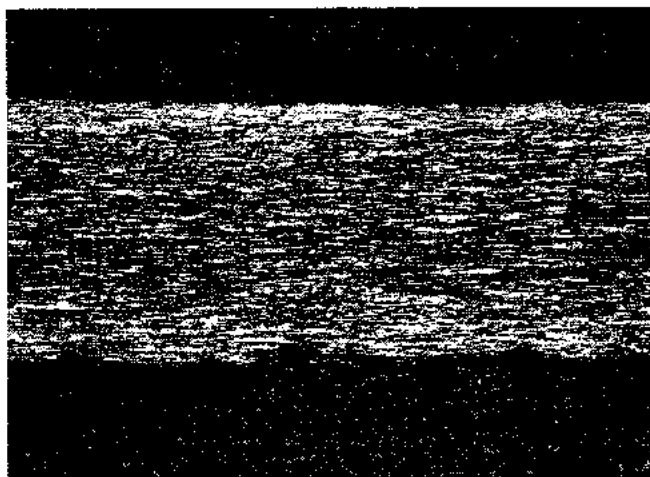


FIG. 6. — Câble de type A. Particulier montrant des piqûres. — Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

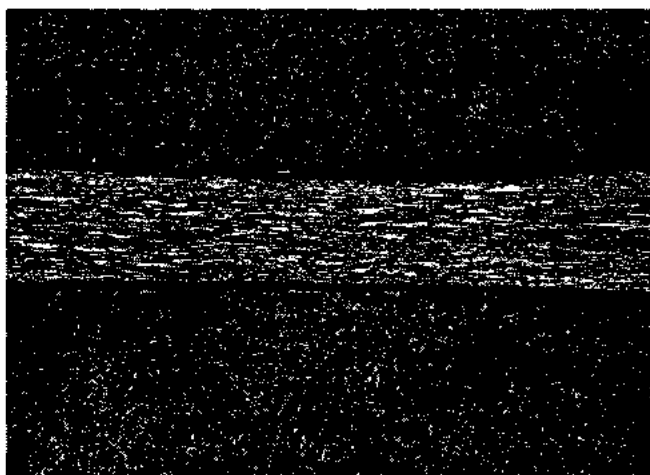


FIG. 7. — Câble de type A. Première partie. Fil prélevé sur le diamètre extérieur en haut, zone d'amincissement maximum. Corrosion uniforme. Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

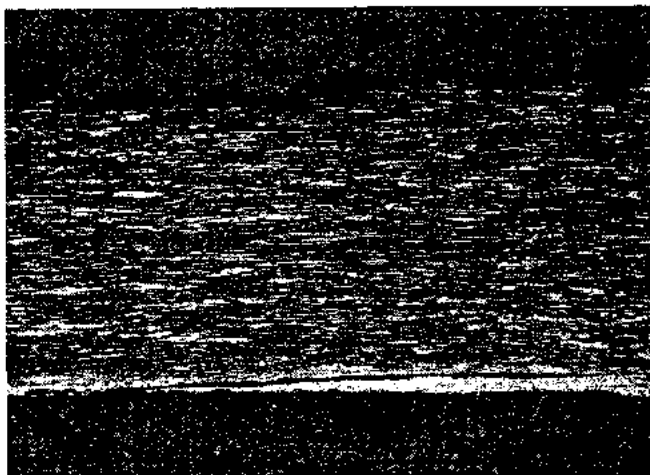


FIG. 8. — Câble de type A. Particulier montrant des corrosions sur un autre fil. Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

type A : les figures 9 et 10 montrent des micrographies sur des fils prélevés d'un câble de type B ; la figure 11 montre une micrographie sur un fil d'un câble de type C.

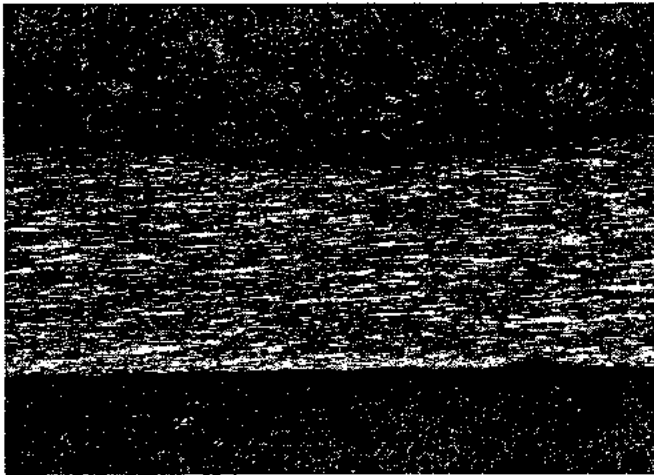


FIG. 9. — Câble de type B. Dernier nœud. Fil prélevé sur le diamètre extérieur en haut, zone d'amincissement maximum. Corrosion uniforme. Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

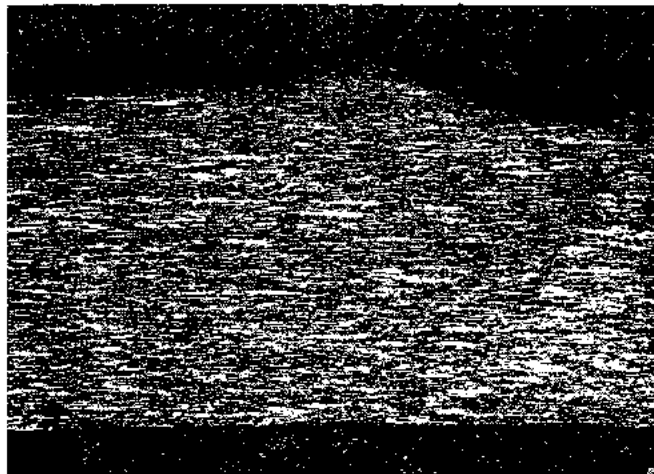


FIG. 10. — Câble de type B. Particulier montrant une piqure. — Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

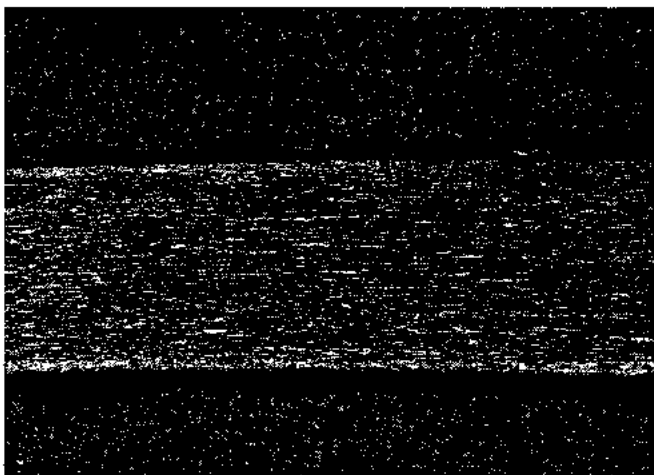


FIG. 11. — Câble de type C. Fil prélevé sur le diamètre extérieur en haut. Attaqué au Nital 2 % ($\times 75$).

Comme on peut facilement remarquer, sur les câbles de type A il y a corrosion à piqures, tandis que sur les

câbles de type B la corrosion est moins profonde et plus uniforme.

Les câbles de type C montrent une corrosion uniforme de la couche de zinc due à l'action de protection cathodique sur l'acier.

Il nous restait à vérifier la présence dans les nœuds où les câbles étaient restés sous tension (dans le milieu chlorure de sodium - sulfures) d'une corrosion intergranulaire.

La recherche n'était pas facile sur une structure où les constituantes sont très minces. Il fut possible néanmoins de mettre en évidence le phénomène, comme on peut le voir dans les deux micrographies suivantes.

Dans la figure 12, correspondant au premier nœud d'un câble (type A) on peut voir sur le même fil prélevé sur le diamètre extérieur (zone d'amincissement maximum), un aspect de corrosion intergranulaire avec enlèvement de matériel par bandes.

Dans la figure 13 correspondant au dernier nœud d'un câble de type B on peut voir sur le même fil prélevé sur le diamètre extérieur en haut (zone d'amincissement maximum) un aspect encore de corrosion intergranulaire avec enlèvement de matériel au bord d'une bande ferritique.

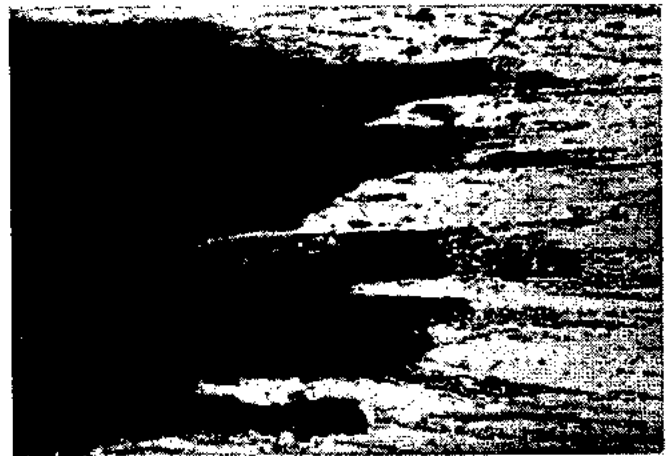


FIG. 12. — X 2100 - Nital 2 % - Câble de type A - Premier nœud - Particulier d'un fil prélevé sur le diamètre extérieur dans la zone d'amincissement maximum. - Corrosion intergranulaire avec enlèvement de matériel par bandes.



FIG. 13. - X 2100 - Nital 2 % - Câble de type B - Dernier nœud - Particulier d'un fil prélevé sur le diamètre extérieur dans la zone d'amincissement maximum - Corrosion intergranulaire avec enlèvement de matériel au bord d'une bande ferritique.

CONCLUSIONS

Les essais exécutés sur les câbles en acier en milieu marin et les résultats obtenus méritent quelques considérations.

Du point de vue de la corrosion, nous avons souligné que les câbles formés par des fils galvanisés au trempé montraient un comportement tout à fait satisfaisant soit aux embruns soit en immersion dans la mer, au contraire des deux autres types de câbles.

En effet, quoique le revêtement bitumineux après cinq mois environ d'exposition aux embruns eût encore une action protectrice, néanmoins l'essai d'immersion dans la mer en soulignait les phénomènes de dégradation physique (durcissement et manque d'adhérence au support) et une destruction partielle soit par action de pénétration des organismes sessiles soit par accroissement de ces derniers sur la surface. Par conséquent, il est possible d'expliquer les corrosions à piqûres, que nous avons mis bien en évidence par une interaction fouling-corrosion, c'est-à-dire la formation de piles à concentration d'oxygène par aération différentielle favorisée par les mêmes organismes du fouling. (4)

D'un point de vue pratique, ce genre de corrosion avec des attaques en profondeur est plus dangereux que le cas d'une corrosion uniforme et diffuse sur toute la surface que l'on a trouvé sur les câbles dont les fils étaient traités avec une graisse à base de silicone. Dans ce dernier cas, nous pensons que le meilleur résultat est à attribuer à une action hydrorépulsive et inhibitrice due à la graisse à base de silicone employée.

Enfin, le peu d'influence du fouling, des phénomènes biologiques et du milieu agressif en général sur la résistance des câbles dont les fils étaient galvanisés au trempé, doivent être considérés plus attentivement.

Si on compare (fig. 1) la partie « e » sans fouling dans les trois types de câbles on remarque trois longueurs différentes :

- 6 mètres environ pour les types A
- 8 mètres environ pour les types B
- 17 mètres environ pour les types C.

Les deux premières constatations correspondent, par nos contrôles analytiques, à des bonnes conditions d'anaérobiose (boue noire, riche en sulfures, pH 7) car le fond de la mer gagne en profondeur à mesure que les câbles s'éloignent du môle.

Les types de câbles galvanisés présentent une longueur sans fouling de 17 mètres environ, c'est-à-dire que le fouling ne se fixe et ne se développe pas sur le zinc au-delà de 10 mètres environ de la ligne de flottaison, où on a pu déjà constater la présence très faible du sulfure de zinc.

Le zinc donc, bien que comme anode sacrificielle sur l'acier, est resté sans fouling dans ces conditions pendant treize mois!

La littérature à ce sujet est bien explicite : l'acier galvanisé se recouvre totalement de fouling depuis trois-six mois maximum d'immersion ce que nous-mêmes nous avons constaté dans les essais au radeau.

Des expériences exposées récemment par le Dr ROMANOVSKY concernant des éprouvettes de zinc immergées dans les eaux de plusieurs ports français, assuraient une résistance au fouling comparable à celle que nous avons trouvée à l'avant-port de Gênes.

Nos résultats et la confirmation analytique du sulfure de zinc peuvent à notre avis résoudre ce problème.

Dans des eaux très polluées comme celles des Ports, la formation de sels basiques sur le zinc doit subir des modifications — peut-être la présence même du sulfure suffit — capables de maintenir efficace pour un temps assez long le taux de lixiviation.

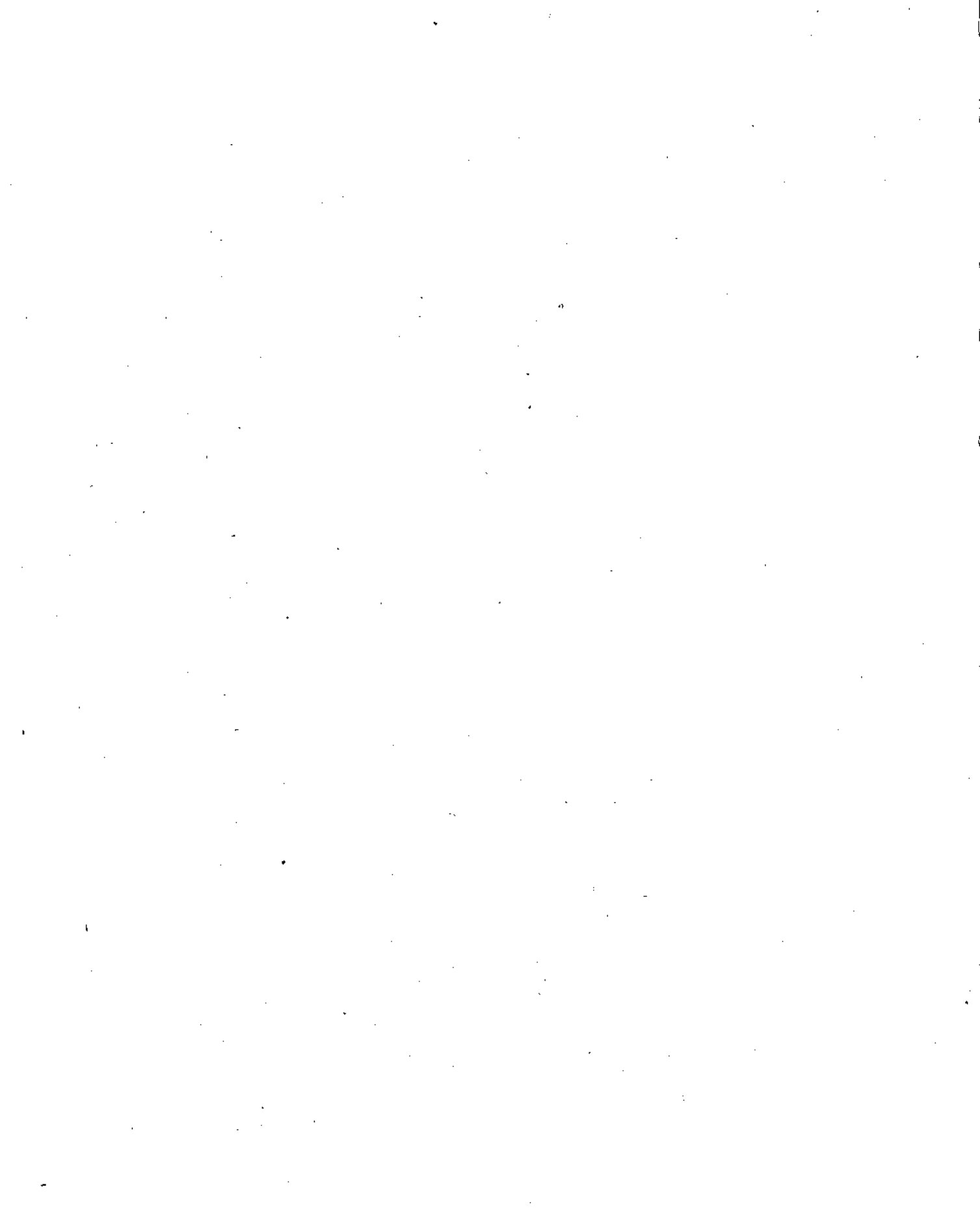
La présence du sulfure de zinc en outre nous indique une fois de plus les grandes possibilités du zinc contre la corrosion microbiologique.

BIBLIOGRAPHIE

1. — W. F. CLAPP. Fouling organism — in H. H. UHLIG. " *The Corrosion Handbook* ". — J. Wiley and Sons, New York, 1953.
2. — E. MOR, G. LUFT. — Studio sul comportamento di vari tipi di alluminio e sue leghe all'attacco corrosivo in presenza della vegetazione marina. *Alluminio - Nuova Metallurgia*, Vol. XXX, 1961.
3. — R. E. CAMPBELL. Ropes corrosion and allied testing. *Corrosion Technology* 342-350, 1961.
4. — E. MOR. Fouling et corrosion dans l'eau de mer. *Navires, Ports et Chantiers* (Numéro spécial sur la Corrosion Marine), n° 156, mai 1963.
5. — W. F. CLAPP. *Corrosion Course*. Stevens Institute, 1944.
6. — M. RAGG. *Farbenzeitschr*, vol. 40, 1167-1169, 1935.
7. — F. L. LA QUE et W. F. CLAPP. *Trans. Electrochemical Soc.* 87, 165-184, 1945.
8. — J. N. FRIEND. *Engineering*, march 11, 320-330, 1932.
9. — R. LEGENDRE. *Rev. Scientifique*, Paris, Ann. 76, 142-151, 1938.
10. — S. P. EWING. *Trans. Soc. Mech. Eng.* 247-265, avril 1946.
11. — 1958 A.S.T.M. STANDARDS - Part. 8 - pag. 884-891. A.S.T.M. B 117-57 T.

SÉANCE DE CLOTURE

12 Juin 1964



SÉANCE DE CLOTURE

La séance de clôture est présidée par M. ROMANOVSKY.
qui donne la parole à M. DECHAUX, rapporteur général.

RAPPORT GÉNÉRAL

Par M. DECHAUX

MONSIEUR LE PRÉSIDENT,
MESDAMES, MESDEMOISELLES,
MESSIEURS,

Je devrais ajouter à Messieurs, les titres que vous avez tous, Messieurs les Professeurs, les Docteurs, les Ingénieurs.

Voici la dernière allusion publique que vous aurez à subir en plus de la chaleur, lors de ce premier Congrès international spécialisé dans la corrosion marine et les salissures. Ce Congrès est une vaste extension du groupe d'experts de l'O.C.D.E. qui s'occupe de la préservation des matériaux en milieu marin, dont l'activité vous a été présentée ce matin, en orfèvre, par le Dr TALEN.

Les trois cents participants, représentant vingt-deux nations, qui sont venus y assister, montrent que le problème est toujours actuel même cent ans après les études magistrales que M. BECQUEREL avait faites sur ce sujet à quelques kilomètres d'ici à Toulon, sur les premières carènes en acier — études dont il avait rendu compte à l'Académie Impériale des Sciences.

Vous êtes venus pour l'intérêt scientifique, industriel et surtout économique des questions soulevées. Dans sa Conférence plénière, Monsieur l'Ingénieur Général du G.M. FAMY, a mis en valeur ce dernier point, pour les navires.

Vous avez tous pu l'entendre et pourrez la lire, je n'insisterai pas sur cet exposé qui met bien en valeur le côté financier du problème.

Mais ce matin. MM. ROSS, SOUTHWARD, T. W. ROBINSON et B. W. SPARROW, ont montré que la rugosité due aux salissures, intervenait également dans les canalisations d'eau de mer de refroidissement des centrales thermiques par exemple et que leur élimination par le chlore, la chaleur ou les peintures anti salissantes, conduisait à une économie substantielle.

Malgré la température, l'assiduité aux séances de travail a été remarquable et vous avez pu apprécier le confort des trois salles modernes de ce beau palais du Festival de Cannes.

Mon rôle n'est pas de remercier tous ceux qui ont aidé au succès de cette manifestation, ni de faire un palmarès des auteurs de communications dont la moyenne sur le plan scientifique et pratique est telle que j'espère que le compte rendu du Congrès deviendra un ouvrage de référence sur les sujets traités.

Sans insister sur chaque point, ni faire un résumé des résumés qui vous ont été distribués, je vais tâcher de vous

donner une vue d'ensemble de ce qui s'est passé simultanément dans les trois salles, mon don d'ubiquité étant seulement le résultat de la conscience des rapporteurs de section qui ont, en permanence, pris des notes dans chaque salle et que je remercie très sincèrement.

Le problème que nous sommes venus traiter ensemble est celui de la corrosion et de la salissure en milieu marin, c'est-à-dire que l'agent agressif physico-chimique et biologique, est bien défini. Je vais condenser pour vous, les études de corrosion en laboratoire aux stations d'essais, c'est-à-dire constatation des dégradations des matériaux et les moyens de lutter contre ces dégradations par les différentes méthodes actuellement en notre possession.

Dans sa conférence plénière, le Dr MOR nous a montré que, pour lutter contre la corrosion, la salissure et la corrosion dues à la salissure, la galvanisation des câbles d'acier était le meilleur des procédés qu'il avait étudiés. Vous avez tous pu l'entendre : cette constatation confirmait les observations de M. ROMANOVSKY et a été également corroborée par M. SOUSKE.

Du point de vue bactériologique, les conférences de M. GATTELIER, du Dr BRISOU, de M. BOOTH et de son équipe, ont mis en évidence la nécessité de serrer au plus près les conditions naturelles, nécessité si bien mise en valeur dans le domaine électrochimique par M. le Professeur CHAUDRON, dans l'allocation qui a ouvert ce Congrès.

Il faut étudier les microbes dans leurs associations et tous les auteurs ont été d'accord pour souhaiter l'unification des méthodes de laboratoire. C'est un des résultats importants des confrontations qu'a provoquées ce Congrès.

Le Dr BRISOU a également étudié le rôle des bactéries aérobies dans la corrosion en milieu marin de plusieurs métaux et a trouvé cette action non négligeable, mais secondaire.

Dans le domaine des salissures, M. de WOLF a apporté une importante contribution à l'étude du mécanisme de la fixation des balanes permettant d'interpréter les particularités de certains cas d'envahissement.

Pour lutter contre les salissures animales, M. CALLAME nous a proposé un procédé original d'application pratique quasi immédiate aux ouvrages fixes : éclairage de la surface à protéger. Il a trouvé à la Pallice, qu'une source de lumière exerce une action nettement répulsive sur la plupart des larves en voie de fixation.

Toujours pour lutter contre les organismes marins, M. ZEDLER nous a proposé les organo étains dont il a éprouvé l'efficacité antisalissure. Ces composés n'ont pas l'influence néfaste des ions cuivre sur la corrosion de l'acier. M. TROYLI nous a donné le résultat de ses observations sur

l'effet antisalissant de l'ion cadmium en protection cathodique et le pouvoir bactéricide de cet ion.

Pour la lutte contre les salissures des conduites d'eau de mer, nous avons déjà parlé des trois moyens envisagés : chlore, chaleur, et peinture antisalissante.

Quatre communications bien documentées ont traité de l'attaque du bois par les organismes marins. M. Mc COY-HILL a opéré au Kenya où des champignons inférieurs participent à l'attaque et ont obtenu une bien meilleure résistance avec un badigeonnage de créosote et de sels de métaux lourds. M. Paul DESCHAMPS a passé en revue les différents facteurs écologiques qui peuvent avoir une influence sur la répartition des organismes perforant les bois immergés. M. QUAYLE a fait la systématique des crustacés isopodes perforants marins des bois dans les eaux de la Colombie Britannique ; certaines espèces non indigènes viennent de s'y installer récemment.

MM. SOUTHWELL et ALEXANDER ont relaté leurs essais sur la résistance naturelle des bois, dans des zones très infestées du Canal de Panama, et souligné que la première difficulté à surmonter dans une étude de ce genre, est d'éviter les erreurs botaniques et zoologiques d'identification.

Ces communications ont montré l'importance du problème : attaque des bois par les organismes marins et il semble très utile de créer un groupe de travail sur ce sujet.

Pour la corrosion en atmosphère marine, nous avons eu également une série de communications et d'échanges de vues éminemment instructifs.

La notion de microclimat a été précisée par M. ARLERY et complétée par les observations de M. HACHE, avec l'appareillage qu'il a mis au point et qui a également été essayé par le Dr MAY à Cure Beach. Il en ressort qu'il n'est pas possible de trouver une relation simple entre la proportion de chlorures présents dans une atmosphère marine et la perte de poids d'un acier placé dans cette atmosphère. Cette complexité des essais en atmosphère marine a été mise en évidence par M. LAUB dans ses essais sur revêtement de zinc et de cadmium. On rejoint ici encore les réflexions du Professeur CHAUDRON.

Sur les stations d'essais, sur les observations à en tirer et les mesures à effectuer pour estimer l'avancement de la corrosion, nous avons eu les communications de M. BOOTH qui critique la méthode d'estimation par perte de poids pour les essais sur alliages légers, et propose de mesurer la profondeur des piqûres et la limite élastique, celui de M. GUILHAUDIS qui nous décrit les nombreuses et importantes stations d'essais de l'Aluminium Français et a insisté sur la qualité (épaisseur) du traitement anodique et son contrôle.

M. MORISSET nous a fait part des résultats importants qu'il avait obtenus dans différentes stations d'essais avec de l'acier galvanisé recouvert de peinture : peinture dont le choix dépend du milieu agressif. Il a souligné qu'il n'y avait pas de corrélation entre ces essais et les essais dits accélérés au brouillard salin. M. RASCIO nous a montré que l'Argentine n'était pas en retard dans ce domaine des stations d'essais. Il a fait varier la préparation, le traitement de surface et les peintures appliquées sur acier.

Après dix-huit mois, il n'a pu nous donner de résultats définitifs, mais n'a pas constaté, lui non plus, de corrélation entre exposition naturelle et essais accélérés (brouillard salin et Weather O meter). Il a également étudié un liant spécial et économique pour peintures anticorrosives.

M. GATZEK a fait un exposé très complet sur la corrosion des missiles en atmosphère marine et sous pellicule d'eau

de mer, en discriminant les phénomènes de corrosion sous contrainte et intergranulaire.

La plus importante participation était celle de la Section I : corrosion en immersion : environ la moitié des communications.

M. CHOW d'une part, et M. HERZOG d'autre part, ont étudié en laboratoire la corrosion dans des solutions de chlorure de sodium mais, comme l'a souligné M. HERZOG, cette étude ne conduit pas aux produits de corrosion réels de l'acier dans l'eau de mer.

Il a également étudié la corrosion en solution de chlorure de sodium avec des ions magnésium (présents dans l'eau de mer) et constaté que la présence de ces ions réduisait de deux à trois fois la corrosion en solution saline à 3 % de chlorure de sodium. Il a de plus mis en évidence le rôle à la fois retardateur et activant de la rouille qui dépend du support dont elle est issue et du milieu d'attaque.

La protection en immersion par peintures d'acier métallisé au zinc a été étudiée par plusieurs auteurs : MM. BOON, MARTINEZ, ORLOWSKI, CAUCHETIER, DE VLIAGER. En général, la peinture cloque à moins d'être étudiée spécialement à telle enseigne que M. BOON pour le projet delta, a préféré une peinture brai-époxy sur acier nu conjuguée avec une protection cathodique.

Toujours dans le domaine des peintures, M. WHITE nous a donné la dernière formule de peinture de carène étudiée pour le B.I.S.R.A. qui avait mis au point la peinture formule 173 ; le sérieux avec lequel travaille cette association, nous fait bien augurer des résultats que l'on peut obtenir dans la lutte contre la corrosion des carènes.

M. JORDA nous a relaté la découverte des revêtements époxypolyamides que l'on peut appliquer sous l'eau, revêtement dont l'intérêt a été mis en valeur par la discussion qui a suivi cette communication.

M. TROYLI a étudié en laboratoire les peintures de carène à l'aide d'une remarquable méthode voltampérométrique pour suivre la résistance d'isolement des films et obtenu une excellente corrélation avec les résultats pratiques, ce qui confirme les études faites en France sur le même sujet.

M. FINK nous a fait part dans une très vivante communication pratique de ses observations sur les bouées. Son champ d'étude est vaste : 25 000 bouées en service. Ce matériel passe en révision tous les deux ans et il serait souhaitable de porter ce délai à cinq ans. Les détériorations de la partie émergée sont dues à l'acidité des déjections des oiseaux de mer et pour la partie immergée aux salissures du corps de la bouée et des chaînes d'amarrage (jusqu'à 150 kg/m² d'organismes fixés).

Le Conférencier donne des solutions, par exemple le corps en plastique armé à la fibre de verre protégé contre les salissures dans la partie immergée par une couche de cuivre de 125 microns. Il a aussi envisagé les peintures anti-salissantes à base d'organo-étain sur corps flottants en alliage léger. De plus, des essais sont en cours sur la métallisation au zinc et la protection cathodique avec anode de magnésium.

M. J. I. RICHARDSON nous a donné les résultats obtenus par peinture riche en zinc à liant minéral (silicate) qui joue un rôle de protection cathodique par rapport à l'acier.

M. MIL de l'A.B.E.M. 4, étudie depuis dix ans les Wash-primers en immersion et émergence. Son exposé, très clair, met en évidence l'influence du délai d'attente avant application de peinture sur Wash-primer.

M. WILSON nous a montré l'intérêt des travaux radio-

actifs dans l'étude de la perméabilité des films de peinture rejoignant les essais remarquables du Dr MAYNE.

M. HOFFMANN a étudié la dézincification des tubes de condenseurs, précisant le phénomène.

M. MAY a étudié les alliages cupronickel en eau de mer. Sa communication, extrêmement documentée, tient compte de la vitesse d'écoulement de l'eau, des couples galvaniques, de la polarisabilité et a le mérite de donner une importante série de potentiels des alliages les plus courants ainsi que les pertes de poids.

M. DEFRANOUX, pour la résistance à la corrosion des aciers inoxydables, distingue la corrosion inhérente au métal et celle qui est fonction des facteurs externes électrochimiques ou consécutive à la mise en œuvre, en insistant sur l'importance de la rouille exogène.

M. MALLOY de l'Aéronavale Américaine, nous donne des renseignements précieux sur les essais au fond de la mer et nous présente une station d'essai (nous n'osons dire radeau) de 3 mètres de côté, portant 1 500 métaux, matériaux, et couples divers immergée à 1 700 mètres de fond.

M. SKULIKIDIS s'est penché sur le problème de la corrosion des bétons armés en mer et propose en plus de la protection cathodique un additif spécial pour le ciment dont il nous donne les résultats.

M. RICHAUD a fait l'étude potentiostatique de la protection de l'aluminium par les chromates en présence de chlorure et montré l'intérêt des formules avec ions potassium et baryum attribué à la solubilité du cation.

Enfin, tout un groupe de communications ont traité de la protection cathodique. L'équipe française de l'A.I.A.C. y était largement représentée par MM. HEUZE, LEGRAND, MAURIN, PETROCOKINO, RACLOT, SOUSKE ; M. POIRIER retenu par d'autres obligations nous avait fait part de son regret de ne pas être là.

De Belgique, M. SCHNOCK nous a présenté la protection des carènes par anode traînante en aluminium. De Grande Bretagne M. MORGAN, spécialiste bien connu de tous par son livre, est venu nous entretenir du matériel et de l'automatisation en protection cathodique marine. Toutes les Conférences comme celles dont nous allons parler, ont été suivies de discussions très animées montrant qu'il existe à travers le monde un « clan » des « Cathodiciens » qui cherche à mieux préciser comme M. TROYLI qui définit les électrodes de référence, M. CORNET qui étudie en détail la protection en fonction du régime hydrodynamique, M. GUILLEN qui examine le dépôt calco-magnésien formé sur l'acier par le courant imposé et le rapport Ca/Mg en fonction de la température, de l'aération, de la densité de courant, et de l'agitation.

M. RICHARDSON préconise à juste titre l'incorporation de la protection cathodique dès le Bureau d'Etude, ce qui évite des errements onéreux.

M. COTTON étudie en détail les conditions d'emploi d'anodes en titane platiné. Le Dr FRINKEN nous a donné les résultats obtenus par différentes méthodes de protection cathodique, ce qui a provoqué une discussion animée sur les états de surface et les relations entre I et E. Nous n'insisterons pas plus sur ces problèmes traités avec beaucoup de brio par M. MAURIN, pour un tube vertical, M. HEUZE qui met en évidence, la relativité du potentiel de protection cathodique, avec interventions nombreuses du « Clan » des « cathodiciens ».

Enfin, MM. BIRN et DOMANSKI, nous ont parlé de la protection des hélices envisageant la conjugaison de revête-

ments et de protection cathodique. Leurs études ont surtout porté sur des hélices en acier moulé. Une intervention du Dr BECK, lors d'une autre Conférence a permis de poser le problème hélice + carène ou hélice et carène conjugués.

Comme conclusions générales, ce Congrès a posé le problème de la précision et des mesures exactes, précision des essais de laboratoire en microbiologie, des conditions d'essais pour les stations, des électrodes de référence pour ces mesures de potentiel, mesure de la perméabilité et de la résistance électrique des peintures. Dans tous les domaines, on a l'impression que les pratiques médiévales de description et de nomenclature ont vécu, et que l'on assiste à la naissance d'une technique, ou mieux d'une science de la protection contre la corrosion et la salissure marine, ce qui ne peut que se confirmer dans un Congrès futur sur ce même sujet.

M. le Professeur CHAUDRON avait prononcé une allocution le lundi 8 juin, lors de la séance d'ouverture du Congrès. Des cocktails ont été offerts aux participants du Congrès respectivement par : le C.R.E.O., le C.E.F.R.A.C.O.R., et la Municipalité de Cannes.

A ce sujet, nous pouvons assurer que chaque Congrèsiste a emporté le meilleur souvenir de l'accueil qui lui a été réservé par la Municipalité.

Des conférences plénières ont été données à l'occasion de ce Congrès, respectivement :

— *Recherche sur la Corrosion des Câbles d'acier en Milieu marin*

Par le Dr E. MOR, Directeur du Centre d'Etudes de la Corrosion Métallique Marine (Italie).

— *Aspects Economiques des problèmes de Protection Antirouille*

Par M. l'Ingénieur Général du Génie Maritime J. FAMY.
Suit la liste des rapports présentés et discutés.

M. ROMANOSKY. — Je tiens à remercier infiniment M. DECHAUX de cet exposé qui est d'autant plus brillant qu'il avait très peu de temps pour le rédiger. Malgré l'aide très efficace apportée par les Rapporteurs des Sections, M. DECHAUX a réalisé un travail énorme et 10 minutes avant l'ouverture de cette séance, M. DECHAUX était encore en bras de chemise occupé à rédiger cet article.

Mr. SCHWOB. — Monsieur le Président, Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs. Je suis heureux d'être venu représenter monsieur le Ministre de l'Industrie à cette séance de clôture du Congrès International de la Corrosion Marine et des Salissures. En me déléguant ici mon Ministre a voulu souligner le grand intérêt que présentent ces problèmes pour le département qu'il dirige. Le monde des représentants de l'industrie participant à ce Congrès et la haute qualité de leur contribution sera la meilleure preuve s'il en fallait une de son importance sur le plan industriel. Mais ma présence en tant que responsable des questions de recherches techniques au Ministère de l'industrie témoigne aussi de notre conviction profonde du fait que la recherche scientifique et technique peut apporter dans ce domaine comme d'ailleurs dans tant d'autres une contribution d'une importance décisive à l'échelon des Industries intéressées.

Je pense aussi bien aux industries productives des matériaux qu'il s'agit de protéger, qu'aux fabricants de peinture qui s'efforcent d'assurer cette protection, aux constructeurs utilisateurs de navires et même comme j'ai pu le constater

par une intervention que j'ai entendue ce matin aux constructeurs de centrales électriques. Me plaçant maintenant sur un plan à la fois plus personnel et plus international, ce qui dans le cadre de la présente conférence me semble particulièrement indiqué, je veux rappeler, qu'en tant que Chef de la délégation française au comité de la recherche scientifique de l'O.C.D.E. j'ai le plaisir, depuis plusieurs années déjà, de suivre les travaux du groupe d'experts de l'O.C.D.E. sur la salissure biologique des coques de navires qui a maintenant compétence pour traiter de l'ensemble des problèmes de préservation des matériaux en milieu marin, y compris le cas échéant la corrosion. J'ai appris au cours de cette période à apprécier grandement la valeur des travaux de ce groupe ainsi que le dynamisme du secrétaire exécutif de notre Congrès M. ROMANOVSKY qui les anime sur le plan français et qui joue au sein du groupe international d'experts de l'O.C.D.E. un rôle de premier plan. Mais je veux aussi saluer particulièrement aujourd'hui le président de ce groupe d'experts M. le Dr TALEN qui le dirige avec une grande autorité et que j'ai eu le plaisir d'entendre ce matin. Je désire en terminant vous féliciter du plein succès de vos travaux et vous dire combien je suis heureux qu'ils aient pu se dérouler en France dans des conditions agréables.

Dr BONHOMME. — Monsieur le Président, Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs. M. CORNUT-GENTILLE, Maire de Cannes qui se faisait une joie de vous accueillir ayant été retenu à Paris pour des raisons de santé, j'ai aujourd'hui la très grande joie et je dirai la plus grande fierté de représenter la ville pour vous saluer. La très grande joie : en effet, il est très intéressant et très agréable d'accueillir des visiteurs tels que vous Mesdames et Messieurs dans ce Palais du Festival qui abrite trois semaines dans l'an les plus grandes vedettes du septième Art et qui pendant les autres semaines de l'année abrite des Congressistes de tous genres et de toutes recherches. Mais c'est avec beaucoup d'intérêt que j'ai assisté à vos travaux tout au moins en paresseux que je suis, à la conclusion de vos travaux et j'avoue y avoir pris un très grand intérêt. Certes je suis un béotien dans la matière mais ma qualité de médecin m'a permis de comprendre peut-être quelques unes des méthodes que tous les professeurs et techniciens que vous êtes avez employées pour essayer les uns et les autres d'arriver à avoir des résultats concordants. Parallèlement des recherches médicales se font dans les mêmes conditions les chercheurs travaillent d'une façon quelquefois isolée quel que soit leur groupe et plusieurs fois dans l'an ils se réunissent et là, les frontières disparaissent, il n'y a plus que la science, la chose publique qui reste. C'est tout l'intérêt très important que j'ai pris à la fin de votre colloque, mesdames et messieurs. Mais je voudrais vous remercier à mon tour d'avoir choisi Cannes comme siège de votre premier Grand Congrès. J'espère que malgré les quelques défauts techniques d'appareils vous avez pu quand même faire des efforts très louables en raison de la chaleur et du soleil qui attirait plutôt à l'extérieur qu'à l'intérieur ; ce qui prouve que vous placez la science au premier chef. Mais malgré tout, en dehors de vos séances de travail je suis persuadé que vous avez pu parcourir notre ville, que vous avez pu l'apprécier et je serais très heureux que vous l'aimiez un peu. Voyez-vous, les efforts de notre Municipalité tendent à un seul but : celui de faire de la Croisette, de sa plage et de son début d'arrière pays le salon du monde. Pour recevoir ceux qui y viennent travailler certes, mais aussi ceux qui viennent s'y reposer. Mais je voudrais vous dire que derrière cette façade, derrière ce salon il y a tout de même les Cannois, les gens qui travaillent

et je voudrais ici, non point par démagogie mais parce que c'est vrai, leur dire tout le bien que je pense d'eux, car voyez-vous, mesdames et messieurs, Cannes étant une ville de luxe, Cannes étant une ville où des gens riches viennent se reposer, où des gens moins riches viennent y dépenser pendant trois semaines de vacances les économies d'une année, les Cannois qui travaillent sont toujours dans une ambiance de fête. de luxe, qui est quelquefois faux, mais de luxe quand même. Et je puis vous assurer qu'ils gardent tout de même la tête froide et qu'ils travaillent d'une façon normale et d'une façon correcte. Et s'ils travaillent, ils travaillent avec beaucoup de joie parce qu'ils ont l'impression de vous aider un petit peu à travailler lorsque vous venez à Cannes, de vous amuser lorsque vous venez à Cannes et c'est en formulant des vœux pour que vous reveniez nous voir que très brièvement je m'arrête en vous remerciant de m'avoir écouté, en remerciant tous les orateurs des paroles élogieuses qu'ils ont prononcées et surtout, m'étant rendu compte que le représentant du Ministre de l'Industrie est aujourd'hui parmi vous, je me suis rendu compte encore mieux que par le passé de l'effort que vous pratiquez ou faites les uns et les autres et j'espère en conséquence que des résultats probants les récompenseront.

V. ROMANOVSKY. — C'est nous qui vous remercions Monsieur le Premier Adjoint et je suis sûr que tous ceux qui connaissent déjà Cannes l'aiment beaucoup et que ceux qui y viennent pour la première fois l'aimeront encore plus. Mesdames et Messieurs il ne me reste plus qu'un devoir très agréable à remplir c'est celui de remercier tous ceux qui depuis déjà de longs mois se sont occupés avec moi de l'organisation de ce Congrès et qui depuis huit jours ont collaboré de façon à faire de ce Congrès ce qu'il aura été. Tout d'abord mes remerciements vont à mon ami M. DECHAUX qui a été le Rapporteur Général, c'est-à-dire qu'il s'est dévoué à la tâche consistant à recueillir les informations qui lui étaient fournies par les rapporteurs et à rédiger des rapports dont vous avez pu apprécier tout à l'heure toute la valeur. Ma reconnaissance va également à M. DECHAUX à titre de Président de l'Association des Ingénieurs en Anticorrosion qui est le coorganisateur de ce Congrès. Je tiens à remercier les Présidents des sections : le Dr MAYNE qui eut une tâche très difficile car il avait à lui tout seul à peu près la moitié des communications de l'ensemble du Congrès. Le Dr ENGELL qui a présidé la Section N° 2 et le Dr BÉJUKI qui a eu l'amabilité de remplacer au pied levé Miss Dixy RAY en train de voguer sur les flots de l'Océan Indien et qui ne pense pas beaucoup à nous. Je voudrais associer également les rapporteurs qui ont fait une tâche extrêmement difficile qui les a obligés à rester ici au Palais, pendant toutes les séances et à ne pas pouvoir profiter de quelques instants de liberté pour aller sur la plage car une fois les séances terminées il fallait qu'ils mettent à jour leurs papiers pour les soumettre au Rapporteur Général. Je remercie donc MM. PÉTRCOKINO et RACLOT dans la première section, M. HACHE dans la deuxième section et MM. CALLAME et DESCHAMPS dans la troisième section. Je tiens également à remercier Mmes LANGLAIS et HELMHOLZ qui m'ont aidé aussi bien à l'accueil que dans mon bureau au troisième étage pour la résolution de nombreux problèmes scientifiques et techniques. Je tiens également à remercier l'agence qui s'est occupé de vous favoriser les excursions et également les charmantes hôtessees qui vous ont accueillis dans le hal. Si ce Congrès a été possible il ne l'a été que grâce au patronage de plusieurs organisations nationales et internationales. En premier lieu l'O.C.D.E. qui a été représenté ici au cours de la séance d'ouverture par le Dr

KING, malheureusement il a été obligé de nous quitter et je remercie l'O.C.D.E. en la personne de Mlle LANGLAIS. Je remercie également M. l'Ingénieur Général SCHOWB qui non seulement représente le Ministre de l'Industrie et du Commerce, mais également la Délégation Française à l'O.C.D.E. Nous avons également eu le patronage très précieux du Centre Français de la Corrosion et la séance d'ouverture était ici présidée par son Président le Professeur CHAUDRON, membre de l'Institut malheureusement obligé de quitter le Congrès hier. Le C.E.F.R.A.C.O.R. est représenté ici par M. ORLOWSKI son administrateur délégué. La Fédération Européenne de la Corrosion a bien voulu inscrire notre Congrès comme la 23^e dans son catalogue des manifestations. Ceci nous a permis de toucher évidemment un public de techniciens beaucoup plus large que si nous n'avions pas eu ce patronage et je tiens également à remercier

M. ELLEFSEN qui est le Secrétaire Général pour le bureau de Paris de la Fédération Européenne de la corrosion et qui est représenté ici par M. BOUSQUET.

Avant de clore les travaux de ce Congrès je peux vous faire part des résultats d'une réunion toute récente que nous avons eue à 3 heures de l'après-midi. Le comité exécutif associé au comité scientifique, à l'unanimité de ses membres, a été favorable à la poursuite de ces congrès et il a émis le vœu qu'un représentant officieux soit désigné par chaque pays de façon à créer un comité permanent officiel qui aurait la charge d'organiser les Congrès futurs et de désigner le pays qui se proposerait d'assurer cette organisation.

Mesdames et Messieurs il ne me reste plus qu'à vous remercier tous d'être venus si nombreux. En vous souhaitant un bon voyage de retour, j'espère vous revoir bientôt au prochain Congrès.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE DE SCEAUX
5, RUE MICHEL-CHARAIRE
A SCEAUX (SEINE)
LE 20 MAI 1965
DÉPOT LÉGAL 2^e TR. 1965
— N° IMP. 640.720 —
IMPRIMÉ EN FRANCE

PUBLICITÉ

RHOVINAL B

butyral
polyvinylique



MATIERE DE BASE POUR LA FABRICATION DES

WASH PRIMERS
impressions phosphatantes

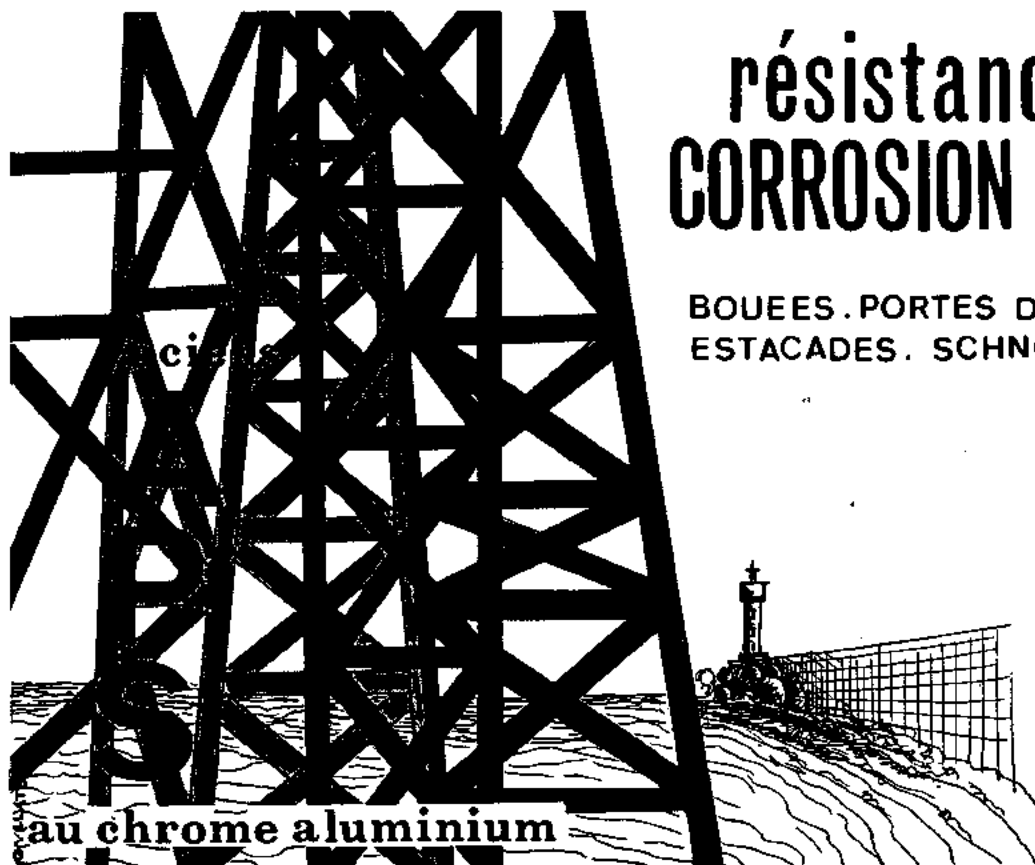
- Les RHOVINAL B sont vendus en plusieurs qualités solubles dans les alcools et les cétones.
- Nous recommandons également pour la fabrication des produits destinés aux couches intermédiaires le :
- RHODOPAS AXRH
et pour ceux destinés aux couches extérieures :
- le RHODOPAS AX 85-15

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES
**RHÔNE
POULENC**

22 AV. MONTAIGNE - PARIS 8^e
TÉL. 256 - 40.00

résistance à la CORROSION MARINE

BOUEES . PORTES D'ECLUSE.....
ESTACADES . SCHNORCKELS



au chrome aluminium

SOCIETE des ACIERIES

POMPEY

61 RUE DE MONCEAU
PARIS. Tél. LAB 97 10

SOCIETE NATIONALE DES GAZ DU SUD-OUEST

**TRANSPORT ET COMMERCIALISATION
DU GAZ NATUREL DANS LE SUD - OUEST**

DIRECTION GÉNÉRALE ET SIÈGE SOCIAL
6, rue O'Quin - PAU (Basses-Pyrénées)

DIRECTION COMMERCIALE
52, avenue de La Bourdonnais - PARIS (7^e)

**ÉTUDE DE LA PROTECTION CATHODIQUE
POUR TOUTES CANALISATIONS MÉTALLIQUES**

SOCIÉTÉ D'ÉTUDES CONTRE LA CORROSION
SOCIÉTÉ A RESPONSABILITÉ LIMITÉE AU CAPITAL DE 250.000 F

SECCO

19, rue Nicolo - PARIS-16^e — Tél. : 870-87-08

20 ANS D'EXPÉRIENCE

en
PROTECTION CATHODIQUE

DOCUMENTATION SUR DEMANDE

**PEINTURES
SPÉCIALES ANTIROUILLE
POUR LA MARINE**

**PEINTURES
AU MINIMUM DE PLOMB**

**TOUS LES PRODUITS
DE PEINTURE
POUR LA MARINE**

**SPÉCIALITÉ DE PEINTURE
POUR COQUES**

ET^s EXPERT-BEZANÇON
75, avenue de la République
Aubervilliers (Seine) FLA 22-65

**PEINTURES PLASTIQUES
PEINTURES SPÉCIALES
POUR YACHTS**

VALMAR

VALENTINE 185, avenue des Grésillons
GENNEVILLIERS - SEINE

CENTRE DE RECHERCHES ET D'ÉTUDES OCÉANOGRAPHIQUES

POUR les constructeurs de navires ou d'ouvrages réalisés en acier, en alliages légers, ou en d'autres matériaux et placés au voisinage de la mer, la lutte contre la corrosion est un souci quotidien.

Les armateurs ont à faire face aux mêmes problèmes auxquels s'ajoute celui de la lutte contre les salissures marines.

Les constructeurs et utilisateurs de navires en bois, les administrations chargées de l'entretien d'ouvrages de ports en bois vivent dans la crainte d'une destruction de ceux-ci par les tarets.

Les problèmes que posent l'utilisation et la conservation des matériaux en climat maritime sont donc très nombreux et englobent un vaste domaine touchant à la chimie, à la métallurgie et à la biologie.

Leur solution nécessite souvent une expérimentation soignée.

Le Centre de Recherches et d'Études Océanographiques est à même d'apporter son concours à tous les constructeurs que préoccupent les problèmes énumérés ci-dessus ainsi qu'aux fabricants de peintures, vernis et revêtements protecteurs divers.

Ce Centre est un Organisme indépendant, sa discrétion est assurée. Il est dirigé par des Techniciens, Chimistes et Biologistes de la plus haute valeur.

Il dispose à La Rochelle d'installations de laboratoire étendues et peut procéder à des essais de longue durée en atmosphère marine, aux embruns ou en immersion.

Il dispose également à Pointe Noire (Congo) d'une installation complète pouvant procéder à des essais de longue durée en atmosphère marine, aux embruns ou en immersion. Cette station est susceptible de fournir des renseignements du plus haut intérêt sur les matériaux ou produits de protection destinés à être utilisés dans les régions tropicales où les conditions d'emploi sont très dures.

Le C.R.E.O. est un organisme privé ; il ne peut ainsi procéder à des essais de vernis, peintures et préparations assimilées, dans quelque condition que ce soit, qu'à titre onéreux.

• • • • •

Tous renseignements sur les modalités d'essais peuvent être obtenus à l'adresse ci-après :

**CENTRE DE RECHERCHES
ET D'ÉTUDES OCÉANOGRAPHIQUES**

1, quai Branly, à PARIS - Tél. : SOLférimo 40-70
Poste 547



CELOMER-RED HAND

Société Anonyme au capital de 6.412.300 francs

Siège Social : 49, avenue du Vésinet - CROISSY-sur-SEINE (S.-et-O.)

Téléphone : 966-44-35 - Ad. Tél. : RAHTJENS - Croissy - Tél. ex : 26 779 CELOMER CROIS

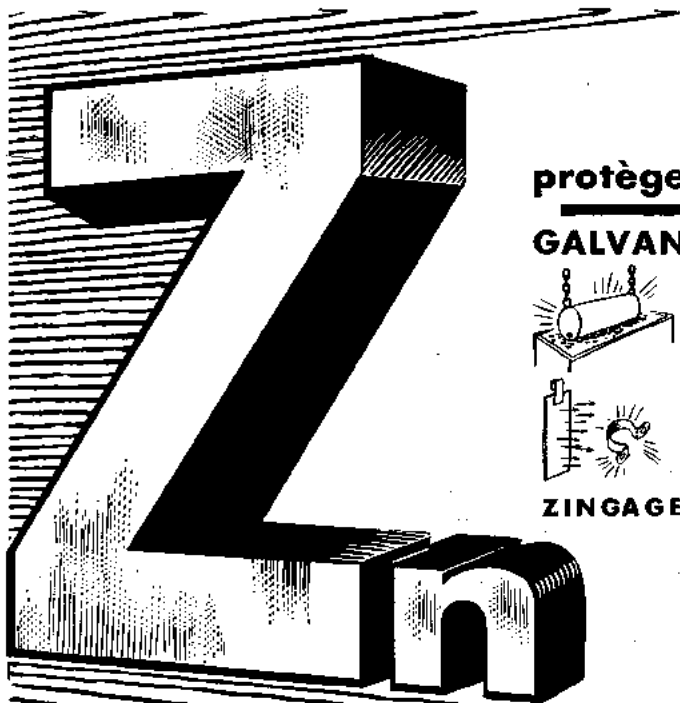
**ORGANISATION MONDIALE
DE VENTES DE PEINTURES MARINES ET SOUS-MARINES
USINES ET DÉPÔTS DANS LES CINQ CONTINENTS**

PROTECTION PRÉVENTIVE DES TOLES D'ACIER : **PRE-WELD PRIMER**
PROTECTION DES COQUES : **BITOXY-EPOXY-LATENAC-METABOND-SUBSTECO**
PROTECTION INTÉRIEURE DES TANKS DE PÉTROLIER : **TANCLÈNE - HIGH - BUILD**
PROTECTION INTÉRIEURE ET EXTÉRIEURE : **SYNDURAC - MARINELAC - LORYNAVY**
ÉTOILE DE MER - ASTERPIOL
SOUS-MARINES ANTIFOULING A HAUTE TOXICITÉ DE RÉPUTATION MONDIALE

Usine au Havre : 75, boulevard d'Harfleur

Téléphone : 48-11-82 - Adresse télégraphique : Rahtjens - Le Havre

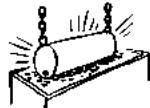
Usines à CROISSY-sur-SEINE et MARSEILLE



le ZINC

protège contre la CORROSION

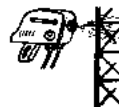
GALVANISATION



PROTECTION CATHODIQUE



MÉTALLISATION



ZINGAGE ÉLECTROLYTIQUE

PEINTURE



SHERARDISATION

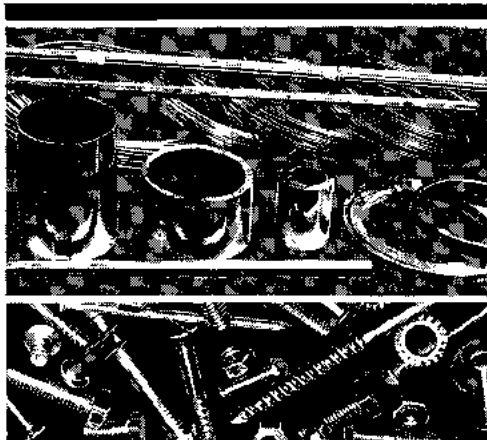


NOS TECHNICIENS ÉTUDIERONT AVEC VOUS
VOS PROBLÈMES PARTICULIERS.

TOUS RENSEIGNEMENTS A LA SOCIÉTÉ
34 RUE COLLANGE, LEVALLOIS (Seine) PER. 78.90

ZINC
ALLIAGES

métal INOXYDABLE



Le métal ARCAP alliage non ferreux inoxydable dans la masse offre des caractéristiques très intéressantes pour le matériel et les installations exposés à la corrosion marine.

35 années d'utilisation dans les constructions navales, installations portuaires - matériel soumis à la corrosion marine etc... ont confirmé son excellente résistance à l'eau de mer et à l'air salin. Caractéristiques mécaniques élevées. Amagnétisme rigoureux. Grande facilité d'usinage.

Fabrications : planches, bandes, barres, fils, tubes, pièces moulées. TOUTE LA VISSERIE.

35 années de références dans toutes les industries.

Ets R. CAPPERON - B. P. 22 PUTEAUX Seine - 506-25-60 + 61
Magasin, 20 bis, Rue Roque de Fillol - PUTEAUX - SEINE

RENAUDIN & C^{ie}

77, bld Rabatau — MARSEILLE

Tél : 16-91-77-83-35

16-91-77-83-37

TOUTES PEINTURES POUR LA MARINE

Spécialistes depuis 1875 des systèmes
de protection sous-marine

CORROSION ET SALISSURES EN MILIEU MARIN

Les stages de formation organisés à LA ROCHELLE, par le

CENTRE DE RECHERCHES ET D'ÉTUDES OCÉANOGRAPHIQUES

avec le concours du Secrétariat d'Etat à l'enseignement Technique, se tiennent chaque année à la fin du mois de juillet

à la Station Océanographique de LA ROCHELLE

- La corrosion en milieu marin.
- Les peintures et produits de protection.
- La corrosion biologique. Rôle des bactéries.
- Systématique et biologie des salissures de carènes.
- Les Techniques antisalissures.
- etc.

Notice sur demande :

Centre de Recherches et d'Études Océanographiques
1, Quai Branly, PARIS. — Tél. : SOLférico 40-70 Poste 547

[REDACTED]

Please return this book as soon as you have finished with it. In order to avoid a fine it must be returned by the latest date stamped below.

JUN 6 1977

SEP 30 1979

AUG 29 1979
DEC - 4 1979

JUN 04 2001



VM
951
.C65

301938